

| | |
|--------------|--|
| Title | Studies on Living Polymerization of α -Olefins Using Metallocene Catalyst Systems and Syntheses of Terminally Functionalized Polymers and Block Copolymers |
| Author(s) | 福井, 祥文 |
| Citation | 大阪大学, 2003, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/44713 |
| rights | |
| Note | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

| | | | |
|------------|---|----------|----------|
| 氏名 | 福井祥文 | | |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) | | |
| 学位記番号 | 第 18029 号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成 15 年 5 月 21 日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当 | | |
| 学位論文名 | Studies on Living Polymerization of α -Olefins Using Metallocene Catalyst Systems and Syntheses of Terminally Functionalized Polymers and Block Copolymers (メタロセン触媒系を用いた α -オレフィンのリビング重合と末端官能化ポリマーおよびブロックコポリマーの合成に関する研究) | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 小松 満男 | | |
| | (副査) | | |
| | 教授 田川 精一 | 教授 宮田 幹二 | 教授 桑畑 進 |
| | 教授 甲斐 泰 | 教授 大島 巧 | 教授 野島 正朋 |
| | 教授 平尾 俊一 | 教授 新原 皓一 | 教授 町田 憲一 |

論文内容の要旨

本論文は、メタロセン触媒系を用いた α -オレフィンのリビング重合と末端官能化ポリマーおよびブロックコポリマーの合成に関する研究をまとめたものであり、9章から構成されている。

第1章では、緒言として本研究の背景と目的ならびにその意義について述べている。まず、 α -オレフィンの重合系はメタロセン触媒による立体特異的重合系と非メタロセン触媒によるリビング重合系に大別でき、本研究の目的である立体特異的リビング重合系とそこから得られる新規ポリオレフィン、世界的に未開拓の領域であることを示している。さらに、本研究の総括についても併せて示している。

第2章では、これまでリビング重合に不適とされていたメタロセン触媒を用いても、助触媒、スカベンジャー、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより、プロピレンのリビング重合が可能になることを見出している。また、アイソ特異性のジルコノセン触媒を用いることにより、1-ヘキセンがアイソ特異的にリビング重合することについても明らかにしている。一方、プロピレンの立体特異的リビング重合は基本的に困難であることを示している。

第3章では、第2章で用いた単純な構造のメタロセン触媒とは異なる中心金属、配位子、補助配位子を有する種々のメタロセン触媒を用いてもプロピレンのリビング重合が進行することを明らかにし、メタロセン触媒へのリビング重合性の付与には重合条件の精密な制御が一般的に有効な手法であることを示している。さらに、ポリマーの成長反応速度は中心金属、配位子、補助配位子によって影響されることを明らかにしている。

第4章では、助触媒、スカベンジャー、重合温度だけでなく、添加剤もリビング重合性を向上させる一因子として活用できることを見出し、ハーフメタロセン、特にハーフチタノセンを添加することによりプロピレンのリビング重合可能温度を上げられることを示している。

第5章では、第4章で得られた知見を活用し、シンジオ特異性のジルコノセン触媒にハーフチタノセンを添加剤として用いることにより、第2章の課題であったプロピレンのシンジオ特異的リビング重合が進行することを解明している。その結果、本研究の目的である立体特異的リビング重合系を、1-ヘキセンだけでなくプロピレンでも達成している。

第6章以降では、得られた立体特異的リビング重合系をポリオレフィンの機能化へと展開している。第6章では、リビングポリオレフィンの一酸化炭素による末端官能化を検討し、反応条件を選択することにより定量的な導入を確認している。得られたアルデヒド基を末端に有するポリオレフィン、ポリオレフィンの一般的な欠点である接着性や塗装性の改良が期待できることを示している。

第7章では、立体特異的ポリオレフィンとポリメチルメタクリレートとのブロック共重合体を効率的に合成している。リビング重合性の特徴を活かした分子量分布の狭いブロック共重合体を効率的に得るために、リビング重合末端の変換反応を駆使して目的を達成している。

第8章では、ポリプロピレンとポリ(エチレン/プロピレン)とのブロック共重合体を効率的に合成し、ポリプロピレンとのブレンドによりナノコンポジットを容易に調製できることを示している。得られたナノコンポジットは、軟質塩ビ代替材料としての透明軟質ポリオレフィンとして期待できることを提唱している。

第9章では、ポリプロピレンの両末端官能化の新しい合成手法を見出している。これまでは、両末端官能化ポリマーを得るために複核錯体を合成したり、開始末端と停止末端それぞれに官能基化を行うという複雑なプロセスが必要であったが、非共役ジエンと2分子の重合活性種を反応させることにより複核錯体を *in situ* で合成することに成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、メタロセン触媒系を用いた α -オレフィンの立体特異的リビング重合と末端官能化ポリマーおよびブロックポリマーの合成を目的としたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

- (1)これまでリビング重合に不適とされていたメタロセン触媒を用いても、助触媒、スカベンジャー、重合温度を適切に選択することにより、プロピレンのリビング重合が可能になることを見出している。
- (2)メタロセン触媒の対称性と立体特異性の関係に着目し、 C_2 対称のジルコノセン触媒を用いることにより、1-ヘキセンがアイソ特異的にリビング重合することについても見出している。
- (3)上記(1)、(2)以外の種々のメタロセン触媒を用いてもプロピレンのリビング重合が進行することを明らかにし、ポリマーの成長反応速度は中心金属、配位子、補助配位子によって影響されることを示している。
- (4)中心金属、配位子、補助配位子などの触媒の構成成分だけでなく、添加剤成分もリビング重合性を向上させることを見出し、ハーフチタノセンを添加することにより通常よりも高温でのプロピレンのリビング重合に成功している。
- (5) C_2 対称のジルコノセン触媒/ハーフチタノセン添加系を用いることにより、プロピレンのシンジオ特異的リビング重合を可能にしている。
- (6)得られた立体特異的リビング重合系を活用してポリオレフィンの機能化を検討し、リビングポリオレフィンの一酸化炭素による末端官能化により、極性基の定量的な導入に成功している。
- (7)ポリオレフィンの機能化法として、立体特異的ポリオレフィンと極性ポリマーであるポリメチルメタクリレートとのブロック共重合体の効率的な合成法を明らかにしている。
- (8)ポリプロピレンとポリ(エチレン/プロピレン)とのブロック共重合体およびポリプロピレンとのブレンドによるナノコンポジットの簡便な調製法を確立している。
- (9)両末端官能化によるテレケリックポリプロピレンの新しい合成手法を見出している。

以上のように、本論文は、リビング重合性および立体特異的重合性を触媒や配位子の設計により制御するという従来の考え方に対し、重合条件や重合素反応の精密な制御によりリビング重合性を発現させるという新しい着想により、世界的に未開拓の領域である立体特異的リビング重合を実現しており、高く評価することができる。また、立体特異的リビング重合を利用して、ポリオレフィンの最大の課題である接着性/塗装性ポリオレフィンや軟質塩ビ代替材料としての透明軟質ポリオレフィンなど、各種の機能性ポリオレフィンの創製の可能性を明らかにしており、工業的にも大きな貢献が期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。