

産経新聞社賞

片末端官能基化ポリエチレンおよびポリエチレン/  
極性ポリマー複合材料の創製と応用

三井化学株式会社 新材料開発センター、触媒科学研究所

中井 一宙 松浦 貞彦 的 石 かおり 中塚 史朗  
磯川 素朗 石井 聖一 永井 直

## 1. 緒 言

ポリエチレンやポリプロピレンに代表されるポリオレフィンには、私達の生活に欠かすことの出来ない重要な高分子材料である。身の回りを見渡してみると、実に多くの用途にポリオレフィンが使われていることが分かる(図1)。スーパーの買い物袋、卵のパック、野菜用ラップ、シャンプーのボトル、紙オムツ等の容器・包装材料や日用雑貨、さらには車の内装部品、バンパー、ガソリタンクなど自動車部品やDVDレコーダーのピックアップレンズ、テレビの外枠など家電製品、さらに医療用容器、土木・建材、農業資材、通信・電気機器部品など、ありとあらゆるところにポリオレフィンが利用されている。このようにポリオレフィンが多岐に渡って用いられている理由は、成型加工性に優れた性質を持っていること、また軽量かつ安価であり、ポリマー構造を変えることによって、多様な物性を出すことができるという汎用性にある。ポリオレフィンの消費量は世界で年間約1億トンにも及び、現在最も用いられている高分子材料である。



図1. ポリオレフィンが使われている製品の一例

このように、ポリオレフィンには様々な分野で利用されている高分子材料であるが、近年はさらに用途が広がり、要求される性能が多様化・高度化してきている。こうした市場のニーズに応えるために、新しい機能を持った高分子材料の開発が求められている。三井化学(株)は、機能性ポリオレフィンを創出するキー触媒として、超高活性オレフィン重合触媒である、フェノキシイミン触媒(FI触媒)を開発した。FI触媒は世界最高のエチレン重合活性を持つと同時に、触媒構造を変換することによって、従来の触媒では合成することが難しかった、多様な構造のポリマーを製造することが出来る。筆者らは、このFI触媒技術に加えて、独自のポリマー変性技術を駆使することによって、ポリエチレンと官能基またはポリエチレンと極性ポリマーが複合した新しい材料を創製することに成功した。これらの新材料は、非極性のポリエチレンと水に親和性のある官能基または極性ポリマーという相反する性質を持つセグメントから構成されているため、従来のポリオレフィンにはないユニークな物性を持っている。幾つかの材料はすでに工業化ステージに入りつつあり、高機能材料として今後の展開が期待されている。

## 2. 新材料開発のコンセプト及び合成計画

上述の通り様々な用途に幅広く用いられているポリオレフィン(PO)であるが、唯一極性を持たないことが材料としての展開に制限を与えている。ポリオレフィンの特徴を維持させながら極性基を導入できれば、その新材料は非極性のポリオレフィンと極性ポリマーの橋渡し役として新領域を開拓できる。ポリオレフィンの特徴を維持するために鍵となるのは、PO 構造を極力維持した上で精密制御された形で官能基を導入することにある。そのようなポリオレフィン材料として理想的な構造は、PO 末端に官能基や極性ポリマーが共有結合で、なおかつ精密に制御された形で結合した末端官能基化 PO や PO/ 極性ポリマーブロックポリマーである(図2)。PO 末端に官能基や極性ポリマーが複合化することにより、図2に示したそれぞれの異なった性質が合わさり相乗的な機能が発現して、従来の PO にはないユニークな物性をもつ新しい機能性材料が生まれる可能性があると考えた。それにより、オレフィン系高分子材料の利用が制限されていた領域での用途拡大が期待できる。



図2. 末端官能基化POとPO/極性ポリマー複合材料

そこで筆者らは、図3に示すような合成計画を立て、ターゲットポリマーの開発をスタートした。PO 部分の出発原料には、ポリマーの片方に二重結合を定量的に持つポリエチレン(片末端ビニル PE)を選択した。後述するように、このポリエチレンはFI 触媒で初めて合成が可能になった新しいポリマーである。この片末端ビニル PE を、定量的に反応性の高い官能基に変換することで高純度、かつ高反応性の片末端官能基化 PE を合成し、さらに、これらの官能基化 PE を極性ポリマーと複合化させることにより様々なポリマー構造を持つ複合新材料を合成することに成功した。

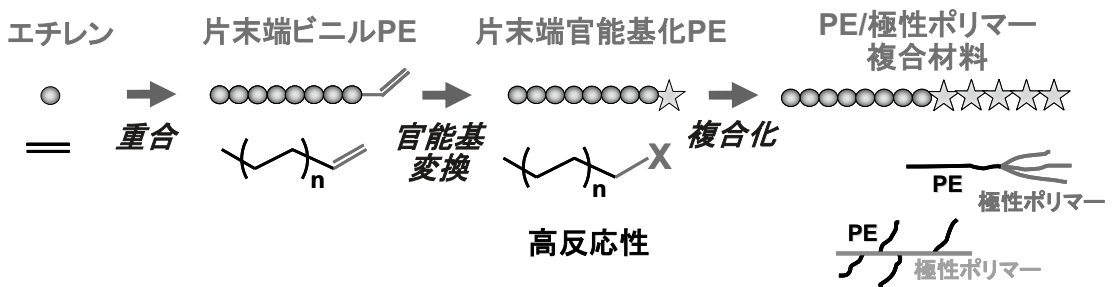


図3. 片末端官能基化PEとPE/極性ポリマー複合材料の合成計画

### 3. FI 触媒による片末端ビニルポリエチレン (PE) の合成

ポリエチレンはエチレンの重合反応により製造される。この反応にはジルコニウムやチタンのような遷移金属を含む触媒が不可欠である。この重合触媒は、中心金属、金属を取り囲む配位子、触媒の安定化などに寄与する助触媒から構成されている。筆者らはこれら触媒構成物の中で配位子が特に重要な役割を果たすと考え「配位子を主役とした触媒設計」により触媒開発を進めた。その結果、フェノキシイミン配位子を持つ触媒、すなわち FI 触媒の開発に成功した(図4)。

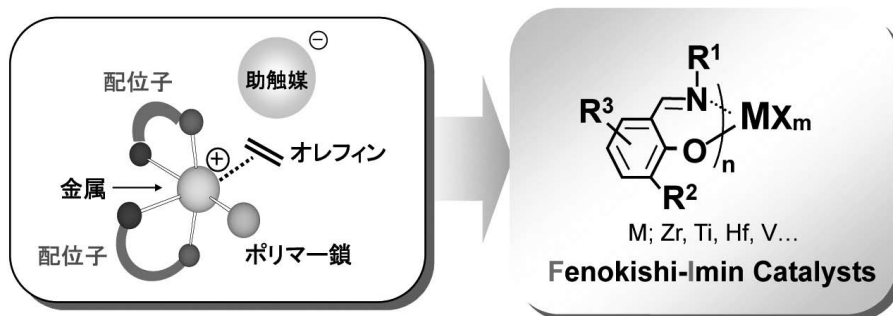


図4. 重合触媒の構成要素とFI触媒の構造

表1 FI触媒の創製する高機能性ポリオレフィン材料

ポリオレフィン	ポリオレフィン/極性基複合材料
片末端二重結合ポリオレフィン	片末端エポキシ化PE
片末端アルミニウムPE	片末端ジオール化PE
高シンジオタクチックPP (sPP)	片末端アミン化PE
高アイソタクチックPP (iPP)	片末端パーフルオロアルキル化PE
単分散 PE、単分散COC	片末端酸無水物化PE
ポリ(高級 $\alpha$ -オレフィン) (ウルトラランダムポリヘキセン)	PE-PEGブロック共重合体
各種ブロック共重合体 (例: PE- <i>b</i> -sPP、sPP- <i>b</i> -EPR)	PE-ポリシロキサンプロック共重合体
マルチブロック共重合体	PE-PPGブロック共重合体
テレケリックポリマー	PE-ポリエステル共重合体
超高分子量PE ( $M_w > 5,000,000$ )	PE-ポリウレタン共重合体
超高分子量EPR ( $M_w > 10,000,000$ )	エチレン/極性モノマーランダム共重合体
超高分子量aPP ( $M_w > 8,000,000$ )	両末端官能基化 sPP
超高分子量微粒子PE	官能基化・複合化微粒子PE
極低分子量PE ( $M_w < 2000$ )	

PE; ポリエチレン、PP; ポリプロピレン、COC; シクロオレフィンコポリマー、EPR; エチレン/プロピレン共重合体、PEG; ポリエチレングリコール、PPG; ポリプロピレングリコール

FI 触媒はこれまでの重合触媒と比較して、非常に高いエチレン重合活性を持っている。最も活性の高い FI 触媒は常温常圧という極めて温和な条件で、触媒 1 分子当たりエチレンを 1 秒間に 65,000 回重合する能力を持っており、これはオレフィン重合の新記録であると同時に、酸化還元反応、アルキル化反応などこれまでに知られている全ての触媒反応の中でも最高レベルの値である。また FI 触媒のもう一つの大きな特徴は、触媒構造の変換と助触媒の選択により、従来の触媒では合成が難しかった、新しいポリマーを作ることが可能な点である(表 1)<sup>1-5)</sup>。例えば片末端選択的に二重結合あるいはアルミニウムを持つ PE、世界最高レベルの分子量を持つエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体やアタクチック PP などを得ることができる。また非常に高い立体規則性と融点を持つシンジオタクチックおよびアイソタクチック PP、逆に立体および位置規則性がともに無秩序な高分子量のポリ(高級  $\alpha$ -オレフィン)が合成可能である。さらに、高度に制御されたりビング重合によりエチレン、プロピレン、高級  $\alpha$ -オレフィンなどから種々のブロック共重合体や官能基化ポリマーが合成できる。一方、MgCl<sub>2</sub> 系化合物を担体として用いることによりモルホロジーに優れる PE、微粒子 PE などが製造可能である。

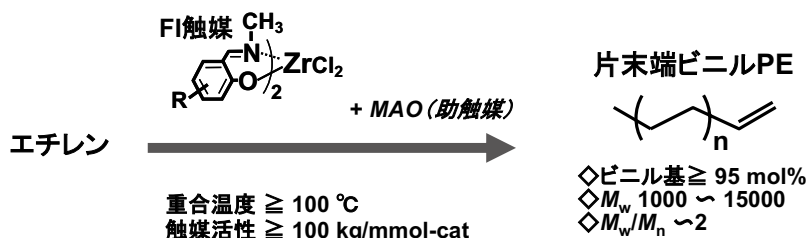


図5. FI触媒による片末端ビニルPEの合成

上述の片末端選択的に二重結合を持つ PE (片末端ビニル PE)は既存触媒(例; Al 触媒、Ni 触媒、メタロセン触媒)では合成困難であり、FI 触媒により初めて創出された新しいポリマー材料である。触媒配位子構造の最適化、中心金属、助触媒の組み合わせの検討により、片末端のみにビニル基を 95% 以上含有するポリエチレン ( $M_w$  1,000 ~ 15,000)を合成することに成功した<sup>3)</sup>。開発当初はスケールの小さい実験室レベルでかつ室温条件下で作られていたが、この新材料の展開のため、工業的な生産条件に対応できる高性能な FI 触媒の開発を行った。工業化レベルでの製造を実現するためには、生産性の向上が大きな課題となる。そのためポリマー溶解度の高い 100℃ 以上の高温下で、目的のポリマーを高活性で製造する触媒が要求される。筆者らは三井化学がもつ触媒に関する知見を活用し、触媒設計・性能評価を行った。その結果、図 5 に示す FI 触媒により、100℃ 以上の高温条件下で、触媒 1mmol 当たり、片末端ビニル PE を生産量 100kg 以上という高い活性で製造することに成功し、工業化処方確立した。

#### 4. 片末端官能基化 PE の合成

片末端官能基化 PE の合成は、基質である片末端ビニル PE と反応試剤(一般に高極性)の親和性が低いため反応が困難である。またビニル基はポリマー鎖中一箇所のみ存在するた

め、通常のビニル化合物に比べビニル基濃度が極端に低い。さらに、ポリマー末端のみの官能基化であるため出発物質と生成物の分離は事実上不可能であり、従って、反応を定量的に進行させる必要がある。

これら難度の高い課題を克服するため、触媒選択、反応方法、相溶化助剤などの検討を詳細に行った。その結果、片末端ビニル PE がタングステン触媒 / 過酸化水素により定量的に対応するエポキシ体に変換できることを発見した。これは過酸化水素を用いる環境に優しい反応であり(図6)すでにパイロットテストを成功させている。片末端エポキシ化 PE はその高反応性のため対応する片末端ジオール化 PE、片末端アミン化 PE や片末端フルオロアルキル化 PE などに容易に変換できる。これらの官能基化 PE は PE の性質とともに極性をもつ新材料である。このユニークな性質からこれら新材料をワックス添加剤、界面活性剤、撥水撥油化剤として展開している。

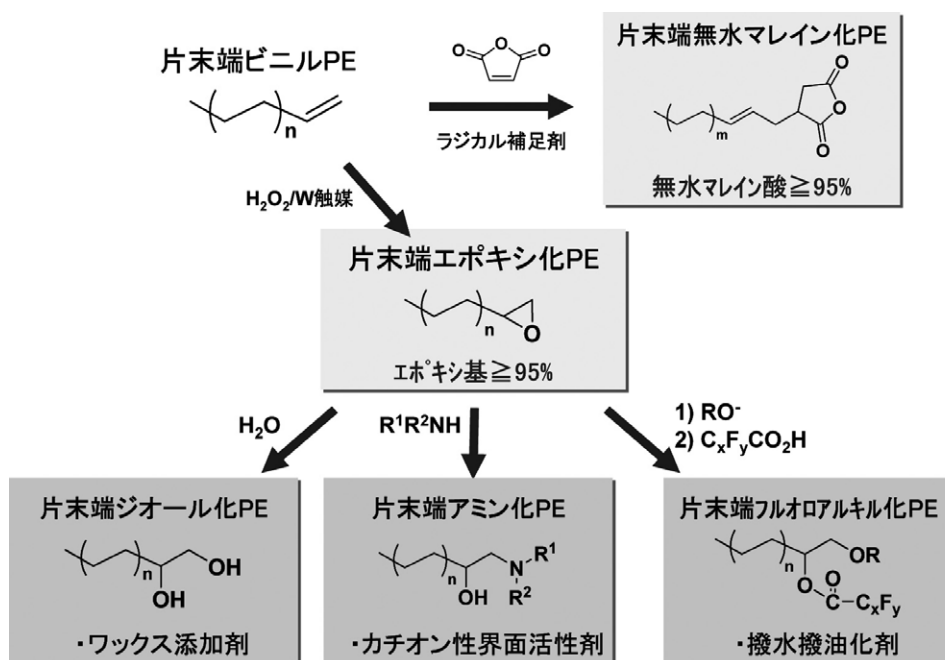


図6. 片末端官能基化PE

片末端エポキシ化 PE に加え、片末端に無水マレイン酸基を 95% 以上含有する片末端無水マレイン化 PE を定量的に製造する方法も見出している。片末端ビニル PE と無水マレイン酸とをラジカル捕捉剤存在下反応させることにより片末端無水マレイン化 PE が効率よく定量的に製造できる<sup>6)</sup>。この片末端無水マレイン化 PE は耐熱性が高く、成形温度の高いエンジニアリングプラスチックなどの金型離型剤として高い性能を示す。一方、この酸無水物体に対応するナトリウム塩(片末端コハク酸ジナトリウム塩)は水中 120-130℃で剪断をかけると、親油性の PE 部分をコアに、親水性のコハク酸ジナトリウム塩部分を表面にして自己組織化し、ナノサイズの微粒子(直径 10 ~ 30 nm)と芋虫状のファイバー (直径約 20 nm、長さ

50 ~ 300 nm)を形成する(図7)。この分散体はコーティング剤、インキ添加剤、分散剤などとして利用可能である。

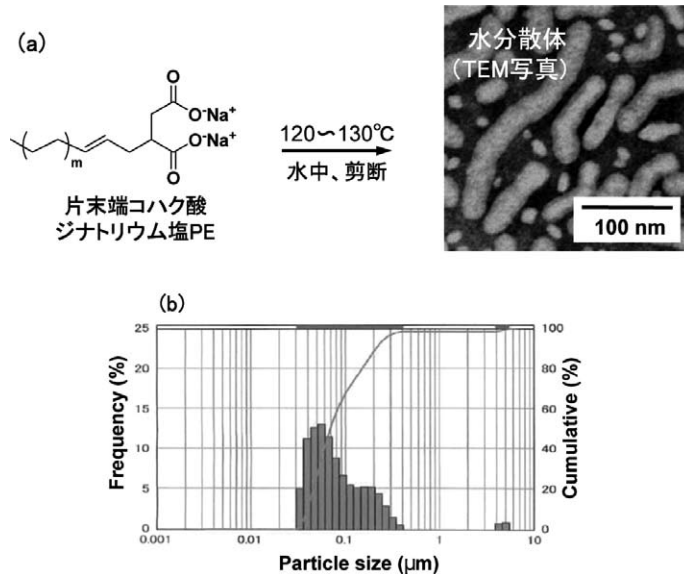


図7. (a)片末端コハク酸ジナトリウム塩PEおよびその水分散体のTEM画像と(b)粒径分布

## 5. PE/ 極性ポリマー複合材料の創製と応用

PE/ 極性ポリマー複合材料創製には、優れた機能発現のための材料設計とポリマー製造法の確立が鍵となる。親油性/ 親水性制御や、非相溶ポリマーの相溶化をコンセプトにPE分岐ポリエステルおよびPE/PEGブロック共重合体などの新材料を設計し、上記片末端エポキシ化PEを原料とし、その合成を検討した。

片末端エポキシ化PEとジオール、ジカルボン酸の共重合により極性なポリエステル主鎖に非極性なPE側鎖が結合したPE分岐ポリエステル(櫛形ポリマー)の創製に成功した(図8)。片末端エポキシ化PE ( $M_w$  2000)とポリエチレンテレフタレート(PET)の共重合体(PE 5 wt%含有、 $[\eta]$  0.54 dl/g,  $T_m$  245  $^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g$  75  $^{\circ}\text{C}$ )を合成し、SEMにより観察すると、通常非極性なPEはポリエステル中で非相溶であり微分散しないが(図9a)、この新材料ではPEがPET中にセミミクロンオーダーで微分散していることが分かった(図9b)。このPE分岐ポリエステルはポリオレフィンと極性ポリマーの相溶化能を持つため、ポリオレフィンと極性ポリマーとの接着剤、相溶化剤、耐衝撃性向上などの樹脂添加剤、トナー離型剤として有望である。

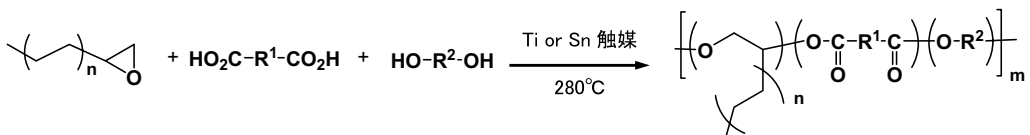


図8. PE分岐ポリエステル

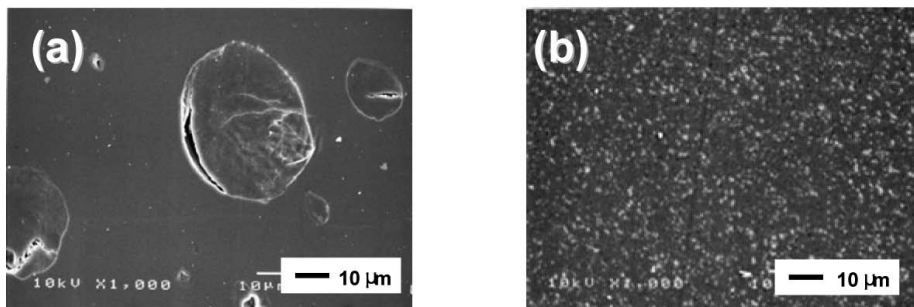


図9. SEM画像 (a) PEとポリエステル(PE 5 wt%)  
(b) PE分岐ポリエステル(PE 5 wt%)

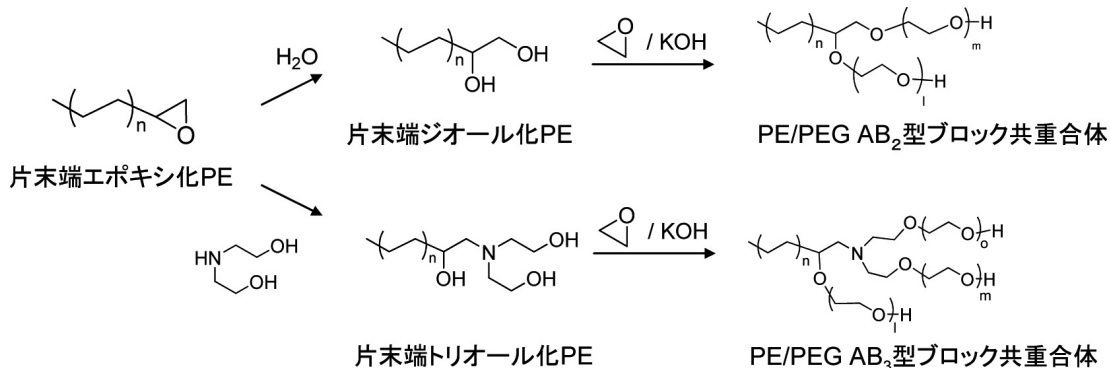
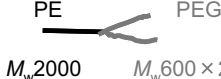
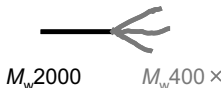


図10. PE/PEG AB<sub>N</sub>型ブロック共重合体

片末端ジオール化PEはエチレンオキシド(EO)と反応させるとPE/PEGのAB<sub>2</sub>型ブロック共重合体に誘導できる。一方、片末端エポキシ化PEとジエタノールアミンとの反応により得られるトリオール化PEはEOとの反応によりAB<sub>3</sub>型ブロック共重合体に変換できる(図10)<sup>7)</sup>。これらのPE/PEG AB<sub>N</sub>型ブロック共重合体はPEGセグメントの存在により、もとのポリオレフィン樹脂に比べ親水性が著しく高い。例えば、LLDPEにPE/PEG AB<sub>3</sub>型ブロック共重合体(PE *M<sub>w</sub>* 2000、PEG *M<sub>w</sub>* 400 × 3、*T<sub>m</sub>* 120 °C)を10wt%添加した熱プレス成形シートの表面水接触角を測定すると、無添加の場合の水接触角 103°が20°まで低下する(表2)。これは、このブロック共重合体が末端に親水性の高いPEGセグメントを複数持つため、疎水性の高いポリオレフィン内部よりも表面に存在しやすいためと考えられる。しかし、ブロック共重合体のPE部分がポリオレフィンとの高い親和性を持つため、水への長時間浸漬でもこれらのブロック共重合体は容易には漏出しない。実際に水中、12時間浸漬後の表面水接触角は36°と、浸漬前と比べ大きな変化はない。



表2 PE/PEG AB<sub>N</sub> 型ブロック共重合体添加LLDシート<sup>1)</sup>の水接触角/表面抵抗値

PE/PEG AB <sub>N</sub> 型ブロック共重合体	添加量 (wt%)	水接触角 (°)	表面抵抗値 (Ω)
無し	0	103	10 <sup>16</sup>
AB <sub>2</sub> 型 	10	38 (57) <sup>2)</sup>	1.4 × 10 <sup>11</sup>
AB <sub>3</sub> 型 	10 2.5	20 (36) <sup>2)</sup> 79	1.1 × 10 <sup>9</sup> 8.9 × 10 <sup>11</sup>

1) LLDPEシート: LLDPE + 添加剤 + AcOK 0.3wt%, 熱プレス成形、2) 12時間、室温で水に浸漬後の値

上記 PE/PEG AB<sub>3</sub> 型ブロック共重合体を 10wt% 添加した LLDPE シートの表面抵抗値は無添加の場合の 10<sup>16</sup> Ωが、1.1 × 10<sup>9</sup> Ωまで低下する。AB<sub>3</sub> 型ブロック共重合体を 2.5wt% 添加した場合でも 8.9 × 10<sup>11</sup> Ωまで低下した。また、PP に AB<sub>3</sub> 型ブロック共重合体を 5wt% 添加した射出成形プレートの表面抵抗値は、無添加の場合の 10<sup>17</sup> Ωから 5.8 × 10<sup>9</sup> Ωまで低下した。この PE/PEG AB<sub>3</sub> 型ブロック共重合体は、これを添加した PP 射出プレートを 12 時間水中に浸漬した後でも表面抵抗値はほとんど変化が無く、さらに機械物性の変化も小さいことから永久帯電防止剤として極めて高い性能を保有していることが分かった。

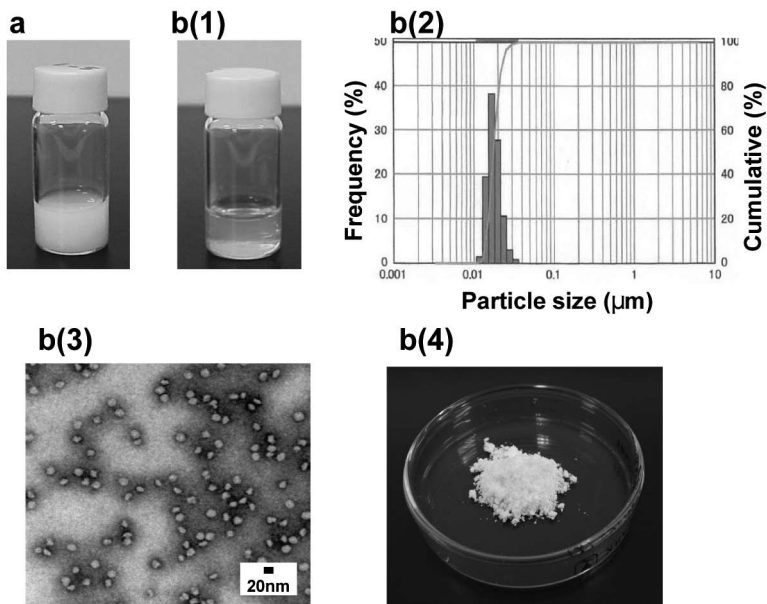


図11. a 既存PE系水分散体(40wt%)外観 b PE/PEG AB<sub>3</sub>型ブロック共重合体 (1)水分散体(40wt%)外観、(2)粒径分布、(3)TEM画像、(4)ナノ微粒子

AB<sub>N</sub>型ブロック共重合体を水中、120-130℃で剪断をかけると親油性のPE部分をコアに、親水性のPEG部分を表面にして自己組織化し、界面活性剤がなくても水に分散する。既存のPE系水分散体(40 wt%)が粒径3 μmであり白濁するのに対し(図 11a)、このAB<sub>3</sub>型ブロック共重合体の水分散体(40 wt%)は粒径が20 nmであり既存品の1/150と極めて小さく、溶けたように透明に見える(図 11b(1)、b(2))。また、この水分散体は安定性が極めて高く、強酸や強塩基性条件でも安定であり、または室温、1年以上経過しても全く変化がない。さらに、この分散体は球状の均一性が高いナノ微粒子であることがTEM観察により明らかとなった(図 11b(3))。ナノ微粒子はスプレードライ等により容易に取り出すことができ(図 11b(4))、再び水やアルコールにナノ分散させることもできる。分子量1000以上のPEを含有するナノサイズの水分散体およびナノ微粒子はこれまでに知られていない。これらは従来のポリオレフィン系水分散体では実現できないユニークな特性である。

上述のナノ粒子は内部がPEで構成されているため、粒子内部に親油性の物質を取り込むことができる。すなわち、AB<sub>N</sub>型ブロック共重合体を用いれば水に溶解しない染料や顔料を水に均一分散させることが可能である。例えば、2,7,12,17-テトラ-*tert*-ブチル-5,10,15,20-テトラアザポルフィリン銅(II)は非水溶性色素で水中では分散しないがAB<sub>3</sub>型ブロック共重合体共存下ではこれに取込まれ紫色の水溶液を与える(図 12a(2))。また、8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸(ANS)水溶液(0.1mM)は紫外線(365 nm)を照射しても水中では発光しないが疎水性が高くなるに従い蛍光を発するようになる。興味深いことにAB<sub>3</sub>型ブロック共重合体が存在すればこの内部に取り込まれて蛍光を発する(図 12b(2))。これはナノ粒子内部の疎水性が高いためと考えられる。

上述のAB<sub>N</sub>型PE/PEGブロック共重合体は樹脂表面親水化剤、永久帯電防止剤、コーティング剤、化粧品添加剤/基材、分散剤など様々な用途に展開することができる。

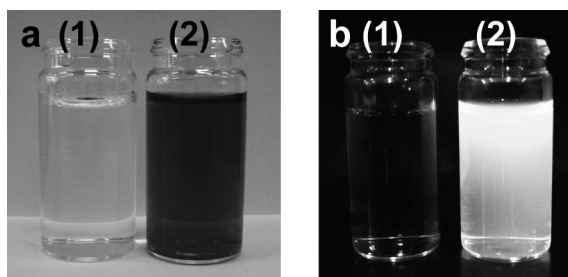


図12. a: 2,7,12,17-テトラ-*tert*-ブチル-5,10,15,20-テトラアザポルフィリン銅(II)水溶液 (0.7mM)  
PE/PEG AB<sub>3</sub>型ブロック共重合体 (1)なし、(2)0.2wt%  
b: 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸水溶液 (0.1mM)  
PE/PEG AB<sub>3</sub>型ブロック共重合体 (1)なし、(2) 0.2wt%

上述の新材料に加え、片末端ビニルPEや片末端エポキシ化PEを原料として末端シリル化PE、PE/ポリシロキサンプロック共重合体、PE分岐ポリウレタン、PE/ポリエステルブロック共重合体など多くの新材料の創出にも成功している。これら新材料の用途展開も進めている。

以上のように、精密に構造が制御された片末端官能基化 PE および PE/ 極性ポリマー複合材料の創出に成功するとともに、その優れた物性を明らかにした。現在、開発した新材料をワックス添加剤、帯電防止剤、コーティング剤、化粧品添加剤、トナー材料、ポリオレフィンと極性ポリマーの相溶化剤などとして展開中である。これらの新材料はそのユニークな物性から顧客での評価は良好であり幾つかのものは工業化を目指すステージに入りつつある。上述の用途への展開で大型ビジネスの創出とともに社会に貢献できる新製品の創出を目指している。今後は、上記新材料の実用化に加え、他の極性ポリマーとの複合化による新材料の創製、さらにはポリオレフィン部分の PP への変換による PP 系複合新材料の創出を目指している。

## 6. まとめ

三井化学が独自に開発したオレフィン重合用の新触媒「FI 触媒」を用いて、反応性の新材料「片末端ビニル PE (ビニル基 $\geq$  95%)」の製造に初めて成功した。また、この片末端ビニル PE を原料とし、高純度かつ高反応性をもつ種々の片末端官能基化 PE を創製した。さらに、これらの片末端官能基化 PE を用い様々な PE/ 極性ポリマー複合新材料の創出にも成功した。これらの片末端官能基化 PE や PE/ 極性ポリマー複合材料などの新材料は期待通り既存材料にはないユニークな物性を示す。現在、社会に役立つ高機能製品創出を目指し、これら新材料の展開を図っている。

## 参考文献

1. M. Mitani et al., Chem. Rec., 4, 137 (2004).
2. H. Makio, T. Fujita, Acc. Chem. Res., 42, 1532 (2009).
3. H. Terao et al., Macromolecules, 39, 8584 (2006).
4. Y. Nakayama et al., Chem. Eur. J., 12, 7546 (2006)
5. 寺尾浩志ほか, 有機合成化学協会誌, 66, 444 (2008).
6. A. V. S. Sainath et al., Macromolecules, 42, 4356 (2009)..
7. K. Matoishi et al., Chem. Lett. 39, 1028 (2010).