

極性基の導入された ポリオレフィン・ポリブタジエン



弘前大学
HIROSAKI UNIVERSITY

理工学研究科 物質創成化学コース 教授 竹内大介

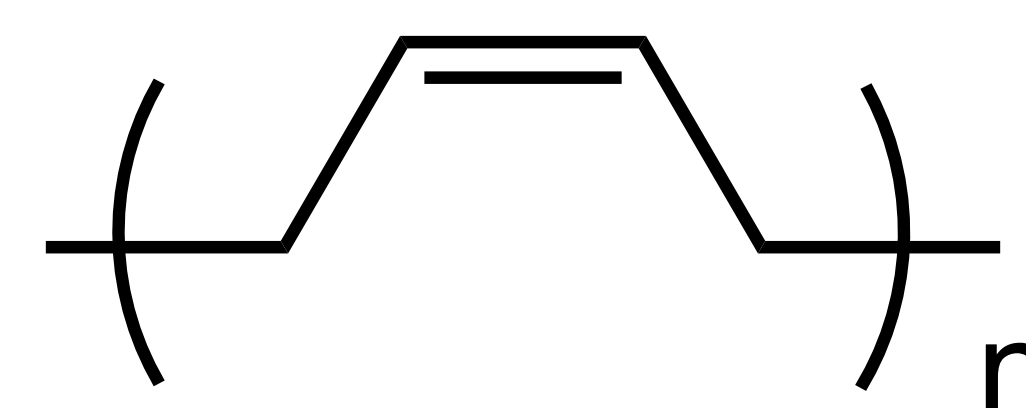
研究概要

ヒドロキシ基の導入されたポリブタジエンの合成

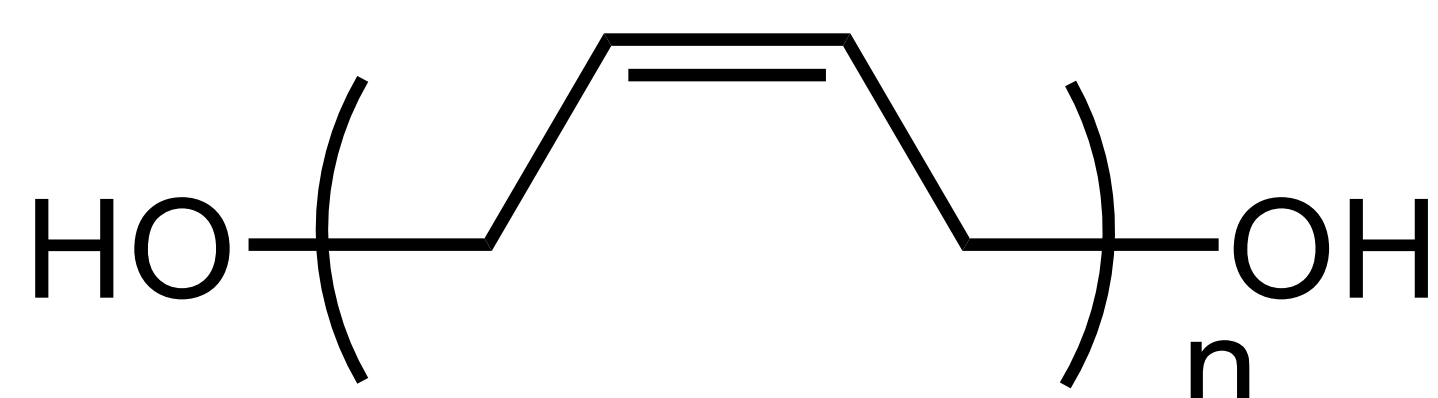
cis-1,4-ポリブタジエン：ゴム材料として有用

→ ヒドロキシ基の導入

- ・ フィラーとの相溶性の向上、強度向上
- ・ ヒドロキシ基を用いた改質、ポリウレタンへの利用



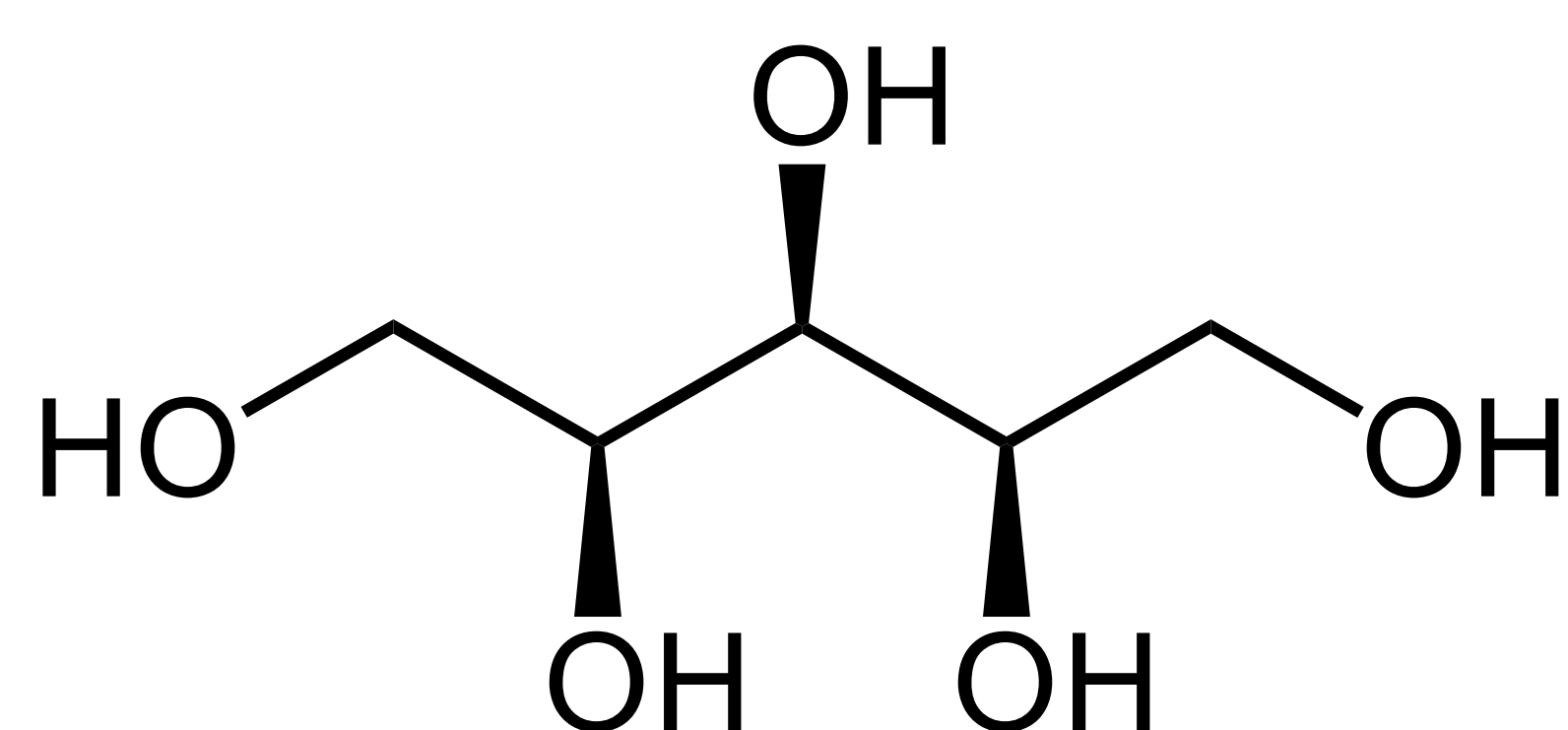
従来の方法



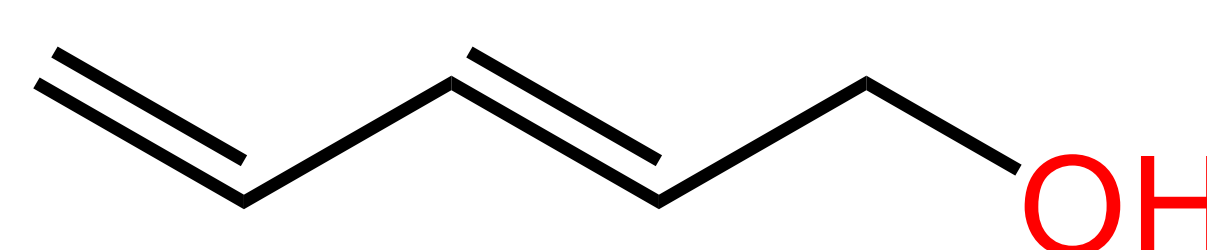
ポリブタジエンの二重結合を酸化的に開裂
ヒドロキシ基は末端に導入される

研究成果 1

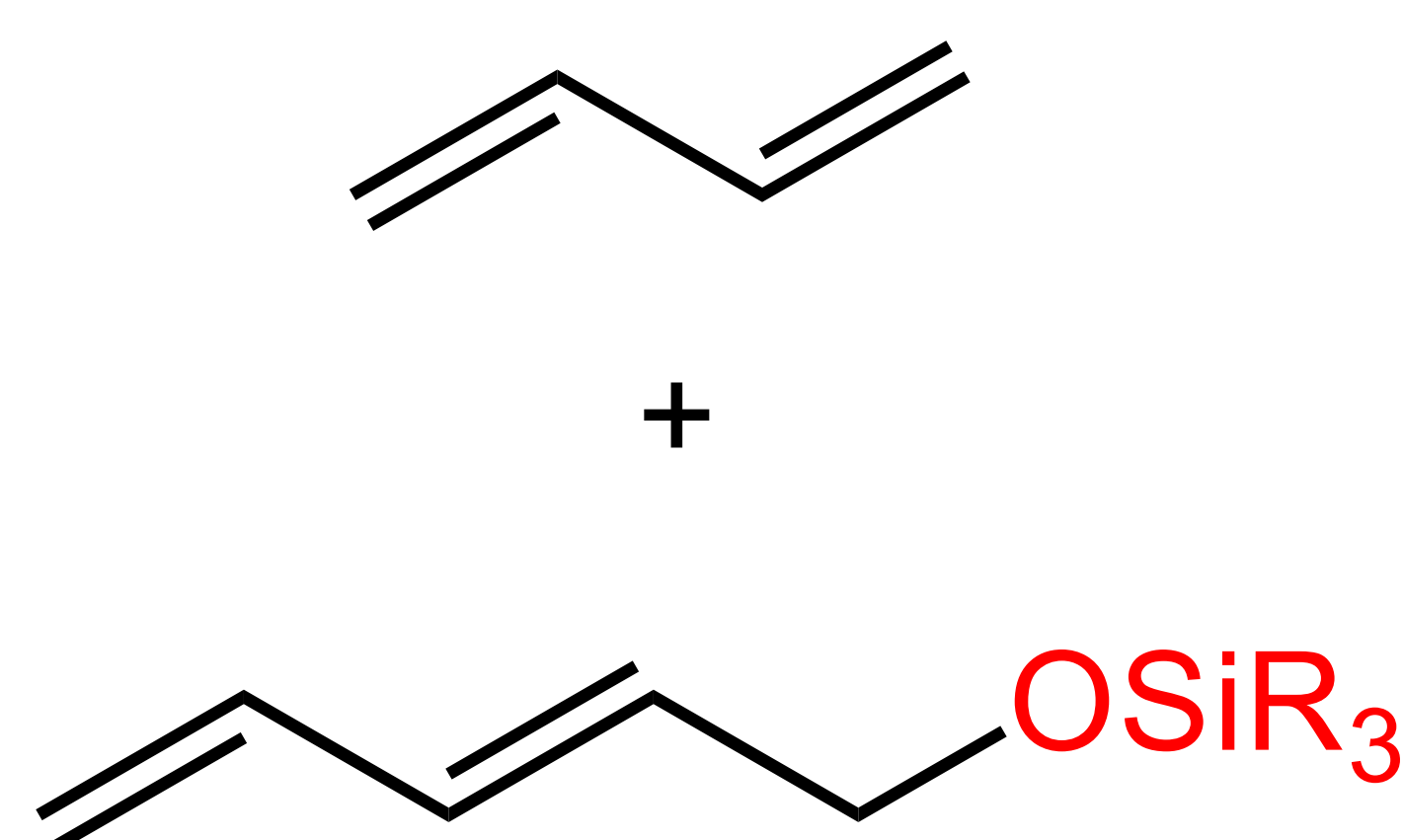
：ヒドロキシ基をもつ共役ジエンとブタジエンとの共重合



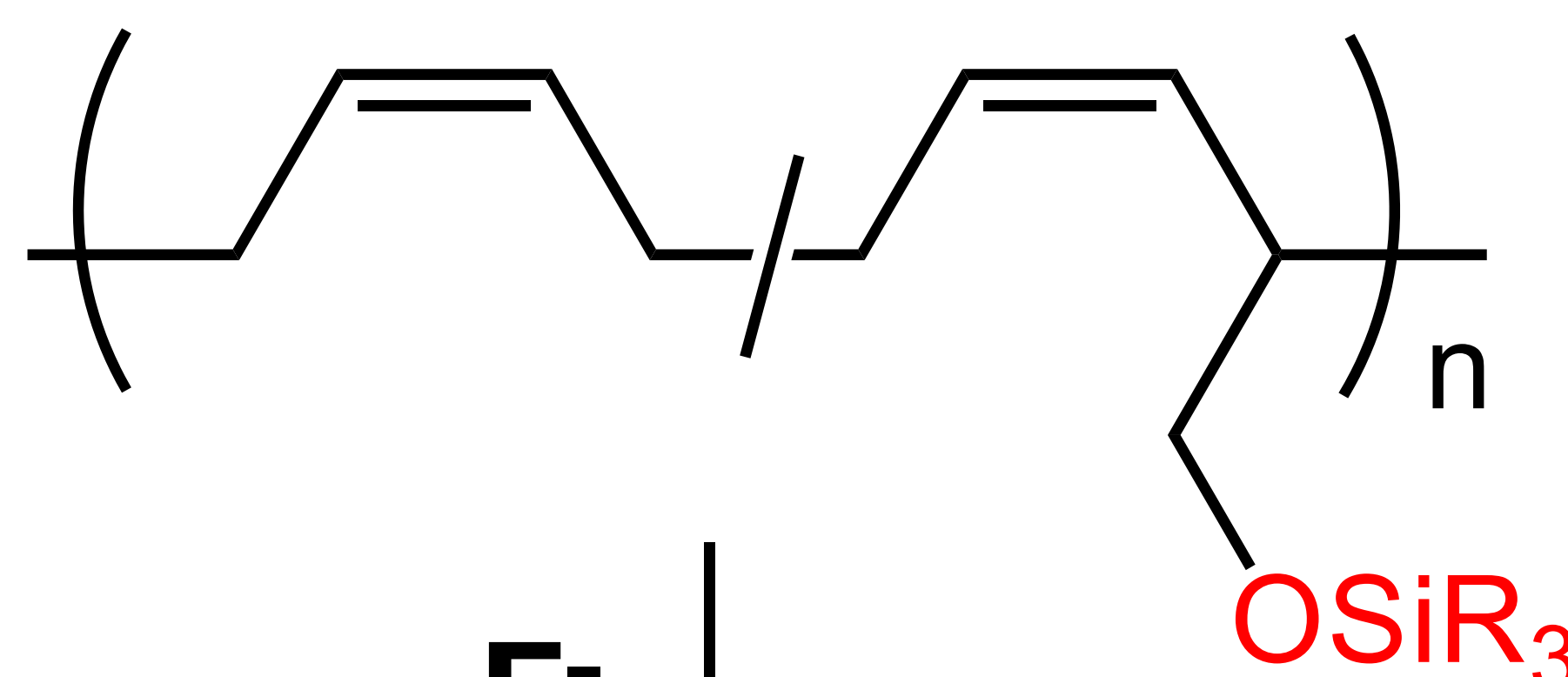
HCOOH



ヒドロキシ基をもつ共役ジエン：
キシリトールから合成

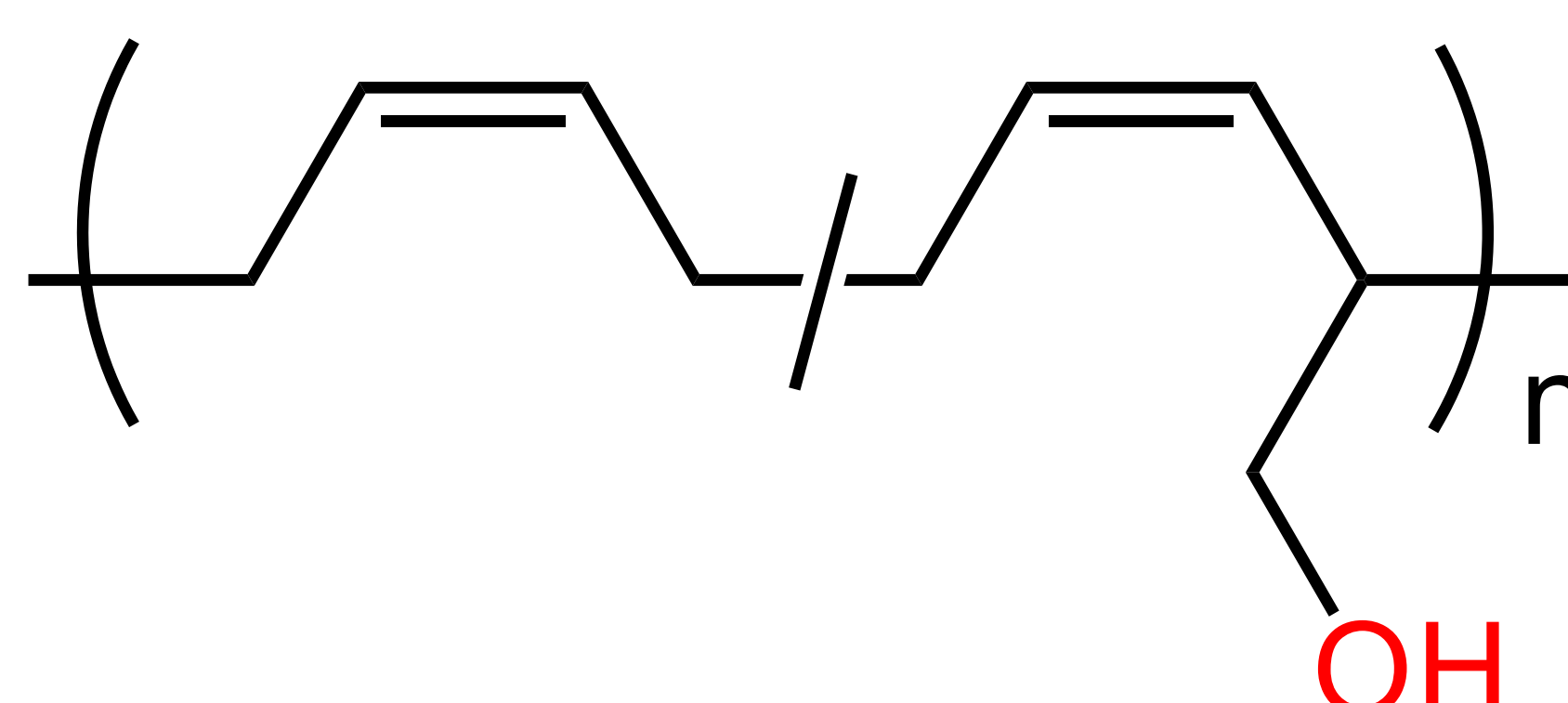


触媒



Cis-1,4
選択的
(91%以上)

F⁻

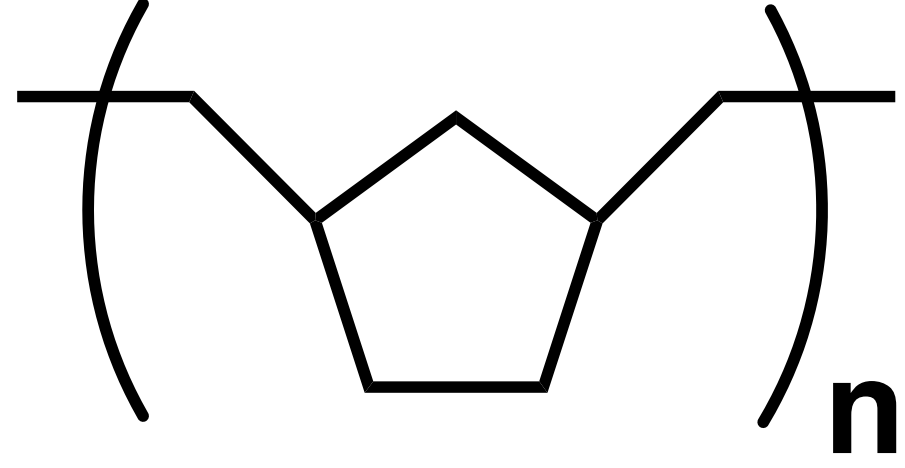


触媒：新たに設計した
ニッケル触媒系

ヒドロキシ基
導入率
1-5 mol%

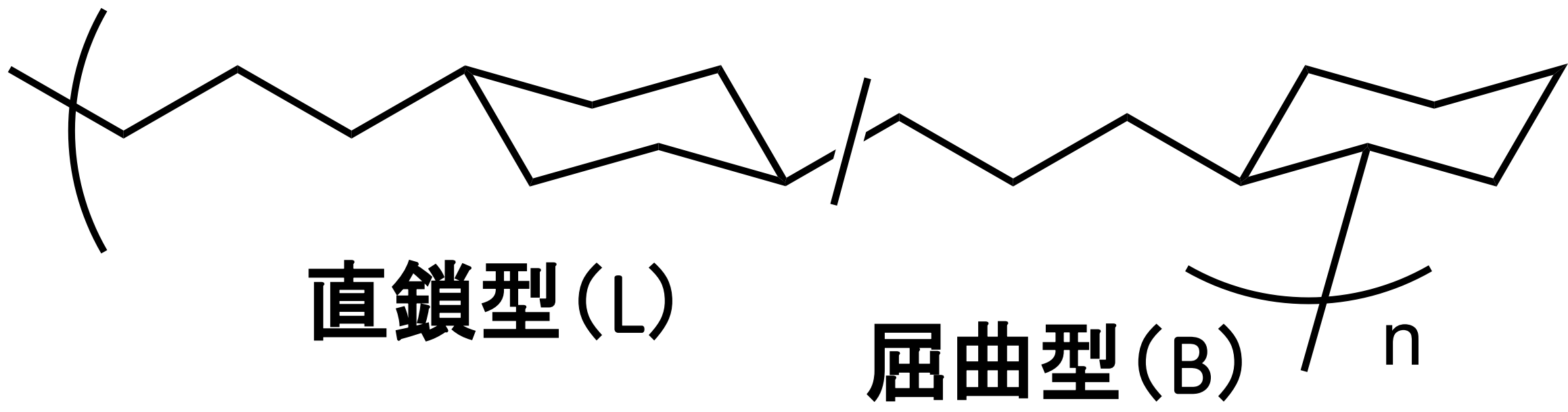
研究成果 2：新しい環状ポリオレフィン

従来の
環状ポリオレフィン



- ・五員環を主鎖に含む
- ・分子鎖断面積大・非晶性
- ・耐熱性に問題あり

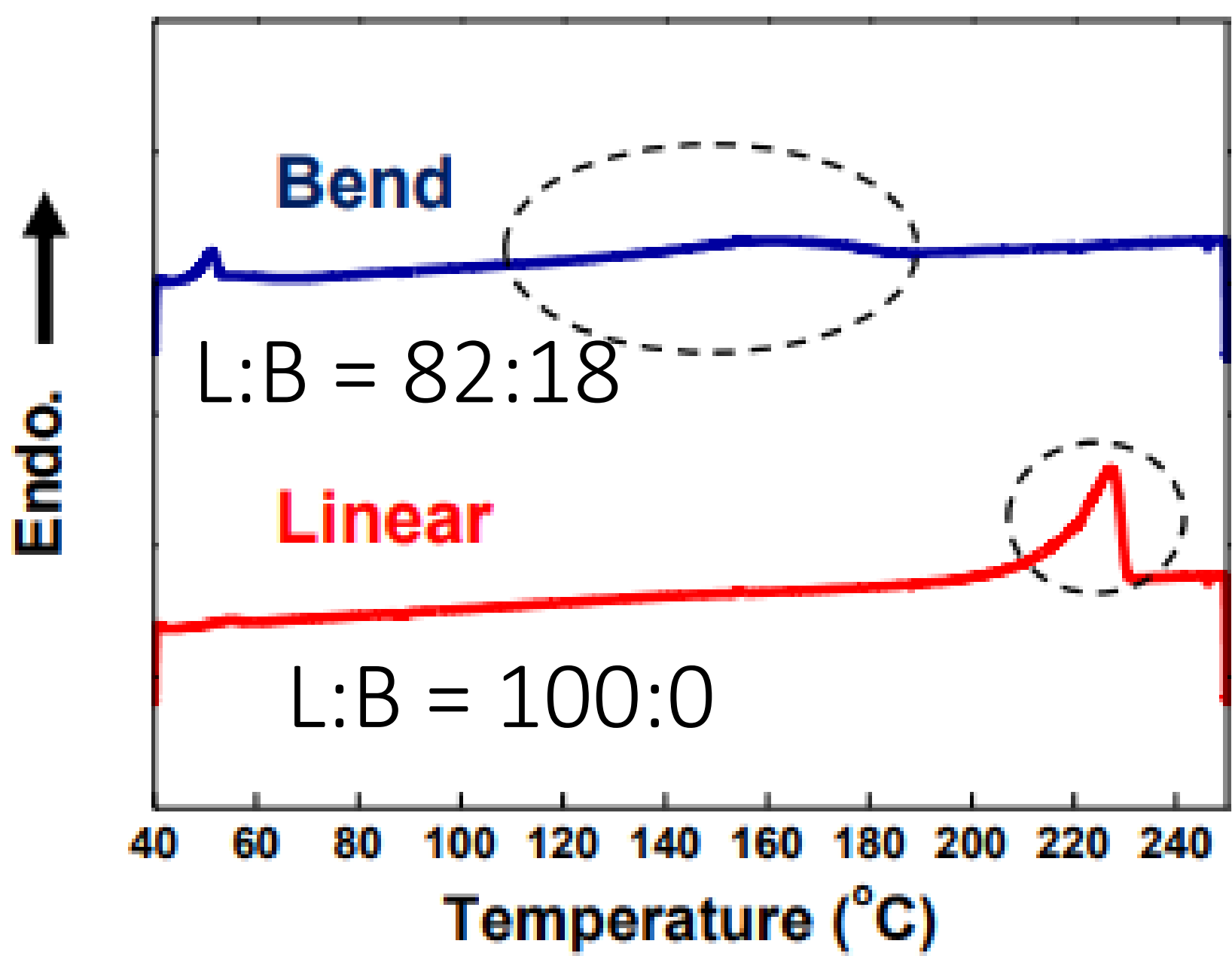
新たに合成した環状ポリオレフィン (P3CH)



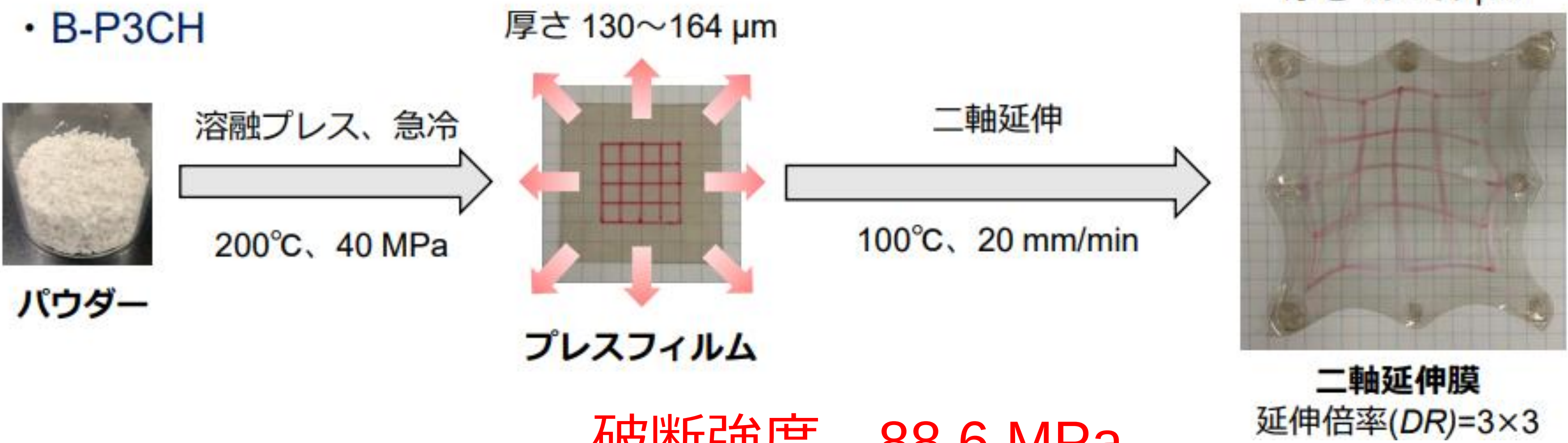
- ・六員環を主鎖に含む
- ・結晶性だが透明
- ・五員環を含むものに比べ高融点 (200℃以上)

熱物性

Bend (B-P3CH) Linear (L-P3CH)
 $T_m = 154.5\text{ }^\circ\text{C}$ $T_m = 227.2\text{ }^\circ\text{C}$
 $\Delta H_m = 16.2\text{ J g}^{-1}$ $\Delta H_m = 26.1\text{ J g}^{-1}$



プレスフィルムと二軸延伸膜の作製

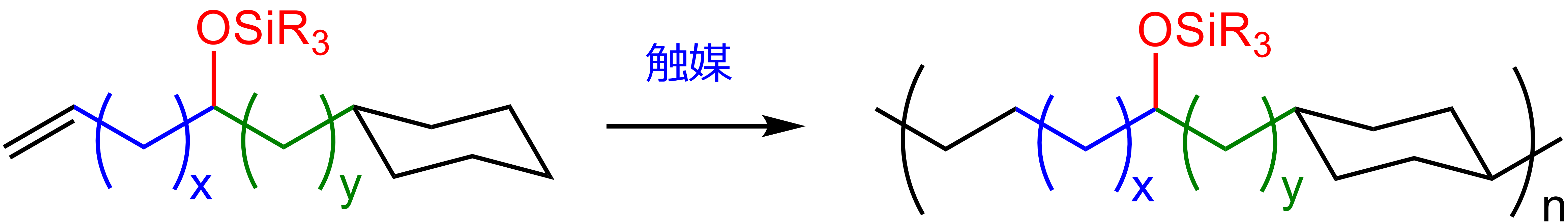


力学特性・透明性

破断強度 88.6 MPa
引張り弾性率 1.38 GPa
破断伸び 265%

B-P3CH (L:B = 79:21) 曇り度 4.44、全光線透過率 91.63
3X3 二軸延伸膜 拡散透過率 4.07、平行透過率 87.56
(膜厚 61 μm)

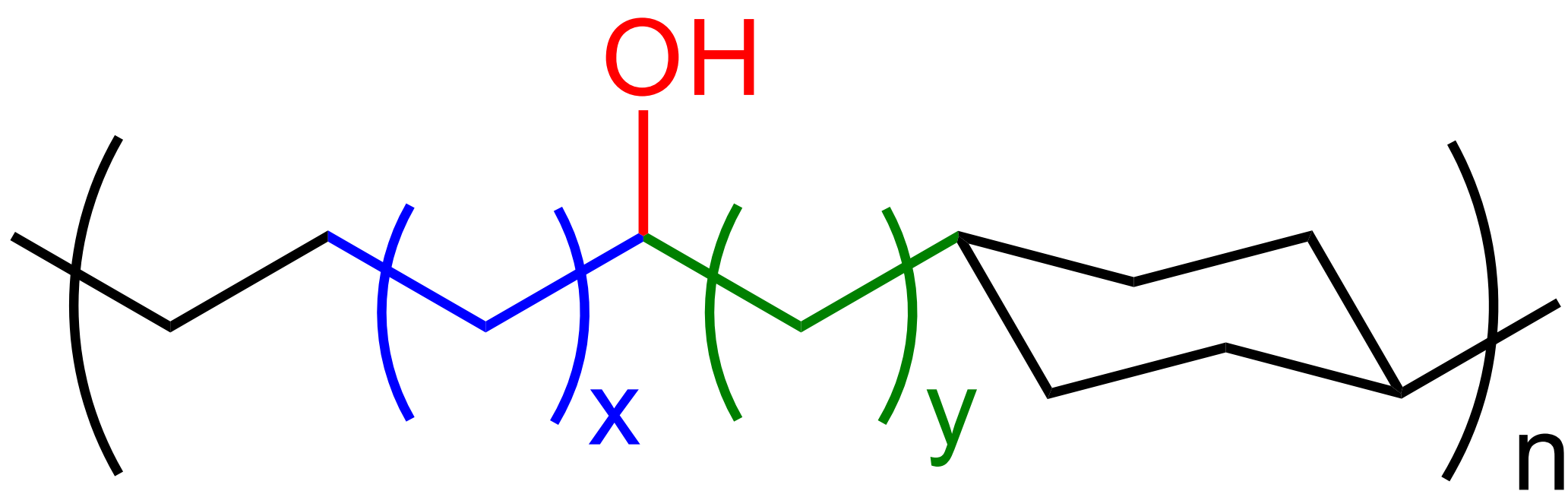
研究成果 3：ヒドロキシ基をもつ環状ポリオレフィン



触媒：パラジウム触媒
選択的な異性化重合が進行
シロキシ基により反応阻害されない

生成ポリマー：

- ・ヒドロキシ基および六員環が高分子中に一定間隔で導入されたポリオレフィン
- ・用いるモノマーで導入量を精密に制御



$x = 2, y = 2$ $T_d^5 = 449\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 174\text{ }^\circ\text{C}$
 $x = 6, y = 2$ $T_d^5 = 436\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 131\text{ }^\circ\text{C}$