

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高シスポリブタジエンの末端変性によるタイヤ用材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	小澤洋一
Author(English)	Youichi Ozawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11225号, 授与年月日:2019年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,小坂田 耕太郎,扇澤 敏明,大塚 英幸,石曾根 隆,高田 十志和
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11225号, Conferred date:2019/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	小澤 洋一		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	高田 十志和	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「高シスポリブタジエンの末端変性によるタイヤ用材料の開発」と題され、全5章で構成されている。地球温暖化のリスクと人類活動との因果関係が強く認識され、都市生活に不可欠な運輸分野の低炭素化を強く求められるようになった。自動車を中心とする運輸部門の炭素排出は全セクターの1/5程度と大きく、中でもタイヤの転がり抵抗は自動車燃費の数%を占めるとされるためその削減は極めて重要である。汎用合成ゴムである高シスポリブタジエン（HCBR）はタイヤのトレッドなどに多用される高分子材料で、耐摩耗性や低溫柔軟性などの特徴を有するが、同じくタイヤに多用される溶液重合スチレンブタジエンゴム（SBR）に比べて分子構造制御や末端修飾が困難でゴムの低燃費性の向上などの性能向上への分子設計の実現が課題だった。[第一章]では上述した本研究の社会的意義と先行研究の位置づけをまとめ、工業的にのぞましい「高温重合、炭化水素溶媒、連鎖移動の活用、モノマーの完全消費」等の諸条件を満足しつつHCBRとしてゴム材料に活用するために十分高い分子量（100kDa以上）と見かけのリビング性を達成した重合は学術成果としては報告例が見つけられない事、これを実現するための擬似リビングな連鎖移動重合の開発の意義、さらにえられたHCBRの擬似リビングポリマーにシリカ反応性の官能基を付与する変性反応を付与する可能性、および得られる変性ポリマーをNR（天然ゴム）/HCBRの非相溶ブレンド系で物性評価する意義を述べた。[第二章]では擬似リビング性を有しかつ連鎖移動挙動を示す重合条件を確立するためのアプローチとして連鎖移動剤ジイソブチルアルミ水素化物DIBAHを用い、成長種であるネオジムおよび系全体の安定化剤としてのメチルアルミノキサン(MAO)、さらにルイス酸としてのジエチルアルミ塩化物を含んだプレフォーム触媒系を前提とすること、汎用性のあるC6炭化水素溶媒を室温以上の温度で用いる重合条件にて予備調整による活性化反応の環境を調整することで、擬似リビング性を有しつつ、ネオジム1原子あたり10本以上、連鎖移動剤DIBAH一分子当たり0.6本程度の連鎖移動を維持し、さらにブタジエンの逐次重合によって分子量をリニアに成長させるHCBRの重合に成功した。この重合系は末端変性に期待の持てる素性を持つ。[第三章]では本研究でえられた未停止の擬似リビング重合体が60%程度と高い確率でベンゾフェノン誘導体で修飾されることをUV/RI検出器を備えたSECとリビングアニオン重合による標準サンプルを用いた定量法で明らかにした。各種停止剤との反応性確認実験からは、本検討で得られた擬似リビングポリマー末端はC=O二重結合、C=N二重結合と比較的容易に付加反応を行うこと、同時にエポキシ官能基とも反応し、末端オリゴマー形成が示唆される結果を得た。これら総合してシリカとの反応性が期待できる末端修飾剤としてグリシドキプロピルアルコキシシランを用いた場合、顕著な粘度およびSEC上の変化のある試料がえられたうえ、シリカと混練りした配合ゴムは、未修飾の材料対比粘弾性試験によるヒステリシスロスが顕著に低減しバウンドラバーが増加したことから目的のシリカ反応性末端変性ポリマーが得られたことを確認した。[第四章]では非相溶の二者ブレンドであるNRとHCBRのブレンド系でのHCBR末端変性による物性を未変性のHCBRとの比較によって解析し、物性変化の要因となるゴム構造の変化を検討した。粘弾性温度分散ではHCBR末端修飾が低温域の弾性率を高温域の弾性率対比顕著に低下させることと、バウンドラバー内容をゾル分組成のNMR分析によって解析したところ、HCBRの末端変性がシリカをHCBRリッチ相へ偏在させることを示唆する結果がえられた。この変化は、ドメイン毎のフィラー含量と対応するピークの高さが相関すると明らかにされているG'の温度分散解析でも裏付けられた。先行研究でNR/HCBR/シリカ配合では非ゴム成分の極性の影響でNRリッチ相にシリカが配分される傾向があることが知られている。耐摩耗性やウェット抵抗性においても無変性の材料対比で、改良の傾向が認められた。[第五章]では、以上の研究全体を総括し、前例のない擬似リビング性を有しながら連鎖移動を伴う高シスポリブタジエンの重合系を確立し、そのリビング率が約60%であることを明らかにした。これらを基にリビングポリマーをエポキシ基含有アルコキシシランで変性反応を行い、さらに縮合処理ないしは縮合抑制処理を行うことで、マクロゲルを含まない変性ポリマーが得られた。最後にこのポリマーをNRとの非相溶ブレンドで評価し、HCBRへのシリカの配分とマイクロ分散の向上を両立するユニークで顕著な物性を発揮することを明らかにした。本研究の末端変性HCBRはNRとのブレンドにおいてHCBRリッチ相にシリカを配分することで、未変性対照物対比で低温ほど柔らかい特徴的な粘弾性をあたえることが分かった。タイヤ等の材料としての活用が期待される。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	小澤 洋一		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	高田 十志和	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In the uprising consensus on the impact of human activities to the climate warming, it is highly desired to improve efficiency of road transportation, of which share of greenhouse gas emissions is approximately 1/5 of developed economies. Tires that support vehicles can contribute more sustainable transportation society when reduction rolling resistance and resource usage at the same time improving safety functions. Materials for such purposes had been pursued in tire industry and raw materials industries, most notable of which is introduction of silica and end-functionalized elastomers based on living anionic polymerization of styrene and 1,3-butadiene, which is widely used in tread area of passage tires. On the other hand, 1,4-cis(polybutadiene), or High Cis Butadiene Rubber (HCBR) is widely used tire material applied as immiscible blend with natural rubber (NR) for example, adding outstanding low temperature properties and wear resistance to the compound. However the performance improvement HCBR is limited because it polymerization chemistry had not afforded living polymerization that is necessary for end-functionalization. Furthermore, silica is known to be mostly distributed to NR domain when added to NR/HCBR binary blend. HCBR with silica reactivity will benefit hysteresis loss reductions as well as shift of silica distribution more even to HCBR domain. In this research, synthesis and properties of silane-end modified HCBR was investigated. Firstly, pseudo living polymerization system with adequate coordinative e chain transfer polymerization (CCTP)-like property for reduced main catalyst consumption was achieved by combination of diisobutylaluminum hydride (DIBAH) as chain transfer agent, neodymium neodecanoate as precursor of main catalyst, methylaluminoxane as stabilizer to the active and dormant species at the chain ends, and diethylaluminum chloride as electron abstractor from Nd center to ensure cis-rich propagation reaction by electron deficiency necessary for strong pi-binding of unsaturation on growing HCBR chains. With optimization of pre-forming conditions of the catalyst system, an adiabatic quasi-living polymerization condition was achieved as confirmed by molecular weight control by monomer/catalyst ratio, liner response to sequential monomer addition, and retention of active ends as found by UV absorbance of reaction products of unterminated polymer with benzophenone derivative. Generated chains were more than 10 equivalent of Nd, or around 0.6 equivalent of DIBAH. Reaction of the unterminated polymer with styrene oxide suggested sign of attachment of functional group as well. With these understandings functionalization of pseud-living HCBR polymer with 3-glycydoxypropyltrimethoxysilane (GPMOS). Further modulation of reaction was attempted either by adding condensation catalyst for alkoxysilane (tin-bis-2ethylhexanoate and water) to accelerate condensation or by adding bulky alcohol (sorbitan trioleate) to suppress condensation both before the recovery of the solid polymer from the solution. These polymers all show clear sign of silica reactivity when compounded in NR/HCBR blend system, giving lower hysteresis losses, more bound HCBR and reduced low temperature storage modulus, which may be attributed to filler distribution to HCBR domain. Polymer without condensation treatments exhibit macroscopic gel after drying. In this regards, either condensation acceleration with catalyst or retardation with bulky alcohol is preferential. Finally, this research clarified a method to achieve pseudo-living HCBR chains in an efficient CCTP-like catalyst conditions, showing an example of silica-reacting functionalized HCBR with improved hysteresis loss, low temperature flexibility maintaining or improving most of other properties. The obtained material concept may find applications in tire and other industries which pursues the use of HCBR and silica.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).