

# 熊谷研究助成表彰報告書

(令和3年度 助成分)

令和 5年 5月 2日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

広島大学大学院

所属学部学科・所属部課室・役職

先進理工系科学研究科 准教授

氏名 田中 亮

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り最終報告致します。

1. 研究テーマ及び期間 自己修復性およびリサイクル性を有する炭化水素系ゴム材料の開発 令和 4年 4月～令和 5年 3月
2. 共同研究者名 氏名 所属機関・職名 該当なし
3. 成果の概要 本研究では、動的な架橋点を鎖内の望みの位置に有するエチレン-プロピレン共重合体などの炭化水素系ゴム材料に利用可能なポリマーの合成法を確立する。通常のゴム材料は、ポリマー主鎖や側鎖に導入したC=C二重結合を過酸や硫黄でラジカル架橋して用いており、その脱架橋においては主鎖の切断も進行するため、一般的に再利用は困難である。これに対し本研究では、適切な動的な架橋点の構造設計によって汎用的なゴム材料の高い物性を保ちつつ、架橋構造の可逆的な切断と再構成によるリサイクル性を付与することを目的としている。可逆的な架橋構造としては、ボロン酸に着目した。ボロン酸は脱水環化三量化を介してボロキシンの平衡状態にあり、ポリオレフィンやポリ共役ジエンなどの炭化水素ポリマーに対して導入できれば架橋構造を形成できると期待できるが、無保護のボロン酸は配位重合触媒系の多くに含まれる有機アルミニウムとトランスメタル化して脱離するため、ボロン酸を有するモノマーをオレフィンや共役ジエンと共重合することは困難であった。一方で我々は最近、ボロン酸を1,8-ジアミノナフタレン(dan)で被覆したモノマーがプロピレンとの共重合に有効であることを見出した。danは酸性条件下で簡単に脱保護することができるため、重合直後のポリマーを酸性メタノール中に沈殿させることで、脱着可能なボロン酸架橋点を持つポリオレフィンの合成が実現可能となる。

そこで本研究では、オレフィンや共役ジエンとボロン酸アミドモノマーとの配位共重合を検討し、様々なエラストマー性汎用炭化水素ポリマーに対してボロン酸が導入できることを示した。まず、エチレン-プロピレンゴムにおいては、エチレンとプロピレン両方のリビング重合に有効なフェノキシミンチタン触媒を用いると、ナフタレンジアミドで被覆したアルケニルボロン酸モノマーとエチレン・プロピレンの三元共重合が進行した。本重合系は、様々な鎖長を有するアルケニルボロン酸モノマーを用いた共重合に有効で、分子量分布の小さい高分子量体が得られることが分かった。また、10g程度までのスケールアップも問題なく可能であった。

一方、ブタジエンゴムに対するボロン酸の導入には、Nd触媒とNi触媒の2種類を用いて成功した。Nd触媒による重合では多峰性の分子量分布を持つポリマーが生成するが、ブタジエンのリビング単重合を進行させるカチオン性Ni触媒では単峰性のポリマーが生成し、共重合条件を検討することでボロン酸導入位置の制御も期待できる。また、スチレン-ブタジエン共重合体に対するボロン酸の導入は、リビングラジカル重合でも成功している。これらの共重合体は、合成直後はクロロベンゼンやTHFに可溶であったが、酸性メタノールで再沈殿後十分に乾燥するとあらゆる溶媒に不溶となり、架橋が進行したことが分かった。

架橋後の共重合体は十分な破断強度(20~30MPa)と破断伸び(400~1200%)を示し、ゴム材料として十分な物性を有していることが分かった。また、架橋ポリマーは水熱反応や酸性条件で脱架橋することがなく、通常的环境下では長期にわたって安定に存在できることも分かった。ただし、ボロン酸をキレートできるN-メチルジエタノールアミンを加えて加熱すると、ポリマーがトルエンに完全に溶解した。回収したポリマーの<sup>1</sup>H NMRおよびGPC測定から、ホウ素部分がキレート化によって脱架橋され、分子量が低下することなく元のポリマーに戻ったことが分かった。脱架橋反応の進行は、反応途中で溶解していない架橋ポリマーの膨潤試験において、架橋密度が低下を観測することでも追跡できた。このような結果から、ボロン酸で架橋したポリオレフィン・ポリ共役ジエンは、通常的环境下では安定だが、必要に応じて脱架橋が可能なりサイクルに適した性質を持っていることが分かった。

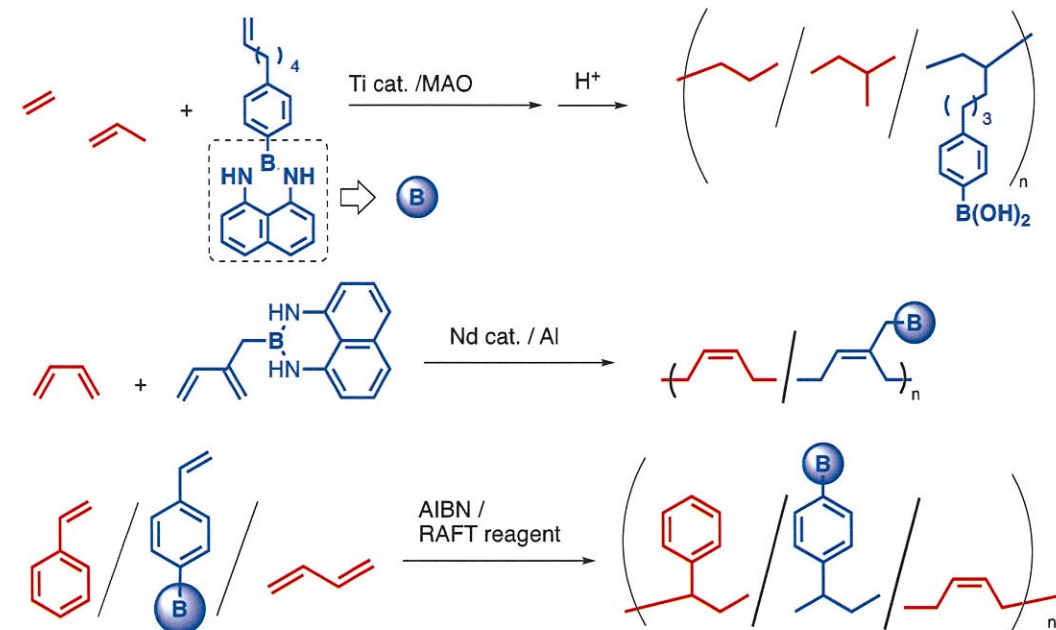


図. ボロン酸アミドモノマーとエチレン/プロピレン、ブタジエン、スチレンとの共重合

#### 4. 研究成果の発表状況 (予定を含む)

“含ホウ素モノマーの共重合によるポリオレフィンの機能化” 田中 亮, 第16回次世代ポリオレフィン総合研究会, オンライン, 2022年8月23日, 10

“ジアミノナフタレンで保護されたボロン酸を有する共役モノマーの重合” 西園 麻里, 田中 亮, 中山 祐正, 塩野 毅, 第71回高分子討論会, 北海道大学, 2022年9月5日, 1B11

“ジアミノナフタレンで保護されたボロン酸含有モノマーを用いたEPMの合成” 坂東 悠介, 田中 亮, 中山祐正, 塩野 毅, 2022年日本化学会中国四国支部大会 広島大会, 広島大学東広島キャンパス, 2022年11月12日, 2PB-32