

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：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 2 9 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

研究開発機関名：

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

本研究では、研究開発責任者らが独自に開発した希土類重合触媒技術を生かし、新たな分子設計に基づき、性質の異なる複数のモノマーの精密共重合を行うことにより、優れた複合機能を有する新しいタフポリマーを開発する。特に、優れた耐熱性や寸法安定性を有するシンジオタクチックポリスチレン連鎖や良好なゴム弾性を有するポリ共役ジエン連鎖を併せ持つ共重合体の合成、特異な物性が期待できる極性オレフィンなどを併せ持つオレフィン共重合体の合成、及びそれらの機械物性評価を中心に研究を進める。

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

物性評価のため、水素添加されたスチレン-イソプレン-スチレン共重合体の薄膜を真空加熱プレスにより作製した。山形大学の伊藤先生、西辻先生のグループによる動的粘弾性測定の結果、トリブロック共重合体（スチレン 27%）の水添ポリイソプレン部に由来する T_g (-10°C) (図1) が、水添ポリイソプレン単体の T_g (16°C) (図2) より大きく降下しており、ブロック共重合体中の水添ポリイソプレンユニットの局所的な分子運動性の向上を示唆する結果となった。

トリブロック共重合体(スチレン 27%)

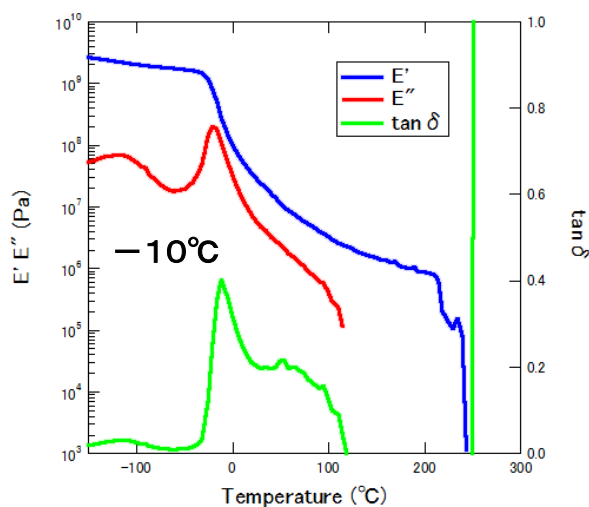
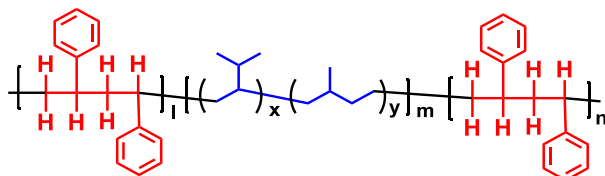


図1 トリブロック共重合体の DMA データ

水添ポリイソプレン

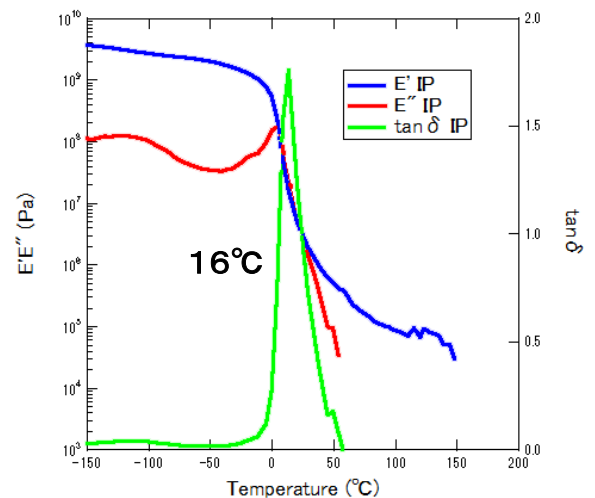
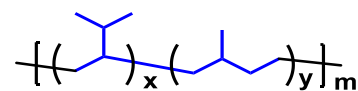
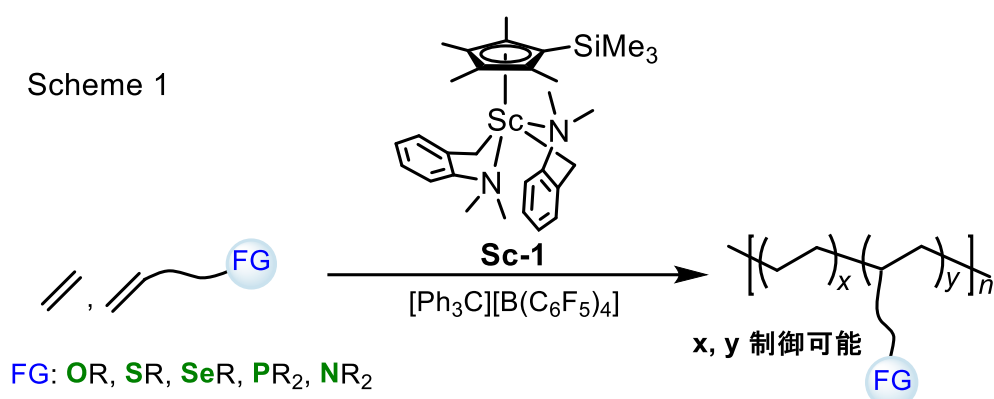


図2 水添ポリイソプレンの DMA データ

一方、スカンジウムとヘテロ原子との特異な相互作用を生かした触媒設計や分子設計を行うことで、ヘテロ原子を含む α -オレフィンとエチレンとの共重合を実現し、様々なヘテロ原子を含む高分子量の機能性ポリオレフィンの合成に成功した (Scheme1)。得られたポリマー材料は、幅広い組成比でポリオレフィン部位と極性ユニットの両方を持つため、従来のポリオレフィンと様々な極性ポリマー材料などとの相溶性や着色性などを高める添加剤としての応用が期待できる。また、 α -オレフィンのヘテロ原子が金属イオンに配位して、重合反応が進行する作用機構を理論計算によって明らかにした。



2-2 成果

スチレン-イソプレン-スチレンのトリブロック共重合体と水添ポリイソプレンの動的粘弾性を比較すると、ブロック共重合体の水添ポリイソプレン部に由来する T_g (-10°C) が、水添ポリイソプレン単体の T_g (16°C) より大きく低下していることから、シンジオタクチックポリスチレン連鎖がブロック共重合体中の水添ポリイソプレンユニットの熱物性に大きな影響を与えていることが明らかとなった。

一方、 $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-o})_2]$ とボレート化合物 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ からなる触媒系を用いることにより、ヘテロ原子（酸素、硫黄、セレン、リン、窒素）を含む α -オレフィンとエチレンとの共重合を任意の混合比で実現すると共に、様々なヘテロ原子を含む高分子量の機能性ポリオレフィンの合成に成功した。従来のチタンやジルコニウムなどの第4族の遷移金属触媒やニッケルやパラジウムなどの第10族の遷移金属触媒では、導入できる極性オレフィンモノマーの量や生成物の分子量が低いといった問題があった。本成果は従来の認識を覆すものであり、極性モノマーと非極性モノマーの共重合触媒の設計・開発に新しい指針を与えた。

2-3 新たな課題など

特になし。

3. アウトリーチ活動報告

特になし。