

チーグラー触媒とともに 30 年

塩 野 毅*

筆者がオレフィン重合触媒の研究に携わるようになってちょうど 30 年が経過した。Ziegler 触媒の発見まで遡ると、その歴史の半分を共有していることになる。

1981 年 4 月、触媒反応に興味があった筆者は、修士課程進学時に東京工業大学資源化学研究所高分子材料部門曾我和雄先生の研究室を希望し配属された。当時は、高活性メタロセン触媒やバナジウム系オレフィンリビング重合触媒など今日ではシングルサイト触媒と呼ばれる均一系 Ziegler 触媒において重要な発見がなされた直後であったが、石油化学系企業を中心として工業的に重要な高活性・高イソ特異性塩化マグネシウム担持四塩化チタン触媒の研究が活発に行われていた。高活性と高立体特異性を発現するためには、固体触媒調製時と重合時にそれぞれルイス塩基を添加することが必須であり、その作用機構が議論的であった。筆者らも、さまざまな触媒を調製し、プロピレン重合のみならずブタジエン重合、エチレン- α -オレフィン共重合や水素による連鎖移動反応に対するルイス塩基の効果を調べることでその作用機構を推定したが、隔靴搔痒の感が否めなかった。塩化マグネシウム担持四塩化チタン触媒には、非立体特異的活性種とイソ特異的活性種が共存することが問題を複雑にしていた。筆者らは、イソタクチックポリプロピレンを全く与えない完全に非立体特異的なモデル触媒を調製することにより、ルイス塩基が非立体特異的活性種を高イソ特異的活性種に変換することを明らかにした。

1980 年代中頃、メタロセン触媒でも錯体の構造を適切に設計することにより、均一系触媒でも高イソタクチックポリプロピレンが合成できることが明らかになるとともに、高シンジオタクチックポリプロピレンや高シンジオタクチックポリスチレンの合成が可能となり、シングルサイト触媒の研究が大いに活発化した。シングルサイト触媒は、高分子工業の観点からは、均質なオレフィン共重合体の効率的な製造を可能にした点で、また、重合触媒化学の観点からは、活性種前駆体である錯体の構造から活性種の構造が推定できる、すなわち、活性種の分子設計が可能になった点で画期的であった。それまで必須であると考えられてきた有機アルミニウムが、高活性を発現するために必ずしも必要でないことが明らかとなった点でも重要であった。シングルサイト触媒の研究は、また、それまで推論されて

いたオレフィン重合の素反応について、数々の実験的証拠を与えた。

1990 年頃から、筆者らは、ポリプロピレンを中心に、ポリオレフィンに官能基を導入する手法について研究を始めた。オレフィン重合触媒は、極性官能基により失活するため、高圧ラジカル法が適用できるポリエチレン以外では、官能基を有するモノマーとの共重合には適用できない。代表的なイソ特異的触媒である三塩化チタンにアルキル亜鉛やアルケニル亜鉛を連鎖移動剤あるいはコモノマーとして組み合わせプロピレン重合を行い、主鎖あるいは側鎖に導入した炭素-亜鉛結合を利用することにより、ポリプロピレンの末端や側鎖に官能基を導入する手法を種々報告した。さらに、高活性な塩化マグネシウム担持四塩化チタン触媒やメタロセン触媒に特有の連鎖移動反応を利用した末端修飾や、アルケニルアルミニウムをコモノマーとして用いた側鎖官能基化なども行った。

均質なオレフィンランダム共重合体の合成を可能にしたシングルサイト触媒の研究は、ポリオレフィンの精密合成の鍵技術であるリビング重合系の開発に向かい、1990 年代後半から 2000 年代にかけて、リビング重合に有効なさまざまな錯体触媒が報告されるようになった。筆者らも、エチレン共重合に優れ長鎖分岐ポリマーを与えることを特徴とする幾何拘束触媒の研究過程で、架橋型フルオレニルアミド配位子を有するチタン錯体がプロピレンをはじめとする高級 1-アルケンやノルボルネンのシンジオ特異的リビング重合を高活性で進行させることを見いだした。本系のシンジオ特異性はフルオレニル配位子の置換基や重合条件により容易に制御でき、また、ノルボルネンのリビング重合にも有効であることから、ステレオブロックポリプロピレンやさまざまシクロオレフィンブロック共重合体が合成できることを明らかにした。

遷移金属触媒による配位重合とほぼ時を同じくして、ラジカル重合や重縮合でもリビング重合や制御重合に関する研究が進展し、今日では、イオン重合に加えてほぼすべての重合機構において高分子の精密合成が可能となった。本誌が「高分子合成の最前線」として次世代を担う若手研究者を執筆者に迎え特集号を組むのは、まさに時宜を得た企画と言える。

我々高分子合成屋や重合触媒屋は新規ポリマーや新規触媒のみに目が向いてしまうが、高分子材料の特長の一つは、その優れた成形加工性にある。本特集号が、成形加工研究者と合成研究者との交流の契機となり、精密構造ポリマーが新規材料として実用化することを期待したい。

* Shiono, Takeshi
広島大学 大学院工学研究院物質化学工学部門
東広島市鏡山 1-4-1 (〒739-8527)
tshiono@hiroshima-u.ac.jp
2011.7.10 受理