

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「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」
研究課題「極性基含有ポリプロピレン:触媒開発と樹脂設計」

研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年3月

研究代表者:野崎 京子

東京大学大学院工学系研究科 教授

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

ポリプロピレンは構造材料から、包装材料、繊維、身近なプラスチック製品に至るまで広く一般に用いられている汎用樹脂で、世界で年間 5,000 万トン以上生産されている。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した。(1) 共重合体の合成 (2) 立体規則性の制御 (3) 新材料の創出の 3 課題の達成を目指して研究をおこない、以下の結果を得た。

- (1) 新規パラジウム触媒ならびにニッケル触媒を開発し、当初目的としたプロピレンと極性モノマーの共重合を達成した。
- (2) パラジウム触媒ならびにニッケル触媒を用いて、微イソタクチックなポリプロピレンの合成に成功し、結晶性を観測するに至った。
- (3) 計算機を活用して極性 PP の分子設計を進め、各期待用途にあるべき一次構造を演繹的に導き、その一部はサンプル合成を通じて材料設計の妥当性を実証した。

本研究は、従来、ラジカル機構による重合後修飾に頼っていた極性基含有ポリプロピレン合成に、触媒の共重合という全く新しい方法論を確立した。本法によって、様々な官能基を、主鎖からの距離を調整しつつ導入できるようになった。これまで決して得られなかった新しい物質群である。得られた極性基含有ポリプロピレンについては、理論と実験の双方から、相溶化剤として、またフィラーを使いこなす樹脂改質剤あるいはベースポリマーなどとして多彩な用途の可能性を確認できた。以上のように、本研究の成功はポリプロピレンの用途を飛躍的に広げ、高分子化学に新たな未踏の研究領域を拓いた。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新規パラジウム触媒をもちいるプロピレンと極性モノマーの共重合

概要:新規パラジウム触媒を開発し、当初目的としたプロピレンを極性モノマーの共重合を達成した。すなわち、アクリル酸メチル、アリルシアニド、塩化アリル、酢酸アリルなどの極性モノマーとプロピレンの共重合体を、分子量 $M_w > 10,000$ かつ共重合度 $> 1\text{mol}\%$ で得た。ほぼ完全な位置選択性と、中程度の立体選択性 ($[\text{mm}] > 50\%$) も達成した。

2. 新規ニッケル触媒をもちいるプロピレンと極性モノマーの共重合

概要:新規ニッケル錯体を含む重合触媒で、世界で初めて、実用的な反応温度域 (50°C) におけるほぼ完全な位置選択的プロピレン重合を達成した。当該ニッケル触媒を利用することにより、立体選択的プロピレン重合 ($[\text{mm}] > 50\%$) を達成した。この触媒を用い、各種ヘテロ元素官能基 (エステル、アルコール、シリルエーテル) がスパーサーを介してオレフィン結合に結合しているモノマーとプロピレンとのランダム重合を達成した。

3. 触媒設計における空間制御概念の提唱

概要: 新たな空間制御概念を確立すべく、配位子の立体効果の定量化した。パラジウムのホ

スフィンズホナート錯体において、リン上置換基の立体効果が錯体全体のコンフォメーションへと伝播し、得られるポリマーの分子量の制御につながることを明らかにした。また、期間を通じて得られたデータの回帰分析もおこない、触媒活性中心周辺の空間制御についての理解につなげた。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. 官能基の自由度と相溶化能の関係の解明

概要： 計算機を用いたシミュレーションを行い、PP 主鎖から一定の距離において官能基を配置する樹脂設計が、相溶性発現に効果的という示唆を得た。この予測に基づいて極性 PP 設計を行い、実際に得られたウンデセノール共重合 PP (水酸基と PP 主鎖が9メチレン離れている)を用いてPBTとPPの相溶化能を評価したところ、市販のMAH変性PPを超える効果が得られた。これは官能基の自由度という新しい指標を樹脂設計に持ち込んだ重要な事例である。

2. イオンの相互作用導入による耐熱性向上

概要： 導入した官能基同士が相互作用することで PP 非晶領域を強化できるとの作業仮説に基づき、計算機上で各種アイオノマーの耐熱性を予測したところ、PP 主鎖上に剛直なリンカーを介してカルボン酸を配置することが Tg 向上に効果的であるとの示唆を得た。この理論的予測の検証のために、本テーマから得られた触媒技術を駆使して該当するアイオノマーを合成し、観測される Tg 向上幅が予測値と非常に近いことを確かめた。

3. 理論化学的手法活用による樹脂設計法の確立

概要： 上記の1, 2にある通り、研究開始当初に極性 PP が存在しなかったため、本研究では極性 PP の一次構造の設計の根拠をまず理論計算に求めた。理論計算のツールとしては J-OCTA を始め市販のものを用いているが、その上で実際に極性 PP を扱うための設定やその妥当性の確認は、本研究の成果のひとつである。それは1, 2で挙げたもの以外にも、ガラスとの親和性や、炭素繊維との親和性を、理論的に評価するツールとして実装されている。

< 代表的な論文 >

1. "Copolymerization of Propylene and Polar Monomers Using Pd/IzQO Catalysts"
Nakano, R.; Nozaki, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10934–10937.
2. "Crystalline Isotactic Polar Polypropylene from the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Propylene and Polar Monomers"
Ota, Y.; Ito, S.; Kobayashi, M.; Kitade, S.; Sakata, K.; Tayano, T.; Nozaki, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 7505–7509.
3. "Nickel-Catalyzed Propylene/Polar Monomer Copolymerization"
Konishi, Y.; Tao, W.; Yasuda, H.; Ito, S.; Oishi, Y.; Ohtaki, H.; Tanna, Q.; Tayano, T.; Nozaki, K., *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 213–217.

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 野崎グループ

- ・研究代表者:野崎 京子 (東京大学大学院工学系研究科 教授)
- ・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

- ・主たる共同研究者:田谷野 孝夫 (日本ポリケム株式会社研究開発部 部長)
- ・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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

Prof. L. W. Chung (South University of Science and Technology of China) との共同研究で反応機構の理論的な解析をおこなった。