

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

P M 名：伊藤耕三

プロジェクト名：破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 27 年度

研究開発課題名：

高性能希土類触媒によるタフポリマーの開発

機関名：

国立研究開発法人理化学研究所

研究開発責任者：

侯 召民

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

1-1. シンジオタクチックポリスチレン連鎖を含むモデル材料の合成

高分子を極度に結晶化させると高剛性化できるが靱性が犠牲になるのが一般的である。この二律相反からの逸脱を図り、高分子をタフ化させる基本的な指針を得ることを目標とする。伊藤PM及び山形大学の井上先生と2015年11月に面談を行い、G1の共通課題で研究対象とすべきモデル材料について検討し、高速度で結晶化し高い融点を示すシンジオタクチックポリスチレン(sPS)連鎖を含む新たな3種類のブロック共重合体を合成することになった。今年度は11月から研究を始めて時間が限られていることから、1種類のポリマー合成に絞り、sPS-ポリイソプレン-sPSのトリブロック共重合体を合成する。さらに耐熱性を高めるため、ポリイソプレンの二重結合部分の水素添加を行う。

1-2. 耐熱性に優れた熱可塑性エラストマーの開発

熱可塑性エラストマー(TPE)は架橋ゴム製品に比べて環境面、リサイクル性及び成形加工性に優れた材料である。熱可塑性エラストマーの代表的な例としては、スチレン-イソプレン(又はブタジエン)-スチレントリブロック共重合体が挙げられる。このポリマーの耐熱性はハードセグメントであるポリスチレンの物性に大きく依存する。従来共重合体は、ポリスチレンユニット(APS)が立体的に制御されていないため、100°C程度でゴム弾性を失い、耐熱性に大きな問題がある。今年度は理研で開発した独自の精密重合技術を基盤として、スチレンとイソプレンのマルチブロック共重合を行い、優れた耐熱性を有するsPS連鎖と優れたゴム弾性を示すポリイソプレン連鎖を有するマルチブロック共重合体を合成する。さらに耐熱性を高めるため、ポリイソプレンの二重結合部分の水素添加を行う。

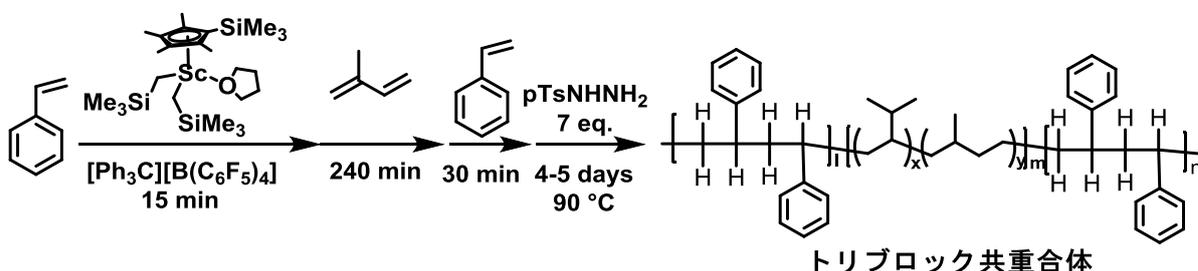
2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

ハーフサンドイッチ型のスカンジウム触媒にスチレン、イソプレン、スチレンモノマーを順次添加し、トリブロック共重合体を合成した。スチレンとイソプレンの組成比の違いによってポリマーの溶解度や反応性が異なるため、水素添加反応における温度やトシルヒドラジンの当量について条件検討を行った。得られた共重合体にトシルヒドラジンを7当量加えて90°Cで5日間反応させることにより、ポリイソプレン部の二重結合が水素添加されることがわかった(式1)。NMRとGPC解析の結果、シンジオタクチックポリスチレン連鎖を88%有するブロック共重合体で数平均分子量は48000、分子量分布は1.45であり、スチレンリッチで比較的分子量分布の狭いブロック共重合体であることがわかった。10gの共重合体と5g程度のシンジオタクチック

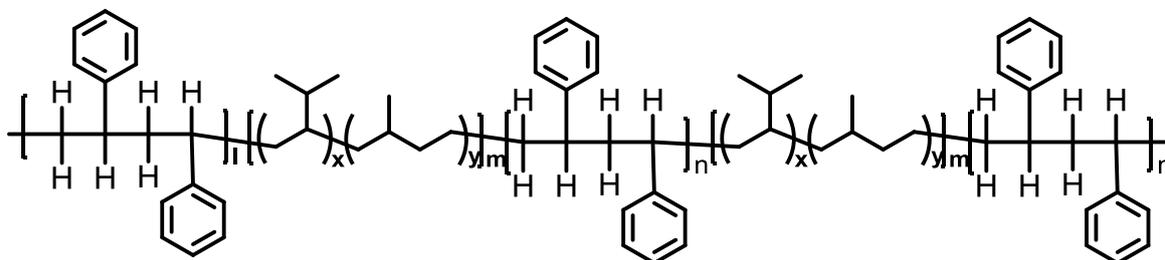
クポリスチレンを山形大学の井上先生と伊藤先生のグループにポリマーを提供し、現在、機械物性に関する評価をして頂いているところである。

式 1



また、耐熱性エラストマーを開発するため、スカンジウム触媒を用いてイソプレンの仕込み量を増やしてスチレンとイソプレンモノマーを逐次添加し、トリブロックとペンタブロック共重合体の合成を行った。NMR 解析によりポリイソプレン連鎖を 80% 程度有するブロック共重合体であることがわかった。その後、トシルヒドラジンによる水素添加の反応条件を検討し、高収率で対応するブロック共重合体の合成に成功した (図 1)。合成したポリマーを九州大学の高原先生らのグループに提供し、物性評価をして頂いた。粘弾性測定の結果、250°C 程度までゴム弾性を示すことが明らかとなり、オレフィン系モノマーをベースとするエラストマーとしては最高の耐熱性を示すことが明らかとなった。

図 1



2-2 成果

今年度の目標である、ポリイソプレン部分が水素添加されたシンジオタクチックポリスチレン連鎖を含むブロック共重合体の合成については、反応条件を検討することにより、高収率で合成することに成功した。また、スチレンとイソプレンのマルチブロック共重合により、優れた耐熱性を示すエラストマーの創製に成功した。

3. アウトリーチ活動報告

特になし。