

共役ジエンポリマーの強化と再利用を可能にする 官能基化手法の開発

Functionalization of poly(conjugated diene)s for the improvement of material properties and recycling

研究代表者 広島大学 先進理工系科学研究科 准教授 田中 亮

Ryo Tanaka

Conjugated diene polymers such as polyisoprene, polybutadiene, and their copolymer with styrene (SBS and SBR) are known as commodity rubber materials with huge amounts of production. Therefore, recycling these materials is important in conserving natural carbon resources. Here, we have developed synthetic methods for various conjugated diene polymers bearing boron functional groups, facilitating reversible crosslinking via the dehydrotrimerization of boronic acid functionalities on the polymer. Styrene boronic acid derivatives were successfully copolymerized by the controlled radical polymerizations using RAFT agents to give functionalized SBS and SBR showing high thermal resistance or reversible crosslinking ability. Furthermore, direct borylation of polyisoprene using an Ir catalyst system gave functionalized polyisoprene with excellent efficiency.

要旨

ポリイソプレンやポリブタジエン、SBSやSBRなどの共役ジエンポリマーは、汎用ゴム材料として知られ、工業的に重要なポリマーである。これらの材料において、回収して繰り返し同じ用途に用いることを可能にすることは、天然炭素資源の保護に貢献する意味で重要な課題である。このような背景から、我々はボロン酸を用いた可逆的な架橋によって共役ジエンポリマーのリサイクルを容易に実現するべく、炭素主骨格にホウ素官能基が直接結合した共役ジエンポリマーの種々の合成法を開発した。スチレン系ホウ素含有モノマーを用いたランダム共重合・ブロック共重合をおこなうことで、様々な一次構造を有するホウ素置換共役ジエンポリマーの合成に成功した。

1. まえがき

ポリイソプレンやポリブタジエンなどの共役ジエンポリマーは汎用ゴム材料として知られ、国内で年間100万トン以上が消費されている。これらのホモポリマーに加えて、ポリブタジエンに対して少量のスチレン連鎖を導入したゴム材料も工業的に非常に重要である。例えば、スチレン-ブタジエントリブロック共重合体(SBS)は、スチレン部分のハードセグメントとブタジエン部分のソフトセグメントが共存した、室温~100°C前後でゴム弾性を示す代表的な熱可塑性エラストマーである。その引張強度はカー

ボンブラックで補強した加硫PBよりも高い値を示し、反発弾性係数も加硫PBに匹敵する。スチレン-ブタジエンランダム共重合体(SBR)もまた、天然ゴムの代用として開発された重要な合成ゴムの1つで、こちらは通常のゴム材料と同様に加硫によって架橋を行う材料である。

これらのゴム材料の用途のうちの7割は、タイヤやブレーキ、ホースやシーリング材などの自動車部品である。したがって、その回収ルートは確立されており、例えば廃タイヤにおいては90%以上が回収されている。しかし、そのほとんどは熱回収という形で焼却処理されており、再生ゴムとして利用される割合は20%に達していない。資源循環型社会の実現が強く求められている現代において、廃ゴム材料を回収し、繰り返し同じ用途に用いることで、石油や植生などの天然炭素資源の保護に貢献することは、ゴム産業において重要な課題である。

このような炭化水素ゴム材料を取り巻く現状において、我々は動的共有結合を用いた可逆的な架橋を導入する技術を基盤とした、リサイクルがより容易な材料の開発に取り組んでいる。このような架橋構造は、SBSのような熱可塑性エラストマーに適用しても、ハードブロックの熱的特性が向上するなど、物性の改善が期待できる。近年の高分子化学において特に期待されているのは、ボロン酸を用いた動的架橋である^(1,2)。すなわち、ボロン酸は脱水三量化反応によってボロキシンとなるため、これを利用して

最大で3本のポリマー鎖を1点で架橋できる(図1)。また、ボロン酸と1,2-もしくは1,3-ジオールによるエステル化反応も、架橋や異種ポリマーの相溶化に用いることができる⁽³⁾。

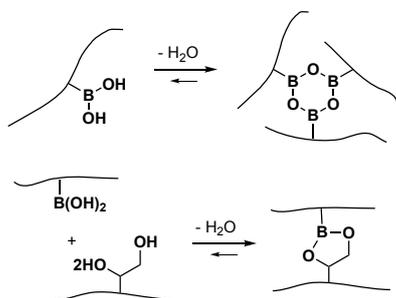


図1 ボロン酸の脱水三量化・エステル化

共役ジエンポリマーをボロン酸で架橋した研究の先行例として、ビス(ボロン酸エステル)架橋剤をSBRに添加した例が挙げられる(図2 (a))⁽⁴⁾。ボロン酸エステルの交換によって破断箇所は室温でも修復が進行し、破断強度は80°Cで24時間加熱することで約90%程度まで回復する。しかし、修復回数を重ねると回復率は下がる傾向にある。これは、添加した架橋剤が脱落したことに起因していると思われる、高分子の後修飾による架橋においては避けられない問題である。

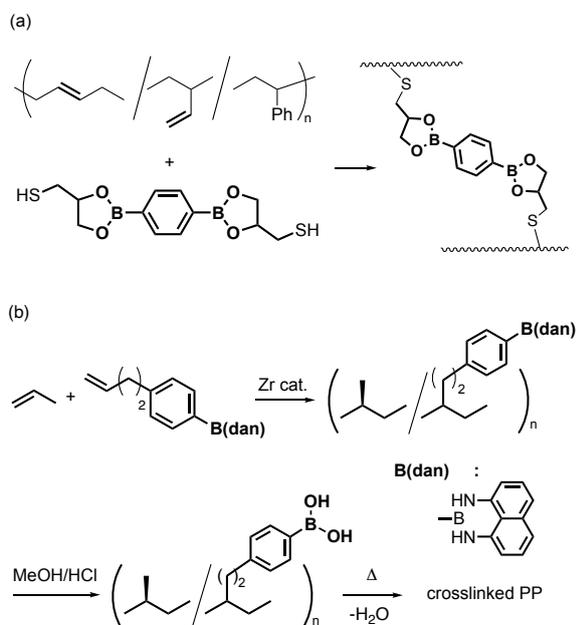


図1 (a) ビス(ボロン酸エステル)を用いたSBRの架橋, (b) 1,8-ナフタレンジアミドボリル基を有するアルケニルモノマーの共重合による架橋ポリオレフィンの合成

このような問題は、ボロン酸官能基をポリマー側鎖に直接結合させることで改善できる可能性がある。我々はオレフィンや共役ジエンの配位重合を中心に、ボロン酸を有するビニルモノマー・共役ジエンモノマーの共重合を検討することで、ボロン酸が主鎖炭素骨格に直接結合した官能基化ポリオレフィンや共役ジエンポリマーを合成するための精密重合法を開発してきた^(5,6)。1,8-ナフタレンジアミド (dan) はで保護したボロン酸含有モノマーは、前周期金属錯体や希土類錯体を用いたオレフィン・共役ジエンの配位重合に用いることができる(図1 (b))^(7,8)。得られた共重合体は、強酸中に懸濁させて攪拌するとdanが脱保護されてボロン酸が置換したポリマーとなり、続く加熱によってボロン酸の脱水三量化に伴う架橋が進行する。

本研究では、SBRやSBSをボロン酸で架橋することを念頭に、新たに開発したボロン酸含有スチレン系モノマーを用いた配位重合やラジカル重合を検討した。その結果、ボロン酸が導入されたSBRやSBSの合成に成功したので、報告する。

2. ボロン酸含有スチレン系モノマーの重合作用

2.1 ジアミノナフタレンで保護されたスチレンボロン酸モノマーの効率的合成法

これまで、danで保護されたアリールボロン酸は、対応するアリールプロミドからボロン酸を経由した多段階反応⁽⁹⁾や高価なPd触媒を用いたボリル化反応⁽¹⁰⁾によって合成されていた。これに対し、最近吉田らは、ナフタレン-1,8-ジアミノボラン(HB(dan))を求電子的にアリールGrignard試薬と反応させることで、高収率でdanで保護されたアリールボロン酸が合成できることを報告している⁽¹¹⁾。この方法を適用することで、ブロモスチレンから1段階でモノマー1a, 1bが得られた(図2)。これらの化合物の精製は熱ヘキサンによる再結晶のみで行うことができ、カラム精製が必要ではないため、グラムスケールでの合成も容易であった。

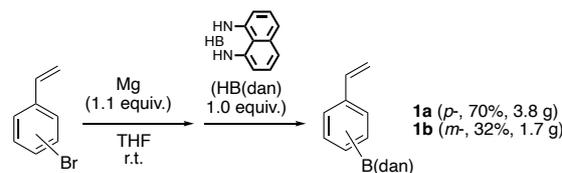


図2 スチレンボロン酸モノマー1a, 1bの合成

2.2 配位重合

得られたスチレンボロン酸モノマーの配位重合を検討した。まず、スチレンの重合を高シンジオタクチック特異的に進行させる CpTiCl₃ を触媒として用いた重合を検討したが、**1a** とスチレンとの共重合においてはスチレンの単独重合のみが進行した(図 3(a))。また、ブタジエンの *cis*-1,4 特異的単独重合やスチレンとの共重合を進行させる Nd 三元触媒系を用いた **1a** とブタジエンとの共重合も検討したが、こちらもブタジエンの単独重合のみが進行した(図 3(b))。

スチレン誘導体の β 炭素の求核性は、¹³C NMR スペクトルの化学シフト値が小さいほど高い⁽¹²⁾。モノマー**1a**および**1b**の β 炭素における化学シフト値はどちらも 115.0 ppm であり、スチレンの 116.0 ppm よりも小さい値であった。したがって、これらのモノマーの配位重合が進行しなかったのは、金属上に配位したモノマーの求電子性が低いためであると考えている。

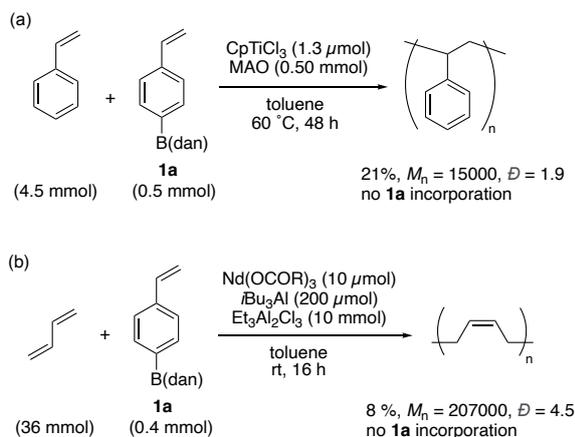


図 3 (a) CpTiCl₃-MAO 系を用いたスチレンと **1a** との共重合, (b) Nd 三元触媒系を用いたブタジエンと **1a** との共重合。

2.3 ラジカル重合

続いて、**1a** および **1b** の RAFT 重合を検討した。RAFT 剤としてはスチレンの制御重合に有効な、(2-メチル)プロピオン酸が置換したトリチオカルボナート (**2**)を用いた。

これらのモノマーの重合活性はスチレンよりも低かったが、それぞれ狭い分子量分布を持つポリマーが得られた(図 4, 表 1)。これらの単独重合体は、ポ

リスチレンよりも数十度高いガラス転移温度(T_g)を示した。dan をパラ位に導入した **1a** から得られたポリマーの方が、メタ位置換の **1b** 由来のポリマーよりも T_g が高かったため、側鎖のベンゼン環とナフタレン置換基の両方の π スタッキング効果によって T_g が上昇していると考えている。

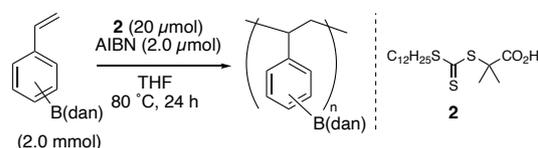


図 4 **1a**, **1b** の RAFT 単独重合。

表 1 スチレンおよびボロン酸含有スチレンモノマー**1**の RAFT 重合作用。

monomer	Yield (%)	M_n^a	\bar{D}^a	T_g^b (°C)
Styrene	70	5200	1.1	93
1a	27	5700	1.4	219
1b	23	5700	1.2	170

^a Determined by GPC calibrated with polystyrene standards.

^b Determined by DSC.

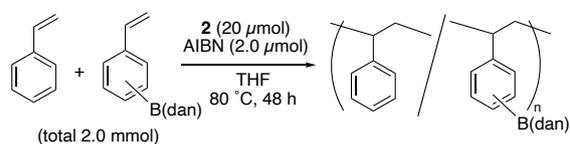


図 5 スチレンと **1a**, **1b** の RAFT 共重合。

表 2 スチレン/**1** 共重合体の組成と熱物性。

Comonomer (mol% in feed)	Yield (%)	1 incorp. ^a (mol%)	M_n^b	\bar{D}^b	T_g^c (°C)
1a (10)	49	11	4800	1.2	109
1a (20)	40	21	4800	1.2	131
1a (40)	39	40	4800	1.2	151
1b (10)	61	7	6800	1.2	108
1b (20)	55	16	5400	1.1	110
1b (40)	58	28	6400	1.2	136

^a Determined by ¹H NMR. ^b Determined by GPC calibrated with polystyrene standards. ^c Determined by DSC.

スチレンと **1a**, **1b** との共重合も進行し、いずれの仕込み比においても狭い分子量分布のポリマーが得ら

れた(図 5, 表 2). 全てのポリマーにおいてただ 1 つの T_g が観測され, 導入率の増加と共に上昇する傾向がみられたため, ランダム共重合が進行したことも分かった(図 6). スチレンと **1a** との共重合においては, 比較的低い収率にも関わらずモノマー仕込み比とポリマー中の組成はほぼ一致していることから, どちらの末端に対するモノマー反応性比もきわめて 1 に近いと考えている.

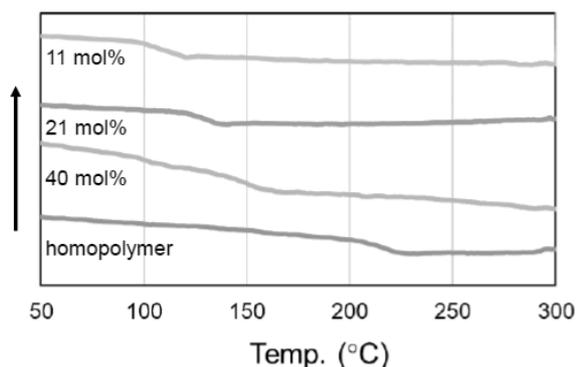


図6 スチレン/**1a** 共重合体の DSC 曲線.

3. スチレン系ボロン酸含有モノマーを用いた SBR, SBS の合成法の開発

3.1 三元ラジカル共重合によるホウ素官能基化 SBR の合成

1a, スチレン, およびブタジエンの三元共重合により, ボロン酸官能基を導入した SBR の合成を検討した(図 7, 表 3). ここでは重合温度の関係上, AIBN に替えてジクミルペルオキシド(DCP)をラジカル開始剤として用いた. 得られたポリマーの GPC 曲線はいずれも狭い単峰性を示しており, ただ 1 つの T_g が確認できた. また, **1a** は仕込み比とほぼ同等の割合で導入されていた. ^{13}C NMR スペクトルから, ブタジエン部分は従来のラジカル重合と同様, *trans*-1,4 連鎖に富む構造であることもわかった.

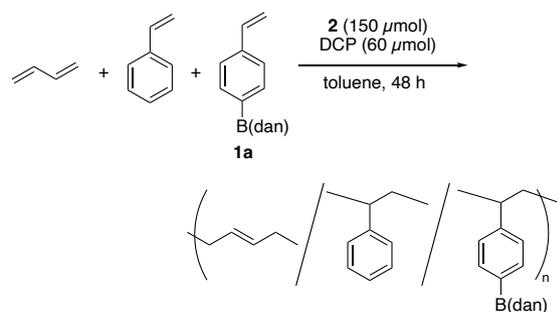


図7 ブタジエン/スチレン/**1a** 三元共重合.

表3 ブタジエン/スチレン/**1a** 共重合体の組成と熱物性

Bd:St: 1a in feed (mol%)	Yield (%)	Bd:St: 1a in copolymer ^a (mol%)	M_n^b	D^b	T_g^c (°C)
90:9.5:0.5	10	56:43:1	13000	1.9	-30
75:22.5:2.5	12	27:70:3	8800	1.5	26

^a Determined by ^1H NMR. ^b Determined by GPC calibrated with polystyrene standards. ^c Determined by DSC.

得られた共重合体(ブタジエン/スチレン/**1a** 連鎖比 = 27:70:3)をトルエンへ溶解し, 濃塩酸を加えて一晚攪拌することで, dan の脱保護を試みた(図 8). メタノールへの再沈殿によって回収できたポリマーの重量は, 脱保護が完全に進行した場合の予想収量の 85 %程度であった. また, これらのポリマーは, 室温での減圧乾燥によって脱保護操作前は可溶であったクロロホルムや THF に完全に溶けなくなった. ガラス転移温度も上昇していたことから, ボロン酸の環化三量化に伴う架橋の進行が示唆された. また, 架橋された共重合体に過剰量の *N*-メチルジエタノールアミンを加えて加熱すると, ポリマーは再び THF に可溶となり, 分子量も元のものと同様に戻った. したがって, このポリマーは可逆的に架橋可能であることがわかった.

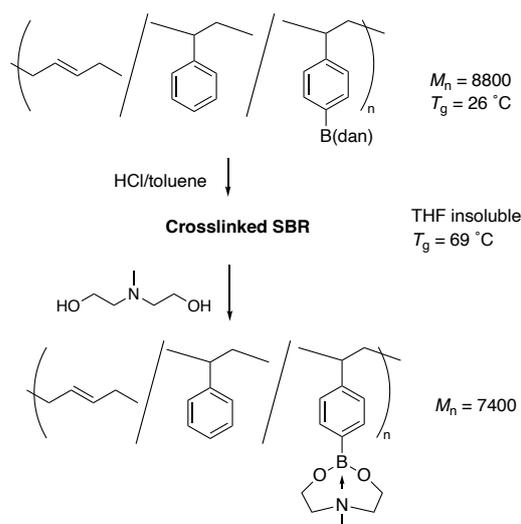


図8 ブタジエン/スチレン/**1a** 三元共重合体の可逆的な架橋.

3.2 マクロRAFT剤を用いたホウ素官能基化SBSの合成

次に、マクロRAFT剤を用いたボロン酸官能基を有するSBSの合成を試みた。ポリブタジエン連鎖を有するマクロRAFT剤は、1,5-シクロオクタジエンの開環メタセシス重合を用いたものが知られている⁽¹³⁾が、今回はNd触媒を用いて合成した高分子量の*cis*-1,4ポリブタジエンを、第二世代Grubbs触媒とトリチオカルボナート基を両末端に有する連鎖移動剤を用いてメタセシス分解することでマクロRAFT剤の合成に成功した(図9)。この時、触媒の選択は反応の選択性に大きく影響し、第一世代Grubbs触媒を用いた場合は得られたオリゴマーにRAFT剤がほとんど導入されておらず、ポリブタジエンの自己分解のみが進行したことを示唆する結果となった。

¹³C NMRによる解析から、得られたポリブタジエンマクロRAFT剤の構造は、ほとんど*trans*-1,4規則的であったが、我々や他の研究グループは、ポリブタジエンやポリイソプレンのメタセシス分解によって両末端が官能基化された*cis*-1,4規則的なオリゴマーを得たことを報告している^(14,15)[1]。したがってこの場合においても、更なる条件検討によって*cis*-1,4規則的なマクロRAFT剤も合成できる可能性がある。

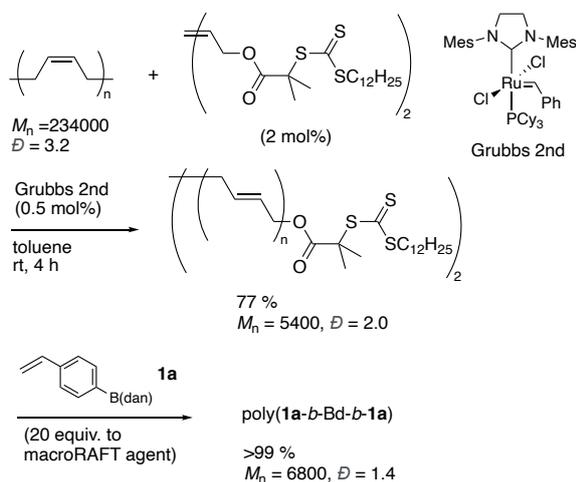


図9 メタセシス分解によるポリブタジエンマクロRAFT剤の合成とそれを用いたホウ素官能基導入SBSの合成

得られたマクロRAFT剤を用いて**1a**のオリゴメリ化を行い、**1a**とブタジエンのA-B-Aトリブロック共重合体を得た。¹H NMRによる解析の結果、**1a**はポリマー鎖1本当たり約16個導入されていることがわか

った。また、得られたポリマーのDSC曲線は、*trans*-1,4ポリブタジエン由来の融点($T_m = 50^\circ\text{C}$)の他に、ポリ(**1a**)由来のガラス転移温度($T_g = 225^\circ\text{C}$)を示した(図10)。ガラス転移温度がポリスチレンよりもはるかに高いため、このポリマーはより耐熱性に優れた熱可塑性エラストマーとして利用できる可能性がある。また、トリブロックポリマーを酸で処理することで、ランダムポリマーと同様に有機溶媒に不溶な架橋体が得られた。このようにして得られる材料は、架橋点間距離がほぼ一定のポリブタジエンとみなすことができるため、架橋ゴムにおける理想的なモデル材料として、階層構造を解明するための研究に応用できる可能性がある。

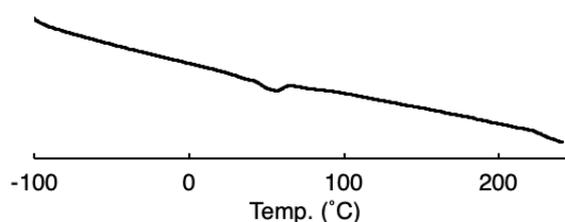


図10 ホウ素官能基導入SBSのDSC曲線

3.3 C-Hボリル化による後修飾を用いた官能基化共役ジエンポリマーの合成

最後に、より直接的な官能基化の手法として、ポリイソプレンのC-Hボリル化⁽¹⁶⁾も検討した(図11)。Ir触媒を用いて*cis*-1,4ポリイソプレンとビスピナコールジボラン(Bpin)₂を反応させると、ほぼ定量的に反応が進行し、二重結合の α 位がボリル化されたポリマーが得られた。また、ホウ素の導入量から考えると、ジボランの両方のホウ素がポリイソプレンに導入されており、反応中間体であるピナコールボラン(HBpin)もポリマーと反応して水素のみが副生する高効率な反応であることもわかった。

この方法で導入できるボロン酸官能基はエステルに限られるうえ、ボロン酸エステルをボロン酸に変換するためには、過剰量のボロン酸との反応や酸化条件など、高分子反応においては溶解度や精製方法の点で困難な条件を要する⁽¹⁷⁾ため、架橋材料を得るための手法としては前述の共重合よりも劣るが、ボロン酸の多彩な反応性を生かした官能基化共役ジエンポリマーへの展開が期待できる。

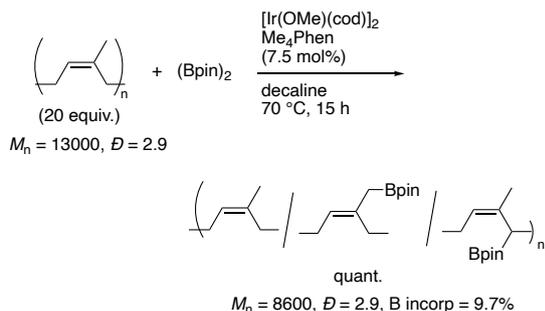


図11 ポリイソプレンのC-Hボリル化による
官能基化ポリイソプレンの合成

4. まとめ

以上, RAFT 重合による官能基化 SBR, SBS の合成およびポリイソプレンの直接 C-H ボリル化による官能基化ポリイソプレンの合成に成功した. ボロン酸導入することで, より高耐熱のSBSが得られた他, SBRの可逆的な架橋にも成功した. これらのポリマーはリサイクル性や物性が改善されたゴム材料として応用できるだけでなく, 架橋点間距離が一定のモデル材料としても有力で, 今後様々な形で新たな研究への展開が期待できる.

5. 謝辞

本研究課題は, 公益財団法人マツダ財団からの助成により実施することができました. また, 一部のポリマーの構造同定には, 広島大学自然科学研究支援開発センター(N-BARD)の NMR 装置を利用しました. この場を借りて御礼申し上げます.

発表論文

- [1] R. Tanaka, A. Shimmei, R. Otsuka, Y. Nakayama, T. Shiono, Selective synthesis of α -vinyl- ω -vinylidene-oligoisoprene as a macromonomer via ethenolysis of polyisoprene. *Polym. J.*, doi: 10.1038/s41428-023-00858-6 (2024).

口頭発表

- 1) "Installation of boronic acid functionalities into polyolefins for mechanical property enhancement and reversible crosslinking" Ryo Tanaka, Yusuke Bando, Shin-ichi Kihara, Yuushou Nakayama, Takeshi Shiono, 2023/7/21, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), Sapporo, Japan,

21B05.

- 2) "炭化水素ポリマーに対するホウ素官能基の導入法の開発と機能性・リサイクル性材料への展開" 田中 亮, 2023/10/10, ERATO 野崎樹脂分解プロジェクト若手研究会, 産業技術総合研究所中国センター.
- 3) "Application of boronic acid-functionalized polyolefins synthesized by direct copolymerization" Ryo Tanaka, 2023/12/12, Asian Polyolefin Workshop 2023 (APO2023), Nara, Japan, IL16 (invited Lecture).

参考文献

- (1) A. P. Bapat, B. S. Sumerlin, A. Sutti, Bulk network polymers with dynamic B-O bonds: healable and reprocessable materials, *Mater. Horiz.*, 7, 694 (2020).
- (2) W. A. Ogden, Z. Guan, Recyclable, Strong, and Highly Malleable Thermosets Based on Boroxine Networks. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 6217 (2018).
- (3) M. Röttger, T. Domenech, R. van der weegen, A. Breuillac, R. Nicoläy, L. Leibler, High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*, 356, 62 (2017).
- (4) Y. Chen, Z. Tang, X. Zhang, Y. Liu, S. Wu, B. Guo, Covalently Cross-Linked Elastomers with Self-Healing and Malleable Abilities Enabled by Boronic Ester Bonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 24224 (2018).
- (5) R. Tanaka, N. Tonoko, S. -I. Kihara, Y. Nakayama, T. Shiono, Reversible Star Assembly of Polyolefins Using Interconversion between Boroxine and Boronic Acid. *Polym. Chem.*, 9, 3774 (2018).
- (6) T. Kida, R. Tanaka, K. -H. Nitta, T. Shiono, Effect of the number of arms on the mechanical properties of star-shaped cyclic olefin copolymer. *Polym. Chem.* 10, 5578 (2019).
- (7) R. Tanaka, H. Fujii, T. Kida, Y. Nakayama, T. Shiono, Incorporation of boronic acid functionality into isotactic polypropylene and its application as crosslinking point. *Macromolecules*, 54, 1267 (2021).
- (8) R. Tanaka, Y. Kuwabara, Y. Nakayama, T. Shiono, Synthesis of chain-end functional polydienes using diene comonomer bearing boronic acid masked with diamionaphthalene. *Molecules*, 27, 9007 (2022).
- (9) H. Noguchi, K. Hojo, M. Sugimoto, Boron-Masking Strategy for the Selective Synthesis of Oligoarenes via Iterative Suzuki-Miyaura Coupling. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 758 (2007).
- (10) L. Xu, P. Li, Direct introduction of a naphthalene-1,8-diamino boryl [B(dan)] group by a Pd-catalysed selective boryl transfer reaction. *Chem. Commun.* 51, 5656 (2015).
- (11) J. Li, M. Seki, S. Kamio, H. Yoshida, Transition metal-free B(dan)-installing reaction (dan: naphthalene-1,8-diaminato): H-B(dan) as a B(dan) electrophile. *Chem. Commun.* 56, 6388 (2020).
- (12) T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, Anionic

- Polymerization of Monomers Containing Functional Groups.
6. Anionic Block Copolymerization of Styrene
Derivatives Para-Substituted with Electron-Withdrawing
Groups. *Macromolecules*, 26, 6964 (1993).
- (13) M. K. Mahanthappa, F. S. Bates, M. A. Hilmyer, Synthesis
of ABA Triblock Copolymers by a Tandem ROMP-RAFT
Strategy. *Macromolecules*, 38, 7890 (2005).
- (14) N. Saetung, I. Campistron, S. Pascual, J. -F. Pilard,
L. Fontaine, One-Pot Synthesis of Natural Rubber-Based
Telechelic *cis*-1,4-Polyisoprenes and Their Use To
Prepare Block Copolymers by RAFT Polymerization.
Macromolecules, 44, 784 (2011).
- (15) W. Ying, W. Pan, Q. Gan, X. Jia, A. Grassi, D. Gong,
Preparation and property investigation of chain end
functionalized *cis*-1,4 polybutadienes via
de-polymerization and cross metathesis of *cis*-1,4
polybutadienes. *Polym. Chem.*, 10, 3525 (2019).
- (16) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M.
Murphy, J. F. Hartwig, C-H Activation for the
Construction of C-B Bonds. *Chem. Rev.*, 110, 890 (2010).
- (17) S. J. Coutts, J. Adams, D. Krolikowski, R. J. Snow, Two
efficient methods for the cleavage of pinanediol
boronate esters yielding the free boronic acids.
Tetrahedron Lett., 35, 5109 (1994).