

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)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

THESIS OUTLINE

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、その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、耐摩耗性や低温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変性剤としてグリシドキプロビ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 末端変性により低温域の弾性率が高温域の弾性率対比顕著に低下すること、およびバウンドラバー内容を分析したところ、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、この変化は粘弾性の温度分散解析とも整合した。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同等ないしは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 へのシリカの分配とミ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での弾性率が低減するなど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。