

# 「環境にやさしいものづくりの化学の確立を目指して」 - 新しい高分子機能材料の創製を可能とする合成技術 -

奈良先端科学技術大学院大学  
物質創成科学研究科 野村 琴 広

概要： 高分子製品の全生産量の約半分以上を占めるオレフィン系ポリマーは、我々の日常生活に欠かすことのできない存在です。最近では新しい精密合成技術を駆使して高機能材料を創製しようとする研究が活発です。ここでは、材料の特異な物性・機能発現の鍵となる精密合成(重合)技術の事例や、高機能材料への応用例を紹介します。

## 内容

1. はじめに: 環境にやさしいものづくりの化学(グリーンケミストリーとは)
2. オレフィン系ポリマーの現状と研究動向
3. 研究事例の紹介

# グリーンケミストリーに向けた研究ターゲットの例：

## 触 媒

- 1) 量論反応から触媒反応へ
- 2) 多段から少数段反応へ
- 3) 液体触媒から固体（固定化）触媒へ
- 4) 高選択的反応へ
- 5) 下記の項目のための触媒

## 反応経路・条件

- 1) 固定化試薬へ
- 2) 反応媒体の改善・・・固相化、無溶媒化、異相化、水溶媒、超臨界媒体
- 3) 原子経済・原子利用率の高い経路へ
- 4) より安全なプロセスへ
- 5) グリーン原料の使用

## 製 品

人と環境にやさしく、リサイクルあるいは廃棄処理しやすい製品へ

## 工 学

GSCのためのLA

GSCのための反応器・反応工学、分離技術

# Environmental Acceptability: The E Factor

(by R. A. Sheldon, Delft Univ. of Technology, The Netherlands)

Industry Segment	Product Tonnage	kg waste/kg product
Oil Refining	$10^6 - 10^8$	< 0.1
Bulk Chemicals	$<10^4 - 10^6$	<1 - 5
Fine Chemicals	$10^2 - 10^4$	5 - >50
Pharmaceuticals	$10 - 10^3$	25 - >100

EL材料は？

Product << 1 t/year

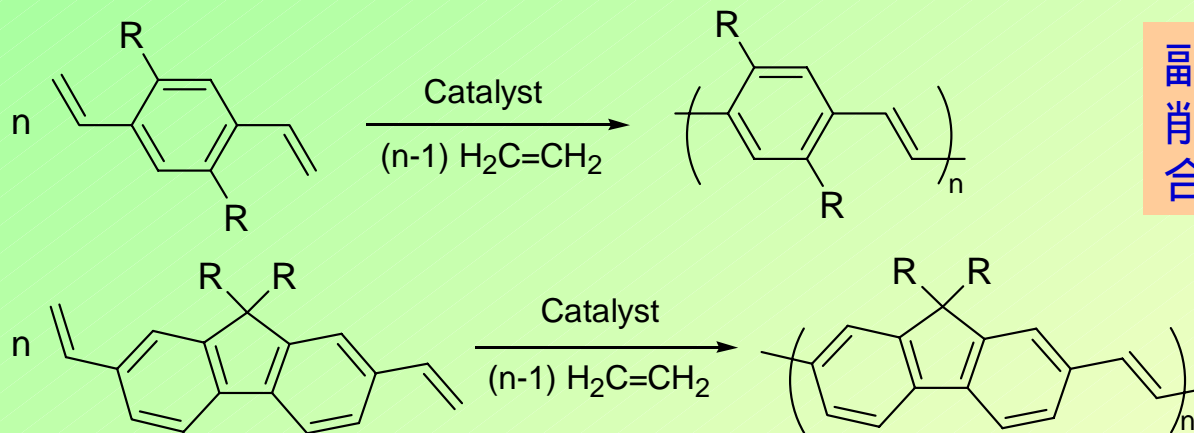
E-factor 200 ~ >1000 ?

理由：材料の合成・精製

# 分子エレクトロニクス環境に優しい精密合成新手法 - 非環式ジエンのメタセシス重合 -

- 共役ポリマー（分子エレクトロニクス）環境に優しい精密合成手法の提案 -

## *Synthesis of all-trans PPVs and PFVs by ADMET Polymerization*



R = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, CH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> etc.

副生物を格段に  
削減した触媒的  
合成プロセス

- **原子効率に優れた合成手法（ハロゲンフリー）**
- **Defect Free**
- 分子量の制御が容易
- 副生物（高純度エチレン）の回収・再利用が容易
- ポリマーの末端に官能基の導入が可能

現状の課題・・・高分子量化、触媒の使用量の削減

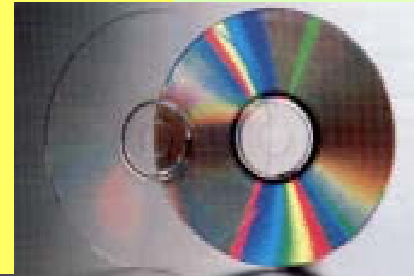
# グリーンケミストリーに向けた取り組み (GSC、環境にやさしいものづくりの化学)

廃棄プロセスでの有害物質の発生防止や製品リサイクルの配慮から、  
オレフィン系ポリマーにできる限り統一

- ・ **シンプルなモノマー(オレフィン系)を用いて高機能を発現**
  - … シンジオタクチックポリスチレン (SPS, 耐熱性・耐薬品性の向上)
  - … エチレンとスチレンとの共重合体 (LLDPE, ゴム～塩ビ代替)
  - … エチレンと環状オレフィンとの共重合体 (COC)  
(透明性機能、PMMAやPC代替、高価な環状モノマー代替)

**安価 + 原料の合成ステップが短い**… 副生物を大幅に削減  
**原料の統一、リサイクルが容易 (ポリエチレン、ポリスチレン)**

- ・ **含塩素系ポリマー (塩ビ、塩化ビニリデンなど) 代替**
  - … オレフィン系ポリマーへ (ノンハロゲン、短工程)
- ・ **温和な条件下で合成可能**
  - … 高圧ラジカル法 (超高圧、高温) から温和な条件下へ
- ・ **新しい合成プロセスの提案 (官能基化ポリマー)**



COC



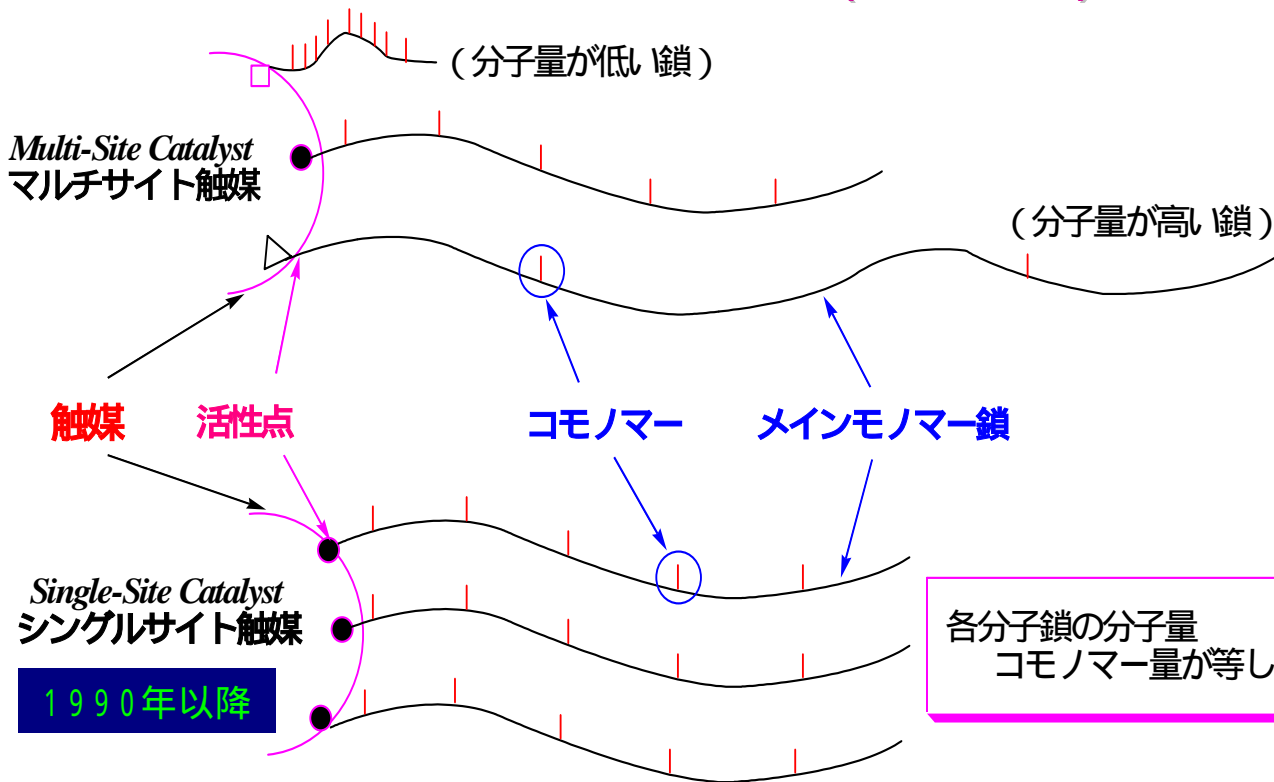
SPS



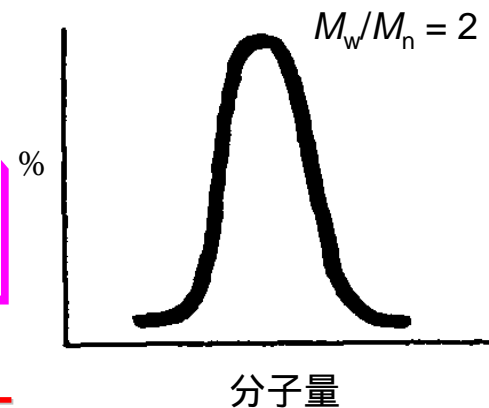
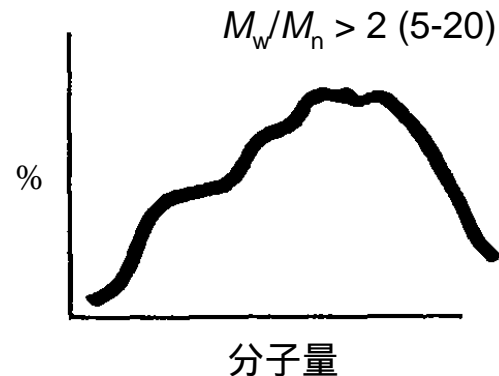
一つの大きな鍵… 高性能錯体触媒 (特異な反応場) の精密設計・創製

# シングルサイト触媒とは？

## 得られるポリマー(共重合体)の違い



## 分子量分布 by GPC



## 単一の触媒活性種が重合反応に関与

なぜ精密重合？

高分子合成

高分子構造

高分子物性・  
レオロジー

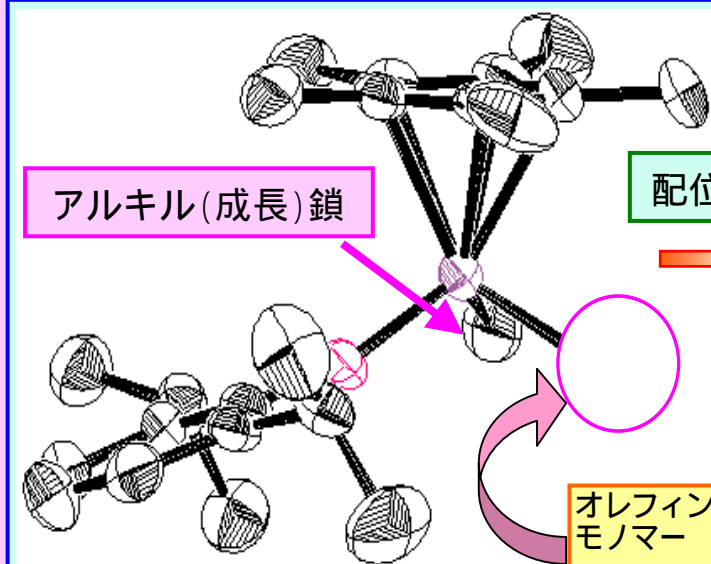
高分子材料物性・  
材料試験(劣化など)

構成高分子材料中の一次構造が高次構造を支配し、その集合体を作る高次構造が物性・機能を支配  
… **高分子材料の特異な物性・機能発現のためには高分子の一次構造を精密に制御することが肝要**

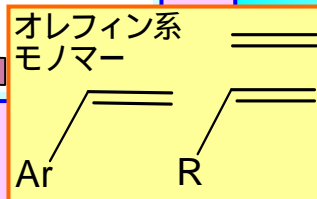
# オレフィン重合を精密に制御する高性能遷移金属錯体触媒の設計と合成

従来の触媒では合成が困難な新しいオレフィン系ポリマーの創製を目的とした、超効率(高い触媒活性で重合を精密に制御する)分子触媒(特異なナノ時空間・反応場)の設計・合成

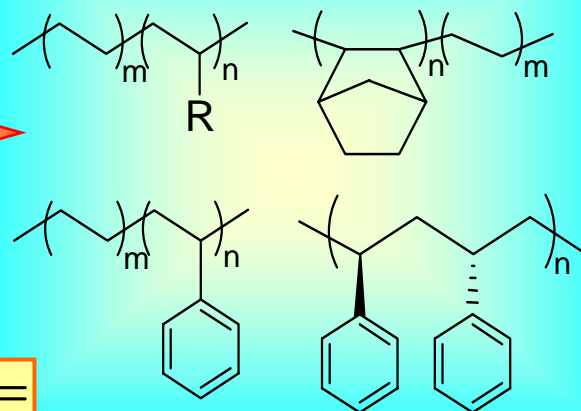
新しい共重合体の精密合成を可能とする錯体触媒の設計  
オレフィン系ポリマーの一次構造や組成の精密制御  
高分子機能材料の精密合成と特性解析  
触媒の作用機構に関する基礎研究



重合を精密制御する特異なナノ時空間(反応場)の設計



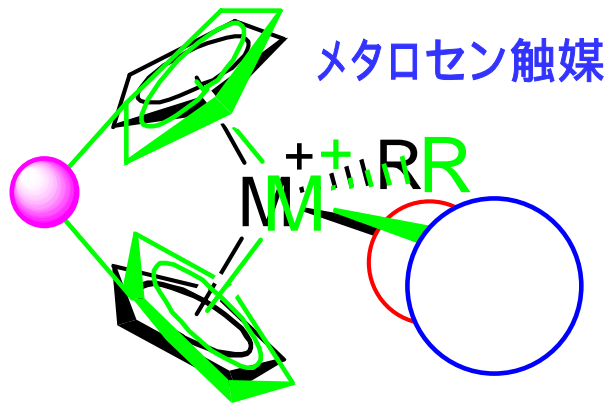
エチレン系共重合体の分子量・組成やマイクロ構造の精密制御



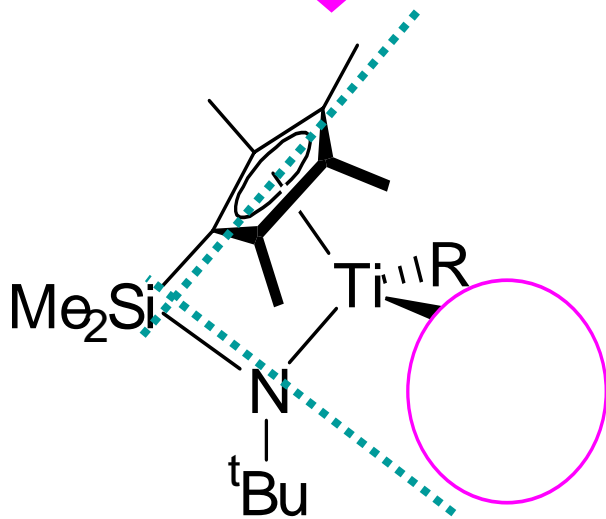
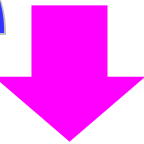
シンジオタクチックポリスチレン



# 分子(触媒)設計の基本概念



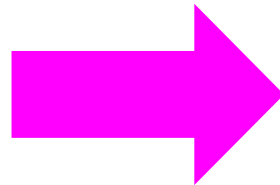
架橋により広い  
反応場を設計



架橋型ハーフメタロセン錯体触媒

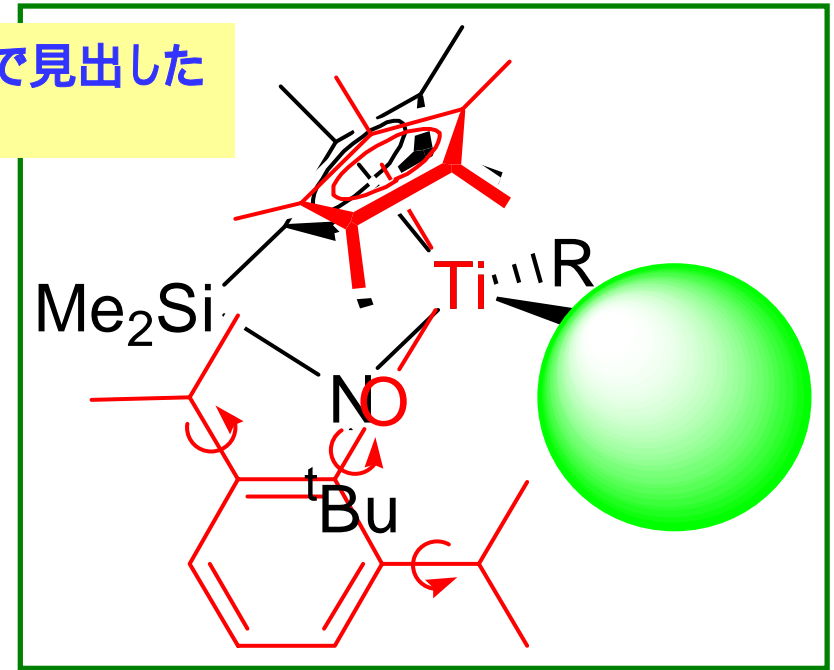
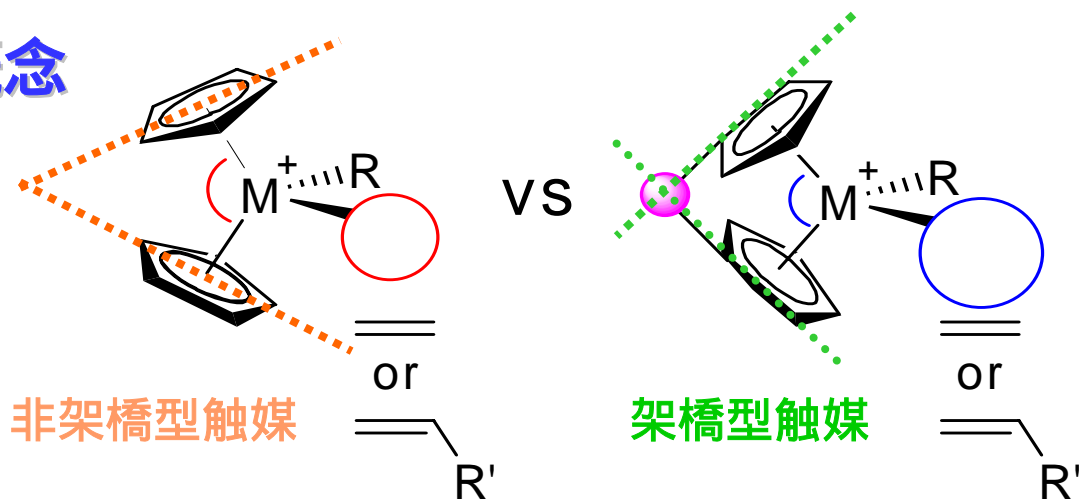
非架橋型触媒

当グループで見出した  
高性能触媒



非架橋型ハーフメタロセン触媒

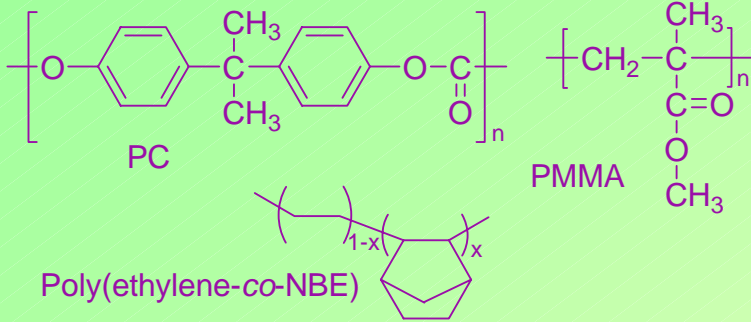
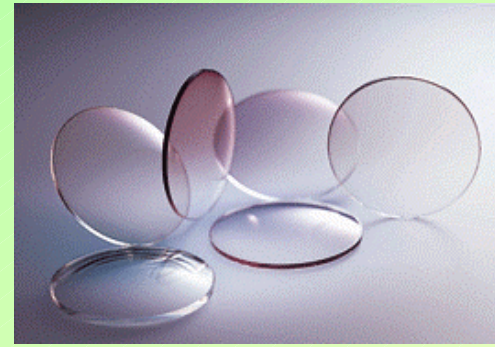
1. 分子の自由回転で広い反応場を設計
2. 電子・立体的性質を利用して反応制御





# 透明性ポリマー

- 1) ポリカーボネート (PC)      利点:耐熱性    不利な点:複屈折大
  - 2) MMA (メタクリル酸メチル)    利点:透明性    不利な点:吸湿性大
  - 3) エチレンと環状オレフィンとの共重合体(COC)
- ...低複屈折、高い透明性、低吸湿性、耐熱性



## 光学材

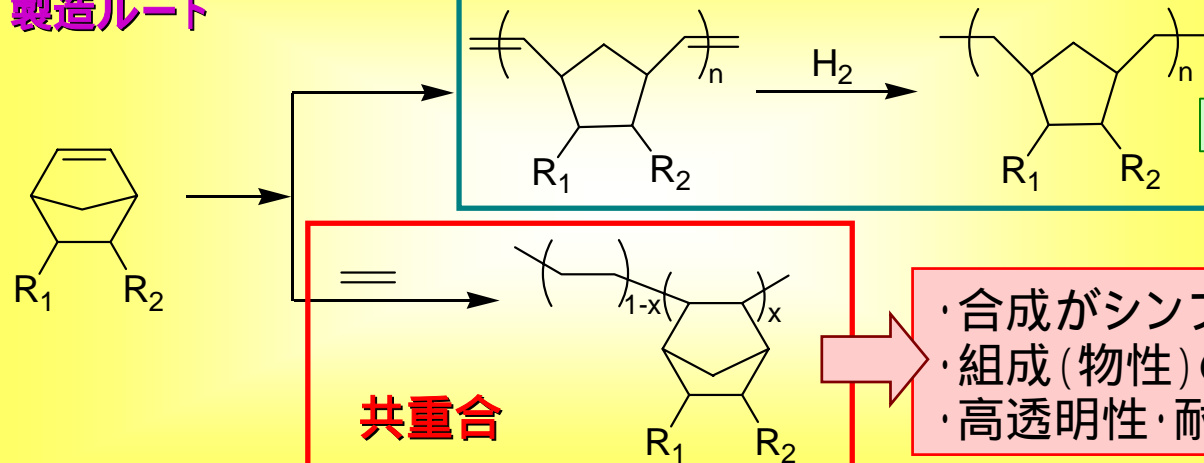
- Flat panel display (LCD)*
- Lens (DVD Pick Up Head/Projector Lens)*
- Optical storage disk (DVD)*
- Optical Communication*



## ポリオレフィンの利点

- 1. 成形加工しやすい
- 2. 耐熱性・抗湿性

## オレフィン系ポリマーの製造ルート



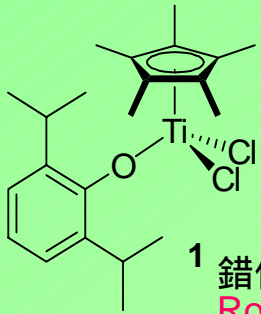
・2段階合成  
 ・高価な原料

・合成がシンプル  
 ・組成(物性)の制御  
 ・高透明性・耐熱性

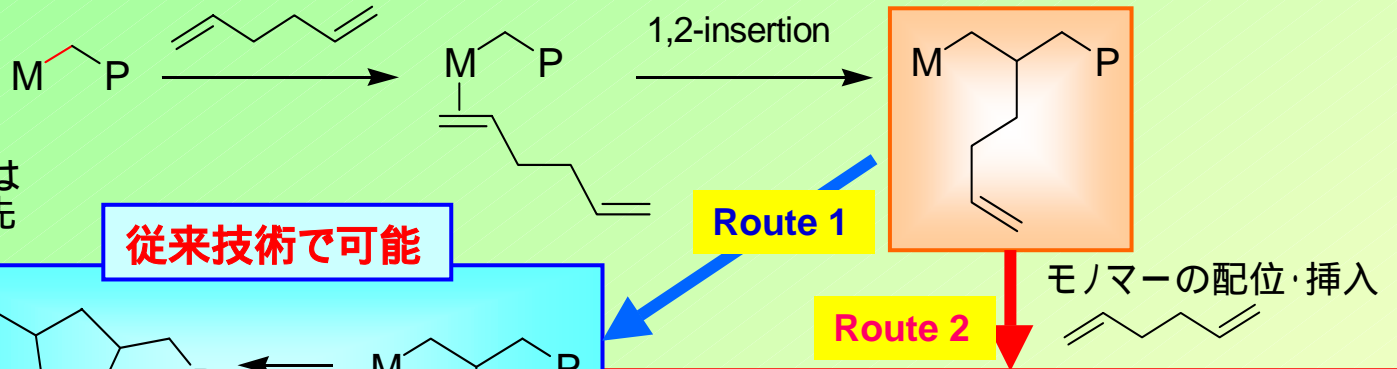


# 高機能ポリオレフィンの環境調和型の新規合成ルートへの提案

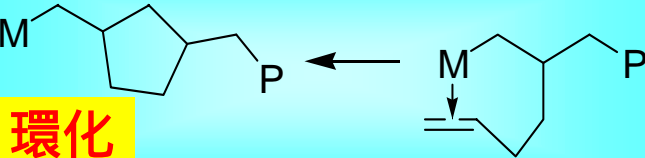
本提案の合成ルート: 選択性を変えるナノ時空間 (触媒) の分子設計が鍵



1 錯体触媒1では  
Route 2が優先



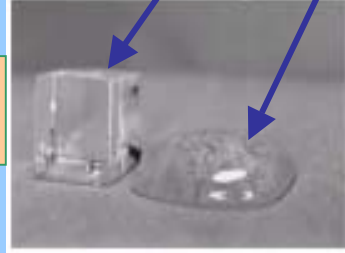
従来技術で可能



高い透明性  
光学材料への展開

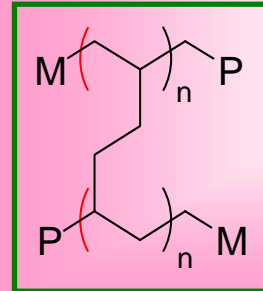
耐熱性の付与や  
加工性の向上

Cross-linked PE



架橋

別のポリマー鎖に取り込まれれば



本提案の  
新しい  
合成経路

官能基化

化学反応による  
官能基導入

< 現在の合成手法 (右記) >  
**光照射や化学的手法 (変性)**

… 架橋度の制御や官能基導入は極めて困難  
(飽和炭化水素のフリーラジカル反応)  
… **超高温・高圧 (ca. 1000 atm) 条件が必要**かつ  
分岐の多い低密度ポリマー

ポリオレフィンの高機能化

- ・ 極性官能基などを有するポリオレフィン
- ・ 極性官能基を有する直鎖状ポリマーの精密合成
- ・ 官能基を起点とするグラフトポリマー