学位論文題名

モノシクロペンタジエニルジルコニウム錯体と 変性メチルアルミノキサンによる ノルボルネンのビニレン重合に関する研究

学位論文内容の要旨

ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィンは、低吸水性、化学的安定性、耐熱性、高剛性、透明性などの諸性質から人類に欠かすことの出来ない素材であり、様々な分野で広く用いられている。これらオレフィンの重合は、1982年に Kaminsky らがチタンやジルコニウム等 族遷移金属を中心金属として有するメタロセン触媒とメチルアルミノキサン (MAO) の組み合わせにより高い触媒活性でオレフィン重合が可能であることを報告して以来、配位子や MAO に代わる助触媒の開発により、新たなポリオレフィンも創出を可能にした。シンジオタクティックポリプロピレンやシンジオタクティックポリスチレンなどはその代表例であり、またかさ高い環状オレフィンのビニレン型ホモおよび共重合体を得ることも可能になった。中でも環状オレフィンの一つであるノルボルネン (NB) は、その剛直な構造でかつ脂肪族であるために耐熱性や透明性、光学特性などの面での応用が期待されており、共重合するモノマー種の選択により、生成する樹脂の諸性質を制御できることから、その技術開発は注目されてきた。これまで NB のビニレン型共重合体は既に数社が上市しているが、いずれもランダム共重合体であり、共重合モノマー間のシークエンス制御(ブロック型、グラフト型等)の手法を開発・導入出来れば、全く新たな機能・性質を有する樹脂が開発できる期待がある。

本研究は、ポリノルボルネン (PNB) 類の合成に関して、その工業的に実施可能なシークエンス制御手法の開発と、その結果得られる樹脂の特異な物性についてまとめたものである。

本論文は緒言、結言と 4 章の計 6 部から構成されている。

緒言は、本研究の学術的背景、および工業的価値と、目的について述べた。

第 1 章では、立体的にかさ高くホモ重合が起こりにくい NB の連鎖を構築するために、そのホモ重合に関する検討について述べた。立体的に障害が少なく、広い配位空間を有すると考えられるシクロペンタジエニル (Cp) 基を一つだけ有する錯体が適しており、中でもシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド ($CpZrCl_3$) が好適であることを見出した。また助触媒の効果についても検討し、MAO では低分子量しか与えないが、MAO 上のメチル基の一部をイソブチル基に置換した変性メチルアルミノキサン (MMAO) を用いると、重合活性、分子量に対して大きな影響を与え、高活性で高分子量体を与えることを見出した。 $CpZrCl_3$ とイソブチル基を 60mol% 導入した MMAO60/40 が最適であり、分子量はこれまでメタロセン系では最高の 200000 以上に達した。この重合体は熔融する温度であるガラス転移点 (Tg) や融点を持たず、熱安定性も高かった。得られ

たポリノルボルネン (PNB) は、立体的にアタクティックであり、一般的な有機溶剤には良く溶解し、キャスト法による成形が可能な重合体であることが分かった。重合機構は、NB 濃度に活性と分子量が比例して増大することから、NB の配位が重合の律速段階であると考えられ、カウンターアニオンである MMAO 周りの立体的環境が影響していると考えられた。また反応初期は重合時間に対して直線的に収量と分子量が増加するため、リビング的に重合が進行することも見出した。

第 2 章では、 $CpZrCl_3$ /MMAO を用いた NB とエチレン (E) とのランダム共重合について記述した。活性は NB ホモ重合と同様に NB 濃度に比例したが、分子量が 10000 前後以下と低い結果となり、エチレン末端での β -脱離が非常に起きやすい系であることが示唆された。Fineman-Ross 法での共重合解析の結果、共重合反応性は $r_{NB}=0.27$ とこれまで報告されている 5~10 倍の値を示し、NB 連鎖構築には極めて優れた触媒系であることが判明した。NMR 解析の結果、重合体の微細構造もそれを支持し、NB-NB 連子のみならず、NB-NB-NB の 3 連子以上が多く存在することが判明し、さらに従来報告のない新たな立体配置を有すると考えられる重合体を創製した。また NB のみを先行重合した後 E を導入することで、NB-b-NB/E の合成に成功し、粘弾性から T_g を超えた温度でゴム平坦部のような領域を有することが分かった。これは、完全熔融までの間に変形が可能であるため、新たな形状記憶型樹脂への応用が期待される。

第 3 章では高分子量化、および活性の向上を行うべく、配位子の改良検討について述べた。これまでメタロセン錯体では酸素原子で配位する配位子は触媒を被毒して重合活性を失わせてしまうため報告例は稀少であるが、酸素原子で配位し、合成が容易なアセチルアセトナト (acac) 錯体 $CpZr(acac)_2Cl$ を検討したところ、重合を失活させることなくホモ重合に対しては $CpZrCl_3$ に対して分子量が 2 倍近く向上した。また Cp 上にメチル基を導入した acac 錯体 $MeCpZr(acac)_2Cl$ 、 $1,3-Me_2CpZr(acac)_2Cl$ では、メチル基の導入による立体障害の影響の為、メチル基を増やしていくと活性、分子量が低下した。一方、E-NB 共重合については活性、分子量ともに $CpZrCl_3$ とは反対に NB 濃度よりも E 圧に依存し、高活性で進行、高分子量体を与えた。特に $Me_2CpZr(acac)Cl$ 系での重合では、本研究での最高活性 $2850 \text{ kgmol}_{Zr}^{-1}\text{h}^{-1}$ を達成した。これらは Cp 上の置換基による Zr 中心の安定化が寄与しているものと考えられた。Fineman-Ross プロットによる共重合解析では、 $CpZrCl_3$ に比して $r_{NB}=0.20$ と若干低下したが、従前よりも大きな値を有する触媒系であることが判明した。 $CpZrCl_3$ /MMAO 系での共重合体と同様に NB3 連子に由来するピークも存在し、NB 含量が 50mol% 以下であってもシークエンス上特異な重合体であることが分かった。またこの重合体は $CpZrCl_3$ から合成されたポリマーと同様の NB モル含量- T_g 相関を示した。

第 4 章では、第 3 章で調製された樹脂の力学物性の検討結果を述べた。興味深いことに、通常の非晶性樹脂に比べて物性バランスが優れていることが分かった。即ち、高弾性率でありながら引張伸び性に優れ、また衝撃強度にも優れることが判明した。この樹脂の物性発現機構は不明であるが、粘弾性測定において低 T_g セグメントの存在が示唆され、これが耐衝撃性と伸び率に影響を与えている可能性があると考えられる。

これらから、本論文に記載した手法は、工業的に合成可能な触媒、実施可能なプロセスに適合するモノマー間のシークエンス制御の方法の一つを示したものと考えている。

結言は総括であり、本論文における結果のまとめと、その後の実用展開について記述した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	覚知豊次
副査	教授	上館民夫
副査	教授	中野環
副査	教授	田口精一
副査	准教授	佐藤敏文

学位論文題名

モノシクロペンタジエニルジルコニウム錯体と 変性メチルアルミノキサンのによる ノルボルネンのビニレン重合に関する研究

近年、耐熱性や透明性、光学特性などの面での応用が期待されている環状オレフィンのビニレン型共重合体の開発が活発に行われている。中でも、その環状オレフィンの一つであるノルボルネン (NB) の重合は、そのモノマー構造がかさ高いために重合は困難であったが、Kaminsky らが見出したチタンやジルコニウム等の 族遷移金属を中心金属として有するメタロセン触媒とメチルアルミノキサン (MAO) の触媒系により高活性での重合が可能になった。これまで NB のビニレン型共重合体はいずれもランダム共重合体であり、共重合モノマー間のシーケンス制御 (ブロック型、グラフト型等) の手法を開発・導入出来れば、全く新たな機能・性質を有する樹脂が開発できる期待がある。

本論文は、ポリノルボルネン (PNB) 類の合成に関して、その工業的に実施可能なシーケンス制御手法の開発と、その結果得られる樹脂の特異な物性について研究されたものである。

著者らはまず、立体的にかさ高くホモ重合が起こりにくい NB の連鎖を構築するために、そのホモ重合を検討し、立体的に障害が少なく、広い配位空間を有するシクロペンタジエニル (Cp) 基を一つだけ有するジルコニウム錯体が適していることを見出した。また助触媒の効果についても言及し、MAO 上のメチル基の一部をイソブチル基に置換した変性メチルアルミノキサン (MMAO) を用いることで、高活性で高分子量体を与えることを見出した。得られたポリノルボルネン (PNB) はガラス転移点 (T_g) や融点を持たず熱安定性が高く、また一般的な有機溶剤には良く溶解するためキャスト法による成形が可能であるという特徴を有している。また重合機構にも言及し、反応初期は重合時間に対して直線的に収量と分子量が増加するため、リビング的に重合が進行することも見出した。

また、共重合については CpZrCl₃/MMAO を用いた NB とエチレン (E) とのランダム共重合について検討し、詳細な重合検討の結果、共重合反応性比は $r_{NB}=0.27$ とこれまで報告されている 5~

10 倍の値を示し、NB 連鎖構築には極めて優利な触媒系であることを見出した。また得られた共重合体の NMR 解析により、重合体の微細構造は NB-NB 連子のみならず、NB-NB-NB の 3 連子以上が多く存在することが明らかにされ、さらに従来報告のない新たな立体配置を有する重合体を創製した。またポリオレフィンの重合系では困難であるとされたブロック共重合を検討し、NB のみを先行重合した後 E を導入することで NB-b-NB/E の合成に成功し、粘弾性から Tg を超えた温度でゴム平坦部のような領域を有することを見出した。これは、完全熔融までの間に変形が可能であるため、新たな形状記憶型樹脂への応用が期待される。

次に著者は、触媒配位子の設計により高分子量化、および活性の向上を検討した。これまでメタロセン錯体では触媒を被毒して重合活性を失わせてしまうため報告例は稀少であった酸素原子配位型のアセチルアセトナト (acac) 錯体が重合を失活させることなく高分子量化が可能であることを見出した。また Cp 上にメチル基を導入した acac 錯体 $\text{MeCpZr(acac)}_2\text{Cl}$ 、 $1,3\text{-Me}_2\text{CpZr(acac)}_2\text{Cl}$ を用いた E-NB 共重合においては、メチル基の導入による立体障害の影響の為 NB 含量は若干低下するが、高活性で進行、高分子量体を与えることを明らかにした。この触媒系は、 $\text{CpZrCl}_3/\text{MMAO}$ 系での共重合体と同様に NB3 連子に由来するピークも存在し、NB 含量が 50mol% 以下であってもシーケンス上特異な重合体であることを見出した。また著者は、得られた共重合体樹脂の力学物性を検討し、高弾性率でありながら引張伸び性に優れ、また衝撃強度にも優れるという、通常非晶性樹脂では見られない物性バランスを有していることを明らかにした。またこの樹脂の物性発現機構が、モノマー間のシーケンスに起因することを示唆する結果を示した。

これを要するに、著者は工業的に合成可能な触媒、実施可能なプロセスに適合するモノマー間のシーケンス制御の方法の一つを確立し、そのシーケンスが材料物性に多大な影響を与えることを見出した。この成果は、オレフィン系モノマーの一つであるノルボルネン類の重合におけるシーケンス制御の可能性を拓いたものであり、また材料の実用物性上の有用性を明らかにしたものであって、今後の高分子産業の発展にとっての貢献は大と考えられる。

よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。