

6. 研究内容及び成果の本文

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

小山工業高等専門学校 物質工学科 西井 圭

6. 実施した研究の具体的内容・結果

1. 研究背景

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。ピペリレン（PL）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やポリイソプレン（PIP）は、高度なレベルで*cis*-1,4-構造に制御すると熱物性や機械物性が著しく向上する。よって、1,3-ブタジエン（BD）やIPと類似化合物であるPL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立体選択的（**Fig. 1: *trans*-/*cis*-1,4-, 3,4-, 1,2-**）BD重合やIP重合に関する「立体選択的リビング（精密）重合系およびその生成ポリマー」の報告例が多い（*Chem. Rev.* **2013**, *Coord. Chem. Rev.* **2015**）。その中で、*trans*-1,4-PIP（T-PIP）は耐衝撃性に優れ、未加硫物は熱可塑性エラストマー（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、PL重合より得られる「*isotactic-trans*-1,4-ポリPL（ITPPL）」の融点、結晶性（特開**2017-39929**）さらに機械物性はT-PIP以上になることが期待できる。しかし、均一系有機金属触媒によるITPPLの合成およびその特性は報告されていない。

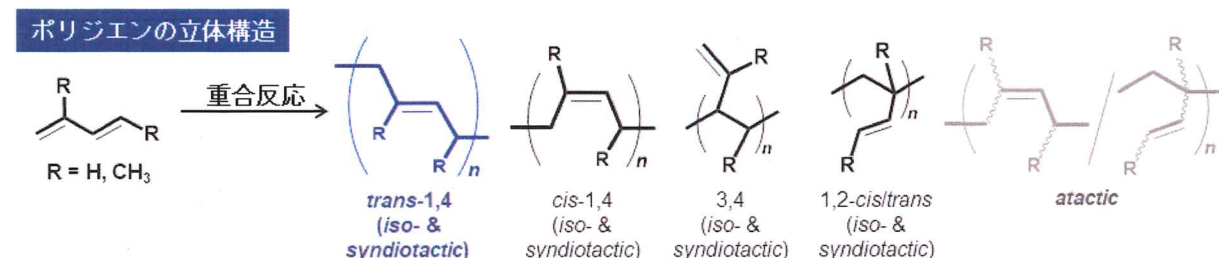


Fig. 1. Possible isomers of polydienes.

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的物性を示す。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）を含むステレオマルチ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。

2. 研究の目的

本研究では、有機希土類金属触媒系を用いて高*isotactic-trans*-1,4-選択的精密PL重合系や精密IP重合系の開発を目指した。さらに、*isotactic-trans*-1,4-ポリPL（ITPPL）を基盤とするPIPとのブ

ロックポリマーやITPPLブロックからAPD（アタクチックポリジエン：本研究では*atactic*-PIPと*at**actic*-ポリPL）ブロックまで段階的に立体選択性が変化する新規高性能TPEの開発を行った。

合成目的のポリマーと合成方法のイメージ

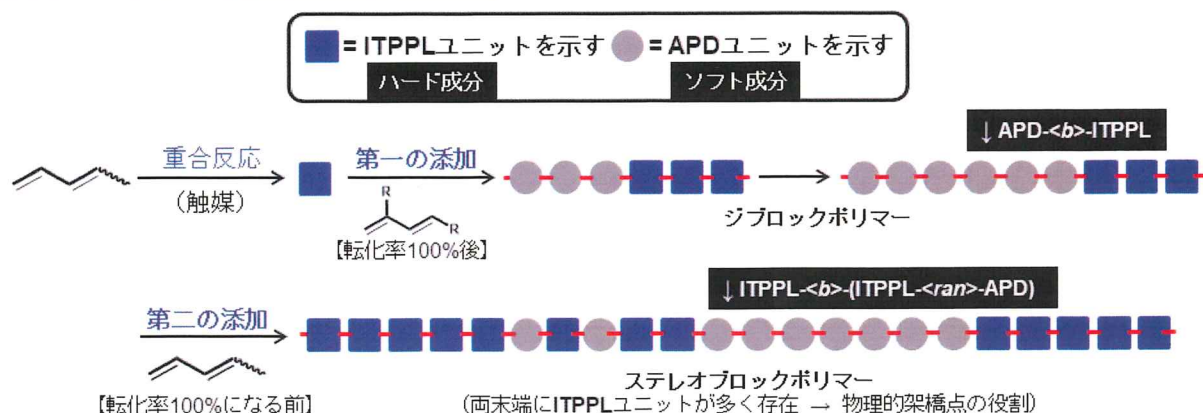


Fig. 2. Design concept of high-performance TPE.

3. 研究の方法

報告者らは、最近シクロペンタジエニル配位子類似体を有する新規イットリウム錯体 (**1**) の合成・単離に成功した。また、本錯体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ITPPL（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PL (APPL) 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 ((C₅H₅-derivative)Y(alkyl)₂ : **1**) とボラート化合物（活性化剤）を用いて、高*isotactic-trans*-1,4-選択的精密PL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（PL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. 2)。

4. 研究成果

(1) 希土類金属触媒による精密PL・IP重合系の開発

まず、高*isotactic-trans*-1,4-選択的精密PL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、ボラート化合物、希土類金属錯体を加えた後でモノマー（PL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-, ¹³C-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PLは比較的高い分子量 ($M_n \approx 119\,000$) 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) $\geq 80\%$ 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PL/触媒の比率を変えて重合を行った。この結果、PL/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 (*cis*-1,4/3,4- $\approx 80/20$) の生成、およびPL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ITPPL構造とAPIP構造を有するステレオブロックポリマー (ITPPL-*b*-[ITPPL-*ran*-APIP]: $M_n = 150\,000$; $M_w/M_n = 1.7$; $T_m \approx 57\text{ }^\circ\text{C}$, **P1**) 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. 3, 5**). 比較として, 樹脂状のITPPL ($M_n = 120\,000$; $M_w/M_n = 1.4$; $T_m \approx 60\text{ }^\circ\text{C}$) の物性も示した (破断伸び $\approx 1,300\%$; 引張強度 $\approx 8.0\text{ MPa}$; SR $\approx 7\%$). 本結果をITPPLのみと比較すると, エラストマー性は向上しているが報告者が過去発表したポリPL (**P2**) の物性より劣る結果であった (破断伸び = 2,600%, 引張強度 = 7.1 MPa; SR = 55%; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 1285) (**Fig. 4, 6**). 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.

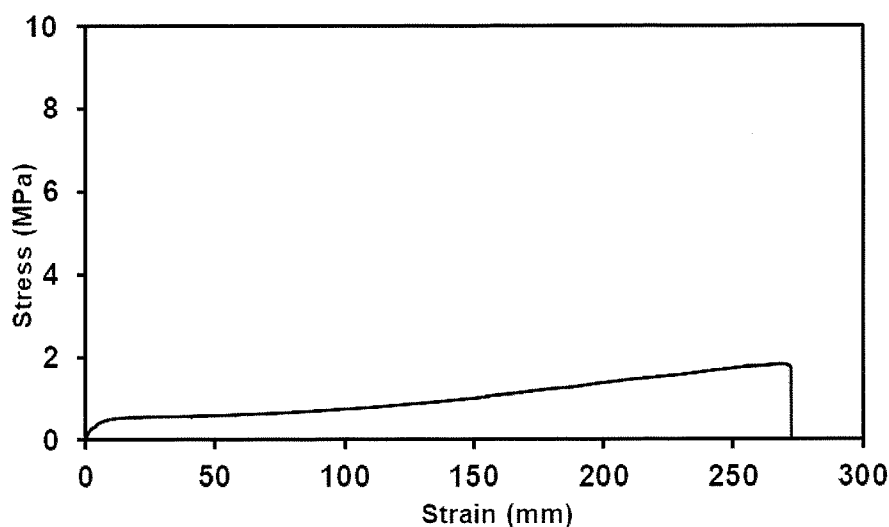


Fig. 3. Stress-Strain curve of P1.

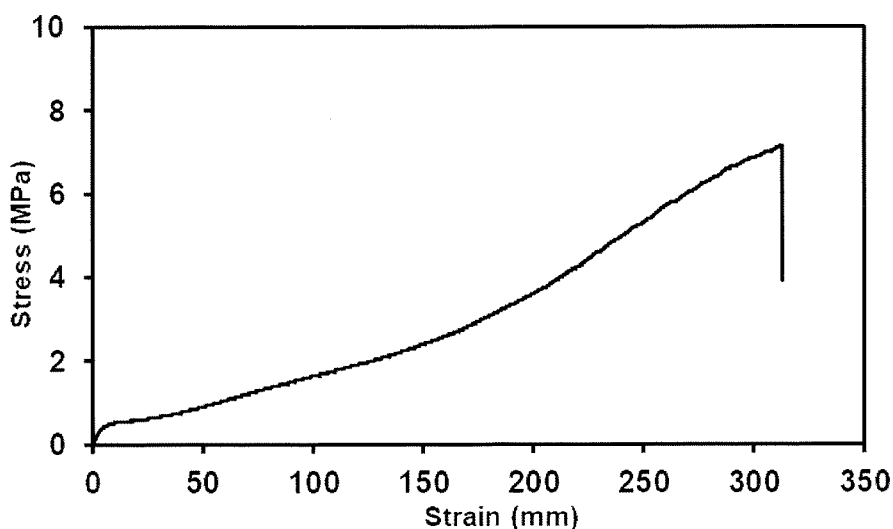


Fig. 4. Stress-Strain curve of P2.

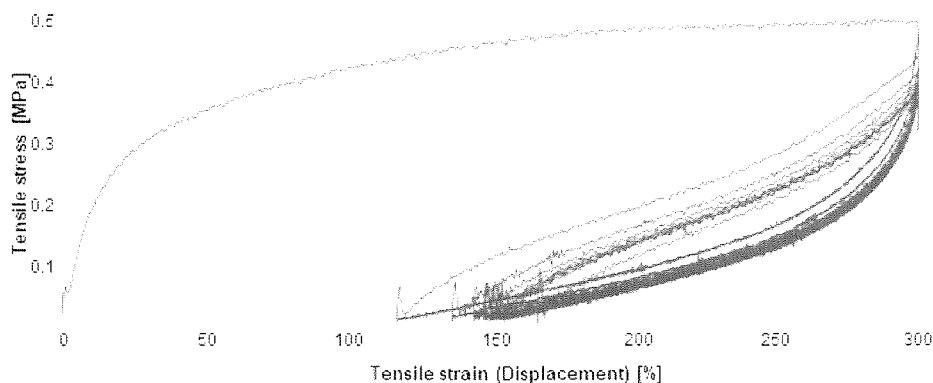


Fig. 5. Tensile strength/hysteresis curves of P1. Ten cycles at successive stretching with 300% strain were performed.

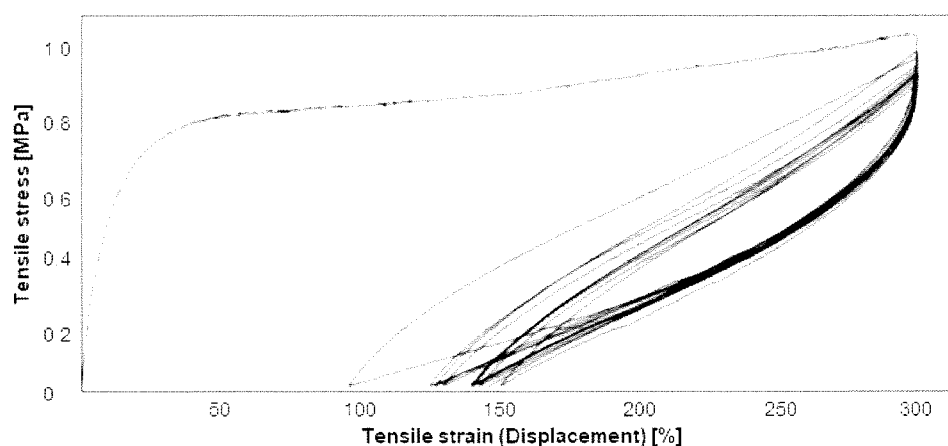


Fig. 6. Tensile strength/hysteresis curves of P2. Ten cycles at successive stretching with 300% strain were performed.

炭化水素溶媒と極性溶媒を組み合わせた溶媒中でPL重合を行った結果、ITPPL構造およびAPPL構造を有するステレオブロックポリマー（ITPPL-*b*-[ITPPL-*ran*]-APPL]: $M_n \approx 120\,000$; $M_w/M_n \approx 1.6$; $T_m \approx 50\text{ }^\circ\text{C}$ ）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2,600%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（修復時間は5日以上）も確認した。本結果は、引張強度やエラストマー性の向上だけでなく、自己修復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ITPPLブロックの硬い結晶性ユニット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。

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PL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ITPPL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、ITPPL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となることが明らかとなった。

本研究を支援していただいた江野科学振興財団に深く感謝、御礼申し上げます。