

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

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：車体構造用樹脂強靱化プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成29年度

研究開発課題名：

タフポリマーを目指した環動ポリマーの設計及び量産化技術の開発

研究開発機関名：

アドバンスト・ソフトラテリアルズ株式会社

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

多数の環状分子に高分子鎖を貫通させ、両末端を立体的に大きな分子で封止した環動ポリマーを種々の樹脂系材料に適応し、タフポリマー実現のキー・マテリアルとしての分子設計及び量産化技術開発を目標とする。そのために環動ポリマーの分子量、官能基の種類と量、樹脂系との相溶性などを考慮した合成技術を確立した上、有用性の高い環動ポリマーの量産化を目指す。

平成29年度においては、以下の項目を実施する。

(i) 水酸基、(メタ)アクリル基修飾環動ポリマーの低修飾品の合成、基礎物性評価

H28年度に、現行環動ポリマーの過剰な水酸基を不活性基で修飾することで、各種低水酸基修飾環動ポリマーの100gの合成方法を確立できた。H29年度は、基礎物性の評価、活用法の拡大、さらにはPM、PL企業、大学研究機関との協働による各種樹脂への添加効果の詳細検討を進める。また、代表的な環動ポリマーについて、量産化に向けた合成方法最適化を行う。

また、H28年度に、(メタ)アクリル基修飾環動ポリマーの修飾基の量を制御することで、ブチルアクリレートを成分とするアクリル樹脂の伸張性、脆性を改良できることを示したので、当該年度は、アクリル樹脂のモノマー構成、ガラス転移温度、環動ポリマーの分子量(軸分子量、スペーサー長さ)、アクリルとメタクリル基の相違に関する影響等について検討し、物性と構造の関係性の明確化、より広い樹脂系への適応を目指す。

(ii) 熱可塑性樹脂系との相互作用可能な官能基を導入した環動ポリマーの合成と評価

ポリアミド樹脂の強靱化を検討する東レ株式会社にカルボキシル基修飾環動ポリマーを提供し、強靱化に非常に高い効果が発見された。H29年度では、材料物性の課題である①カルボキシル基の分子内水素結合による凝集、高粘度化、②ポリマー中の微量の残留溶媒、③低融点などに対して、環動ポリマーの構造パラメーターを変更することで解決を図る。また、他の修飾基として芳香族カルボキシル基、エポキシ基修飾環動ポリマーの合成最適化、物性評価なども行う。

(iii) 環動ポリマーの新規合成方法、改良合成方法の量産性向上の検討

環動ポリマーの合成方法は多数の工程から構成されている。①直鎖状分子の末端修飾、②環状分子シクロデキストリン(CD)の包接、③ブロック基の付与という基本工程に加えて、必要に応じて、④環状分子CDの修飾、⑤グラフト化という工程も必要である。現行品においても高い回収率が得られているが、さらなるコストダウンを図るには、工程数の低減や全く斬新な発想による合成の開発が必要である。当該年度は、継続して改良検討を行うと共に、量産可能な方法の探索も行う予定。

(iv) 新規強靱化材料の開発・検討

弊社で新規開発した架橋環動ポリマーのマイクロビーズ(セルム マイクロボール)を各種樹脂に添加することによる改良効果について検討する。セルム マイクロボールは、環動ポリマーと各種材料を配合し架橋した数 μ ~数十 μ の粒径を有する球状の微粒子であり、各粒子には特定の機能性を備えている。

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

(i) 水酸基、(メタ)アクリル基修飾環動ポリマーの低修飾品の合成、基礎物性評価

シクロヘキシル基修飾により、水酸基の量を低減した環動ポリマーの開発はラボスケール(100g)から試作スケール(10kg仕込み)へと進んでおり、現行品に相当する量産が可能であることが分かった。必要なポリマー物性、基礎特性の評価も行い、各企業にワークサンプルとして提供した。(メタ)アクリル基の低修飾率環動ポリマーについては、5.0kg仕込みの試作を実施し、問題なく目的ポリマーを得た。

(ii) 熱可塑性樹脂系との相互作用可能な官能基を導入した環動ポリマーの合成と評価

特にポリアミド樹脂の強靱化検討用(東レ株式会社向け)の環動ポリマー試作(最大8kg仕込み)は数回行い、環動ポリマー軸分子量が11000~35000の場合には問題なく試作出来た。保存安定性、残存溶媒の課題については、カルボキシル基の量の最適化や低温保存、乾燥工程の最適化により解決の目途が立った。

(iii) 環動ポリマーの新規合成方法、改良合成方法の量産性向上の検討

CDの包接率が低い環動ポリマーに関する開発において、現行品の包接率28-33%に対して、15-20%という低包接率環動ポリマーの少量ラボ合成に成功し、各企業に提供した。また、量産化に関しては、宇部興産と連携して、その可能性を検討している。

(iv) 新規強靱化材料の開発・検討

これまでに、架橋環動ポリマーのマイクロビーズの処方開発、サンプル作製、樹脂添加効果の確認を行い、熱可塑性エラストマーへの添加効果として、伸張性、破断強度の向上を確認できた。また熱可塑性樹脂の場合、耐衝撃性の向上を確認できた。当該年度は、新規配合開発、粒子表面に特殊官能基を付与した微粒子、ミクロンオーダーからサブミクロンオーダーへの粒子径低減について検討する。

2-2 成果

- ・カルボキシル基修飾品、低水酸基価品、低アクリル基修飾品、低包接率品等、様々な環動ポリマーの合成検討が進み、各研究開発機関に提供できる種類が増えた。具体的な提供量を以下に示す。

水酸基タイプ環動ポリマー：42.5kg

カルボキシル基修飾環動ポリマー：4.0kg

ラクトン長を変更した修飾環動ポリマー：200g

低水酸基価環動ポリマー：200g

低(メタ)アクリル修飾環動ポリマー：100g

低包接率環動ポリマーのグラフト体及びアクリル修飾体：15g

架橋マイクロビーズ：500g

その中で、カルボキシル基修飾、低水酸基価(特にシクロヘキシル基修飾)に関しては、量産向けの試作(10kg仕込)まで進んでおり、現在の量産設備でも対応可

能であることが分かった。

- 各企業の用途に適応可能なサンプルの他に、開発したサンプルの基礎物性の検討や量産検討も実施してきた。例えば、低水酸基価環動ポリマーを図1に示したような2つの方法で検討し、水酸基の不活性化(a)について、その効果をウレタンエラストマー配合として評価した(図2)。水酸基価が高い現行品よりも、ある範囲まで水酸基を減らした方は伸張率と破断強度が向上することが確認された。また、水酸基価が低すぎると効果が見られないことも分かった。
- 架橋環動ポリマーマイクロビーズを用いた樹脂の強靱化に関しても、熱可塑性ポリウレタン、ポリ乳酸、ポリスチレンなどの樹脂で効果を確認できた。

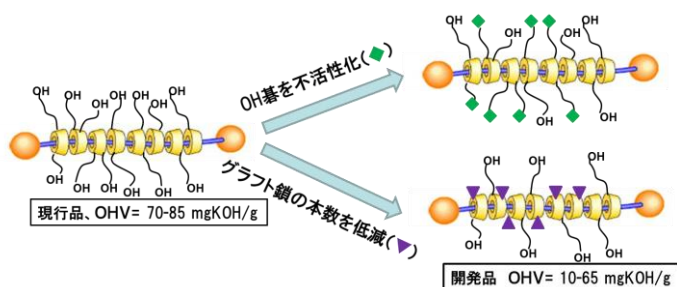


図1. 低水酸基価環動ポリマーの作製方法 (a) 水酸基の不活性化、(b) ラクトン鎖の本数を低減する

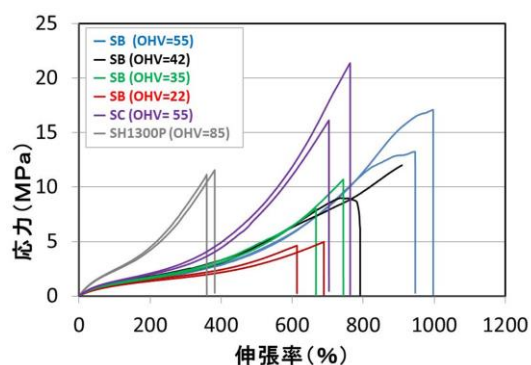


図2. ブチルカルバモイル (SB)、シクロヘキシルカルバモイル基(SC)修飾による低水酸基価(OHV)ポリロタキサンを用いたウレタンエラストマーの引っ張り特性。SH1300Pは現行品である。

2-3 新たな課題など

以下の課題が明らかになったので、来年度、注力して解決に繋げたい。

- 図1の(b)法について、化合物の最適化を継続的に検討する。また、カルボキシル基変性品についても東レ株式会社の要求量を見極め、生産体制を構築する必要がある。
- 現行環動ポリマーや試作段階まで開発が進んだ環動ポリマーの整粒は、液体窒素で冷却しながら粉砕する方法を採用している。しかしながら、各企業における将来の環動ポリマーの使用量を考慮すると、冷却粉砕方式では対応が困難であると考えられる。そのため、来年度、整粒方法の検討も行う予定。
- 低包接率環動ポリマーの作製の改良に加えて、新たな骨格の環動ポリマーの構築に関する情報収集を開始し、来年度に合成検討に注力する。

3. アウトリーチ活動報告

該当なし。