TOPICS シンジオタクチックポリスチレン

ポリマー構造を高度に規制することは、新しい属性の発現が期待できることからポリマーの高付加価値化、機能化の一手段として非常に有用である、と同時に合成に携わるものの夢でもある。このポリマー構造規制の一つに立体規則性の制御（立体特異性重合）があげられる。オレフィンと同様、スチレンの立体特異性重合に関する研究も古く、30 年ほど前から Natta¹⁾ を初め数多くの研究者らにより行なわれてきた。その結果、Ziegler-Natta 触媒などによりアイソタクチックポリスチレン (*it*-PS) が得られることはよく知られている。しかしながら、高度に規制されたシンジオタクチックポリスチレン (*st*-PS) は今までに合成された例がなかった。

最近、筆者ら^{2),3)} はチタン化合物とメチルアルミノキサン ($-(\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{O})_n$) の組み合わせから成る触媒を用いて、立体規則性がほぼ 100% の *st*-PS を得ることに成功したので、属性および合成法の概要を以下に紹介する。

一般にポリスチレンのコンフィギュレーションは芳香環 C_1 炭素の ^{13}C -NMR ケミカルシフト (図 1) により決定することができる⁴⁾。前述の触媒系により得られたポリスチレンのシグナルは高磁場側に一本のみ現われている。このシグナルはラセミペンダント ($\text{r}\cdot\text{r}\cdot\text{r}\cdot\text{r}$) に帰属され、99% 以上の立体規則性を有していた。また、このポリマーは結晶性を示し、X 線により求めた繊維周期は 5.06 Å であった。この値はポリエチレンの繊維周期 (2.5 Å) の 2 倍に等しいことから *st*-PS のコンホメーションは平面ジグザグ構造であると考えられる。また、結晶化速度は *it*-PS に比較して非常に速い。さらに、*st*-PS の融点は 266°C であり、*it*-PS の融点 (224°C) に比較して高い。

次に重合法について紹介する。

この *st*-PS を生成する触媒は遷移金属化合物と有機 Al 化合物から成り、いわゆる Ziegler-Natta 型触媒の組み合わせと同じである。しかし、重合可能な遷移金属化合物はチタン化合物に限られ、さらに有機 Al 化合物と水の反応生成物であるアルミノキサンが必要である。また、この触媒系においてはハロゲンは必須成分ではない。チタン化合物の種類や重合溶媒の種類によりこの触媒系は均一・不均一系となるが両系とも *st*-PS が得られ、中には *st*-PS と *it*-PS が同時に得られる場合があることも確認している。アルミノキサンを成分とする触媒に Kaminsky 触媒といわれるものがある。これは、メタロセン化合物を触媒の一

(1) アイソタクチックポリスチレン
(2) アタクチックポリスチレン
(3) シンジオタクチックポリスチレン

図 ポリスチレンの ^{13}C -NMR

成分として用いる必要があり、前述の触媒とは異なる。ラジカル重合においてシンジオタクティシティを高めるためには非常に低い温度 (-78°C) で重合しなければならないが、この触媒系を用いると重合温度は高くても室温以上でも高立体規則性のものを得ることができる。また、分子量 (M_w) は数万～数百万程度のものまで制御が可能である。さらに、アルキルスチレンやハロゲン化スチレンなどのスチレン誘導体を重合した場合もスチレンと同様に高度に規制された *st*-ポリ (スチレン誘導体) が得られることを確認している⁵⁾。

以上述べて来たように、*st*-PS の合成に成功し立体規則性の異なる 3 種類のポリスチレンを室温以上で簡単に製造できることとなったが、今後ポリマー構造を高度に規制することに関してもまだまだ新しい展開がなされ、さらに特徴あるポリマーの製造が行なわれるものと確信している。

文 献

- 1) G. Natta: *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956)
- 2) 石原伸英, 清宮 健, 蔵本正彦, 魚井倫武: 第 35 回高分子学会年会講演要旨集, **35**, 240 (1986)
- 3) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi: *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986)
- 4) H. Sato, Y. Tanaka: *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **21**, 1667 (1983)
- 5) N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi: *Macromolecules*, (in press)

石原 伸英 Nobuhide Ishihara (出光興産 (株) 中央研究所, 専門=配位重合)