

研究助成研究成果報告書

令和 4年 9月 15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

田中 亮



記

1.研究課題名

和 文 星型ステレオブロックポリイソプレンの合成とその高性能エラストマー材料への応用
英 文 Star-assembly of stereoblock polyisoprene and its application to high-performance elastomeric materials

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 田中 亮	ローマ字表記 Ryo Tanaka
所属大学・機関名 広島大学大学院	英訳表記 Hiroshima University
学部・部課名 大学院先進理工系科学研究科	英訳表記 Graduate School of Advanced Science and 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)

Star polymers are unique materials because of their characteristic physical properties compared to those of corresponding linear polymers. Synthetic methods of star polymer using coordination polymerization have been very limited despite many synthetic examples using other mechanisms are reported. A boroxine-boronic acid equilibrium via dehydrative trimerization is one of the possible candidates for the star assembly of linear polymers, and we recently achieved the synthesis of star polyolefin using living coordination polymerization and chain end functionalization using boronic acid-containing comonomer. In this research, the applicability of the synthetic method using boronic acid functionality to star polydiene synthesis was validated. Here, diene monomers bearing boronic acid functionality masked with 1,8-diaminonaphthalene were applied to copolymerization with isoprene or butadiene using neodymium borohydride complex as a catalyst. The comonomers were tolerant to excess modified methylaluminoxane (MMAO) thus applicable to the polymerization system using MMAO. The corresponding pinacol borate, on the other hand, was highly reactive toward MMAO and no incorporation to the obtained polymer was observed. ^{13}C NMR microstructural analysis of the hydrogenated copolymer revealed that all the comonomer was incorporated into the chain end. Thus, these obtained polymers would further be converted to star polymer using the dehydrative condensation of boronic acid functionality located at the chain end. Moreover, such boronic acid moiety was further converted into other functional groups via Suzuki-coupling, giving various end-functionalized polydienes.

5.研究目的

ゴム材料は自動車のタイヤの他、被覆材・建築資材・医療関連などあらゆる用途に用いられ、世界で年間 3000 万トン弱が生産される重要な工業材料の一つである。その中でも、*cis*-1,4 規則性を持ったポリ共役ジエンは耐寒性や軽量性に優れ、最も多く用いられている。工業的に用いられているゴム材料はほとんどが線状構造をしているが、星型構造などの多分岐構造にすることによって、粘弾性特性など様々な物性を大きく変えられると期待できる。一般的にポリ共役ジエンは希土類やニッケル、コバルトなどの触媒を用いた配位重合によって合成されるが、このような多分岐構造や星型構造を精密合成できる手法はまだない。

代表研究者は以前に、ボロン酸を用いたアルケニルモノマーをオレフィンとブロック的に共重合させ、得られた末端ボロン酸モノマーを脱水縮合させると、星型ポリオレフィンが合成できることを見出している。このような星型ポリオレフィン、対応する線状ポリマーと比べて破断強度が 2 倍程度に増加することがわかっている。

そこで本研究では、末端にボロン酸官能基を有する共役ジエンポリマーの合成について検討した。以前の研究における傾向と同じく、ボロン酸やそのピナコールエステルを有する共役ジエンモノマーは重合系中の有機アルミニウムと反応してホウ素部分が脱離するので、共重合に用いることができなかったが、ボロン酸部分を 1,8-ジアミノナフタレンで保護した共役ジエンモノマーを用い、ネオジム錯体を用いてブタジエンやイソプレンと共重合させたところ、全てのポリマー末端にボロン酸が導入されたポリ共役ジエンを得ることに成功した。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

本研究では、共役ジエンポリマーの末端に対してボロン酸官能基を導入する際に、配位重合触媒系中でホウ素官能基が分解されずに残るモノマーを新たに開発できた。今後は、共役ジエンの主鎖中にボロン酸を有するコモノマーをランダムに共重合させることを考えている。ボロン酸官能基がランダムに配置された共役ジエンポリマーは、分子間でのボロン酸の脱水環化三量化反応を経て架橋が起こると考えられるので、硫黄や過酸で架橋されたゴム材料の代替として期待できる。今回は検討しなかったが、ニッケルやコバルト触媒を用いた共重合も検討することで、ランダム共重合を達成する予定である。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

学会発表

“ネオジム錯体触媒を用いた共重合によるホウ素官能基化共役ジエンポリマーの合成” 田中 亮, 桑原 唯菜, 中山 祐正, 塩野 毅, 第70回高分子討論会, オンライン, 2021年9月7日, 2C04

論文発表(投稿中)

Synthesis of chain-end functional polydienes via copolymerization of a boronic acid amide monomer. Tanaka, R.; Kuwabara, Y.; Nakayama, Y.; Shiono, T. *Submitted*.

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と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ホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。