

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」  
平成25年度採択研究代表者

H29 年度 実績報告書
-----------------

野崎 京子

東京大学大学院工学系研究科  
教授

極性基含有ポリプロピレン:触媒開発と樹脂設計

## § 1. 研究実施体制

### (1)「野崎」グループ

- ① 研究代表者:野崎 京子 (東京大学大学院工学系研究科 教授)
- ② 研究項目
  - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Pd, Fe 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
  - ・「フレキシブル立体効果」に着目した空間制御

### (2)「田谷野」グループ

- ① 主たる共同研究者:田谷野 孝夫 (日本ポリケム(株)研究開発部 部長)
- ② 研究項目
  - ・プロピレンと極性モノマー共重合体の合成 (Ni, Pd 触媒の開発、ランダムスクリーニング)
  - ・新材料創出(材料シミュレーション)

## § 2. 研究実施の概要

ポリプロピレンは広く一般に用いられている汎用樹脂で、安価で強度・耐熱性・耐薬品性に優れ、ポリエチレンに次ぐ巨大市場をもつ合成高分子である。一方で、接着性、相溶性、着色性に劣るなどの欠点がある。これらの欠点を補うために現在は、プロピレンの重合によってポリプロピレンを合成した後、無水マレイン酸のグラフト化や、塩素化によって改質している。これに対し本研究は、プロピレンと、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの極性モノマーをランダムに共重合させて、ポリプロピレン主鎖に直接、極性官能基を導入した「新ポリプロピレン」を創製することを目的とする。この目的達成のため、29年度は以下の三つの課題に取り組んだ。

### 1. プロピレンと極性モノマー共重合体の合成

エチレンと極性モノマーの共重合に実績のある Pd, Ni を主軸に配位子探索を行い、BPMO/Pd 錯体を用い、分子量  $M_w = 12,000$  程度のポリプロピレンが得られることを確認した。また、SHOP 系 Ni 触媒においては位置選択性発現に加え初期の立体選択性発現を達成できた。Ni, Pd 以外の金属についても、ランダムスクリーニングによる触媒評価を継続したが、新たな発見には到達できなかった。

### 2. 高分子量化と立体規則性の制御

引き続きアピカルブロックに効果的な分子設計を継続中である。

### 3. 新材料創出

官能基種・量の選択指針に加えて官能基位置の指針設定に取り組み、無機フィラー相溶化剤設計においては官能基位置を PP 主鎖から一定距離あけて設置することが効果的であると、理論と実験の両面から証明することができた。これは「官能基の運動自由度」に重要な意味があるという、従来の極性 PP 設計にはない概念を新たに提供したものと言える。

今期は新たにバルク物性予測にも着手し、アイオノマー化等の PP 分子間相互作用の強化が Tg の向上（ひいては非晶部構造の強化）に繋がるという提案に至った。

- 1) Palladium/IzQO-Catalyzed Coordination–Insertion Copolymerization of Ethylene and 1,1-Disubstituted Ethylenes Bearing a Polar Functional Group  
H. Yasuda, R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1876–1883
- 2) Nickel-Catalyzed Propylene/Polar Monomer Copolymerization  
Y. Konishi, W. Tao, H. Yasuda, S. Ito, Y. Oishi, H. Ohtaki, A. Tanna, T. Tayano, K. Nozaki, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 213–217.
- 3) Methylene-Bridged Bisphosphine Monoxide Ligands for Palladium-Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Polar Monomers  
Y. Mitsushige, H. Yasuda, B. Carrow, S. Ito, M. Kobayashi, T. Tayano, Y. Watanabe, Y. Okuno, S. Hayashi, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 305–311.