

精密構造の制御された新規ゴム材料の開発と その物理的特性の評価

広島大学大学院工学研究科 田中 亮

1. 研究の背景

一本のポリマー鎖内に異なる規則性を有するステレオブロックポリマーは、単一の規則性からなるポリマーと比べて異なる熱的性質や機械的性質を示す。このようなポリマーを配位重合によって合成するには、単独のモノマーのリビング重合途中で添加剤等によって反応の位置・立体特異性を変化させることが必要である(図 1)。実際、いくつかのプロピレン重合触媒を用いて、温度・圧力・溶媒などを変化させることによりシンジオタクチック連鎖もしくはイソタクチック連鎖とアタクチック連鎖がブロック的に結合したステレオブロックポリプロピレンが合成されている。しかし、オレフィンの配位重合における立体特異性は用いる触媒の構造の対称性に大きく依存しており、外的要因による選択性の制御は困難である。そのため、イソタクチックとシンジオタクチックなど、2 種類の高特異性を切り替えられる例は全く報告されていなかった。

一方、共役ジエンの配位重合における立体特異性は用いる錯体の構造だけでなく錯体を活性化する助触媒の種類によって大きく変化する例が多い。従って、適切な触媒と助触媒群を組み合わせることでリビング性を保ったまま立体特異性を変化させることができれば、ステレオブロックポリマーの合成が可能になると考えた。イソプレンはその重合形式によって全く物性の異なるポリマーを与える。例えば *cis*-1,4 および *trans*-1,4 規則的なポリイソプレンは両者ともガラス転移温度が -60°C 前後のゴムであるが、*trans*-1,4 ポリイソプレンのみが 40°C 程度の融点を持つ。今回の研究ではネオジム錯体を用いたイソプレンのリビング重合系において添加剤を重合途中で加えることで選択性を変化させ、ステレオブロックポリイソプレンを合成した。また、その物性についても評価した。

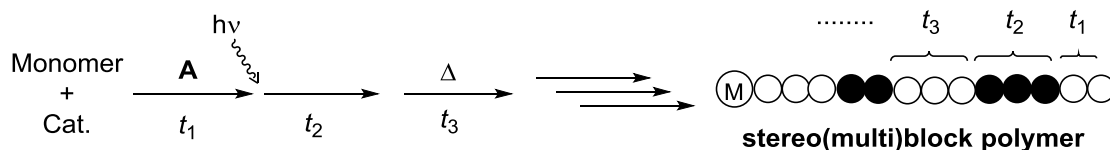
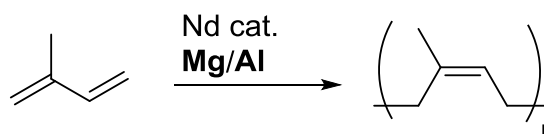


図 1. 添加剤や光・熱による選択性の変化を利用した
ステレオ (マルチ) ブロックポリマーの合成

2. Nd-Mg/ Al 系を用いたイソプレンの *cis*-1,4 特異的リビング重合

Nd(BH₄)₃(thf)₃ を開始剤, Bu₂Mg を活性化剤として用いたイソプレンのリビング重合系に対して有機アルミニウムを Al/Mg 比を変化させながら加え, *cis/trans* 選択性的変化を調べた (表 1). その結果, アルミニウムを加えない場合は *trans* 選択的に重合が進行するが, アルミニウムの量を増やすにしたがって *cis*-1,4 連鎖の割合が増加し, Al/Mg 比 100 ではほぼ *cis* 選択的に重合が進行することがわかった. 得られたポリマーの分子量分布は 1.5-1.7 とやや広く, 収量と分子量から求められるポリマー鎖数はほとんど変化しないことから, 触媒が失活していることが示唆された. この触媒の失活は 'BuCl を加えることによって抑制することができ, 分子量分布の狭いポリマーが得られた.



Run	Al / Mg	<i>cis</i> -1,4 ^a (mol%)	<i>M_n</i> ^b (10 ³)	PDI ^b
1	1	5	31	1.1
2	20	48	78	1.6
3	40	59	121	1.5
4	100	85	55	1.7

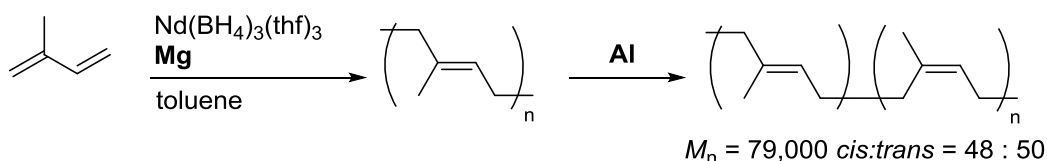
^aDetermined by ¹H / ¹³C NMR.

^bDetermined by GPC calibrated with polystyrene standard.

表 1. ネオジウム錯体を用いたイソプレン重合における Al/Mg 助触媒比率の影響

3. ステレオブロックポリイソプレンの合成とその物性評価

先に得られた結果を基に, Mg/Al の逐次添加による *trans*-1,4 連鎖および *cis*-1,4 連鎖からなるステレオブロックポリイソプレンの合成を試みた. まず Nd 錯体を Bu₂Mg のみで活性化して *trans*-1,4 ポリイソプレンをリビング的に合成し, 続けて Mg に対して過剰のアルミニウムを加えて重合反応を継続した (式 1). その結果, 分子量分布が狭く, *cis*-1,4 連鎖と *trans*-1,4 連鎖がほぼ同じ割合で含まれるステレオブロックポリマーを高収率で得ることに成功した. 合成したステレオブロックイソプレンは *trans*-1,4 連鎖由来の融点と *cis*-1,4 連鎖由来の低弾性率を示し, 両方のブロックの性質を併せ持つ材料となることが分かった. 破断伸度は 28% と低い値に留まったが, この点は分子量やブロック鎖長比を検討することで改善できると考えており, *trans*-1,4 連鎖の低い融点を改善することと共に今後の課題であると考えている.



式 1. Mg/Al 助触媒の逐次添加によるステレオブロックポリイソプレンの合成