

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 3 月 9 日現在

機関番号：52201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810128

研究課題名(和文) 環境負荷低減に貢献するエチレン・プロピレンゴム合成技術の開発

研究課題名(英文) Synthesis of ethylene-propylene rubber for environmental load reduction

研究代表者

西井 圭(Nishii, Kei)

小山工業高等専門学校・物質工学科・講師

研究者番号：00552928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：EPM・EPDM(エチレン・プロピレンゴム, エチレン・プロピレン・ジエンゴム)は, 原油を蒸留・精製して得られるエチレンとプロピレンの共重合体であり, その用途は幅広いことで知られている。本研究では, 環境負荷低減の視点から, 余剰C5留分である1,3-ペンタジエン(PD)の精密重合体, isotactic-cis-1,4-ポリPD(ICPPD)やisotactic-trans-1,4-ポリPD(ITPPD)を用いてEPM・EPDMの合成を検討した。

ICPPDおよびITPPDについて, 水素添加反応を行った結果, エチレン-プロピレン完全交互配列のEPM, およびジエン部位を有するEPDMの合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The iso-cis-1,4- and iso-trans-1,4-specific polymerization of (E)-1,3-pentadiene have been achieved by using cationic rare-earth metal catalysts. The obtained polymers were isotactic-cis-1,4-polyPD (ICPPD; mmmm > 99%, cis-1,4 > 99%) and isotactic-trans-1,4-polyPD (ITPPD; trans-1,4 = 94%). Hydrogenation of ICPPD and ITPPD with p-toluenesulfonylhydrazide afforded perfect poly(ethylene-alt-propylene) rubbers (EPM) and poly(ethylene-propylene-diene) rubbers (EPDM).

研究分野：化学

キーワード：エチレン-プロピレンゴム エチレン-プロピレン-ジエンゴム 水素添加反応 1,3-ペンタジエン
ポリペンタジエン

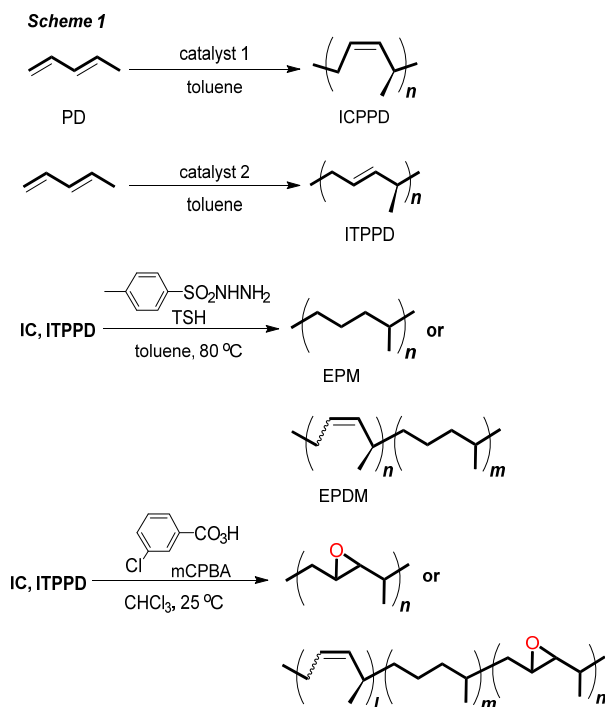
1. 研究開始当初の背景

近年、化石資源の枯渇が問題にあげられ、代替エネルギーや代替資源が開発されてきている。ところで、原油から精製して得られる C5 留分のうち、さらに精製工程を経て有効利用されるイソプレン(IP)は 20%である。(E)-1,3-ペンタジエン(PD)を含む残りの 80%は余剰留分であり、主に燃料としての利用が現実である。そこで、われわれは余剰 C5 留分の有効利用を考え研究を行ってきた。その結果、PD の精密構造制御重合に成功した。得られた isotactic-cis-1,4-ポリ PD (ICPPD) (Dalton Trans. 2013, 42, 9030) や isotactic-trans-1,4-ポリ PD (ITPPD) は cis-1,4-ポリ IP や trans-1,4-ポリ IP と同等の熱物性を有し、工業的に重要な PIP (ポリイソプレン) の代替材料になりうる。さらに、水素添加反応を行えば、EPM・EPDM (エチレン-プロピレンゴム・エチレン-プロピレン-ジエンゴム) の代替材料としても期待できる (Scheme 1)。

2. 研究の目的

EPM・EPDM は、原油を蒸留・精製して得られるエチレンとプロピレンの共重合体である。そして EPM・EPDM の用途は、自動車用ゴム部品、建築用ゴム製品、電線の被覆材など幅広く用いられている。よって本研究では、資源の有効利用を考え、PD から合成した ICPPD および ITPPD を用いて EPM・EPDM の合成、さらには官能基化ゴムの合成を検討した。

一方、ITPPD の合成においても、精密構造制御重合を進行させる触媒系を見出したので詳細を報告する。



3. 研究の方法

試薬、*p*-トルエンスルホニルヒドラジド (TSH) は東京化成工業 (株) で購入したものをを用いた。EPM・EPDM 合成は、ICPPD あるいは ITPPD に対して水素添加反応 (水添反応) を行った (Scheme 1)。ICPPD の官能基化は *m*-クロロ過安息香酸 (mCPBA) (アルドリッチ社製) を用いて、クロロホルムを溶媒として 25 °C で反応を行った。所定時間反応後、大量のメタノール中で生成ポリマーを沈殿・回収し、減圧下 60 °C で 6 時間乾燥させた後、各種分析に用いた。

ITPPD の合成においては、種々のハーフサンドイッチ型希土類錯体触媒を用いて検討した。生成ポリマーの処理については、上記の水添反応と同様に行った。

4. 研究成果

ICPPD および ITPPD について、水添反応前後の ^{13}C NMR スペクトルを Figure 1, 2 に示す。水添反応 120 時間 (ICPPD) または 24 時間 (ITPPD) ではエチレン-プロピレン完全交互配列 EPM の合成に成功した。一方、水添反応 24 時間 (ICPPD) または 4 時間 (ITPPD) では、ICPPD あるいは ITPPD 由来の不飽和部位を有する EPDM が得られた。熱分析では、既製品 EPM (エチレン含量 52wt%) の T_g が -59.6 であったのに対し、本研究で得られた EPM の T_g は -61.6 を示した。以上の結果より、ICPPD から合成した EPM は、既製品 EPM 代替材料になりうるということが明らかになった。

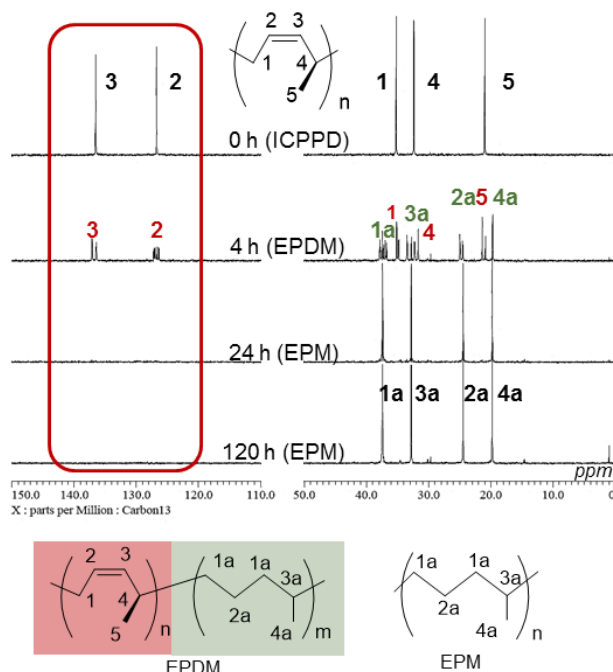


Figure 1.

ここで、*trans*-1,4 は *cis*-1,4 よりも早い段階で高い水素添加率を示した。同条件下 (4 時

間)にもかかわらず40%の差が確認されたので、反応性は *cis*, *trans* 構造の違いに由来していると考えた。この還元反応は、ジイミド自身が二重結合部位と重なることで起こる反応である。本反応機構は、すでにブタジエンやイソプレンで確認されているため、ペンタジエンについても同様の機構を考えた (*Angew. Chem., Int. Ed.*, **1965**, 4, 271)。

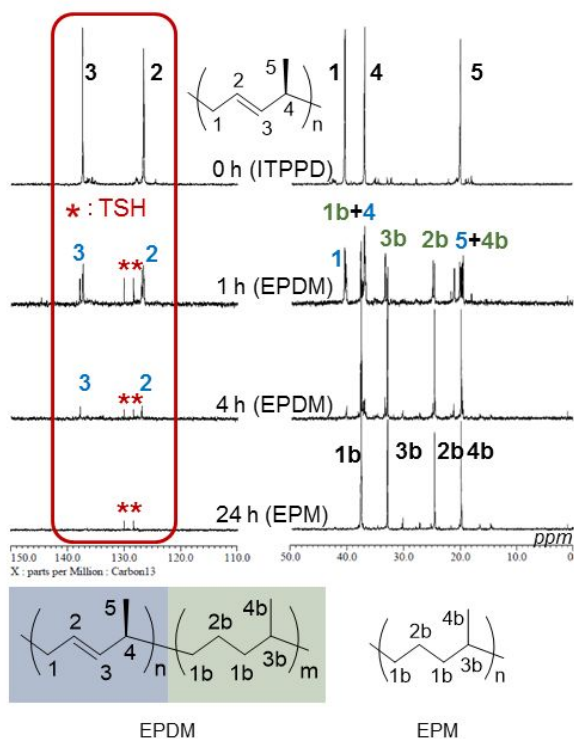


Figure 2.

さらに、mCPBAによる官能基化では、ITPPDあるいはITPPD由来の不飽和部位にエポキシ基が導入されていることを確認した (Figure 3)。

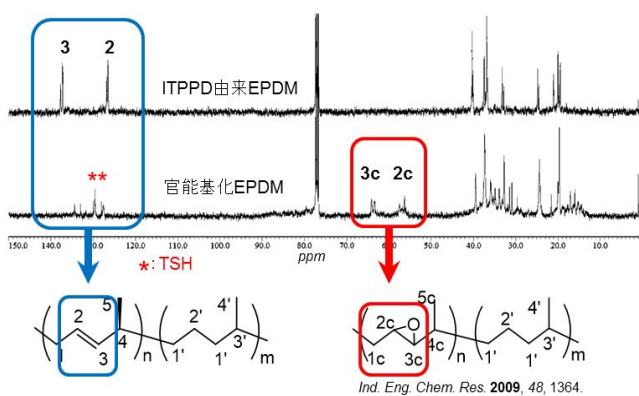


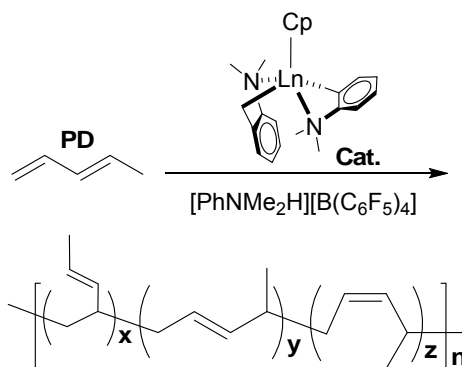
Figure 3.

ITPPDの合成は、有機希土類錯体 $CpLnR_2$ ($Cp = C_5Me_5, C_5H_5$; $Ln = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Lu$; $R = CH_2C_6H_4NMe_2-o$) を $[PhNMe_2H][B(C_6F_5)_4]$ で活性化させて、トルエ

ン中 25 °C, 2 時間で PD 重合を行った (Scheme 2)。生成ポリマーは、配位子 C_5Me_5 を有する錯体 (1-9) において、中心金属に Sc を用いた場合は *cis*-1,4-選択性 (59%) を示し、Y や Lu を用いた場合は 1,2-選択性 (56, 60%) を示すことがわかった。その他の金属では *trans*-1,4-選択性 (70-78%) の傾向を示した。ところで、希土類錯体触媒系によるブタジエン重合において、中心金属の違いが生成ポリマーの立体選択性にきわめて大きな影響を与えることはすでに報告されている (*Macromolecules* **2006**, 39, 1359)。よって、前述の結果についても、中心金属の違いが立体選択性に影響を与えていると解釈した。さらに、配位子 C_5H_5 を有する錯体 (10, 11) では、11 の Lu 錯体触媒系により数平均分子量: 21,800, 分子量分布: 1.76 の高 *trans*-1,4-選択性 (94%) の ITPPD が得られた。以上の結果は、PD の配位重合において高度に *trans*-1,4-構造制御に成功した初めての報告例である。

Scheme 2

- Cat. 1: $Ln = Sc, Cp = C_5Me_5$
 2: $Ln = Y, Cp = C_5Me_5$
 3: $Ln = La, Cp = C_5Me_5$
 4: $Ln = Ce, Cp = C_5Me_5$
 5: $Ln = Pr, Cp = C_5Me_5$
 6: $Ln = Nd, Cp = C_5Me_5$
 7: $Ln = Gd, Cp = C_5Me_5$
 8: $Ln = Tb, Cp = C_5Me_5$
 9: $Ln = Lu, Cp = C_5Me_5$
 10: $Ln = Sc, Cp = C_5H_5$
 11: $Ln = Lu, Cp = C_5H_5$



Cat.	<i>trans</i> -1,4	<i>cis</i> -1,4
1	19%	59%
2	44%	0%
3	70%	0%
4	76%	0%
5	78%	0%
6	74%	0%
7	76%	0%
8	71%	0%
9	24%	16%
10	28%	38%
11	94%	1%

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計6件)

1) Kei Nishii, Atsushi Yamamoto, Masayoshi Nishiura, Zhaomin Hou

Isospecific-trans-1,4-Polymerization of (E)-1,3-Pentadiene by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Catalysts

Asian Polyolefin Workshop 2015, 2015年11月23-27日, 東京(日本)

2) 西井圭, 山本敦, 西浦正芳, 侯召民
ハーフサンドイッチ型希土類金属触媒による(E)-1,3-ペンタジエンの trans-1,4 選択的重合

第64回高分子学会討論会 2015年9月15-17日(東北大学)

3) 西井圭, 手島章太, 西浦正芳, 侯召民
ハーフサンドイッチ型希土類触媒による(E)-1,3-ペンタジエンの重合

第114回触媒討論会, 2014年9月25-27日(広島大学)

4) 西井圭, 手島章太, 高屋朋彰, 上田誠
化石資源の有効利用を指向した機能性ゴム材料の合成

第60回高分子研究発表会 2014年7月24-25日(神戸)

5) 西井圭, 阿部寛生, 荒川悟, 塩野毅
架橋型フルオレニルアミドジメチルチタン錯体による1-アルケンの高シンジオ特異性重合

第19回高専シンポジウム, 2014年1月25日(久留米)

6) 手島章太, 西井圭, 高屋朋彰, 上田誠
環境負荷低減に貢献するエチレン・プロピレンゴム合成技術の開発

第19回高専シンポジウム, 2014年1月25日(久留米)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: ペンタジエ単独又は共重合体の製造方法及びペンタジエ単独又は共重合体

発明者: 西井圭, 西浦正芳, 侯召民

権利者: (独)理化学研究所

種類: 通常出願

番号: 特願 2016-161289

出願年月日: 2016年8月19日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

(1)<http://fuji.oyama-ct.ac.jp/cgi-bin/dnet/dnet.cgi?page=linkframe&id=2>

(2)<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>

[allic/index.html](http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html)

6. 研究組織

(1) 西井 圭 (Nishii Kei)

小山工業高等専門学校・物質工学科・講師
研究者番号: 00552928

ホームページ等

(1)<http://fuji.oyama-ct.ac.jp/cgi-bin/dnet/dnet.cgi?page=linkframe&id=2>

(2)<http://www.riken.jp/lab-www/organometallic/index.html>