末端修飾ポリオレフィン

村田昌英 東燃化学(株)総合研究所 Masahide MURATA || 植木 聡 東燃化学(株)技術開発センター Satoshi UEKI

ポリオレフィンの高機能化の観点から、ポリオレフィン樹脂へ官能基を導入するさまざまな方法が試みられている。本稿では、プロピレンのリビング重合を利用したポリプロピレンの末端修飾に関する合成研究と、あわせて、プロダクトの用途開発を目指した研究例を紹介した。

Ziegler-Natta 触媒の発明から半世紀が過ぎ、この間多くの先達のたゆまざる努力により、幾多のブレイクスルーを経験してきた。高活性高立体規則性触媒の発見や、Kaminsky 触媒などによるさまざまな新規ポリオレフィンの合成などは、この良い例であろう。そして、このような革新的な技術の開発は、ポリオレフィン分野の将来像として、Boor¹⁾や Pino²⁾によって、古くから予見されていたところであった。さらに、彼らはもうひとつ大きな未開拓分野が残されていることに言及している。すなわち、ポリオレフィンへの官能基の導入である。この分野については、まだ、探索的なレベルではあるが少しずつ可能性が広がってきている。筆者らは、ポリオレフィンの高機能化を目指して、均一系バナジウム錯体によるプロピレンのリビング重合末端を活用した官能基の導入に関する研究を行っている。本稿では、この末端修飾型ポリプロピレンの製法とその用途について述べ、さらに、ポリオレフィンへの官能導入の今後を展望する。

1. プロピレンのリビング重合触媒

土肥らによって、 $V(acac)_3/AlR_2X$ ($R=C_2H_5$, $i-C_4H_9$; $X=Cl, Br$) 触媒がトルエン溶媒中、低温でプロピレンのリビング重合を進行させることが見い出された³⁾。その後、バナジウム錯体の配位子を1,3-ブタンジオナイト(acac)から2-メチル-1,3-ブタンジオナイト(mbd)に変

えることにより、高活性化が計られた⁴⁾。これらバナジウム錯体の構造を下記に示す。

V(acac)₃

V(mbd)₃

表1にこれらの触媒を用いたプロピレンの重合結果を示す。-50℃以下の重合温度で、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値は1.4以下となる。このことは、これらの触媒系でプロピレンのリビング重合が進行していることを示している。

また、これらの触媒系でのポリマー鎖の成長反応は、プロピレンモノマーの2,1挿入によっていることが明らかとなっている⁵⁾。

Pn: ポリマー鎖

プロピレンの2,1挿入メカニズム

Syntheses and Applications of Terminally Functionalized Polyolefins

村田昌英 東燃化学(株)総合研究所 (356 入間郡大井町 鶴ヶ岡 1-3-1) チームリーダー・主任研究員、工博(写真左)

1985年東工大大学院理工学研究科後期博士課程修了。同年東燃化学入社。専門はオレフィン重合、ポリオレフィンの機能化。〈趣味〉音楽鑑賞、将棋

植木 聡 東燃化学(株)技術開発センター (290 川崎市川崎区千鳥町 3-1) グループリーダー・主任研究員、工博(写真右)

1982年東工大大学院理工学研究科後期博士課程修了。同年東燃化学入社。専門は配位重合。〈趣味〉将棋、落語鑑賞

表1 バナジウム錯体/有機アルミニウム触媒系によるプロピレンの重合結果^{4), 28)~30)}

バナジウム化合物		有機アルミニウム		重合条件		重合速度 (g/g-V h)	立体規則性 [r]	分子量	
種類	濃度 (mmol/l)	種類	濃度 (mmol/l)	温度 (°C)	時間 (h)			$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
V(acac) ₃	5.0	AlEt ₂ Cl	50	-78	3.0	5.0	0.81	1.5	1.1
V(acac) ₃	5.0	AlEt ₂ Cl	50	-65	3.0	8.1	0.80	4.1	1.1
V(acac) ₃	5.0	AlEt ₂ Cl	50	-48	2.0	35.8	0.80	4.5	1.4
V(acac) ₃	10.0	Ali-Bu ₂ Cl	50	-78	3.0	2.6	0.71	3.5	1.1
V(acac) ₃	5.0	AlEt ₂ Br	50	-78	8.5	1.4	0.67	0.8	1.2
V(mbd) ₃	0.5	AlEt ₂ Cl	200	-78	3.0	14.3	0.79	0.8	1.4
V(mbd) ₃	0.5	AlEt ₂ Cl	50	-60	3.0	205	—	3.0	1.2
V(mbd) ₃	0.5	AlEt ₂ Cl	10	-50	3.0	251	0.78	6.1	1.4

2. 官能基の導入

i) 末端修飾

リビングポリプロピレンの末端に官能基を導入した例を図1に示す。リビング重合により生成した反応性の高いバナジウム-ポリマー結合を利用してさまざまな官能基の導入が可能である。ヨウ素の添加により、ポリプロピレンの末端をヨウ素化することができる^{6), 7)}。さらに、アルカリ水溶液中でエチレンジアミンと反応させるとポリマー末端にアミノ基が導入できる⁸⁾。また、プロピレンのリビング重合を行った後に、メタクル酸メチルを添加すると、末端にエステル基を有するポリマーが合成できる⁹⁾。その他、一酸化炭素を反応させ、ついで塩化水素、ブタジエン、スチレン、プロピレンオキシドなどを反応させると、アルデヒド基、ビニル基、フェニル基、水

酸基などが導入できる¹⁰⁾。しかしながら、ブタジエンならびにプロピレンオキシドを用いた場合は、副反応を生じ、末端の修飾率が100%にはならない。そこで、各種メタクリル酸誘導体を利用する方法を試みた^{11)~14)}。

図2に、メタクリル酸誘導体を用いた末端修飾の例をまとめて示す。この場合は、ビニル基や水酸基を副反応なしで導入できる。また、アミノ基やトリメチルシロキシ基を末端に持つポリプロピレンも一段反応で合成できることが分かった。さらに、このメタクリル酸誘導体を用いる方法は、グリシジル基やカルボン酸クロライドなどの反応性の高い官能基の導入も可能である。

ii) ブロック共重合体の合成

リビング重合反応の特徴、すなわち、すべてのポリマー末端の反応性が高いことを利用すれば、ブロック共重合体の合成が可能である。このような観点から、バナジ

図1 リビングポリプロピレンの末端修飾

図2 メタクリル酸誘導体によるリビングポリプロピレンの末端修飾

ウム錯体触媒によるプロピレンのリビング重合を用いて、ブロック共重合体の合成が行われている。図3に、これまでに合成されているブロック共重合体の簡単な調製スキームを示す。リビングポリプロピレンを合成した

後、未反応のプロピレン存在下で、エチレンを少量導入することにより、ポリプロピレンとエチレン・プロピレンゴムのジブロック共重合体が合成できる¹⁵⁾。さらに、加えたエチレンがすべて消費されると、再び未反応のプ

図3 ブロックコポリマーの合成

ロピレンの単独重合が継続し、ポリプロピレン-エチレン・プロピレンゴム-ポリプロピレンのトリブロック体が生成する¹⁶⁾。これらのブロック体は、いわゆる、Ziegler 触媒の配位重合機構により、生成したものと考えられる。また、プロピレンのリビング重合の後、メタクリル酸メチルを加え、常温で重合させることにより、ポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルのジブロックコポリマーが合成できる^{16), 17)}。メタクリル酸メチルの重合は、ラジカル的に進行しているものと考えている。

また、末端をヨウ素化したポリプロピレンとポリスチレンリチウムのカップリング反応により、ポリプロピレン-ポリスチレンのジブロック体が合成できる⁶⁾。末端ヨウ素化ポリプロピレンを過塩素酸銀で処理した後、テトラヒドロフランを添加することにより、ポリプロピレン-ポリテトラヒドロフランジブロック体が合成できる⁷⁾。ここでは、末端ヨウ素化ポリプロピレンと過塩素酸銀との反応により、ポリプロピレン末端にカルボニウムイオンが生成し、テトラヒドロフランのカチオン重合が進行したものと考えられる。

3. 官能基を導入したポリプロピレンの用途

通常のアイソタクチックポリプロピレンとポリメタクリル酸メチルのブレンド物に対するポリプロピレン-ポリメタクリル酸メチルのブロック共重合体の添加効果が調べられている¹⁸⁾。ポリプロピレンセグメントの分子量が33600、ポリメタクリル酸メチルセグメントの分子量が12400からなるジブロック共重合体(9%)を、アイソタクチックポリプロピレン(64%)とポリメタクリル酸メチル(27%)とのブレンド物に添加すると、ポリメタクリル酸メチルのドメインサイズが1/10以下となり、ブロック体の相溶化剤としての効果が認められる。このような方法により、引張破断点伸度ならびに、衝撃強度が大幅に向上する。この結果は、全く性質を異にする樹脂のブレンドにブロック共重合体が優れた効果を発揮することを示したよい例であり、ポリマーのアロイ化による樹脂の高性能化に大いに利用できる可能性があることを示している。

以上のような、ポリマーアロイ製造の際の相溶化剤としての用途の他にも、ポリオレフィンの接着性や塗装性の改善、あるいは、マクロモノマーとしての用途などが期待できる。とくに、マクロモノマーは、精密に設計されたグラフトコポリマーを合成する際の原料として不可欠である。種々のメタクリル酸誘導体を用いて修飾したポリプロピレンのうち、末端にグリシジル基を有するものは、エポキシ型PPマクロモノマーとしての用途が期待できる。同様に、末端にメタクリル酸、ビニルエステルを有するものについても、それぞれ、MMA型PPマ

クロモノマー、酢酸ビニル型PPマクロモノマーとしての応用展開が可能と考えている。

4. 今後の展望

プロピレンだけでなく、エチレン^{19)~21)}や1-ペンテンあるいは1-ヘキセン²²⁾といった高級 α -オレフィンについてもリビング重合が進行するという報告がある。これらのリビングポリオレフィンについても、前節で述べたような末端修飾あるいはブロック共重合体の合成により、官能基の導入が期待できる。実際、下記のようなサマリウムの錯体を触媒として用い、エチレン重合を行った後、アクリレートモノマーやラクトン類を重合することにより、ブロック共重合体を合成した例がある²³⁾。

また、末端修飾の方法についても、これまでに述べたリビング重合を利用したもの以外に、通常の TiCl_3 触媒を用いた場合についても報告されている^{24)~26)}。ここでは、下に示すように、助触媒(有機亜鉛)による連鎖移動反応を活用している。

開始反応

生長反応

有機亜鉛による連鎖移動

修飾剤 A による末端修飾

ここで、Pn はポリマー鎖を示す。

ところで、この方法では、系内でモノマーによる連鎖移動や自己連鎖移動も起こりうるため、全ての末端を修飾することは困難である。したがって、末端修飾率を高めるためには、重合条件に注意する必要がある。しかし、上記のスキームで、有機亜鉛中の R に反応性を持たせることにより、ポリマー両末端の修飾も可能である。実際に、ジアルケニル亜鉛を助触媒に用い、さらに、修飾剤 A として臭化アリルを用いることで、ポリプロピレンの両末端に二重結合を導入できる²⁷⁾。

今後も種々のオレフィンリビング重合触媒が開発され

ると予想されるが、とくに、 α -オレフィンの立体規則性を精密に制御可能なリビング重合系の発見が望まれる。同時に、官能基の導入手法についても、有機亜鉛を用いた手法に見られるような進歩を期待したい。これら触媒技術と官能基導入技術を組み合わせることにより、ポリオレフィンのさらなる高機能化が可能となり、ポリオレフィンにも新しい分野が開拓されるものと信じている。

文 献

- 1) J. Boor, Jr.: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization, Academic Press (London), p. 611 (1979)
- 2) P. Pino, B. Rotzinger, and von Achenbach: Catalytic Polymerization of Olefins, T. Keii (eds.), Kodansha (Tokyo), p. 461 (1986)
- 3) Y. Doi, T. Keii: *Adv Polym. Sci.*, **73/74**, 201 (1986)
- 4) Y. Doi, S. Suzuki, K. Soga: *Macromolecules*, **19**, 2896 (1986)
- 5) Y. Doi, F. Nozawa, M. Murata, S. Suzuki K. Soga: *Makromol. Chem.*, **186**, 1825 (1985)
- 6) Y. Doi, S. Ueki, T. Keii: Coordination Polymerization, C. C. Price, E. J. Vandenberg (eds.) New York-London, Plenum Press, p. 249 (1983)
- 7) Y. Doi, Y. Watanabe, S. Ueki, K. Soga: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 533 (1983)
- 8) Y. Doi, F. Nozawa, K. Soga: *Makromol. Chem.*, **186**, 2529 (1985)
- 9) Y. Doi, T. Koyama, K. Soga: *ibid.*, **186**, 11 (1985)
- 10) Y. Doi, G. Hizal, K. Soga: *ibid.*, **188**, 1273 (1987)
- 11) H. Furuhashi, N. Murakami, S. Ueki, Y. Doi: *Polymer Preprint Jpn.*, **40**, 1755 (1991).
- 12) H. Furuhashi, N. Murakami, S. Ueki, Y. Doi: Preprint of 4th SPSJ International Polymer conference, 329 (1992)
- 13) S. Ueki, H. Furuhashi, N. Murakami, M. Murata, Y. Doi: Preprint of "STEPOL" '94, p. 264 (1994)
- 14) S. Ueki, H. Furuhashi, N. Murakami, M. Murata, Y. Doi: Preprint of "TOCAT", p. 73 (1994)
- 15) Y. Doi, S. Ueki, T. Keii: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 225 (1982)
- 16) Y. Doi, T. Koyama, K. Soga: *Makromol. Chem.*, **186**, 11 (1985)
- 17) Y. Doi, M. Nunomura, N. Ohgisawa, K. Soga: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 245 (1991)
- 18) S. Hosoda, H. Kihara, K. Kojima, Y. Satoh, Y. Doi: *Polymer J.*, **23**, 277 (1991)
- 19) K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10990 (1993)
- 20) K. Mashima, S. Fujikawa, H. Urata, E. Tanaka, A. Nakamura: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1623 (1994)
- 21) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr.: *Organometallics*, **11**, 3920 (1992)
- 22) G. Yasuda, E. Ihara: *Koubunshi*, **43**, 534 (1994)
- 23) H. Yasuda, M. Furo, H. Yamamoto, A. Nakamura, S. Miyake, N. Kibino: *Macromolecules*, **25**, 5155 (1992)
- 24) T. Shiono, K. Yoshida, K. Soga: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 169 (1990)
- 25) T. Shiono, H. Kurosawa, K. Soga: *Makromol. Chem.*, **193**, 2751 (1992)
- 26) H. Kurosawa, T. Shiono, K. Soga: *Polymer Preprint Jpn.*, **41**, 2751 (1992)
- 27) T. Shiono, H. Kurosawa, K. Soga: Preprint of "STEPOL" '94, p. 224 (1994)
- 28) Y. Doi, S. Ueki, T. Keii: *Macromolecules*, **12**, 814 (1979)
- 29) Y. Doi, T. Koyama, K. Soga, T. Asakura: *Makromol. Chem.*, **185**, 1827 (1984)
- 30) Y. Doi: *Macromolecules*, **12**, 1012 (1979)

会員増強にご支援下さい……一人の現会員が一人の新会員を……

3月号に正会員・学生会員用入会申込書を挿入いたしました。本会未入会者に入会をお勧め下さい。

会員には、「高分子」が配布されるほか、年次大会、高分子夏季大学、高分子討論会、ポリマー材料フォーラム、ミクロシンポジウム、高分子可能性講座、高分子学会講演会、各研究会へ会員料金で参加できるなど、多くの特典が用意されております。

申込用紙に所定事項を記入し、入会金1,000円（正会員としての場合）と会費1年分を添えてお申し込み下さい。会費の送金は郵便振替、郵便小為替をご利用下さい。学生会員に入会の場合は、別に学生または院生の確認として、教官発行の学生・院生証明書が必要です。

■会員種別と会費（年額）

学生会員	4,600円	正会員	9,200円
Polymer Journal			9,800円
高分子論文集			8,800円
海外高分子研究			9,000円

●会費納入方法には、預金口座自動振替制度があります。詳細は会員係までお尋ね下さい。

●入会者の特典

本誌綴り込みの入会申込書を利用し、本年度内に正会員として入会する方は、入会金1,000円が免除されます。学生会員入会希望者には「高分子」バックナンバー2冊を進呈します。

●紹介者の特典

紹介者には下表の会費期間に相当する額の図書券を贈呈します。

会費期間	半年分	1年分
紹介した新入正会員数	4名	8名
紹介した新入学生会員数	8名	16名