

2019年度新技術説明会 2019年5月28日

# 希土類触媒による新しい自己修復 ポリマーの開発

理化学研究所 環境資源科学研究センター  
先進機能触媒研究グループ  
専任研究員 西浦正芳

# ポリエチレンフィルム

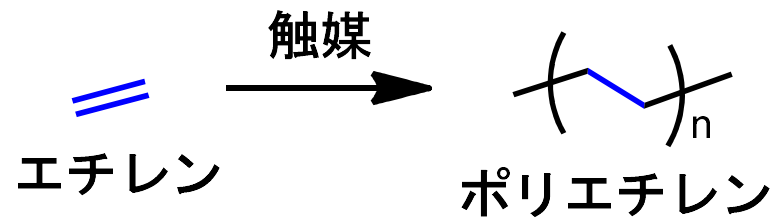


# 新しい機能性ポリマー

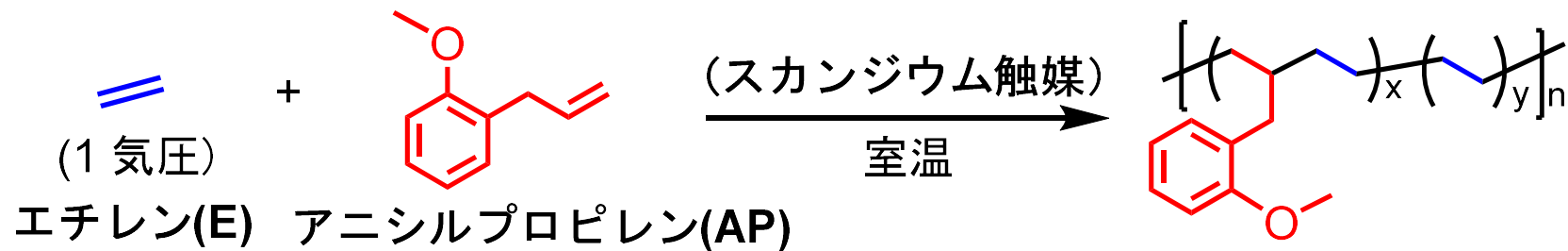


# ポリマー材料の合成

## ➤ ポリエチレン



## ➤ 新しいポリマー(エチレン/アニシルプロピレン共重合体)



P1:  $M_n = 41,000$ ,  $M_w/M_n = 1.68$ ,  $T_g = -6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 124\text{ }^\circ\text{C}$ , AP/E = 39/61

P2:  $M_n = 90,000$ ,  $M_w/M_n = 1.58$ ,  $T_g = -4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 123\text{ }^\circ\text{C}$ , AP/E = 39/61

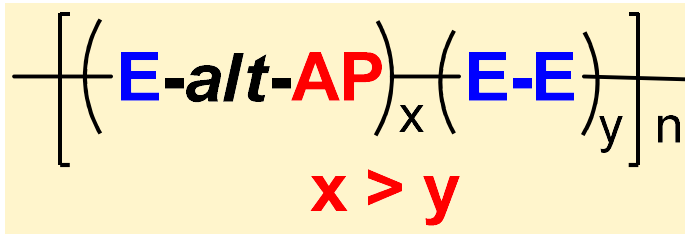
P3:  $M_n = 173,000$ ,  $M_w/M_n = 1.94$ ,  $T_g = 4\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 127\text{ }^\circ\text{C}$ , AP/E = 41/59

P4:  $M_n = 344,000$ ,  $M_w/M_n = 1.70$ ,  $T_g = 5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 125\text{ }^\circ\text{C}$ , AP/E = 45/55

P5:  $M_n = 552,000$ ,  $M_w/M_n = 1.98$ ,  $T_g = 6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 125\text{ }^\circ\text{C}$ , AP/E = 46/54

独自の触媒を用いることにより、初めて高い官能基含有量と高い分子量をもちかつ組成が制御された機能性ポリオレフィンの創製に成功

# エチレン-アニシルプロピレン共重合体の引張特性



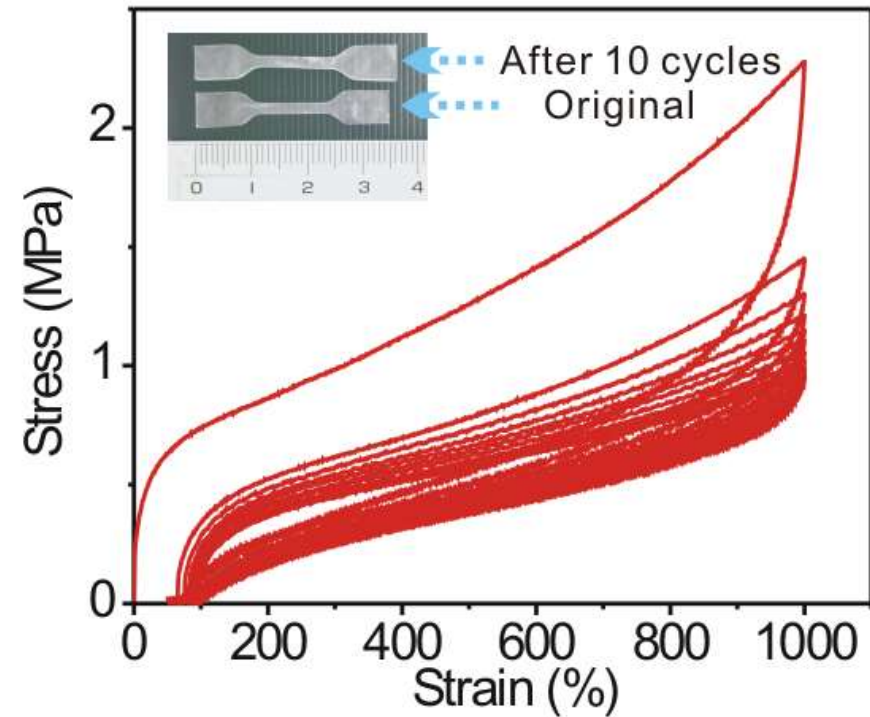
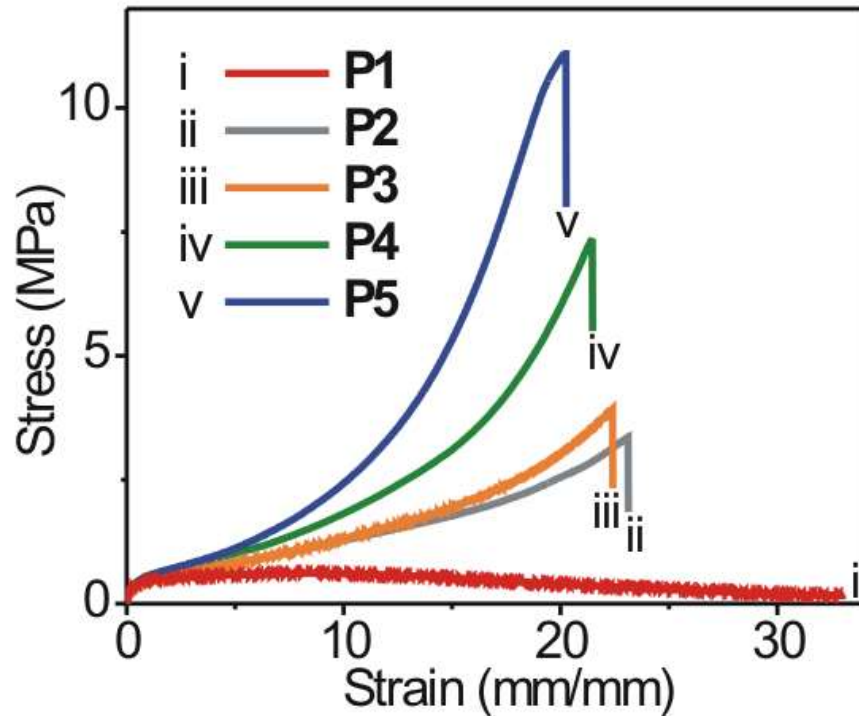
P1:  $M_n = 41,000$

P2:  $M_n = 90,000$

P3:  $M_n = 173,000$

P4:  $M_n = 344,000$

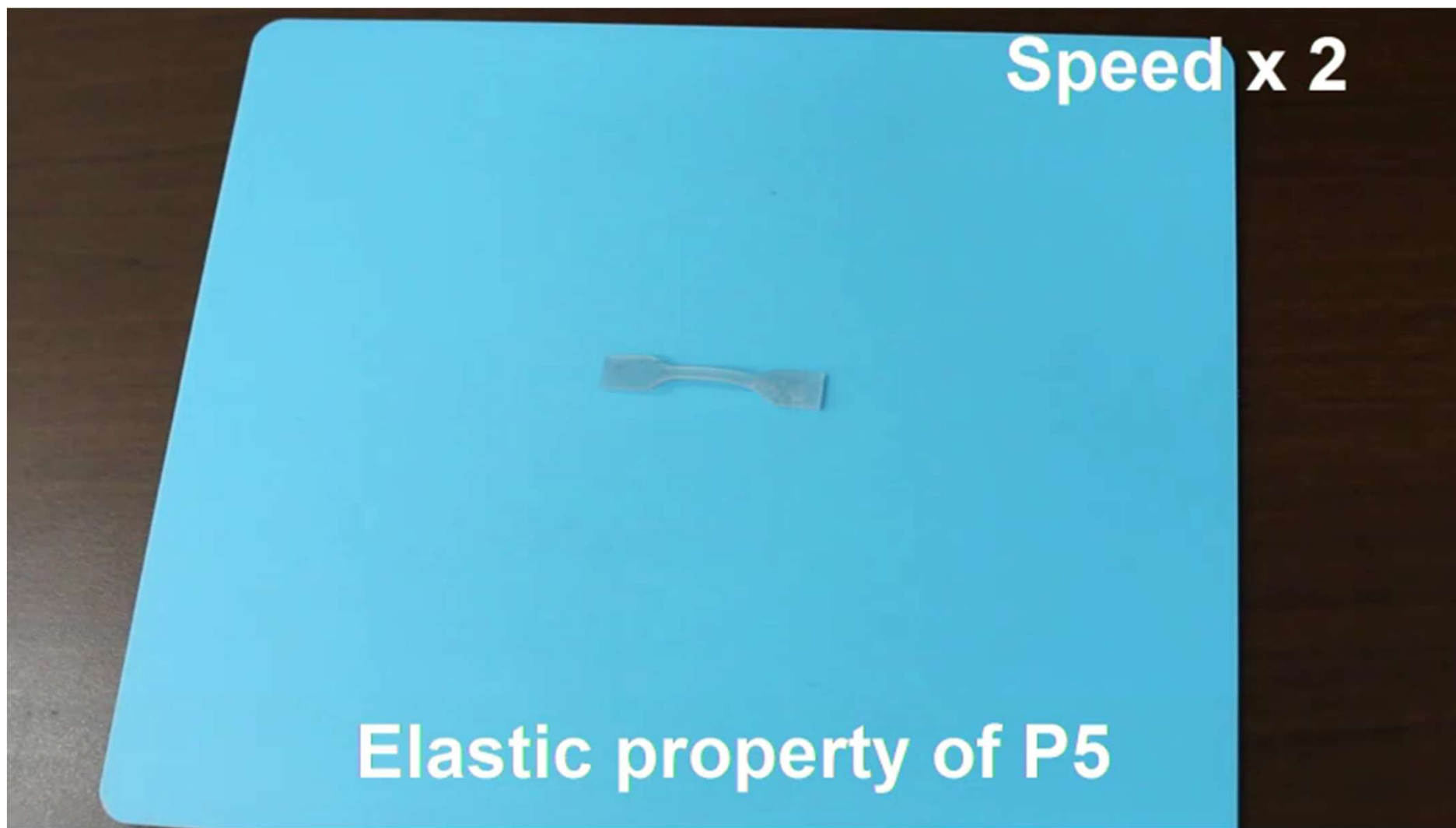
P5:  $M_n = 552,000$



分子量の増大に伴って破断強度が向上

回復率約91%

# 優れたエラストマー物性(弾性)

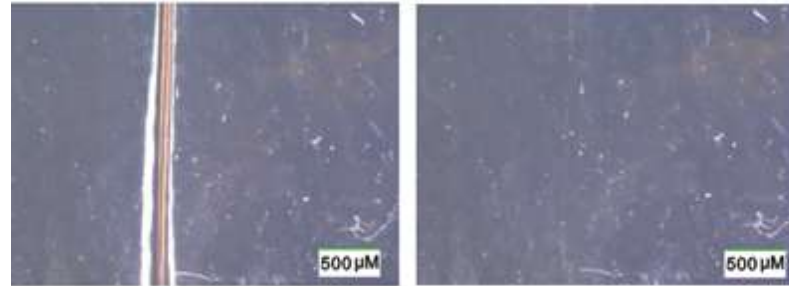


Speed x 2



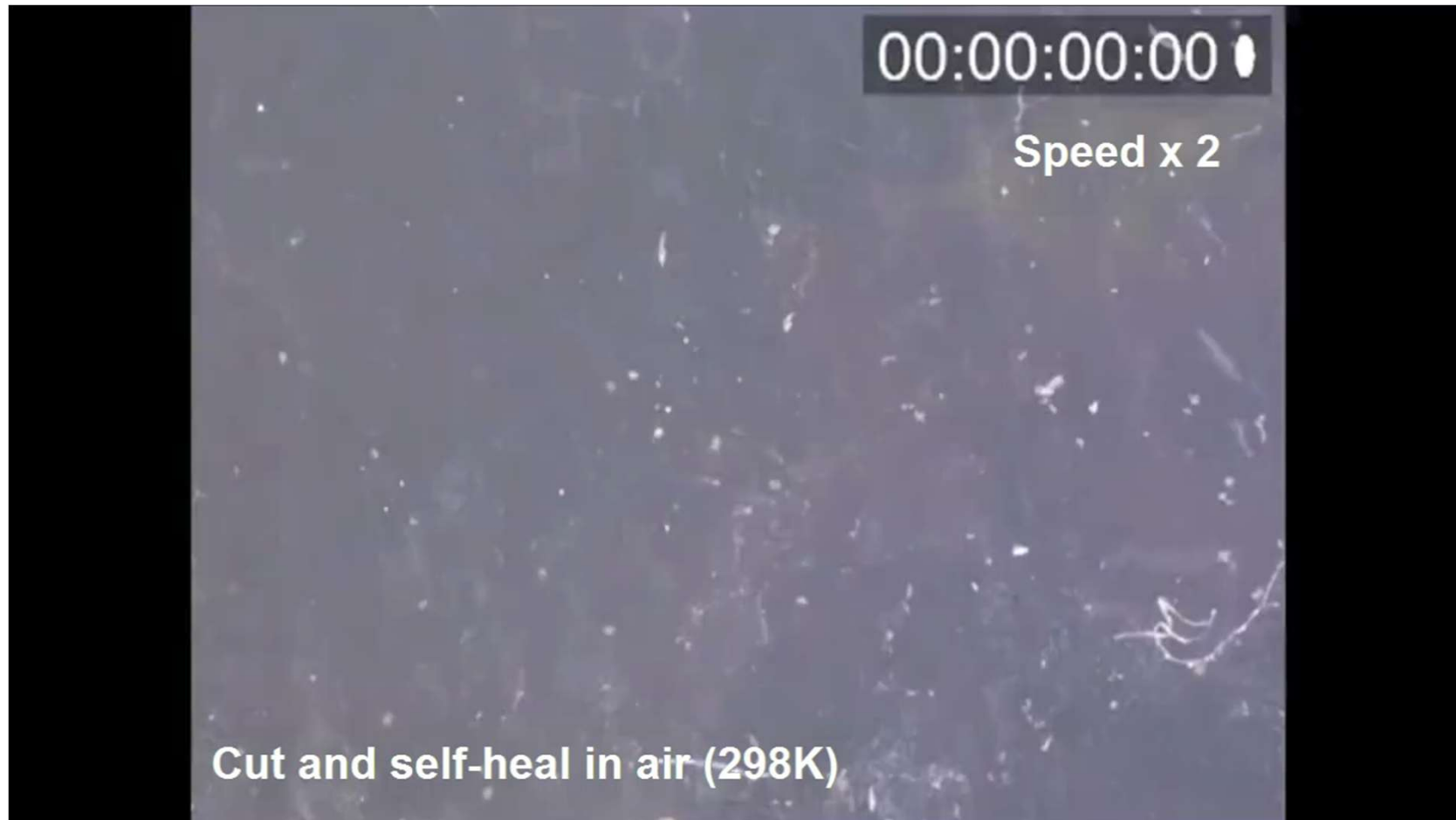
Self-healing of P5

# 空気中での自己修復



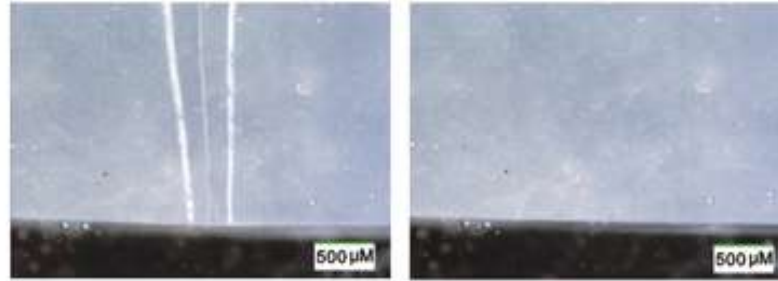
切断直後

5分後





# 水中での自己修復

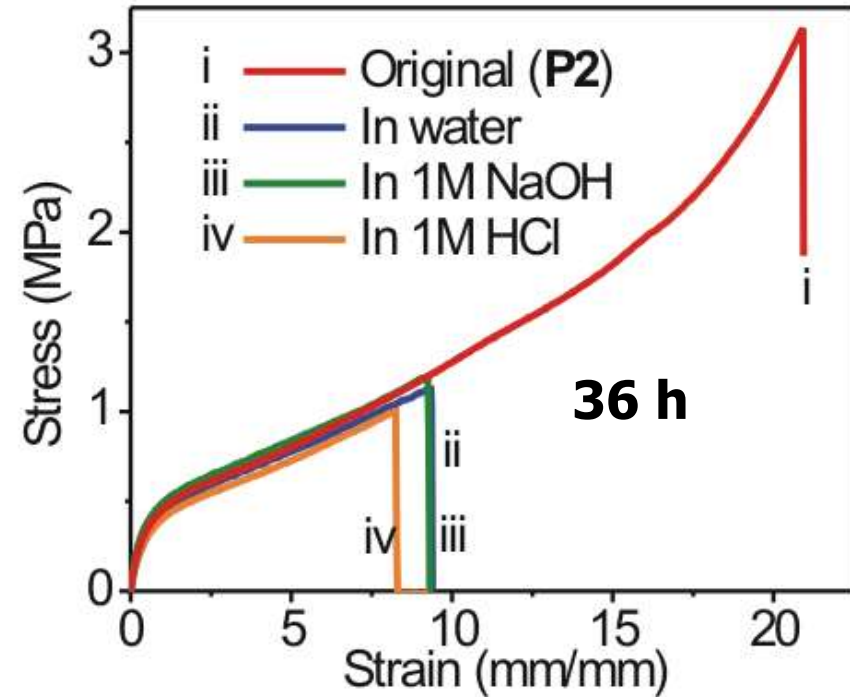
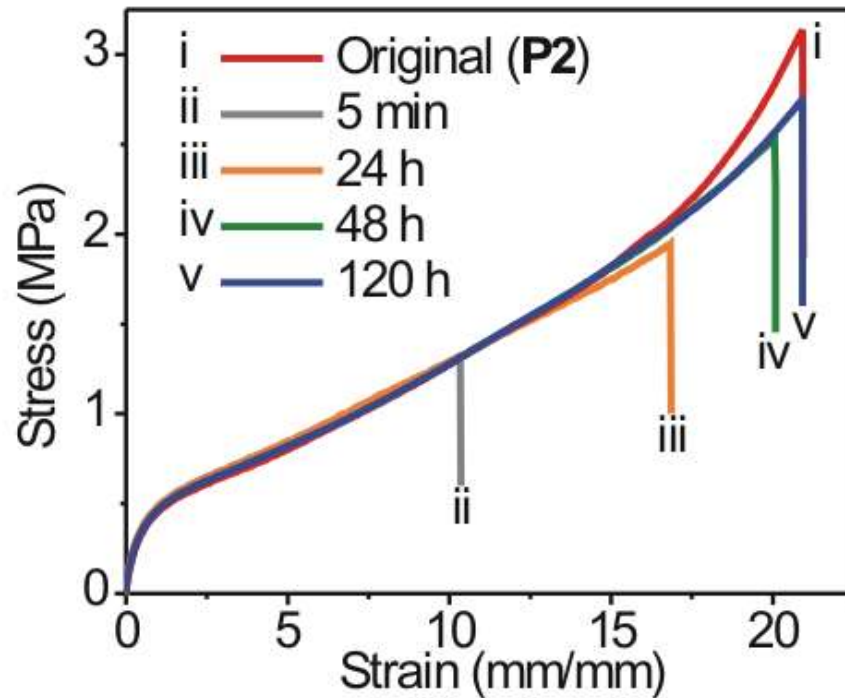
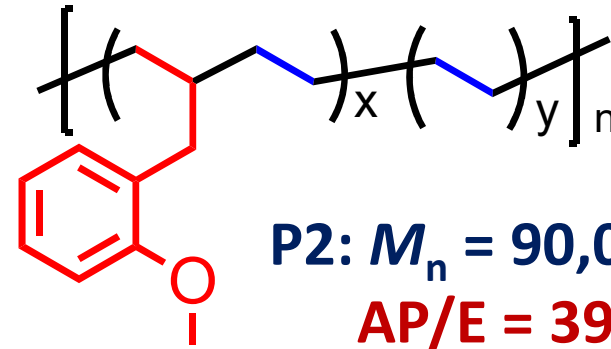
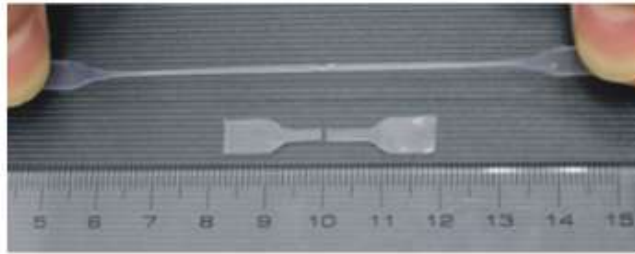


切断直後

5分後



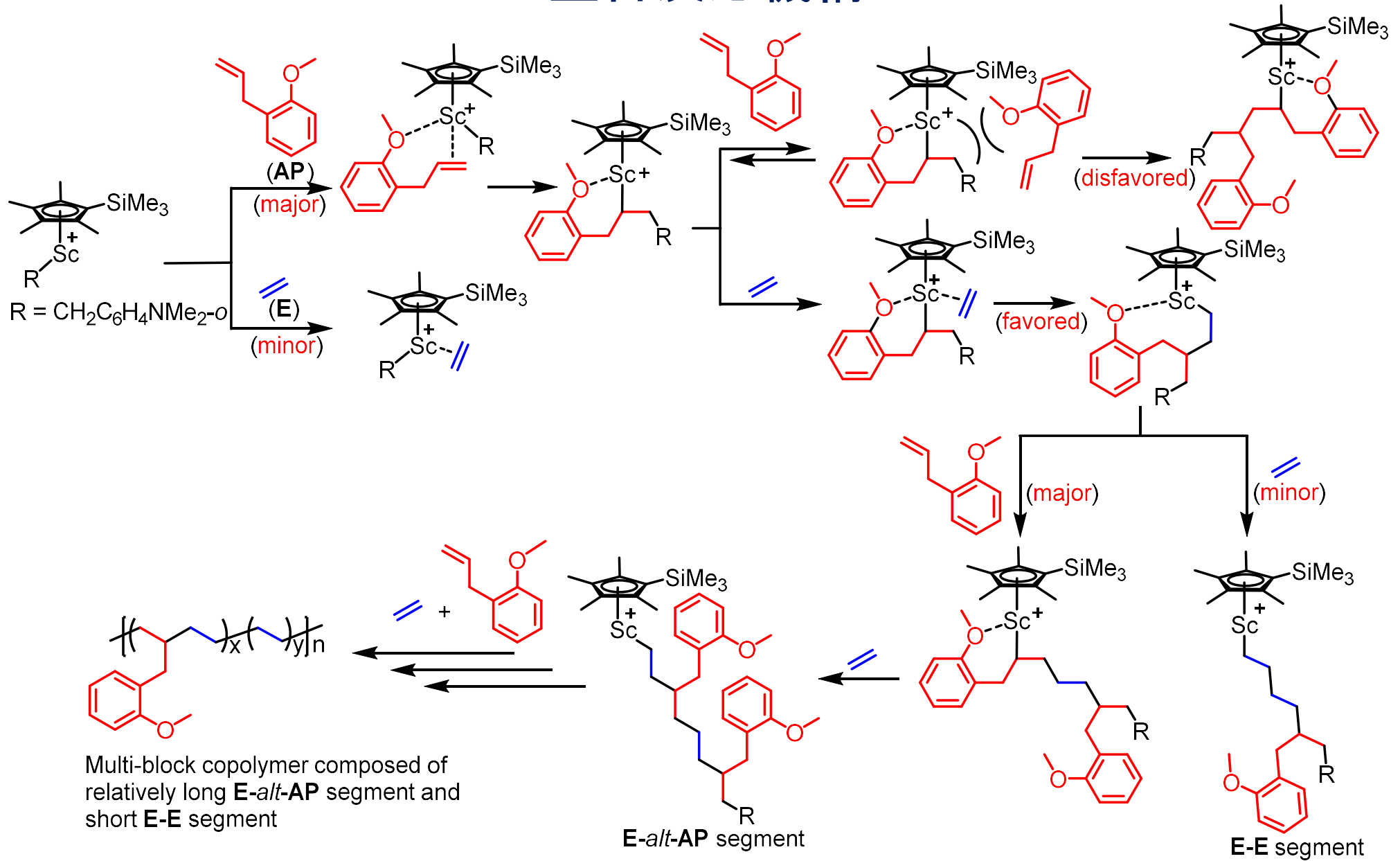
# 自己修復特性



- 空气中で5分で**50%**程度修復
- **5日間**でほぼ完全修復

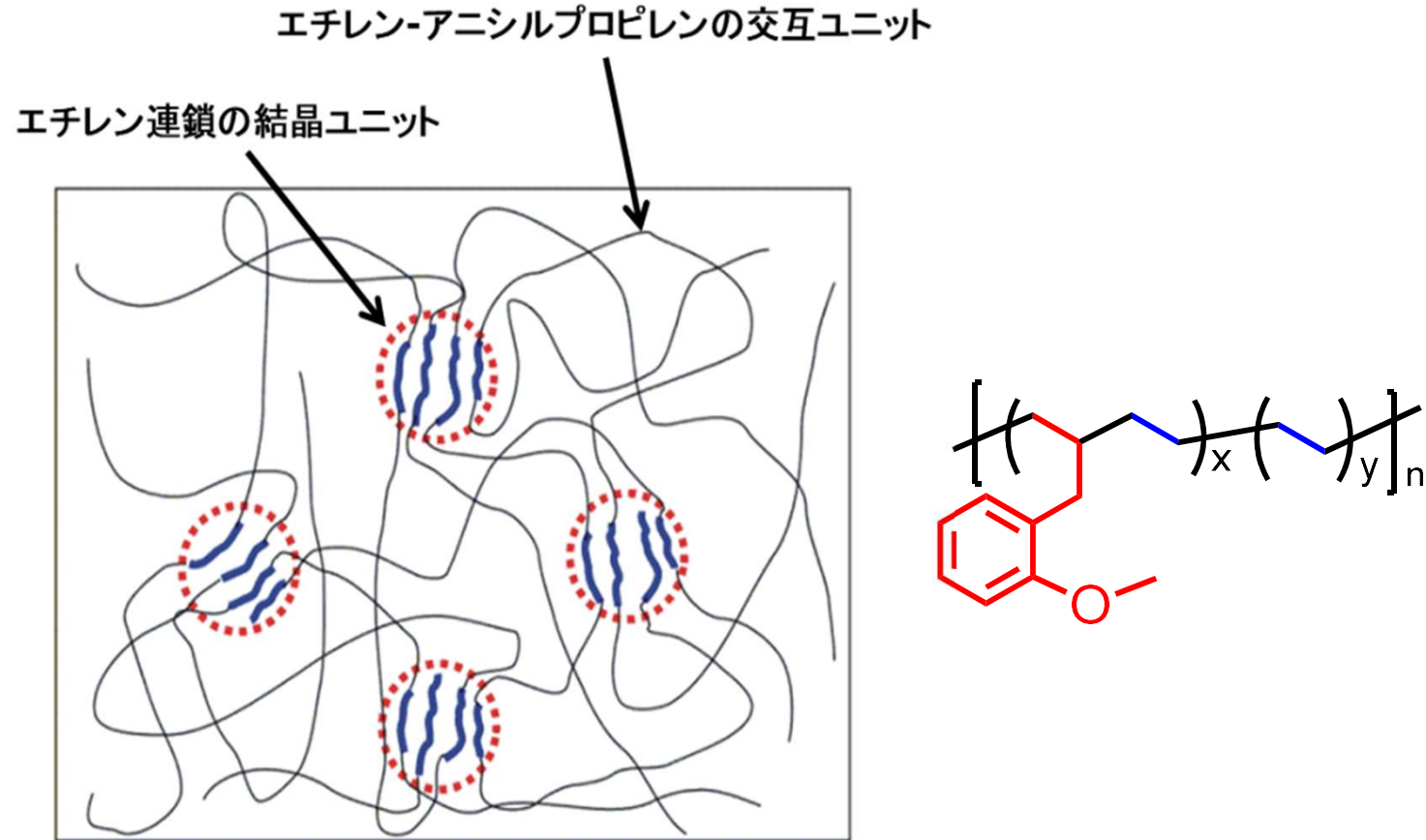
水、酸、アルカリ性溶液中でも  
自己修復可能

# 重合反応機構



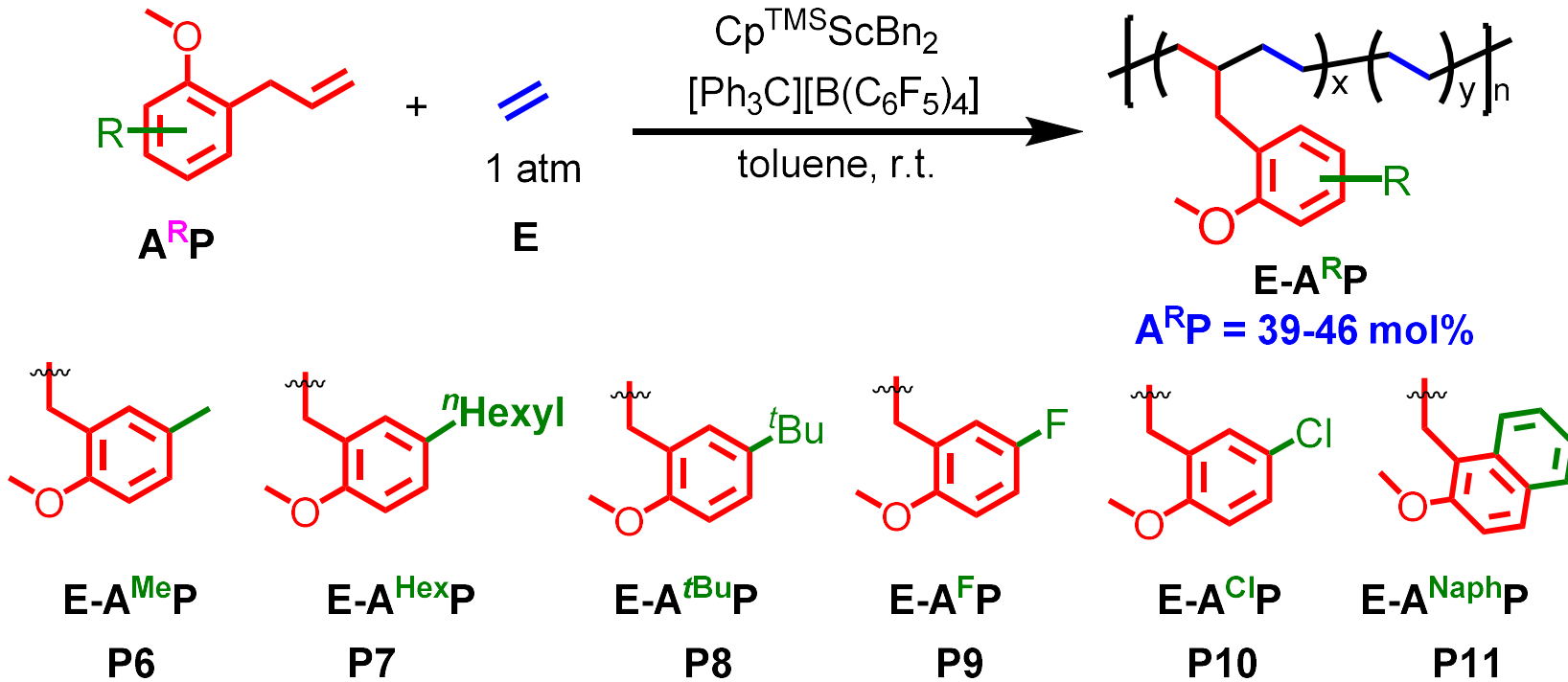
アニシルプロピレンおよび触媒配位子のかさ高さの影響でアニシルプロピレンの連続挿入が抑制され、アニシルプロピレンとエチレンの交互挿入が優先的に進行し、短いエチレン連鎖の形成を伴うユニークなマルチブロック共重合体が生成する。

# 新しい機能性ポリマー のマイクロ相分離構造の模式図



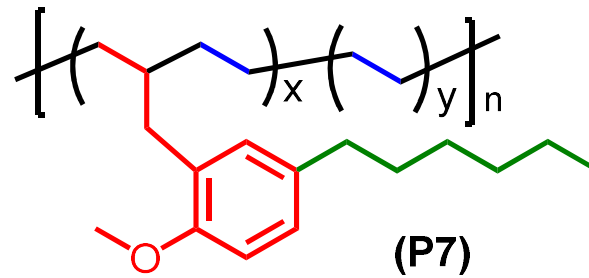
アニシルプロピレンとエチレンとの交互ユニットは、柔らかい成分として働き、エチレン連鎖は分子間相互作用によって集まり、固い結晶ユニットを生成する。この結晶成分が架橋点として働くことにより、エラストマー物性や自己修復性を発現する。

# アニシル置換基の影響



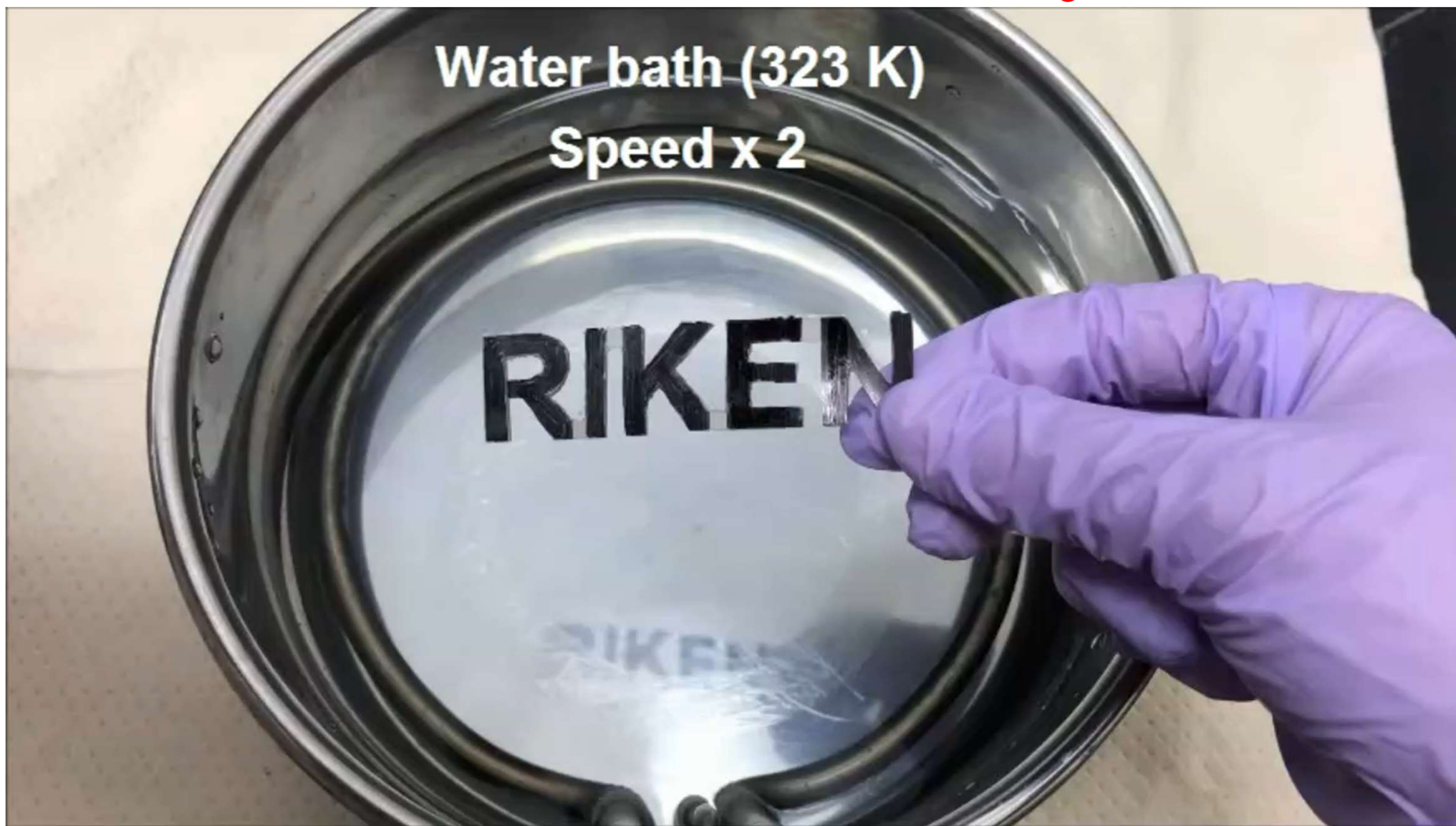
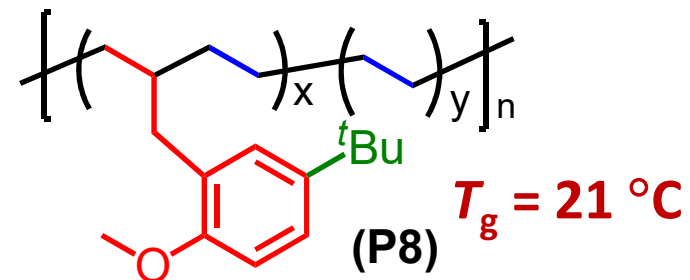
Copolymers	$M_n$ ( $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Initial Modulus ( $E$ , MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness ( $10^6 \text{ J/m}^3$ )	Classification
<b>P6</b>	420	11	$140 \pm 25$	$17.7 \pm 0.3$	$1270 \pm 52$	$84.8 \pm 4.8$	Elastomer
<b>P7</b>	464	-28	$4.3 \pm 0.1$	< 0.1	> 10000	$1.71 \pm 0.1$	Stress softening
<b>P8</b>	424	21	$468 \pm 23$	$15.6 \pm 0.8$	$565 \pm 5$	$66.1 \pm 2.2$	Flexible plastic
<b>P9</b>	446	4	$28.5 \pm 2.8$	$16.6 \pm 0.6$	$1450 \pm 47$	$72.4 \pm 6.5$	Elastomer
<b>P10</b>	424	18	$218 \pm 34$	$21.7 \pm 0.9$	$954 \pm 51$	$117 \pm 8.6$	Flexible plastic
<b>P11</b>	259	47	$1220 \pm 55$	$52.1 \pm 0.3$	$7 \pm 1$	$1.9 \pm 0.3$	Rigid plastic

# ヘキシル基をもつポリマーの低温での自己修復 新技術説明会 New Technology Presentation Meetings!



$M_n = 464 \times 10^3$   
 $M_w/M_n = 1.70$   
 $A^{nHex}P \text{ content} = 42\%$   
 $T_g = -28 \text{ }^\circ\text{C}$





# 従来の自己修復材料

- 共有結合
- 水素結合
- イオン結合
- 金属—配位子相互作用

多くの場合は、外部からのエネルギー導入が必要。  
また、水や酸などで壊れやすいため、変化に富む  
実際の自然環境では機能しない。



# 新しい自己修復材料の特徴

- 独自の触媒を用いることにより、乾燥空气中だけでなく、水や酸、アルカリ性水溶液中でも優れた自己修復性能や形状記憶性能を示す
- 入手しやすい原料から簡便に合成することができる
- 置換基の適切な選択によって、物性を制御することができる
- さまざまな環境で自己修復可能でかつ実用性の高い新規機能性材料の開発への展開が期待できる

# 想定される用途

- 自己修復可能な塗料やコーティング剤としての利用
- 人工臓器やインプラントなどの医療分野での利用
- 建築物やエンジンなどにおけるシーリング材としての利用
- スマートフォンの筐体としての利用

# 実用化に向けた課題

- 様々な物性評価を行うために、自己修復材料の大量合成が不可欠
- フィラーや既存ポリマーとのコッポジット材料の作成および物性評価

## 企業への期待

- 理研では提供できる量に限りがあるので、モノマーおよびポリマー合成の技術を持つ企業との共同研究によるスケールアップ
- 成形加工や混練技術を持つコンパウンドメーカーとの共同研究によるコンポジット材料の物性評価

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 極性オレフィン系重合体からなる成形品とその物性
- 出願番号 : PCT/JP2019/010592
- 出願人 : 理化学研究所
- 発明者 : 王号兵、Yang Yang、西浦正芳、侯召民

# お問い合わせ先

**理化学研究所**

**イノベーション事業本部 ライセンス部**

**実用化コーディネーター 半田 敬信**

**T E L 048-467-9729**

**F A X 048-462-4718**

**e-mail [keishin.handa@riken.jp](mailto:keishin.handa@riken.jp)**