

プラスチック触媒：

「オレフィン重合触媒の開発と展開 / ポリオレフィン新材料の創製」



特 集

三井化学(株) 触媒科学研究所
所長 藤田 照典

はじめに

本日は、(1) オレフィン重合触媒とポリオレフィン材料 (2) 三井化学におけるオレフィン重合触媒の開発 (3) 開発した触媒の特徴、と開発触媒を用いる (4) ポリオレフィン新材料の創製、について話をします。触媒といえば活性ということになりますが、高活性触媒をいろいろ調べてみると、人工の触媒で最も活性が高いと言われているのがメタロセン触媒(オレフィン重合触媒)です。このメタロセン触媒はエチレンを1秒間に最大で3,500個反応(重合)させることができます。一般に高活性と言われる触媒は1秒間に100回程度の反応を起こしますので、メタロセン触媒はこれらより30~40倍活性が高いということになります。しかし天然ではこんなに低いレベルではなく、例えばカタラーゼという酵素触媒(分子量が24万のたんぱく質)は、過酸化水素の分解を1秒間に最大10万回行いますので、やはり自然の触媒は非常にうまくできていると思います。高活性触媒の開発ではこのカタラーゼの活性が究極の目標ということになります。

本日紹介するのはオレフィン重合触媒についてです。この触媒はオレフィンをたくさんくっつけ(重合させ)ポリオレフィンという有用な材料を作り出します。ポリオレフィンの代表はポリエチレンとポリプロピレンですので、まずポリエチレンとポリプロピレンの構造について話をします。ポリエチレンには3種類あります、1つは低密度ポリエチレンで、これは高温・高圧下ラジカル重合で作られる枝の多いポリマーです。これに対して触媒を使って配位重合で作っているのが、高密度ポリエチレンと直鎖状低密度ポリエチレンです。高密度ポリエチレンは分子量の短いポリエチレンと、分子量の長いエチレン/ブテン(またはヘキセン)共重合体から成ります。また、直鎖状低密度ポリエチレンは高密度ポリエチレンより多めにブテンやヘキセンなどの α -オレフィンが入ったエチレン/ α -オレフィン共重合体です。一方、ポリプロピレンには2種類あります。メチル

基がポリマー鎖に対して同じ向きに並んでいるのがアイソタクチックポリプロピレンで手前/後ろと交互に並んでいるのがシンジオタクチックポリプロピレンです。今市場に出回っているのはアイソタクチックポリプロピレンです。

1. 三井化学のオレフィン重合触媒の原点

三井化学のオレフィン重合触媒の原点は、エチレン重合触媒の発見者であるドイツのチーグラー博士(1963年、ノーベル賞)から1955年にライセンスを受けた事です。ライセンス費用は当時の資本金の2倍であり、莫大なお金を払って特許の使用権と実験ノートのコピーをもらってきたという歴史です。3年後の1958年、日本初の高密度ポリエチレン「ハイゼックス」を工業化しました。日本で初めてポリエチレンを作った反応器(バッチ反応器、製造能力4,000t/年)は今でも三井化学の岩国大竹工場に保存されています。現在、三井化学は出光興産と設立したプライムポリマーというポリオレフィンの会社を持っていますが、そこで年間200万トンのポリオレフィンを生産しています。50年の間に生産量は500倍になったわけです。これは三井化学の前身の一つである三井石油化学の1966年(昭和41年)の



講師 藤田 照典 氏

新入社員の集合写真です。この中に大げさに言えば日本の石油化学工業を変えた3人がいます。一人が大阪大学出身の柏典夫博士(三井化学前シニアリサーチフェロー)、もう一人が東京工業大学の佐伯憲治博士(超臨界技術研究所所長)、そして東北大学、中西宏幸博士(日本化学会会長、三井化学相談役)です。

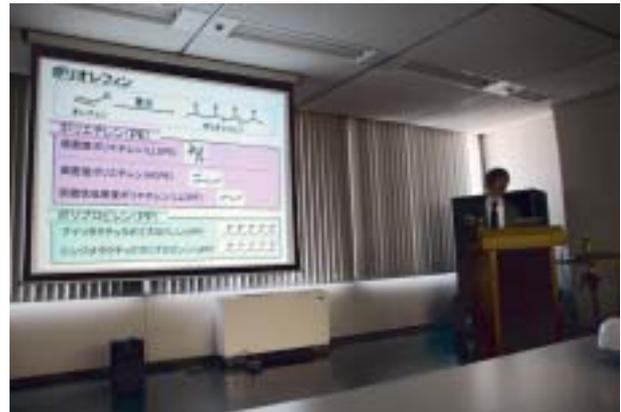
2. ポリオレフィンの特徴

ポリオレフィンの代表は先述の通り、ポリエチレンとポリプロピレンですが、エチレン/ブテン非晶共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体などの共重合体も広く使われています。ポリオレフィンの特徴は、まず軽いということ、そして色々な物性を持たせることができます、硬くなったり柔らかくなったり、透明になったり曇ったり。また、成型や加工が容易です。さらに、ポリオレフィンは炭素と水素からできたポリマーですから安全衛生性にも優れ、リサイクルもまた容易です。こういう特徴からポリオレフィンは理想のポリマーだと思えます。1つだけ弱点があり、それは熱に弱いということです。

ポリオレフィンの用途はバケツ、ホース、スーパーの買い物袋、食品類の包装、ボトル、パイプ、衣装ケース、おむつ、防弾チョッキや家電・自動車部品など幅広いものであり、2005年には世界で1億tを超えるポリオレフィンが生産、消費されています。現在もアジアを中心に成長を続けています。これらのポリオレフィンは、そのほとんどが塩化マグネシウム担持チタン触媒とメタロセン触媒を用いて製造されていますが、最近、ポストメタロセン触媒の工業化が始まりました。今日はこのポストメタロセン触媒の話をしたいと思えます。

3. オレフィン重合のメカニズム

最初にオレフィン重合のメカニズムです。触媒の前駆体は遷移金属と配位子(有機化合物)とともに塩素などのハロゲンを持っています。このハロゲンは有機アルミニウムなどによりアルキル基におきかわります。このアルキル基の一つがルイス酸により引き抜かれると、配位不飽和度の高いカチオン錯体になります。これが重合活性種です。エチレンの重合を例にすると、カチオン錯体があり、これにまずエチレンが配位します、結合をつくるときにはアル



キル基(ポリマー鎖)がエチレンの方に動き、エチレンと金属の間に新しい結合ができ、エチレンが組み込まれます。アルキル基(ポリマー鎖)が動くと、もともとアルキル基(ポリマー鎖)のあった場所が空きますので、今度はこの空いた所にエチレンが配位し、このエチレンにアルキル基(ポリマー鎖)が移動します、この繰り返しが重合です。ポリマー鎖が渡り鳥のように行ったり来たりしますのでChain Migratory Insertionと呼ばれます。これがずっと続くとリビング重合、生きた重合ということで、単分散ポリマーやブロックコポリマーなどいろんなものが合成できるのですが、実際には連鎖移動といってポリマーが触媒から外れていきます。例えば重合系内に存在する有機アルミニウムとトランスメタレーションを起こして片末端にアルミニウムの結合したポリマーになったり、或いはポリマーの α -位の水素がエチレンや金属に移動して、片末端に二重結合を持つポリマーになったりします。これらの連鎖移動は通常混ざって起こり、一方だけにコントロールすることは困難です。

4. オレフィン重合触媒の開発の歴史

オレフィン重合触媒の発見と展開の歴史をひとことと言うと、「高活性触媒が見つかって、新しいポリマーがつくれる。」ということです。最初の高活性触媒は1953年のチーグラー(ドイツ)が発見した四塩化チタン/有機アルミニウム触媒(チーグラー触媒)です。これは常圧でエチレンを重合させるという非常に活性の高い触媒です。翌年1954年にナッタ(イタリア)は四塩化チタンを三塩化チタンにかえる事によりポリプロピレンの合成に成功しました。2つ目の発見は、三井化学が見つけた塩化

マグネシウムにチーグラール触媒を担持した塩化マグネシウム担持チタン触媒 (1968年) です。この担持触媒はもとのチーグラール触媒の100倍の活性を持つため、非常に品質のよいポリオレフィンが低コストで製造可能になりました。ここで、塩化マグネシウムは一般には担体と考えられていますが、三井化学では速度論の解析から担体として働くと同時に助触媒 [メタロセン触媒でのMAO (トリメチルアルミニウムの部分加水分解物)] としても作用していると考えています。3番目の発見はカミンスキー (ドイツ) が1980年に見つけたメタロセン触媒です。この触媒は塩化マグネシウム担持チタン触媒よりさらに一桁高い活性を示します。また、この触媒は錯体触媒であり、ここから分子触媒の時代となります。メタロセン触媒は錯体触媒ですから活性種が化学的に均質であることに加え触媒設計が容易であるため様々な新ポリマー、高性能ポリマーを生み出しました。

では裏を返すと、活性が高くなかったらだめなのか。その通りです。チーグラールが四塩化チタン/有機アルミニウム触媒を発見する10年前に、フィッシャー (ドイツ、BASF) が四塩化チタン/金属アルミニウムによりポリエチレンができるということを見つけていました。しかし、活性が低いことから歴史には残りませんでした。また、ポリプロピレンについても、ナッタが1954年に見つける1年前に、日本の徳山曹達が四塩化チタンをマグネシウムで還元する反応を検討する際、不活性ガスとして使ったプロパンの中にプロピレンが混ざっていて、ポリプロピレンができていました。実験ノートには白い浮遊物の発生が認められたと書かれていましたが、活性が低くて見逃したということです。さらに、カミ



ンスキーがメタロセン触媒 (メタロセン + MAO) を発見する5年前、1975年にプレスローはメタロセンと水処理したAICl₂の組み合わせが高活性なエチレン重合触媒になると報告していましたが、活性が不十分で結果的には埋没しています。

5. 触媒開発の考え方

私たちは新しいオレフィン重合触媒を開発する場合、活性が高くないとモノにならないと考え、まずは活性の高い触媒を見つけ、それから新しいポリマーをつくらうと考えました。オレフィン重合触媒は、遷移金属と配位子から成ります。全ての遷移金属は十分なオレフィンの挿入 (重合) 能力を持っているというのが、三井化学の考え方です。この能力を配位子の力で引き出すわけです。さきほど紹介した佐伯は、1970年代にマンガンや鉄でもエチレンをくっつける (二量化させる) ことを見つけていました。オレフィン重合触媒は、金属より配位子のほうが大事だという考えから配位子にこだわって触媒の設計を行いました。DFT計算による解析から「オレフィン重合とは配位子と金属の間の活発な電子のやり取りである」と結論しました。これから、フレキシブルな電子授受能力 (金属の電子が足りないときには与え、余れば受け取る) をもつ配位子の選択が高活性触媒を開発するキーであると考えました。分子軌道法計算 (MNDO-PM3法) によりHOMOとLUMOの軌道エネルギー差の小さい配位子 (フレキシブルな電子授受能力をもつと考えられる) を設計し遷移金属と組み合わせることにより触媒探索を行いました。その結果、期待通り高活性触媒が見つかりました。

6. FI触媒のエチレン重合活性

見つかった触媒の中で最も活性が高かったのがフェノキシイミン錯体触媒 (前周期遷移金属のフェノキシイミン錯体) で、それをFI触媒 (エフアイ触媒) と名付けました。このFI触媒がどれだけ活性が高いかというと、例えばメタロセン触媒のエチレン重合活性が20kgという条件で、一番活性の高いFI触媒の活性は6.55t。じつに300倍以上です。この活性は1秒間に64,900個のエチレンを重合させるということで、人工の触媒としては世界一高活性であり、冒頭紹介したカタラーゼに匹敵します。



7. FI 触媒の特徴 / メタロセン触媒との比較

FI 触媒はメタロセン触媒と色々な違いがあります。この違いがユニークな触媒作用や新しいポリマーの創製に繋がるわけです。まず、メタロセン触媒はテトラヘドラル (四面体) の錯体、FI 触媒はオクタヘドラル (八面体) であって、立体構造が違います。従って、中心金属と置換基の位置関係が大きく異なります。またメタロセン触媒は基本的に炭素と水素からなる配位子を持ちます。一方、FI 触媒は酸素、窒素というヘテロ原子が配位した錯体です。これは電子的に決定的な違いです。

FI 触媒とメタロセン触媒の違いをオレフィン重合という切り口でまとめます。まず FI 触媒はヘテロ原子が配位していますので、言わば「既に被毒された状態」にあります。従って極性モノマーの共重合がいくのではないかと考えました。また、電気陰性度でみると酸素、窒素は炭素に比べ電子を引っ張るので、FI 触媒はメタロセン触媒に比べ金属と配位子間の分極が大きいはずだと考えました。分極が大きいということは、無機物固体表面との相互作用が当然大きくなるわけで、チーグラ - 触媒の担体であり、また助触媒でもある塩化マグネシウムが FI 触媒にも使えるのではないかと期待しました。そうすると FI 触媒は MAO を必要としない新しい錯体触媒ということになります。

さらに、この酸素、窒素の高い電気陰性度から FI 触媒の活性種カチオン錯体は配位不飽和度が高いだろうと予想しました。実際に DFT 計算から求めたマリケンチャージは、メタロセン触媒よりも大

きな値であり、FI 触媒の配位不飽和度はメタロセン触媒より高いことが分かりました。配位不飽和度が高ければ求核性の高いオレフィンと強い相互作用を持ちます。従って FI 触媒はノルボルネンのような、架橋環状構造をもつ塩基性の強いモノマーとの反応性が高いのではないかと考えました。

また、FI 触媒は非対称な二座配位子を 2 つ持っていますので 5 種類の異性体の存在が可能です。X 線構造解析ではほとんどの場合がフェノキシがトランス、イミンがシスのタイプでした。つまり、結合距離の短いフェノキシ - 金属 - フェノキシがトランスという予想通りの構造でした。しかし、驚いたことに NMR をとると単品ではなく、少なくとも 2 種以上の異性体の混合物として存在することが分かりました。これをうまく利用すれば、1 つの触媒で構造の明確なポリマーの混合物 < 多峰性ポリマ - > が得られると考えました。

FI 配位子はフェノール類とアミン類から簡単に合成できます。また、これらの配位子原料は種々の誘導体が容易に入手可能です。従って、色んな構造の FI 配位子が容易に合成できるわけです。ハロゲンを入れたり、酸素を入れたり、硫黄を入れたり、と何でもできるというのが大きな特徴です。FI 触媒は触媒設計の自由度が大きい (配位子構造の多様性が大きい) と言えるわけです。これは最大の特徴だと思います。

また、幸運だったのが置換基の存在場所です。オクタヘドラル構造をとっているのが重要で、イミン窒素上の置換基とフェノキシのオルト位の置換基が

重合の起こる平面のすぐ後ろ側と上下に存在します。これら2つの置換基は重合が起こる場所のすぐ傍(重合をコントロールしやすい場所)に位置しますので、連鎖移動や共重合性、立体規則性などを精密に制御できると考えました。

8. FI触媒/ユニークな触媒作用と新しいポリマーの創製

8.1. 極性モノマーの共重合といえば、大抵はニッケルやパラジウムなどの後周期金属錯体を用います。前周期金属錯体では極性基の被毒により共重合を行うことが困難だからです。先述の通り、FI触媒には酸素、窒素が配位していますので、FI触媒は言わば「既に被毒された状態」にあります、従って、極性基の被毒は案外小さいのではないかと考え極性モノマーの共重合に展開してみました。まずは極性基の被毒の度合いをDFT計算で見積もりました。活性種であるカチオン錯体に酢酸ヘキセニルのカルボニル基の配位したものと、エチレンが配位したもののエネルギーを比較してみました。そうするとメタロセン触媒では圧倒的にカルボニル基の配位したものが安定であり、被毒が大きい、一方、FI触媒は、メタロセン触媒に比べて相当に被毒が小さいことが分かりました。

実際にエチレンと酢酸ヘキセニルの共重合を行ってみました。メタロセン触媒では反応が全く進行しませんが、チタンのFI触媒を使うと重合が進行し、高分子量で分子量分布の狭い共重合体が合成できました。チタンは4属の金属ですが、極性モノマーの共重合が進行したわけです。これらの結果は極性モノマー共重合に対する前周期金属錯体のポテンシャルを示すものです。

8.2. 塩化マグネシウム助触媒・担体

2つ目が塩化マグネシウムを助触媒にしようというアプローチです。FI触媒は金属と配位子の間の分極が大きいので、無機物固体表面と強い相互作用が期待できます。例えば塩化マグネシウムと電子的な相互作用を十分持てば塩化マグネシウムが助触媒として働き、従ってMAOのいらぬ触媒系になるのではないかと考えました。チタンのFI触媒がMAOを助触媒にすると24kgのポリエチレンがとれるという条件で、塩化マグネシウムを助触媒にすると、36kgというより高い活性でポリエチレンが

製造できました。期待通り塩化マグネシウムは助触媒として働き、MAOが不要な高活性シングルサイト触媒を実現しました。初めての例です。

次に、塩化マグネシウムは助触媒として働くとともに、担体にもなっているはずだと考え、生成ポリマーの形状を調べました。担持重合触媒にはレプリカ則というのがあるが、生成するポリマーの形状は担体と相似形になります。MAOを助触媒にすると不定形のポリエチレンができますが、塩化マグネシウムからは顆粒状のポリマー粒子が生成しました。つまり、塩化マグネシウムは担体としても働いていることがわかりました。狙い通りの結果でした。この担持触媒技術によりモポリマー形状が制御された超高分子量ポリエチレンが製造できます。

8.3. 微粒子ポリエチレン

塩化マグネシウム担持FI触媒の応用例として微粒子ポリエチレンの製造について紹介します。塩化マグネシウムに担持したジルコニウムのFI触媒から大きさが10 μ mという微粒子の超高分子量ポリエチレンが合成できます。粒子の大きさが揃っておりシャープな粒度分布です。この技術を展開すると5 μ mや3 μ mの微粒子ポリエチレンも製造できます。これらは新しいポリエチレン材料です。さらに微粒子の外表面をプラズマなどで処理すると、官能基の導入が可能であり、水に分散する微粒子ポリエチレンとなります。これらの微粒子材料は、焼結フィルター、光拡散フィルム、樹脂添加剤、化粧品配合剤などとして展開を図っています。この技術のもう一つの応用例です。塩化マグネシウム担体を意図的に大きくしてポリマーを作った後、この塩化マグネシウムを例えばアセチルアセトンのようなキレート剤で抽出除去すると、中空の微粒子となります。これも新しい材料です。

8.4. エチレン/ノルボルネン共重合

エチレンとノルボルネンが共重合すると、ポリマーの中に環状構造が組み込まれます。このポリマーはCyclic-Olefin Copolymerの頭をとってCOCと呼ばれます。COCは光学特性がよく、また耐熱性にも優れるため、様々な用途があります。

ノルボルネンはエチレンと何が違うのかといいますと、この環状オレフィンにはHOMOの軌道エネルギーレベルが高く、従って塩基性がエチレンより強いということです。さきほど紹介しましたように、



FI 触媒は配位不飽和度の高い触媒ですから、ノルボルネンと強い相互作用をもつと考えられます。実際にエチレンとノルボルネンの共重合をやりますと、CGC という嵩高いモノマーに対して高い共重合性を示す触媒が、ノルボルネン含量 26 モル% (ガラス転移点 47) という条件で FI 触媒はノルボルネン含量 40 モル%以上 (ガラス転移点 120) の共重合体を与えました。FI 触媒はノルボルネン取り込み能力の最も高い触媒です。これらの結果は、環状オレフィンの取り込みには配位不飽和度の高い触媒が有効であることを示しています。

8.5 . 多峰性ポリエチレン

FI 触媒には異性体が存在しうることを紹介しましたが、活性種であるカチオン錯体も同様で、5 種類の異性体が考えられます。そのうち重合サイトがシス (重合に有利) である異性体が 3 つありますのでこれらをうまく使うことができれば、単峰性、2 峰性、3 峰性のポリマーが作れます。多峰性ポリマーがなぜ良いのかといいますと、成型性と物性のバランスをとることができるからです。多峰性ポリマーの合成は、なかなかうまくいかなかったのですが、いろいろやっていると、中には変わった FI 触媒もあってフェノキシのオルト位にクミル基という大きな置換基をもつジルコニウムの FI 触媒は、0 で単峰性、20 で 2 峰性、75 では 3 峰性のポリエチレンをつくることを見つけました。しかし、この多峰性ポリマーが触媒の異性体由来だとはなかなか認めてもらえませんでした。重合時間を変えても、MAO と触媒の比を変えても同じ多峰性ポリマーが生成すること、および生成したポリマーに分岐がないことから、これらの多峰性ポリマーは触媒の異性

体由来であると証明できました。触媒の異性体をコントロールした初めての多峰性ポリマーの例です。

8.6 . リビング重合 / ブロックコポリマー

リビング重合というのは、ポリマーが触媒から外れない重合です。この性質を使えば理論的にはあらゆる構造のポリマーをつくることができます。まずエチレンのリビング重合です、イミン窒素上のベンゼン環をフッ素化したチタンの FI 触媒は 75 という高温でもリビング重合が進行し分子量が 30 万を超える単分散のポリエチレンを生成させます。この高温リビング重合は従来の概念では説明できません。触媒に結合したポリマーはその π -水素が金属やモノマーに移動して触媒から離れていくのですが、FI 触媒の場合は、この π -水素がイミン窒素上のベンゼン環のフッ素とアトラクティブな相互作用で安定化されていて、そのために連鎖移動が起き難いということが DFT 計算から分かりました。この結果を受け入れない研究者もいますが、いろいろやった実験結果がこれに合うということで、我々はこのアトラクティブな相互作用がリビング重合のドライブングフォースであると考えています。この触媒は、幸いなことにエチレン / プロピレンやエチレン / ヘキセンといったエチレン / α -オレフィンおよびプロピレンのリビング重合も進行させました。エチレンと α -オレフィンの両方のリビング重合を起こすことができますので、いろんなブロックコポリマーが合成できました。例えば左半分がポリエチレンで、右半分がエチレンとヘキセンの共重合体というブロックコポリマーです。このブロックコポリマーはヘキセンの含量が 15 モル%ですが融点が 130 もある新しいポリオレフィン材料です。この材料は硬くてタフであるという特徴をもっています。

8.7 . 高エチレン選択性

FI 触媒はイミン窒素上およびフェノキシのオルト位置置換基をうまく選択しますと、エチレンに対する選択性が非常に高くなり、エチレンだけを反応させることができるようになります。1 つ例を紹介すると、エチレンとプロピレンの共重合で、イミン窒素上およびフェノキシのオルト位に嵩高い置換基をもつジルコニウムの FI 触媒はプロピレンとエチレンが 94 : 6 のモル比で存在する条件でプロピレンが僅か 2 モル%しか入っていないポリエチレンが製造できます。エチレンの選択性がプロピレンに対し

て770倍高いということです。このFI触媒はまさに超高選択性分子ゼオライト触媒と呼んでいいと思います。

この特異的に高いエチレン選択性は、特徴あるポリマー合成に展開できます。例えば、分岐のない超高分子量ポリエチレンがその1つの例です。さきほど塩化マグネシウムがFI触媒の助触媒かつ担体（ポリマーの形状コントロールが可能）になるということを紹介しましたが、エチレンの高選択性と塩化マグネシウム担体技術の2つを使うと分岐の全くないポリエチレンでできた嵩密度の高い真球状のポリエチレン粒子（分子量240万、ポリマー嵩密度0.50g/mL）が製造できます。このポリマーは高强度繊維など強度が要求される材料として理想的です。

8.8. マルチブロックコポリマー

これもFI触媒の高いエチレン選択性の応用例ですが、さきほどエチレンと α -オレフィン混合系から、FI触媒はエチレンだけを識別して重合しポリエチレンをつくることを紹介しました。この特徴をうまく使って新しいポリマーを作ったのがアメリカのダウ社の研究者です。途中から共同研究という形で触媒開発を進めました。FI触媒は、例えばエチレンとオクテンの混合物からせせせとポリエチレンを作ります。ダウ社の触媒は、エチレンとオクテンの共重合体を作ります。ここに亜鉛を入れておくと可逆的な連鎖移動が起こり、ポリマーがこれらの触媒と亜鉛の間を行ったり来たりして、ポリエチレンとエチレン/オクテン共重合体からできたマルチブロックコポリマーが製造できます。オクテンが12モル%入っていても融点は124℃もあります。耐熱性に優れたエラストマーです。生成ポリマーを直接AFM（原子間力顕微鏡）で観察することに成功し、マルチブロックコポリマーができていることを証明しました。

8.9. 片末端官能基化ポリエチレン

連鎖移動の制御に関連してポリマーの片末端に官能基の入ったポリエチレンの話をしてします。イミン窒素上の置換基がシクロアルキル基であるジルコニウムのFI触媒は片末端に選択的に2重結合を持つポリエチレンを選択的に合成します（分子量1,500～15,000）。この片末端2重結合ポリエチレンをラジカル補足剤の存在下で無水マレイン酸と反応させると、片末端に無水コハク酸をもつ官能基化ポリエチ



レンが合成できます。また、片末端2重結合ポリエチレンをタングステンを触媒として過酸化水素で酸化すると対応するエポキシ化ポリエチレンが、さらにこのエポキシ体を加水分解すればジオール化ポリエチレンが得られます。これらの片末端官能基化ポリエチレンは分子構造が明確であり、しかも高い反応性を持つ新材料です。

片末端官能基化ポリエチレンの特徴を紹介します。片末端無水コハク酸化ポリエチレンは原料の片末端2重結合ポリエチレンに比べ空気中でも窒素下でもはるかに高い熱安定性を示します。この無水コハク酸化ポリエチレンを加水分解しナトリウム塩として、水中で融点以上にしてせん断をかけると非常にきれいなエマルジョンができます。TEM（透過電子顕微鏡）分析からこのエマルジョンはナノサイズの微粒子（10 - 30 nm）と芋虫状のナノファイバー（20 - 30 nm × 60 - 270 nm）からなることがわかりました。このエマルジョンを分散剤やコート剤として展開しています。

8.10. ポリエチレン/ポリエチレングリコール複合材料

最後に、ポリエチレンとポリエチレングリコールとの複合材料について紹介します。片末端にエポキシやジオールをもつポリエチレンが容易に合成できることを既にお話ししましたが、これらをポリエチレングリコールやエチレンオキサイドと反応させると、色々な構造のポリエチレン/ポリエチレングリコール複合材料が合成できます。例えばポリエチレン鎖とポリエチレングリコール鎖が4:1、1:1、1:2および1:3の割合である複合材料が製造できます。左ほど親油性が高い、右にいくほど親水性が高い材料となります。

これらの複合材料の展開例を2つ紹介します。まずポリエチレン/ポリエチレングリコール4:1複合材料です。これは同一分子中にポリエチレン鎖が4本、ポリエチレングリコール鎖を1本持ちますので油と親和性のあるポリエチレングリコールと考えられます。この複合材料はポリエチレンの中に良く分散するため従来品の100倍もの帯電防止性能をもっています。一方、ポリエチレン/ポリエチレングリコール1:3複合材料は対照的に水との親和性が高く水中で20nmの微粒子として存在し水に溶けているように見えます。この粒径は従来品の300分の1であり次世代コート剤として有望です。この微粒子はナノ粉末として取り出すこともできます。これらポリエチレン/ポリエチレングリコール複合材料は相反する性質を併せ持つ新材料であり、いろいろな分野に展開しています。



まとめ

本日お話ししたことをまとめます。新しいオレフィン重合触媒を開発しポリオレフィンの新材料を作ることにはチャレンジしました。高活性触媒の開発については、金属ではなく配位子が大事だと考え、FI触媒という世界最高レベルの超高活性触媒を見つけました。FI触媒の特徴は、・オクタヘドラルの錯体である、・ヘテロ原子が配位している、・異性体が存在する、・触媒構造に多様性がある、・置換基が重合をコントロールできるよい場所に存在する、ことなどです。FI触媒のこれらの特徴を利用し様々な新しい材料を創製することができました。分岐のない超高分子量ポリエチレン、微粒子ポリエチレン、ブロックコポリマー、官能基化ポリエチレン、ポリエチレン/ポリエチレングリコール複合材料などの開

発が進んでいます。ご清聴、ありがとうございました。

質疑応答

<問> オレフィン重合触媒の決め手となっているのは配位子であって、金属はあまり影響がないと考えてよろしいのでしょうか。

(答) そういうことです。全ての遷移金属は十分なオレフィン挿入能力(重合能力)を持っていますので、オレフィン重合触媒にとって、金属はあまり大きなポイントではないと思います。もちろんこれはオレフィンの重合に対してであって、他の反応では金属の方が重要であることが多いと思います。

<問> オレフィンの選択性、例えばエチレンとプロピレンでは700倍違うということですが、何か具体的に説明がつくのでしょうか。

(答) オレフィンというのは、エチレンがプロピレンになると炭素が1個余分に入り、結構大きくなります。ブテンになると炭素は2個増えますが、2個目の炭素は回転して立体障害を避けることができますので、エチレン/プロピレンに比べるとプロピレン/ブテンは大きさにほとんど差がありません。エチレン/プロピレンで反応性に700倍もの差があるのはFI触媒の反応空間が非常に狭くてプロピレンが容易には配位圏に近づけないためです。計算結果もこの考えを支持しています。

<問> 均一系反応で触媒は使い捨てだと聞いていますが、全体の価格として考えた場合、どの程度の使い捨てでよいのでしょうか。また、不均一系では有機合成などが多いと思いますが、その方向への研究はあるのでしょうか。

(答) 均一系のオレフィン重合触媒(錯体触媒)は非常に生産性が高いため触媒コストは大きくありません。従って、触媒の再生や回収使用はまずありません。生成物中の触媒残渣はppmオーダーあるいはそれ以下なので生成ポリマーから除く必要もありません。それくらい高活性です。錯体触媒を担持触媒化(不均一触媒化)することがありますが、これは生成するポリマーの形状をコントロールするためであり触媒回収のためではありません。