

「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

H26 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 (日本ポリケム株式会社研究開発部、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、26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

これまで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、配位子の探索をおこない、プロピレンと極性モノマーを共重合させる新規配位子骨格を発見した。活性の向上が今後の鍵である。また、Ni, Pd 以外の金属についても探索検討を行った。時間効率最優先のランダムスクリーニング技術を触媒評価手法として持ち込み、幾つか意外性のある兆候を見た。

### 2. 高分子量化と立体規則性の制御

ホスフィンスルホン酸配位子のパラジウム錯体をもちいるオレフィン重合について、触媒活性中心近傍の空間制御に関する新しい評価機軸の確立をめざし、Sterimol B5パラメータに注目した。エチレンと極性モノマーの共重合において、B5パラメータが得られるポリマーの分子量と高い相間を示すことを明らかにし、反応機構に基づきこの結果を解釈した。

### 3. 新材料創出

昨年度に引き続き他素材との親和性発現のための官能基種の選択指針の提案を目的に極性官能基の SP 値(溶解度パラメータ)の解析を J-OCTA を用い実施した。また、これらの知見を活かして極性 PP の分子構造と他素材との親和性の関係を解析するための分子動力学的手法を構築した。

#### 【代表的な原著論文】

Quantification of the Steric Influence of Alkylphosphine–Sulfonate Ligands on Polymerization, Leading to High-Molecular-Weight Copolymers of Ethylene and Polar Monomers

Y. Ota, S. Ito, J. Kuroda, Y. Okumura, K. Nozaki

J. Am. Chem. Soc., 136, 11898-11901 (2014).