

整理番号	2021-J-042	報告者氏名	西井 圭
------	------------	-------	------

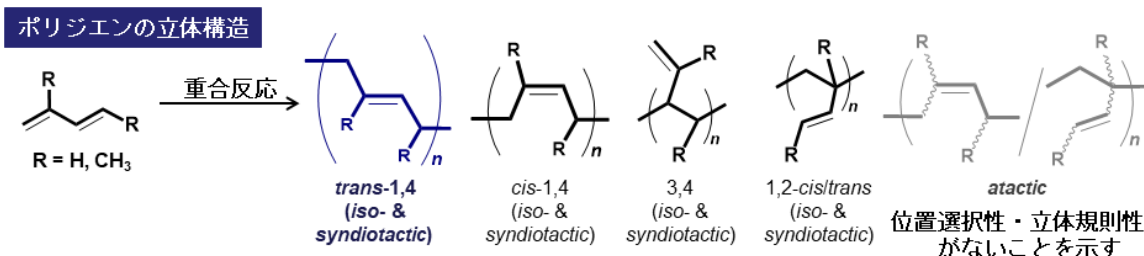
研究課題名：ハード・ソフト成分バランスをキーとする高機能性エラストマーの開発

<代表研究者> 機関名：小山工業高等専門学校 職名：准教授 氏名：西井 圭

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究で着目した熱可塑性エラストマー (TPE) は、常温では“ゴム弾性”を示し、高温では熱可塑性プラスチックと同様に“成形加工が容易”な優れた材料である。さらに、リサイクル可能な環境低負荷材料として近年注目されている材料でもある。ところで、化石資源のナフサから分離・精製して得られる C5 留分のうち、産業利用されるイソプレン (IP) は 20% である。ペンタジエン (PD) を含む残りの 80% は余剰 C5 留分となり有効活用が進んでいない。一方、タイヤやベルト材料などに用いられるポリブタジエン (PBD) やポリイソプレン (PIP) は、高度なレベルでシス (*cis*)-1,4-構造に制御すると熱物性や機械的特性が著しく向上する (特許 6182539 号)。よって、ブタジエン (BD) や IP と類似化合物である PD 重合においても、高度に構造制御できれば有用材料へ転換できる可能性がある。近年、有機金属触媒を用いた高活性、高立体特異的 (*cis*-1,4- / *trans*-1,4- / 3,4- / 1,2-) BD 重合や IP 重合に関する「精密重合系とその生成ポリマー」の報告例は多い (*Chem. Rev.* **2013**, 113, 3836)。その中で、トランス (*trans*)-1,4-PIP (T-PIP) は耐衝撃性に優れ、未加硫物は TPE として知られている。ここで、既存の T-PIP の構造や特性を参考にすると、PD 重合より得られる *iso* (イソタクチック)-*trans*-1,4-ポリ PD (ITPPD) の融点や機械物性は T-PIP と同等以上になることが期待できる。しかし、均一系重合触媒による高度に構造制御された ITPPD の合成およびその詳細な物性は報告されていない。



よって、本研究では新規希土類触媒系を用いて共役ジエン類 (PD と IP) の精密重合を行い、ITPPD-*b*-(ITPPD-*ran*-APD)-*b*-ITPPD (*b*は*block*の略, *ran*は*random*の略, APD: アタクチックポリジエン) を合成した。さらに、ポリマー鎖中の各ブロックの長さや ITPPD ユニット (ハード成分) と APD ユニット (ソフト成分) の割合を調整し、超伸縮性・修復性 TPE 材料の創出を目指した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. 2-メチルベンゾイミダゾール配位ニッケルジクロリド錯体によるイソプレンの *cis*-1,4-選択的重合およびイソプレン-スチレン共重合, 西井圭 (日本化学会 第 104 回春季年会 2024 年 3 月発表予定)
2. 単座または二座ベンゾイミダゾール系配位子をもつニッケルジクロリド錯体を用いたイソプレンおよびスチレンの重合, 西井圭 (第 72 回高分子討論会 2023 年 9 月 26 日)
3. ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体を用いた立体特異的スチレン重合, 西井圭 (第 72 回高分子年次大会 2023 年 5 月 24 日)
4. 遷移金属触媒を用いた炭化水素系高分子材料の合成, 西井圭 (第 40 回高分子学会千葉地域活動セミナー 2023 年 3 月 16 日)
5. ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体を用いた共役ジエン類の重合におけるアルキルアルミニウムの影響, 西井圭 (第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, 2022 年 10 月 18 日)
6. 希土類塩化物触媒系を用いた共役ジエン類の *cis*-1,4-選択的重合, 西井圭 (第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, 2022 年 10 月 18 日)
7. 希土類金属触媒を用いた 1,3-ペンタジエンの イソ特異的-トランス-1,4-重合によるエラストマー合成, 西井圭 (第 9 回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム 第 23 回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会 2022 年 9 月 30 日)
8. 4 族架橋型インデニルアミドジメチル錯体によるイソプレンおよびミルセンの重合, 西井圭 (第 71 回高分子討論会 2022 年 9 月 6 日)
9. ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による 共役ジエン類およびスチレンの重合, 西井圭 (第 71 回高分子討論会 2022 年 9 月 6 日)
10. ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による共役ジエン類の重合, 西井圭 (第 102 回春季年会日本化学会 2022 年 3 月 24 日)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

1. 研究背景

一本のポリマー鎖中に異なる構造・モノマー配列を有するステレオブロックポリマーやマルチブロックコポリマーは、単一の構造・モノマー配列からなるポリマーと比べユニークな機械的特性を示す。実際、スカンジウム錯体を用いた触媒系では、自己修復性マルチブロックコポリマーなどが合成されている (*J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3249, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202210023)。しかし、ITPPD-*b*-(ITPPD-*ran*-APD)-*b*-ITPPD ブロックコポリマーの合成、合成可能な触媒系およびポリマー物性は報告されていないため新しい触媒系の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、新規希土類触媒系を用いてブロックポリマーのITPPD-*b*-(ITPPD-*ran*-APD)-*b*-ITPPDを合成し、超伸縮性・修復性TPE材料の創出を目的とした。

3. 研究方法

報告者は、最近シクロペンタジエニル配位子類似体を有する新規希土類錯体 ($(C_5H_5\text{-derivative})Ln(alkyl)_2 : 1$) (触媒)の合成・単離に成功した。また、本触媒は炭化水素溶媒中では比較的狭い分子量分布で高分子量のITPPD (樹脂状)が生成し、極性溶媒中では立体選択性がない (*atactic*) ポリPD (APPD)が生成することを見出した。さらに、IP重合では *atactic*-PIP (APIP)が得られることも確認した。よって、本研究では新規希土類金属錯体 **1** とポラート化合物 (活性化剤) を用いて、高 *isotactic-trans*-1,4-選択的精密PD重合や精密IP重合が進行する触媒系を探索した。さらに、共役ジエン類 (PD と IP) を用いたステレオブロック共重合や溶媒による立体選択性制御を利用して新規高性能TPEを合成した (Fig. 1)。

合成目的のポリマーと合成方法

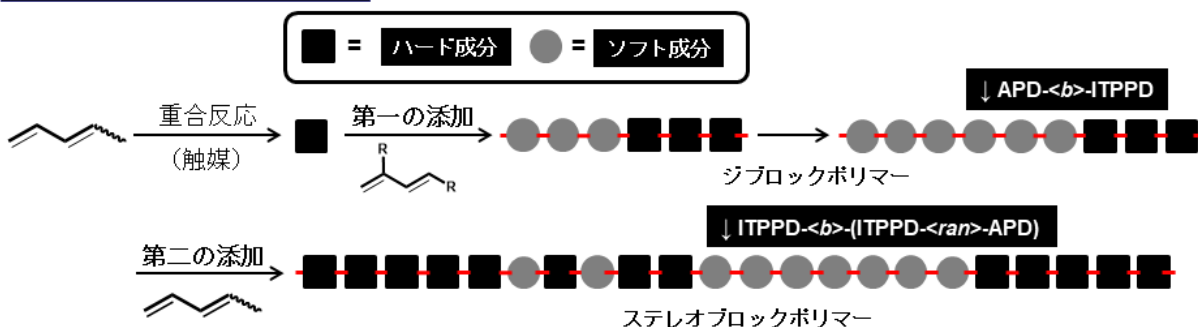


Fig. 1. Design concept of high-performance TPE.

4. 研究成果

(1) 希土類金属触媒による精密PD・IP重合系の開発

まず、高 *isotactic-trans*-1,4-選択的精密PD重合、および精密IP重合が進行する条件検討を行った。重合は60 mLガラス製反応容器に溶媒、ポラート化合物、希土類金属錯体を加えた後でモノマー (PD あるいは IP) を導入することにより開始した。所定時間重合後、少量のメタノールを加えて反応を停止した。生成ポリマーはメタノール中 (酸化防止剤のBHTを含む) で沈殿回収し、減圧下60°Cで6時間乾燥後、SEC, 1H -, ^{13}C -NMR, DSC および引張試験機で測定・分析した。

錯体 **1** 触媒系で得られたポリPDは比較的高い分子量 ($M_n > 100\,000$) で狭い分子量分布 ($M_w/M_n \approx 1.5$) であった。また、生成ポリマーは比較的高い *mm* (*isotactic* 構造含有率) $> 80\%$ および *trans*-1,4 $\geq 95\%$ 構造であることを確認した。さらに、本触媒系に対しPD/触媒の比率を変えて重合を行った。この結果、PD/触媒比を上げると生成ポリマーの M_n は比例して増加し、 M_w/M_n 値はほぼ一定であった。これらの結果は、*isotactic-trans*-1,4-選択的精密重合が進行していることを示している ($M_n \approx 70\,000 \rightarrow 200\,000$; $M_w/M_n \approx 1.5$)。また、同触媒系を用いたIP重合では、立体選択性がないAPIP (1,4-/3,4- $\approx 80/20$) の生成、およびPD重合と同様に精密重合の進行を確認した ($M_n \approx 14\,000 \rightarrow 40\,000$; $M_w/M_n \approx 1.3$)。

(2) 高性能TPEの合成と物性評価

上記(1)の結果を利用してITPPD構造とAPIP構造を有するステレオブロックポリマー (ITPPD-*b*-[ITPPD-*ran*-APIP], P1: $M_n > 150\,000$; $M_w/M_n \approx 1.8$; $T_m \approx 57\text{ }^\circ\text{C}$) を合成した. 生成ポリマーはエラストマー性および加熱による修復性を示した. さらに, 生成ポリマーの機械物性を測定した結果, 破断伸びが約2,400%であり, 引張強度は0.02 MPa, SR (ひずみ回復力) は50%程度であった (Fig. 2). 比較として, 樹脂状のITPPD (P2: $M_n \approx 100\,000$; $M_w/M_n = 1.5$; $T_m \approx 60\text{ }^\circ\text{C}$) の物性も示した (破断伸び $\approx 2,100\%$; 引張強度 $\approx 14\text{ MPa}$; SR $\approx 24\%$). 本結果から, エラストマー性の向上は確認できたが引張強度は著しく劣る結果となった (破断伸び $\approx 2,100\%$, 引張強度 $\approx 14\text{ MPa}$; SR = 24%) (Fig. 3, 4). つぎに, 溶媒による立体選択性制御を利用し高性能TPEの合成を検討した.

炭化水素溶媒と極性溶媒を組み合わせた溶媒中でPD重合を行ったところ, ITPPD構造およびAPPD構造を有するステレオブロックポリマー (ITPPD-*b*-[ITPPD-*ran*-APPD]: $M_n \approx 120\,000$; $M_w/M_n \approx 1.6$) が得られた. また, 生成ポリマーの機械物性を測定した結果, 破断伸びが2,700%以上に達した. さらに, 引張強度は約4.0 MPa, SRは60%以上を示すとともに外部刺激なしで修復性も確認した. 上記ポリマーを従来研究で得られたポリマー ($M_n = 122\,000$; $M_w/M_n \approx 2.1$; $T_m = 41\text{ }^\circ\text{C}$, 破断伸び = 2,600%, 引張強度 = 7.1 MPa; SR = 55%; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, 94, 1285) と比較したところ, 引張強度は劣るもののエラストマー性は大きく向上していた. 本結果は, エラストマー性の向上だけでなく, 修復性という機能が発現したことを示している. 前述の物性を発現した理由として, ステレオブロックポリマー中でITPPDブロックの硬い結晶性成分が物理的架橋点として働き, ネットワーク構造が構築されたと考えている.

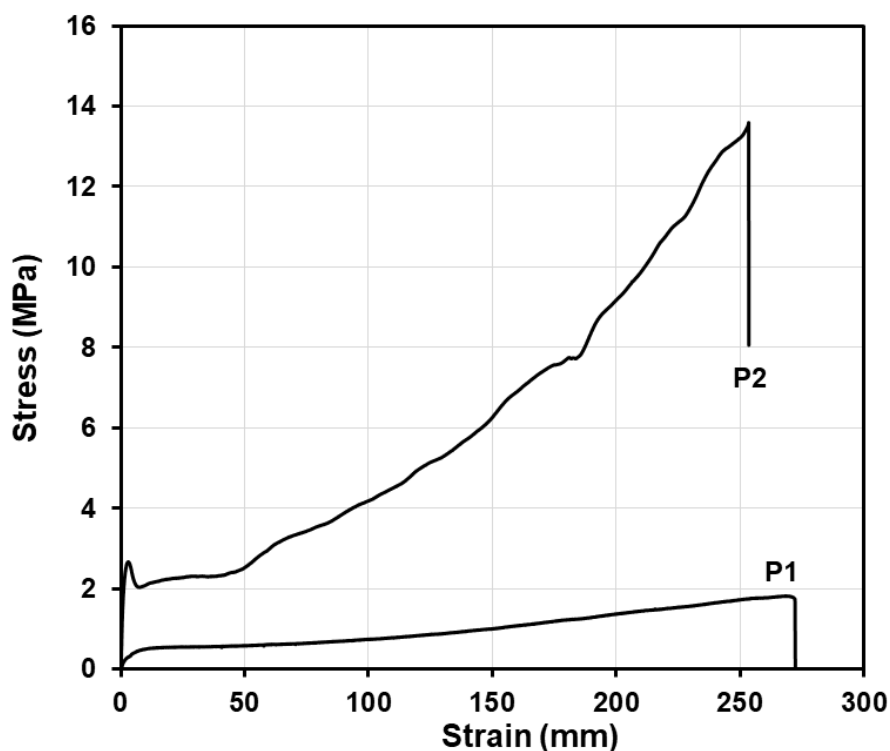


Fig. 2. Stress-Strain curves of P1 and P2.

5. まとめ

錯体 **1** をボラート化合物で活性化させた触媒系を用いたPD重合では, 高 *isotactic-trans*-1,4-選択的精密重合が進行し, 精密構造制御されたITPPDが生成した. また, 同触媒系によるIP重合では, 非立体選択的精密重合が進行しAPIPが生成した. さらに, 同触媒系で生成した共役ジエン類からなるステレオブロックポリマーは, ITPPDの一部がAPDに置き換わり, 既存のTPEとは異なる機械物性を示す高性能TPEとなることを明らかにした.

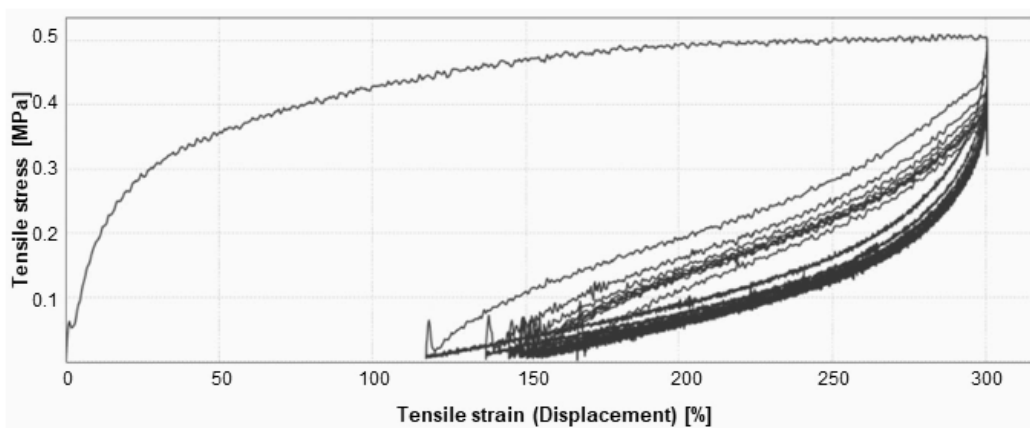


Fig. 3. Tensile strength/hysteresis curves of **P1**. Ten cycles at successive stretching with 300% strain were performed.

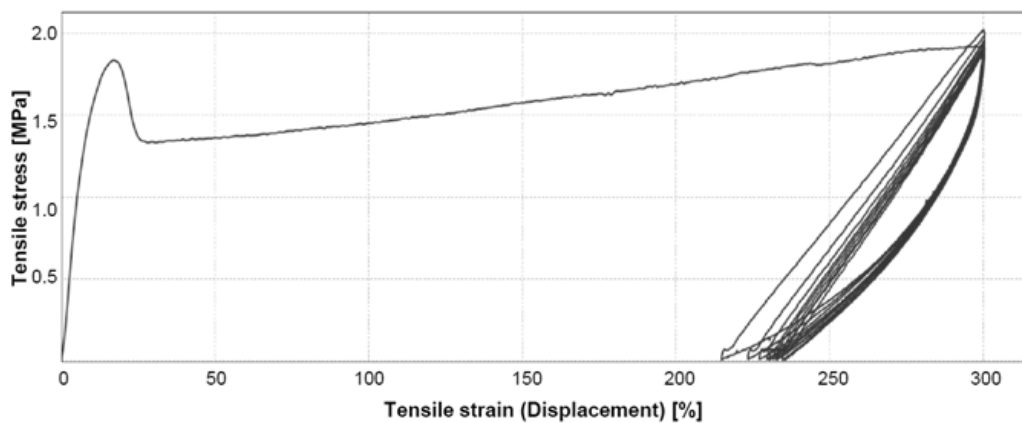


Fig. 4. Tensile strength/hysteresis curves of **P2**. Ten cycles at successive stretching with 300% strain were performed.

6. 謝辞

本助成により単純な構造を有する共役ジエンモノマーから高機能性エラストマーを見出すことができた。本成果は、新規ポリマー群の創出に貢献できたと考えている。本研究に多大なるご支援をいただいた公益財団法人泉科学技術振興財団および関係者の皆様に深く感謝、御礼申し上げます。