

研究助成 研究成果報告書

平成25年 8月30日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

芝崎 祐二



記

1. 研究課題名

和文 芳香族ポリアミドと脂肪族ポリエステルからなる新規熱可塑性エラストマーの合成と特性
英文 Synthesis and properties of novel thermoplastic elastomer based on aromatic polyamide with aliphatic polyester

2. 申請者名(代表研究者)

氏名 芝崎 祐二	ローマ字表記 Yuji Shibasaki
所属大学・機関名 岩手大学	英訳表記 Iwate University
学部・部課名 工学部	英訳表記 Faculty of Engineering
役職名 准教授	英訳表記 Associate Professor

3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

4.英文抄録 (300 語以内)

This research involves two major theme, synthesis of multiblock copolymers based on oligoamide with poly(propylene glycol) (PPO), and synthesis of polyguanamines based on 2-(*N,N*-dibutylamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine (BDCT) with aromatic amines as the potential use for the hard segment of thermoplastic elastomer (TPE).

For the 1st theme, oligobenzamides having well-defined architecture were prepared. This hard segment was prepared by the step-wise condensation reaction using terephthalic acid (TPC) as the core, *N*-methylaminobenzoic acid (MAB) as the building block, and thionyl chloride as the condensation reagent. Five MAB monomers were reacted at the both ends of TPC, giving the rigid-rod molecule (MAB₅-TPC-MAB₅). The corresponding copolymer was successfully prepared by the direct polycondensation of this molecule with PPO having diamine function at the both ends.

For the 2nd theme, solution polycondensation of BDCT with various aromaticdiamines, including 4,4'-oxydianiline (ODA), *p*-phenylenediamine (pPDA), *m*-phenylenediamine (mPDA), *o*-tolidine (oTD), 4,40-(9-fluorenylidene)dianiline (BAFL), and 2,4-diamino-6-(*N,N*-dibutylamino)-1,3,5-triazine (DABT), was investigated. High molecular weight (>10,000) polyguanamines (PGs) were obtained via the polymerization of BDCT with ODA, pPDA, oTD, and BAFL at 150–180 °C in *N*-methylpyrrolidone (NMP) for 6 h. The polymerizability with BDCT was determined on the basis of the molecular weights of the polymers and the chemical shifts of the NMR data as follows: ODA > oTD > BAFL > pPDA > mPDA ~ DABT. PGs were obtained from the reaction of BDCT with ODA and mPDA in only 55–77% yield, which may be attributed to the formation of cyclic oligomers. All of the polymers showed high thermostability (5% weight-loss temperature in N₂ greater than 444 °C), and the polymers generated from reaction of BDCT with ODA, mPDA, and BAFL exhibited good solubility in tetrahydrofuran and polar aprotic solvents such as NMP.

5. 研究目的

熱可塑性エラストマーは、熱により成型加工、リサイクル可能なゴムであり、自動車、電子電気機器などに幅広く用いられている。一方で、熱可塑性エラストマーの性能に対する市場からの要求は向上しており、高温作動可能なゴム開発が望まれている。現在高温作動可能な熱可塑性エラストマーとして、ポリアリレート、ポリウレタン、ポリアミド系などが知られているが、これらのハードセグメントは縮合重合で合成するため、分子量に分布があるのが一般的であり、このことが融解温度幅の増大につながっている。また、ハードセグメントの強い水素結合により融点が決定されるため、構造を少々変更しても、融点は大きくは変わらない。

我々の研究グループでは、縮合系高分子であるポリアミド、ポリエーテルケトンの合成において、分子量・分子量分布の精密な制御に成功している。これらの技術的な背景をもとに、本研究ではハードセグメントとして芳香族アミドを、ソフトセグメントとして脂肪族エーテルやエステルを導入し、融点幅の非常に狭い耐熱性熱可塑性エラストマーの開発を目的とした。

本研究では、ハードセグメント部分であるポリアミドに、より分子設計の容易なポリグアナミンを用いることを目指し、2-(*N,N*-ジブチルアミノ)-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン (BDCT) と各種ジアミンとの重縮合挙動を詳細に調べた。また、アミドのハードセグメント構築のためにビルスマイヤー試薬による段階的なアミド化を利用し、アミドの10量体、20量体を合成し、これにソフトセグメントとして脂肪族ポリエーテルであるポリプロピレンオキシドを共重合させ、マルチブロック共重合体を合成した。

6. 研究内容及び成果の本文

別紙に記載。

7.今後の研究の見通し

6で述べたように、本研究では、ハードセグメントに分子量の明確で分子量分散のないベンズアミドを段階的な反応により合成し、これとソフトセグメントであるポリプロピレングリコールとのマルチブロック共重合体の合成とそのエラストマーへの展開を目指した。さらなる研究の展開のため、分子設計の容易なポリグアナミンに着目し、2本のアルキル側鎖を有するトリアジンジクロリド (BDCT) と、各種芳香族ジアミンとの重縮合挙動を詳細に調べた。現段階ではベンズアミドとソフトセグメント構造体からなる材料はエラストマーとしての高い潜在性を示すが、実用化まではやや遠く、さらなる構造の最適化などの検討が必要であると考えられる。しかし、数年以内には実用化レベルまで持つことが可能であると確信している。一方で、ベンズアミドのハードセグメントの窮屈な分子設計を開放するべく、安価で入手しやすいポリグアナミンをハードセグメントに用いることで、より汎用的な材料開発が期待される。ポリグアナミンでは、ベンズアミドよりも高密度で側鎖基を導入することが可能であることから、興味深い材料開発につながると大きく期待される。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

Reactive & Functional Polymers 73 (2013) 756-763
Kyohei Saito, Naoya Nishimura, Shigeko Sasaki, Yoshiyuki Oishi, Yuji Shibasaki

[注1] 本報告書は、研究終了後3ヶ月以内に必ず提出してください。

[注2] (お願い) 電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。〈E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注3] この報告書を当財団の事業報告書(年報)及び当財団のホームページに掲載することがありますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

この度は、貴重な助成金をいただき大変感謝しております。ここに御礼申し上げます。エラストマーの研究は非常に興味深く、分子設計次第で新規で有用性の高い材料の開発が可能であることから、私ども合成化学の研究者にとっては今後とも継続して取り組んでいきたいテーマであります。1年では限られた結果しか出せませんでした。この助成で得られた知見をもとに、今後ともエラストマーに関わる研究を継続していく所存です。今後とも、エラストマーに携わる研究者への助成をお願いしたく、基礎研究に携わる研究者のための財団であり続けていただきたく存じます。

このたびは大変ありがとうございました。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上

