

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：52201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05611

研究課題名(和文)有機希土類触媒を用いたステレオトリブロックポリジエンの開発および物性評価

研究課題名(英文) Development of stereo-triblock polydienes by organo rare-earth catalysts and mechanical properties of polydienes

研究代表者

西井 圭 (Nishii, Kei)

小山工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：00552928

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、シクロペンタジエニル配位イットリウム触媒およびトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートで活性化した触媒系による1,3-ペンタジエン(PD)重合において isotactic-trans-1,4-選択的リビング重合の進行をはじめて達成した。また、本触媒系のリビング重合性を利用してPD-1,3-ブタジエンブロックコポリマーの合成にも成功した。さらに、得られた isotactic-trans-1,4-ポリペンタジエンは加硫せずに優れた機械的物性(引張強度：7.1MPa, 破断伸縮率：2600%)をもつ熱可塑性エラストマーであることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PD重合で得られるポリPD(PPD)について、合成・ポリマー物性に関する報告は少ない。とくに、均一系触媒を用いた isotactic-trans-1,4-PPD(ITPPD)の合成例はなく、製品や用途開発が全く行われていない。よって、ITPPDの合成およびその物性評価で特長を見出すことができれば、現代社会で重要な工業材料になり得る。このため、ITPPDを合成することが高いチャレンジ性を有している。また、近年の環境問題や循環型社会の構築といった社会的ニーズという視点から、余剰C5留分の一部であるPDモノマーを有効利用し、TPEへ変換する本研究は「新規材料の創製」に大きく貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Regio- and stereoselectivity control in the polymerization of 1,3-conjugated dienes is of much interest and importance. We report herein for the first time the isospecific trans-1,4-selective living polymerization of 1,3-pentadiene (PD) by a cyclopentadienyl-ligated yttrium catalyst/triphenylmethylium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, which afforded crystalline isotactic-trans-1,4-poly(pentadiene) showing good elastic properties without vulcanization (tensile strength up to 7.1 MPa with elongation at break of 2600%). Block copolymerization of PD and 1,3-butadiene (BD) has also been achieved to give novel isotactic-trans-1,4-polyPD-block-cis-1,4-polyBD copolymer by sequential monomer addition.

研究分野：高分子化学関連

キーワード：1,3-ペンタジエン イソタクチック トランス-1,4 リビング重合 熱可塑性エラストマー イットリウム触媒

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱可塑性エラストマー (TPE) は、そのユニークな機械的物性により、様々な用途に利用されている。一般に、TPE はハードセグメントとソフトセグメントのマルチブロックから構成されており、物理的架橋点によって3次元ネットワークを形成する。代表的な TPE として、スチレン (St) と 1,3-ブタジエン (BD) またはイソプレン (IP) の ABA タイプのトリブロックコポリマーが知られており、St-St ブロックが「ハード」セグメントとして、BD-BD または IP-IP ブロックが「ソフト」セグメントとして機能する。最近では、エチレン、 α -オレフィン、環状オレフィンコポリマーをベースとした TPE も報告されている。そして、結晶性のポリエチレンやイソタクチックポリプロピレンブロック、あるいは環状オレフィンポリマーブロックが「ハード」セグメントを形成し、非晶性のアタクチックポリプロピレンやエチレン-高級 α -オレフィンコポリマーブロックは「ソフト」セグメントを形成する。これらの先行研究で合成された TPE は、ほとんどが異なる2種類以上のモノマーの共重合で得られ、単一モノマーから生成する TPE の報告例は少ない。ところで、余剰 C5 留分の一部として知られている 1,3-ペンタジエン (PD) は、IP や BD と比較して反応性が低いため重合に関する研究は限られていた。よって、PD モノマーを重合により有用な TPE に変換できれば、余剰 C5 留分の有効活用および新規材料の創製につながる可能性が極めて高い。

2. 研究の目的

本研究では、有機希土類錯体触媒を用いて PD 重合を行い、新規高性能 TPE 材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

様々な置換基を有するシクロペンタジエニル (Cp) 配位子をもつハーフサンドイッチ型希土類ジアルキル錯体を用いて、触媒活性、立体選択性に対する配位子および中心金属の影響について系統的に評価した。

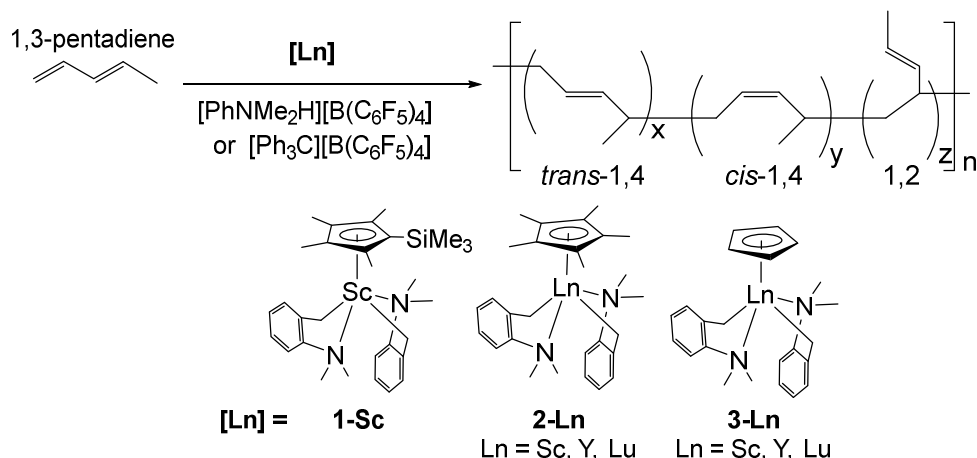


図1 本研究で用いたハーフサンドイッチ型希土類錯体。

4. 研究成果

(1) 様々なハーフサンドイッチ型希土類錯体 (図1) を用いて PD 重合を行った結果を表1に示す。錯体の配位子と金属の組み合わせが、重合活性と立体選択性に大きな影響を及ぼすことが確認された。C₅Me₄SiMe₃ 配位 Sc (スカンジウム) 錯体 **1-Sc** と [PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] の組み合わせた触媒系は、25 °C での PD 重合において高い重合活性と適度な *cis*-1,4-選択性を示した (表1, run 1)。錯体の Cp 配位子の立体障害が小さくなるにつれて (**2-Sc**, **3-Sc**) *cis*-1,4-選択性は低くなった (表1, runs 2, 3)。C₅Me₅ 配位 Y (イットリウム) 錯体 **2-Y** (表1, run 4) は、錯体 **2-Sc** よりも比較的高い *trans*-1,4-選択性を示した。つぎに、立体障害が最小の C₅H₅ 配位錯体 **3-Y** では、高い *isotactic-trans*-1,4-選択性 (*mm* = 73%, *trans*-1,4 = 94%) を示した (表1, run 6)。また、**3-Y** と [Ph₃C][B(C₆F₅)₄] を組み合わせた触媒系を用いると、さらに高い立体選択性 (*mm* = 80%, *trans*-1,4 = 95%) のポリマーが得られた (表1, run 8)。同触媒系により 0 °C で重合を行うと、*isotactic-trans*-1,4-選択性 (*mm* = 95%, *trans*-1,4 = 99%) が向上し最も高い値となった (Table 1, run 9)。錯体 **3-Y** で得られた *isotactic-trans*-1,4-ポリ PD (PPD) (表1, runs 6, 8, 9) のメチル基の ¹³C{¹H} NMR スペクトルより、立体規則性は δ 19.96 ppm のイソタクチックトリアド: *mm*、 δ 20.00-20.05 ppm のヘテロタクチックトリアド: *mr* (*rm*)、 δ 20.11 ppm のシンジオタクチックトリアド: *rr* のメチル基に由来する共鳴線で比較することができる。この結果、run 6 (73%) < run 8 (80%) < run 9 (95%) の順で選択性が向上した。表1, runs 6, 8, 9 で得られた *isotactic-trans*-1,4-PPD の熱分析の結果、ガラス転移温度 (*T*_g) が約 -50 °C であることがわかった。**3-Y**/[PhNMe₂H][B(C₆F₅)₄] 触媒系で得られた *isotactic-trans*-1,4-PPD (表1, run 6) は融点 (*T*_m)

を示さず、非晶性ポリマーであることを確認した。一方、**3-Y**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 触媒系(表 1, runs 8, 9) で得られた isotactic-*trans*-1,4-PPD は、高い位置・立体選択性と一致し、明確な T_m ($T_m = 36\text{ }^\circ\text{C}$, $59\text{ }^\circ\text{C}$) を示した。

表 1 PD 重合の結果

Run	[Ln]	[B]	temp ($^\circ\text{C}$)	time	Yield (%)	M_n^b ($\times 10^4$)	M_w/M_n^b	1,4- <i>trans</i> /1,4- <i>cis</i> 1,2 (%) ^c	<i>mm</i> ^c (%)	T_g/T_m^d ($^\circ\text{C}$)
1 ^e	1-Sc	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	5 min	98	3.35	2.12	18/70/12	n.d. ^f	-52/n.o. ^g
2	2-Sc	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	5 min	100	1.96	2.10	19/59/22	n.d. ^f	-42/n.o. ^g
3	3-Sc	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	2 h	85	0.62	1.59	28/38/34	n.d. ^f	-40/n.o. ^g
4	2-Y	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	2 h	100	6.25	1.26	44/0/56	n.d. ^f	-26/n.o. ^g
5	2-Lu	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	2 h	100	1.52	1.74	24/16/60	n.d. ^f	-33/n.o. ^g
6	3-Y	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	2 h	93	5.86	1.57	94/1/5	73	-52/n.o. ^g
7	3-Lu	[PhNMe ₂ H][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	2 h	76	2.18	1.76	94/1/5	63	-51/n.o. ^g
8	3-Y	[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	25	1 h	100	11.5	1.38	95/1/4	80	-51/36
9	3-Y	[Ph ₃ C][B(C ₆ F ₅) ₄]	0	5 h	10	5.29	2.05	99/0/1	95	-50/59

^aConditions: [Ln] (40 μmol), [Ln]/[B] = 1/1 (mol/mol), [EPD]/[Ln] = 150, 10 mL toluene. ^bDetermined by gel permeation chromatography (GPC) in THF at 40 $^\circ\text{C}$. ^cDetermined by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR). ^dDetermined by differential scanning calorimetry (DSC). ^eData from *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9030. ^fn.d. = not determined. ^gn.o. = not observed.

(2) **3-Y**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄] 触媒系による PD 重合の詳細な挙動を調べるため、モノマー/触媒の比率を変えて 25 で重合を行った。この結果、モノマー/触媒比を 37/1 から 258/1 に上げると、得られるポリマーの分子量(M_n)は比例して増加し($M_n = 39\ 200 \rightarrow 196\ 000$)、分子量分布($M_w/M_n = 1.38-1.66$)はほぼ一定であった(図 2)。これらの結果は、重合がリビング的に進行していたことを示している。本触媒系は、PD のみならず BD においてもリビング重合が進行することを確認した(重合温度: 0 $^\circ\text{C}$, 25 $^\circ\text{C}$)。とくに、0 $^\circ\text{C}$ で BD 重合を行った結果、高 *cis*-1,4-特異的リビング重合の進行も確認した(*cis*-1,4 = 99%, $M_n = 71\ 200 \rightarrow 170\ 600$, $M_w/M_n = 1.43 - 1.34$)。

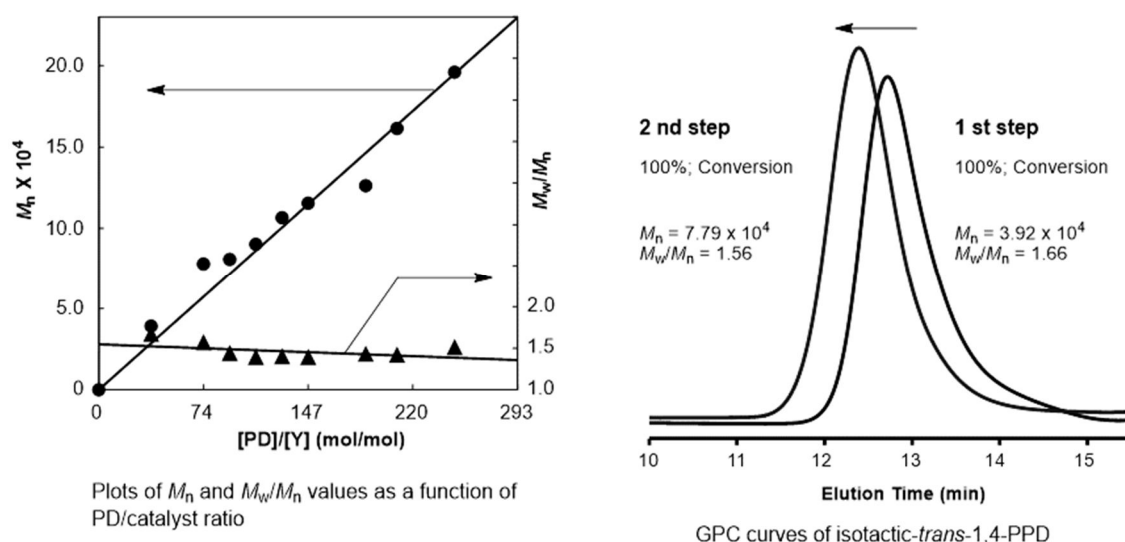


図 2 **3-Y**/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]触媒系で得られたリビング PD 重合の挙動(左)と GPC 曲線(右)。

本研究の目的である新規ブロックポリマーの創製のため、同触媒系のリビング重合性を利用して PD (重合温度 25 $^\circ\text{C}$) と BD (重合温度 25 $^\circ\text{C}$ あるいは 0 $^\circ\text{C}$) からなるステレオブロックポリマー (SBP) の合成を検討した。この結果、isotactic-*trans*-1,4-構造 (*mm* = 80%, *trans*-1,4 = 97%) のブロックと *cis*-1,4-構造 (*cis*-1,4 = 99%) のポリ BD (PBD) ブロックを有する新規 SBP の合成に初めて成功した(図 3, 4)。生成ポリマーは比較的高い分子量で狭い分子量分布 ($M_n = 212,500$, $M_w/M_n = 1.45$) であった。DSC (示差走査熱量計) による熱物性評価においても、それぞれのブロックに由来する T_m および T_g が観測された ($T_m = -4\text{ }^\circ\text{C}$; $41\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = -105\text{ }^\circ\text{C}$;

-53 °C)、本結果は、生成ポリマーがブロック構造を有していることを支持している。

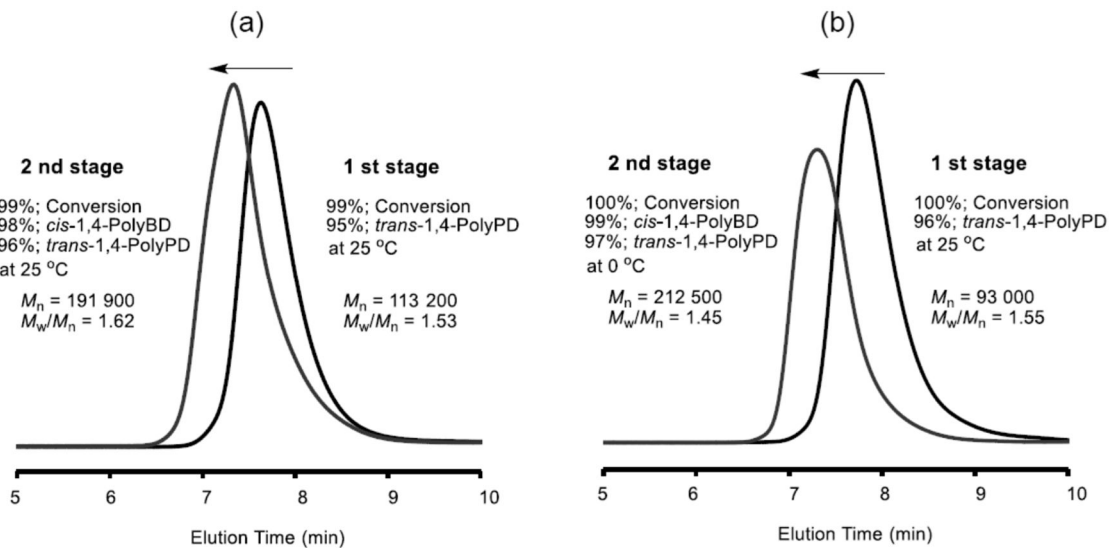


図3 3-Y/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]触媒系で得られた isotactic-*trans*-1,4-PPD および SBP の GPC 曲線 : PD 重合 25 °C → BD 重合 25 °C で実施 (a) , PD 重合 25 °C → BD 重合 0 °C で実施 (b).

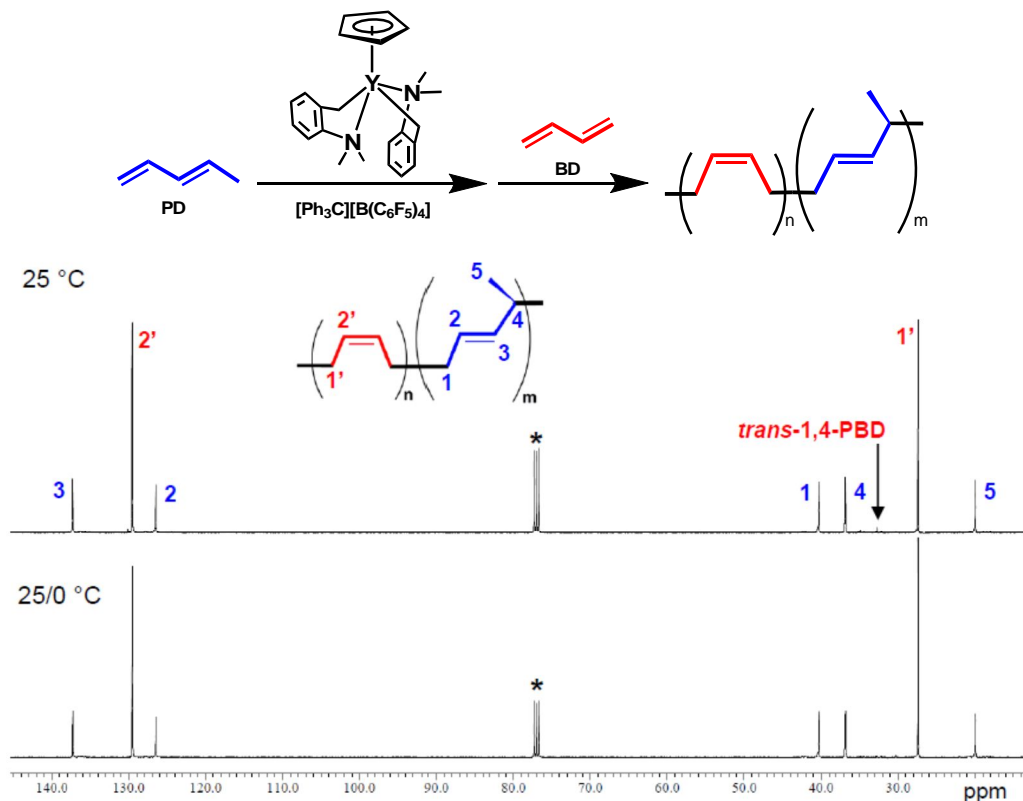


図4 3-Y/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]触媒系で得られた SBP の ¹³C{¹H} NMR スペクトル : PD 重合 25 °C → BD 重合 25 °C で実施 (上段) , PD 重合 25 °C → BD 重合 0 °C で実施 (下段) .

(3) isotactic-*trans*-1,4-PPD の機械的物性測定には、分子量の異なる 2 種類の isotactic-*trans*-1,4-PPD サンプル (PI : $M_n = 72\,200$, $M_w/M_n = 1.75$, PII : $M_n = 122\,100$, $M_w/M_n = 2.05$) を使用した (図 5)。高分子量の PII は、低分子量 PI (2.5 MPa, 2060%) よりも高い引張強度と破断伸び (7.1 MPa, 2600%) を示した (図 5a)。ポリマーサンプルの弾性を調べるために、300%の歪みで 10 回の応力-歪みサイクルを繰り返すサイクル引張試験を実施した (図 5 b, c)。いずれの場合も、1 サイクル目の変形量が最も大きく、歪み回復率は最大 61%であった。これらの結果から、本研究の isotactic-*trans*-1,4-PPD は、加硫なしでも優れたエラストマー物性を示すことが分

かった。これは、ポリマー中の高い立体規則性の結晶性セグメントが、ネットワーク構造形成のためのハードセグメント（または物理的架橋）として機能したためである。また、新規 SBP についても機械的物性を測定したが、低い破断伸び（1790%）および低い歪み回復率（46%）であった。本結果は、ソフトセグメントとしてポリマー中に *cis*-1,4-PBD が追加されたことにより、ポリマー全体としてのハードセグメントの割合が減少し強度が低下したためである。

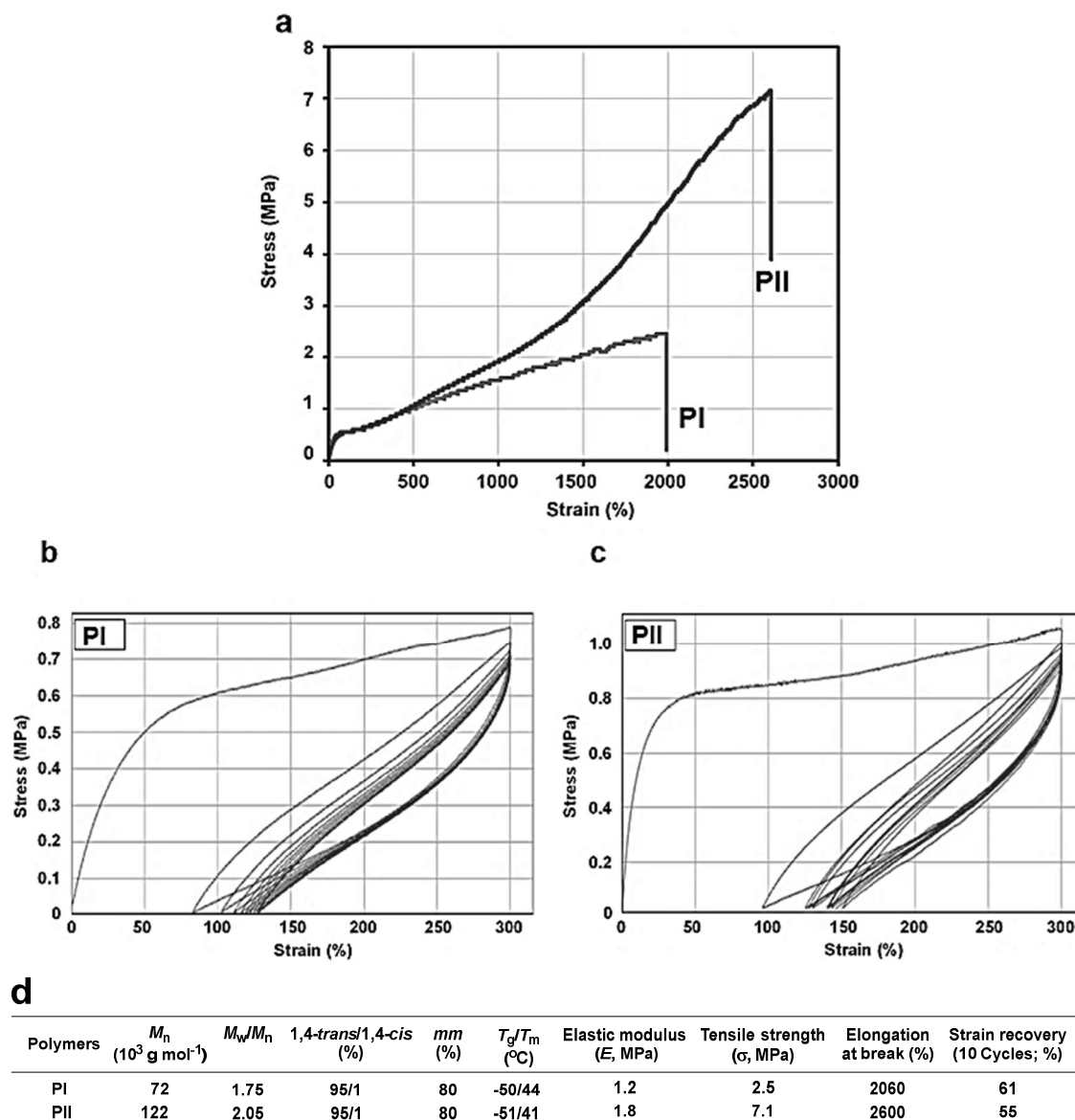


図5 ポリマーの応力 歪曲線 (a) , ヒステリシス曲線 (b, c) , 機械的物性値のまとめ (d) .

本研究の成果を以下にまとめた。3-Y/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]触媒系を用いることで、PD の *isotactic-trans*-1,4-選択的リビング重合を達成した。さらに、PD と BD のブロック共重合を行った結果、*isotactic-trans*-1,4-PPD *cis*-1,4-PBD-ステレオブロックポリマーの合成にはじめて成功した。また、本触媒系で生成した *isotactic-trans*-1,4-PPD は、機械的物性に優れた TPE であることを確認した。これらの成果は、新規材料の合成指針として今後さらなる展開が期待できる。

引用文献

“Synthesis of thermoplastic elastomers by yttrium-catalyzed isospecific *trans*-1,4-polymerization of (*E*)-1,3-pentadiene”, K. Nishii, G. Zhou, Y. Saito, A. Yamamoto, M. Nishiura, Y. Luo, Z. Hou, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 1285 (a special issue: selected as BCSJ Award Article).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kei Nishii, Guangli Zhou, Yusuke Saito, Atsushi Yamamoto, Masayoshi Nishiura, Yi Luo, Zhaomin Hou	4. 巻 94
2. 論文標題 Synthesis of Thermoplastic Elastomers by Yttrium-Catalyzed Isospecific Trans-1,4-Polymerization of (E)-1,3-Pentadiene	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1285-1291
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210026	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西井圭
2. 発表標題 遷移金属触媒を用いた炭化水素系高分子材料の合成
3. 学会等名 第40回高分子学会千葉地域活動若手セミナー（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西井圭, 西浦正芳, 侯召民
2. 発表標題 希土類金属触媒を用いた(E)-1,3-ペンタジエンの イソ特異的-トランス-1,4-重合によるエラストマー合成
3. 学会等名 第9回高分子学会グリーンケミストリー研究会シンポジウム 第23回プラスチックリサイクル化学研究会研究討論会 合同研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蓮見正仁, 松本亨典, 植田泰之, 太田俊, 戸田智之, 西井圭
2. 発表標題 希土類塩化物触媒系を用いた共役ジエン類の cis-1,4-選択的重合
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚原翔, 宮田翔太, 植田泰之, 戸田智之, 太田俊, 西井圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体を用いた共役ジエン類の重合におけるアルキルアルミニウムの影響
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西井圭, 鶴見侑樹, 佐藤亮太, 植田泰之, 戸田智之, 太田俊
2. 発表標題 4族架橋型インデニルアミドジメチル錯体によるイソプレンおよびミルセンの重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塚原翔, 宮田翔太, 植田泰之, 戸田智之, 太田俊, 西井圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による 共役ジエン類およびスチレンの重合
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 笹川雄飛, 戸田智之, 竹中克彦, 山口巧祐, 中川善直, 西井圭, 中村洋
2. 発表標題 バイオマス由来ブタジエンの配位重合によるcis-1,4-ポリブタジエンの合成
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西井圭, 大本ななこ, 戸田智之, 中村洋
2. 発表標題 ネオジム触媒系によるバイオマス組成ブタジエンの重合
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西井圭・Guangli Zhou, 斎藤雄介, 山本敦, 西浦正芳, Yi Luo, 侯召民
2. 発表標題 イットリウム触媒を用いた(E)-1,3-ペンタジエンのイソ特異的-トランス-1,4-重合によるエラストマー合成
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 笹川雄飛, 戸田智之, 宮正光, 竹中克彦, 山口巧祐, 中川善直, 西井圭, 中村洋
2. 発表標題 エリスリトール由来1,3-ブタジエンの配位重合
3. 学会等名 第70回高分子学会北陸支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塚原 翔, 植田 泰之, 加藤 岳仁, 戸田 智之, 太田 俊, 西井 圭
2. 発表標題 ビス(ベンゾイミダゾール)配位ニッケルジクロリド錯体触媒系による共役ジエン類の重合
3. 学会等名 第102春季年会(2022)日本化学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Nishii, K. Tsukahara, D. Terauchi, S. Tomita, R. Sato, T. Toda, S. Ohta
2. 発表標題 Stereoselective Polymerization of Isoprene with Group 4 ansa-Cyclopentadienyl-Amido Catalysts
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西井圭, 佐藤亮太, 戸田智之, 太田俊
2. 発表標題 4族幾何拘束型触媒系によるイソプレンおよびスチレンの立体特異性重合
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関