

1-1 精密分解を指向したポリオレフィンの合成

(広島大院工) 塩野 毅*・(JCII) 石原 毅

ポリオレフィンに分解性を持たせる手法の一つとして、オレフィンと1,3-ブタジエンの共重合により、主鎖に炭素-炭素二重結合を導入することを検討した。エチレン、プロピレン、いずれの共重合においても、適当な触媒と重合条件を選択することにより、ブタジエンが高選択的に1,4-挿入し、主鎖に炭素-炭素二重結合有するポリエチレンやイソタクチックポリプロピレンを合成した。これらのポリオレフィンをメタセシス分解や酸化分解することにより、テレケリックポリオレフィンが得られることを明らかにした。

1. 緒言

環境問題の高まりを受け、安全でシンプルな少数のモノマーから用途にあったさまざまな高分子材料を合成することが求められている。代表的な汎用ポリマーであるポリオレフィン(PO)は、エチレンやプロピレンといった単純なモノマーから製造されているにもかかわらず、立体規則性や共重合組成を制御することにより、エラストマーから高融点のプラスチックに至るまで、幅広く利用されている。メタロセン触媒の発見を契機に発展した金属錯体重合触媒、いわゆるシングルサイト触媒の研究は、ポリプロピレン(PP)やポリスチレンの立体規則性の自在な制御を可能にするとともに、オレフィン系ランダム共重合体の高性能化をもたらした。POに分解性を付与することができれば、さらに新たな展開が期待できる。このような観点から、講演者らは、オレフィンとブタジエンのランダム共重合について検討してきた。共重合体中のブタジエン単位には1,4-付加構造(1,4-BD)と1,2-付加構造(1,2-BD)が存在し、1,4-BD共重合体は、例えば、過酸化物による酸化分解やエチレンによるメタセシス分解が可能である。また、分解生成物は両末端に官能基を持つため、プレポリマーとしての再利用も期待できる。本講演では、1,4-BD選択的オレフィン-ブタジエン共重合体の合成と分解について、これまでに得られた成果を紹介する。

2. ポリ(エチレン-*ran*-ブタジエン)の合成と酸化分解¹

SiO₂にCpTiCl₃を担持した触媒と適当な活性化剤を組み合わせた系により、ブタジエンが高選択的に1,4-挿入したポリ(エチレン-*ran*-ブタジエン)が得られることを見いだした。代表的な重合結果をTable 1に示す。重合時間とともに収量は増加しており、重合活性種は比較的安定であることがわかる。数平均分子量(M_n)は重合時間や助触媒によらず8万前後でほぼ一定であるが、分子量分布はⁱBu₃Al-Ph₃CB(C₆F₅)₄では10前後、Oct₃Al-B(C₆F₅)₃では7前後と担持によりシングルサイト性が失われていることがわかる。¹H NMRスペクトルより、ブタジエンはいずれの共重合体でも1,4-挿入のみであることが確認され、その含率はⁱBu₃Al-Ph₃CB(C₆F₅)₄では1%以下、Oct₃Al-B(C₆F₅)₃では約2.5%と後者の方が共重合反応性に優れていることがわかった。

Table 1 Copolymerization of ethene and 1,3-butadiene with CpTiCl₃/SiO₂^a

| Run | cocatalyst | time (h) | yield (g) | M_n^b (°C) | M_w/M_n^b | C ₄ content ^c (mol%) |
|-----|---|-------------|--------------|-----------------|-------------|---|
| 1 | ⁱ Bu ₃ Al-Ph ₃ CB(C ₆ F ₅) ₄ | 1 | 0.11 | 79000 | 10.0 | 0.77 |
| 2 | “ | 2 | 0.23 | 82000 | 9.5 | 0.81 |
| 3 | “ | 6 | 0.53 | 95000 | 15.0 | 0.86 |
| 4 | Oct ₃ Al-B(C ₆ F ₅) ₃ | 1 | 0.10 | 79000 | 6.3 | 2.5 |
| 5 | “ | 2 | 0.18 | 76000 | 7.0 | 2.4 |
| 6 | “ | 6 | 0.39 | 81000 | 7.1 | 2.5 |

^a Polymerization conditions: 100-mL stainless steel autoclave; ethylene, 2.8 g; 1,3-butadiene, 1.4 g; toluene, 10 mL; temp., 0 °C; Ti, 20 μmol; B, 20 μmol; Al, 1 mmol. ^b Determined by GPC. ^c Determined by ¹H NMR.

得られた共重合体をKMnO₄により酸化分解した結果をTable 2に示す。共重合体の M_n は分解後に低下するとともに、融点は上昇しポリエチレンとほぼ同等の値を示した。また、 M_w/M_n は分解により小さ

くなり、ブタジエン含率の高い共重合体でははぼ2になった。これらの結果は、1,4-ブタジエン単位が主鎖中にランダムに存在することを示している。

Table 2 Oxidative degradation of poly(ethene-co-1,3-butadiene)^a

| C ₄ content ^b (mol%) | Before degradation | | | After degradation | | |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|
| | M _n ^c | M _w /M _n ^c | T _m ^d | M _n ^c | M _w /M _n ^c | T _m ^d |
| 0.82 | 76000 | 12 | 127 | 8100 | 8.3 | 133 |
| 2.5 | 81000 | 7.1 | 124 | 4100 | 2.1 | 131 |
| 0 (PE) | 54000 | 7.1 | 132 | 54000 | 7.1 | 132 |

^a In a 100-mL stainless steel autoclave; copolymer, 0.1 g; 1N KMnO₄/H₂O, 50 mL; nitrogen atmosphere, 130 °C, 2 h. ^b Butadiene content. ^c Determined by GPC. ^d Melting point, °C.

この分解生成物の¹³CNMR スペクトル (Figure 1) には主鎖のメチレン炭素に由来する強い共鳴線とカルボキシル基末端に帰属される共鳴線のみしか観測されず、高選択的に両末端にカルボキシル基が導入されていることがわかった。

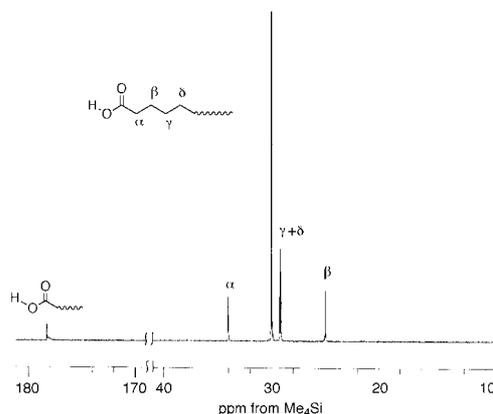


Figure 1 ¹³CNMR spectrum of the product after oxidative degradation

3. イソタクチックポリ (プロピレン-*ran*-ブタジエン) の合成とメタセシス分解²

エチレン重合とは異なりプロピレン重合では共重合反応性ととも立体特異性も要求される。そこでイソ特異的な一連の C₂ 対称ジルコノセン触媒によりプロピレンとブタジエンの共重合を検討した。検討した触媒の中で Me₂Si[1-Ind]₂ZrCl₂-MMAO を用いた場合に 1,4-BD が選択的に導入されることを見いだした。

Table 3 Copolymerization of propene with 1,3-butadiene using an isospecific zirconocene catalyst^a and metathesis degradation of copolymer with ethene^b

| sample | M _n ^c | M _w /M _n ^c | T _m ^c (°C) | mole content of each C=C bond ^d | | | average amount of each unit per polymer chain ^e | | |
|--------|-----------------------------|---|-------------------------------------|--|-------|-----------|--|-------|-----------|
| | | | | 1,4BD | 1,2BD | Chain End | 1,4BD | 1,2BD | Chain End |
| before | 49000 | 2.1 | 150 | 0.23 | 0.06 | 0 | 2.7 | 0.6 | 0 |
| after | 24000 | 1.9 | 151 | 0.03 | 0.05 | 0.38 | 0.2 | 0.3 | 2.1 |

^a Polymerization conditions: 100-mL stainless steel autoclave; propene 3 g; 1,3-butadiene 0.2 g; toluene 40 mL; temp. 0 °C; time, 24 h; Me₂Si[1-Ind]₂ZrCl₂, 5 μmol; MMAO 10 mmol. ^b Metathesis degradation conditions: 100-mL stainless steel autoclave; poly(propene-*ran*-1,3-butadiene), 0.3 g; ethene 11.5g; chlorobenzene 20 mL; temp. 140 °C; time, 48 h; WCl₆, 0.3 mmol; SnMe₄, 0.6 mmol; propylacetate 3 mmol. ^c Determined by GPC. ^d Determined by ¹H NMR. ^e Calculated by ¹H NMR and GPC.

講演者らは、先に、シス-1,4-ポリブタジエンの部分水素化物をエチレンによりメタセシス分解することにより、両末端ビニル化ポリエチレン類似体が得られることを報告している³。そこで、本共重合体のエチレンによるメタセシス分解を試みた (Table 3)。分解前後で分子量は大きく減少し、1,4-BD のモル分率が大きく減少する一方で、1,2-BD のモル分率はほとんど変化しなかった。一方、分解後には新たなビニル基のピークが出現した。これらの結果は、ポリプロピレン主鎖中の 1,4-BD がエチレンによりメタセシス分解し、末端にビニル基を有するポリマーが生成したことを示している。ポリマー鎖あたりの末端ビニル基の個数は約 2 であり、本手法により両末端にビニル基を有するポリプロピレン共重合体を得られることが明らかとなった。

4. 結論

適当な触媒系を選択することによりポリエチレンやイソタクチックプロピレンの主鎖にブタジエンがランダムに 1,4-挿入した PO の合成に成功した。また、これらの PO は酸化分解やエテノリシスにより高選択的にテレケリック PO に変換できることが明らかになった。共重合触媒の重合活性の向上が今後の課題と考えている。

References

- 1) T. Shiono, O. Yoshino, aT. Ikeda, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 1297.
- 2) T. Ishihara, T. Shiono, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9675.
- 3) T. Shiono, N. Naga, K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**, *14*, 323.

*連絡先: E-mail, tshiono@hiroshima-u.ac.jp; Tel, 082-424-7730, Fax, 082-424-5494