

研究助成研究成果報告書

令和 5 年 9 月 5 日

公益財団法人江野科学振興財団
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名 西 井 圭



記

1.研究課題名

和 文	希土類触媒による高性能熱可塑性エラストマーの創製
英 文	Development of Thermoplastic Elastomers with High Mechanical Properties by Rare-Earth Metal Catalysts

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 西 井 圭	ローマ字表記 Nishii Kei
所属大学・機関名 小山工業高等専門学校	英訳表記 National Institute Technology, Oyama College
学部・部課名 物質工学科	英訳表記 Department of Materials Chemistry and Bioengineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 加藤 岳仁 (英訳表記) Kato Takehito	小山工業高等専門学校・機械工学科・教授 (英訳表記) National Institute Technology, Department of Mechanical Engineering, Oyama College・Professor
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)
(氏 名) (英訳表記)	 (英訳表記)

4. 英文抄録 (300 語以内)

As an isomer of isoprene (IP), piperylene (PL) is a potentially useful 1,3-conjugated diene. However, in contrast to IP, studies on the polymerization of PL have been limited because of its lower reactivity. In this study, we examined the potential of the half-sandwich rare-earth metal alkyl catalysts for the (co)polymerization of 1,3-conjugated dienes (PL, IP). We report here that the precision (co)polymerization of 1,3-conjugated dienes by a half-sandwich yttrium catalyst. Moreover, the resulting polymers showed good elastic properties without vulcanization. The polymerization of PL was examined by use of the cyclopentadienyl derivative ligated yttrium alkyl complex (**1**) activated with 1 equivalent of borate compound at 25 °C. When the PL/catalyst ratio was raised, the molecular weight (M_n) of the resulting polymers increased linearly, while the molecular weight distribution (M_w/M_n) remained almost constant ($M_n \approx 70,000$ -200,000, $M_w/M_n \approx 1.5$) with the high *iso*- (*mm* $\geq 80\%$) and *trans*-1,4-selectivity (1,4-*trans* $\geq 95\%$). These results indicated that the polymerization could proceed in a precision manner. The present catalyst system was also active for the block copolymerization and the stereo-block polymerization of 1,3-conjugated dienes. The resulting ITPPL-based polymers showed healing properties without any external intervention and good elasticity (elongation at break $\geq 2600\%$ with strain recovery value of $\geq 60\%$) without vulcanization probably due to the formation of network structures via physical cross-links.

5. 研究目的

有機金属触媒によるピペリレン (PL) のイソタクチック (*iso*)-*trans*-1,4-選択的重合の報告例は少なく、新たな触媒系の開発が必要であった。我々は最近、ハーフサンドイッチ型希土類触媒系を用いた PL の *iso*-*trans*-1,4-選択的リビング (精密) 重合系を初めて見出した (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 1285)。しかし、さらに高い立体選択的重合で生成する高 *iso*-*trans*-1,4-ポリ PL (ITPPL) の合成、および ITPPL を基盤とした高性能熱可塑性エラストマー (TPE) の合成は報告されていない。ところで、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あるいは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物性を示す。実際、従来研究のイソプレン (IP) や 1-アルケン類の精密重合触媒系では、*cis*-1,4-連鎖と *trans*-1,4-連鎖がブロック的に結合したステレオブロックポリマーや自己修復性マルチブロックコポリマー (酸素原子を含む構造) が合成されている (*Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 1239, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 3249)。しかし、ITPPL-*b*-(ITPPL-*ran*-APD) (*b* は *block* の略, *ran* は *random* の略, APD: アタクチックポリジエン) を含むステレオブロックポリマーの合成、合成可能な触媒系およびポリマーの機械物性は報告されていない。よって、本研究の目的である炭化水素のみから構成される「高性能 TPE」の合成を達成するためには、精密重合を利用して、適切な割合で ITPPL と APD が分布するステレオブロックポリマーの合成に関する検討が必須となる。これらの問題を解決するため、新規希土類触媒系を用いて炭化水素のみからなる共役ジエン類 (PL と IP) の重合を詳細に行った。その結果、生成ポリマーの伸縮性の向上および修復機能を有する新規高性能 TPE の合成に成功した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究では、高性能 TPE の開発を目的に新規希土類触媒系を用いて共役ジエン類の重合を詳細に行った。その結果、炭化水素のみからなる伸縮性・修復性を有する新規高性能 TPE が合成できた。今後は超伸縮性およびより迅速な修復性を発現するポリマー組成を見出すことを目標に検討を進めていく予定である。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

学会発表

“希土類金属触媒を用いた(E)-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, 西浦 正芳, 侯 召民, 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

論文発表(投稿準備中) *preparation*

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。