

## 学 位 論 文 要 旨

学位論文題目

Catalytic Mechanism for Silane Water-Crosslinking Reaction in the Poly- $\alpha$ -Olefin System: Combined Insights from Kinetic and Quantum Chemical Studies(ポリ- $\alpha$ -オレフィン系内にて進行するシラン水-架橋反応に対する触媒機構の速度論的・量子化学的研究)

氏 名

TANAKA SHOHEI

Polyolefins present numerous applications and have a large market share among polymeric materials. However, because polyolefins are thermoplastics with low melt viscosity, their service temperature is low. Therefore, researchers should focus on modifying polyolefins to increase their thermal stability and promote their use at high temperatures. Crosslinking, which is broadly used for modifying polymeric materials, involves the formation of tridimensional structures and gels and causes significant changes in material properties. Silane water-crosslinking has been increasingly used in the polymer industry owing to the energy saving, low cost, and high productivity of the crosslinking method. The silane water-crosslinking method is based on the traditional silica sol-gel chemistry. In the absence of catalysts, water-crosslinking reactions in polyolefin system are slow. Therefore, catalysts should be used for the hydrolysis and condensation reactions to shorten curing time and promote formation of fully crosslinked materials. Organotin compounds (OTCs) act as catalysts to accelerate water-crosslinking of silane-grafted polyolefins. However, owing to their potential noxious effects for humans, OTCs have already been banned in several countries. Consequently, researchers worldwide have focused their attention on developing alternative, non-toxic, and environmentally benign catalysts to replace noxious Sn-based compounds. In past decades, although several attempts have been made to replace with the more environmentally benign Lewis acid and base catalysts, the reaction rates and polymer molecular weights achieved using these catalysts have been inferior to those achieved using OTCs as catalysts. Therefore, to date, the industrial “golden standard” catalysts for silane water-crosslinking are OTCs.

The selection of the catalytic active centers and design of the building blocks by themselves are insufficient for improving the performance of water-crosslinking catalysts; they should be combined for developing high-efficiency catalysts. Detailed studies on the

effects of the building blocks on the performance of water-crosslinking catalysts have not been performed to date even though they could provide crucial insight into designing complex and efficient catalytic systems.

The aim of this thesis is the finding out crucial insight into designing complex and efficient catalytic systems. In this regards, in this thesis, I describe in detail the effects of ligand structure on the performance of copper(II)  $\beta$ -diketonate ( $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$ ) complex catalysts (Chapter 3) and those of substituents on the activity of organophosphorus catalysts (Chapter 4). The findings in both Chapter 3 and Chapter 4 will lead to new concepts for tailor-made catalyst design for desired water-crosslinking reaction in polymer industry. Moreover, we report newly designed bifunctional water-crosslinking catalysts comprising Lewis acid and Lewis base catalysts (Chapter 5). If the acid-base bifunctional catalyst can work in the water-crosslinking reaction, it opens the door to a new guideline of a rational design for the silane water-crosslinking catalysis.

**Chapter 3** describes the catalytic properties of the newly synthesized  $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$  complex catalysts for the water-crosslinking reaction of the 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane-grafted ethylene-propylene copolymer (EPR-g-MTMS). Moreover, owing to their strong electron-withdrawing properties, curcuminoids can form  $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$  complexes that are more stable than those of other  $\beta$ -diketone ( $\beta\text{DiK}$ ) ligands. Our results revealed that the  $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$  complexes presented good catalytic activity for the water-crosslinking reaction in the EPR-g-MTMS system, and the catalytic performance of the  $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$  complexes depended significantly on their stability. Furthermore, our results indicated that the catalytic behavior of the  $\text{Cu(II)(}\beta\text{DiK)}_2$  complexes can be finely controlled by changing the electron-withdrawing/donating properties of the  $\beta\text{DiK}$  ligands.

**Chapter 4** focuses on effects of substituents on the catalytic performance of organophosphorus compounds as Lewis base catalysts for the water-crosslinking reaction in the EPR-g-MTMS system. The catalyst, which presented a highly nucleophilic phosphoryl ( $\text{P=O}$ ) moiety, promoted the silane water-crosslinking reaction in this system. The use of an electron-withdrawing substituent improved the Lewis basicity of the  $\text{P=O}$  moieties. Consequently, the use of phosphoryl compounds as catalysts can expand the scope of the metal-free water-crosslinking reaction in silane-grafted polyolefin systems and lead to the

development of new advanced and environmentally friendly materials for industrial use.

**Chapter 5** describes a new concept of acid–base hybrid catalysts for the water-crosslinking reaction of alkoxy silane-grafted polyolefin systems. Hybrid catalysts were synthesized using  $M(II)(acac)_2$  complexes and  $RNH_2$  compounds as the Lewis acid and Lewis base catalysts, respectively. The hybrid  $RNH_2-M(II)(acac)_2$  complexes served as efficient crosslinking catalysts for the hydrolysis and condensation of  $EPR-g-MTMS$ . Moreover, the catalytic activity of the  $RNH_2-M(II)(acac)_2$  complexes for the hydrolysis and condensation reactions depended on the type of  $RNH_2$  compounds axially coordinated with the  $M(II)(acac)_2$  complexes and central metal ions of the  $RNH_2-M(II)(acac)_2$  complexes, respectively. Unlike the two-component acid and base co-catalyst systems, the  $RNH_2-M(II)(acac)_2$  complexes presented two types of catalytic active sites within the same molecule. We believe that the newly proposed mechanism using acid–base hybrid catalysts can be used to further develop tunable silane water-crosslinkable polyolefins for various applications.

In summary, three catalytic systems for the water-crosslinking reaction of silane-grafted polyolefins were developed, and the factors contributing to the remarkable catalytic performance of each system were identified. I consistently demonstrated that the catalytic performance of Lewis acid and base catalysts could be finely controlled by judiciously selecting the coordinate ligands and substituents, and developed more efficient crosslinking catalysts than the previously reported catalytic system. Furthermore, I concluded that it was possible to achieve the greater efficiency in catalyst design by the holistic approach including advanced collaboration of experimental and computational studies. Although the details of catalytic mechanism requires further investigation, we anticipate that these findings will lead to new concepts for the further design of crosslinking catalyst for the silane water-crosslinking reaction in polymer system.

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	田中 祥平
審査委員	主 査： 安達 健太
	副 査： 山崎 鈴子
	副 査： 川俣 純
	副 査： 本多 謙介
	副 査： 村藤 俊宏
論文題目	Catalytic Mechanism for Silane Water-Crosslinking Reaction in the Poly- $\alpha$ -Olefin System: Combined Insights from Kinetic and Quantum Chemical Studies (ポリ- $\alpha$ -オレフィン系内にて進行するシラン水-架橋反応に対する触媒機構の速度論的・量子化学的研究)

## 【論文審査の結果及び最終試験の結果】

現在上市されているポリオレフィン樹脂の大部分は、熱可塑性樹脂である。一般に、熱可塑性樹脂は架橋点の役割を果たすハードセグメントとゴムの役割を果たすソフトセグメントから成る。ポリオレフィン樹脂の熱可塑性は、ポリオレフィン分子鎖の高次構造と密接な関係がある。これまでにポリオレフィンの高次構造を制御すべく、様々な精密重合触媒が開発されてきた。適切な重合条件と精密重合触媒の使用により製造されたポリオレフィン樹脂は、任意の結晶相と非晶相からなる半結晶性ポリマーとなる。結晶相がハードセグメントとして、非晶相がソフトセグメントとして作用し、ポリオレフィン樹脂は、熱可塑性を発現する。このような、結晶相と非晶相から成る“見かけ上の”架橋状態を『物理架橋』と呼ぶ。物理架橋ポリオレフィン樹脂は、高温条件下ではハードセグメントのドメインが熔融し、架橋点としての働きが出来なくなるため、本質的に耐熱性の限界がある。

一方、ゴムの加硫のように、高分子鎖の間を化学結合で強固に連結し、網目状の立体構造を形成すると、あらゆる溶媒に不溶で、且つ不融化した高分子になる。このような状態を『化学架橋』と呼ぶ。ポリオレフィン樹脂を化学架橋すると自身の熱可塑性は消失してしまうが、耐熱性、耐化学特性、機械的特性を大幅に向上できる。架橋体の種々特性は、架橋密度・架橋指数と相関する。

化学架橋ポリオレフィン樹脂の成形体を得る技術として、①電子線を照射して架橋させる電子線架橋技術、②加温により有機過酸化化合物などを分解させて架橋させる過酸化化合物架橋技術、③シラン架橋技術などが知られている。これらの架橋方法の中でも特に③シラン架橋技術は特殊な設備を要しないことが多いため、環境性（低エネルギー）や経済性、製造拠点の展開性などにおいて大きなメリットがある。

シラン架橋技術にて使用されるアルコキシシラングラフトポリオレフィン樹脂は、水-架橋反応による高次ネットワーク構築により、物理的・化学的特性を向上できる。水-架橋反応において、水-架橋触媒は、架橋速度・架橋密度を制御する上で重要な働きを担う。中でも、ジブチルスズ(IV)ジラウレートなどの有機スズ化合物は、アルコキシシラングラフトポリオレフィン樹脂を速やかに架橋硬化させるため、長期にわたり水-架橋触媒として汎用されてきた。しかし、有機スズ化合物の人体への危険性・有毒性が問題視され、近年、脱スズ触媒の機運が高まっている。Lewis 酸・塩基触媒の観点から多くのスズ代替触媒が開発され

ているが、触媒活性は有機スズ化合物に及んでおらず、完全な脱スズ触媒化はいまだ達成できていない課題である。

高活性な水-架橋触媒開発には、触媒活性点のみならず、構成成分を考慮した系統的な設計が不可欠である。本論文では、新規水-架橋触媒設計指針の開拓とアルコキシシラングラフトポリオレフィン樹脂の水-架橋反応への実用的な応用を目的に、(I)Lewis 酸触媒系・(II)Lewis 塩基触媒系・(III)酸-塩基複合型触媒系の3種類の異なる触媒系を駆使し、水-架橋触媒の触媒活性増強に及ぼす構成成分の影響を速度論・量子化学計算の観点から多角的に解析した。本研究において、水-架橋触媒の触媒活性増強には、触媒活性点と反応開始剤である水分子との反応性向上が必要不可欠であり、この反応性は構成成分によって制御可能であると見出した。これらの新しい知見は、化学架橋技術を利用した高分子材料の発展に寄与するものである。

公聴会においては、本論文中における化学架橋体評価手法、架橋構造形成における触媒サイクルの化学的必然性、シラン架橋材料に関する今後の展望などに関する質問があった。いずれの質問に対しても申請者からの的確な回答がなされた。

よって、本研究は新規性・独創性・有用性ともに優れており、博士（理学）の論文として十分価値のあるものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験を合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。（関連論文 計2編）

- 1) Shohei Tanaka, Kenta Adachi, A Novel Efficient Catalyst for Water-Crosslinking Reaction of Silane-Grafted Polyolefin System: Specific Influence of Axially Coordinated *n*-Alkylamine Ligand on Catalytic Abilities of Metal Acetylacetonate Complex. *Materials Today Communications*, 21, 100584, **2019**.
- 2) Shohei Tanaka, Kenta Adachi, Origin of Catalytic Activity Differences Between Phosphine and Phosphine Oxide-Based Structures in the Water-Crosslinkable Polyalkoxysilane Composition. *Polyolefins Journal*, 8, 49-62, **2021**.