

研究助成 研究成果報告書

平成26年 6月25日

公益財団法人 江野科学振興財団
理事長 江野真一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

有田 稔彦 印

記

1.研究課題名

和文

リビングラジカル共重合法を用いた無機ナノ粒子フィラーのラテックス材料とのハイブリッド化

英文

Hybridization of latex and inorganic nano-fillers supported by living radical copolymerization

2.申請者名(代表研究者)

氏名 有田 稔彦	ローマ字表記 ARITA Toshihiko
所属大学・機関名 東北大学	英訳表記 Tohoku University
学部・部課名 多元物質科学研究所	英訳表記 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials
役職名 助教	英訳表記 Assistant Professor

3.共同研究者 (下段 英訳表記)

氏名	所属機関名・学部名・役職
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)
(氏名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

4.英文抄録（300語以内）

This study aims production of block polymer functionalized ceramics fillers that are suit for reinforcement of latexes and rubbers. Efficient method to synthesize block copolymer functionalized silica filler has been developed and established. The method developed has extraordinarily higher performance than the conventional method to coat and functionalize fine particles. Reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization (one of living radical polymerizations) in the presence of silica fillers with sequential addition of monomer (SqRAFTwP) enables us to produce block copolymer-functionalized silica filler with very large quantity. By numbers of arrangements of the method, e.g., choice of monomer, reaction temperature, design of RAFT agent and so on, polymer functionalized silica fillers that are suit for reinforcement of rubbers have been produced. Prepared functional silica fillers showed good dispersion into latex and rubbers. Especially, the functional silica fillers for reinforcement of rubbers showed excellent result that the functional silica fillers reinforced rubbers showed superior physical properties than the rubbers reinforced by silica with silane coupling agents. The rubber compounds reinforced by the functional silica filler can contribute to improvement of tires, for instance, reduction of rolling resistance, improvement of wet grip and improvement of wear resistance, the most important properties of tires. It is expected that the technique developed in this study will be applied as the standard method of next generation for reinforcement of rubbers.

5.研究目的

高分子樹脂材料と無機ナノ粒子とのコンポジット材料は、その相反機能を同時発現可能にするため、近年注目の材料のひとつである。従来のコンポジット作製法の中では、粒子表面に高分子鎖をグラフトする方法が、他の手法よりも無機フィラーを安定かつ、高濃度充填化可能という点で優れているが、高分子鎖のグラフトには、無機物表面と高分子鎖の間に接合サイトを持たせるための添加剤や加工が必須である。そのため、ナノ粒子が本来持つ物性・機能が失われる、高充填化に限界が生じる、プロセスが多段階になる、量産が難しい等々の解決すべき問題があった。

本研究では、乾燥粉体状のナノ粒子原料から、わずか1段階のリビングラジカルブロック共重合操作によって、ゴム系樹脂と相溶性の高い高分子被覆ナノ粒子を作製する。ここで提案する手法は、無機物と、モノマー、高分子、そして溶媒の表面エネルギーの違いを利用した表面被覆法であるため、無機ナノ粒子の種類に依存せず、手軽で安価、かつ大量に、無機ナノ粒子表面を高分子により改質出来る。そのため、従来のナノ粒子フィラーでは困難であった、原料の安定供給が可能となり、ラテックス樹脂と無機ナノ粒子のコンポジットの実用化を加速するものと期待できる。

本研究の目標を端的に言うと、無機ナノ粒子-ブロック共重合体の組み合わせで、高分子被覆ナノ粒子を作成し、ゴム系樹脂と混合（混練）し、無機ナノ粒子含有ラテックスの種類と性能を飛躍的に向上することである。原理的には、コアである無機ナノ粒子から、内殻の高分子、外殻の高分子、そして重合溶媒という順に表面自由エネルギーが減少する序列になっていさえすれば、安定な高分子被覆ナノ粒子を作製できる。本研究では、「重合温度が低く制御が難しいジエン系のモノマーを外殻高分子中に共重合し、スチレンブタジエンゴム（SBR）や天然ゴム（NR）に相溶性が高く、かつ、架橋剤としても適用可能な多機能性無機フィラーの作製」を目指す。低温リビングラジカル重合の基礎研究だけでなく、実際に SBR 等とのナノコンポジットを作製し、それらの性能向上、生産効率向上も目指す。機能性無機ナノ粒子をフィラーとして高分子樹脂に混和し、高分子としての易加工性を保持しつつ、樹脂の物性を高める技術（ハイブリッド化技術）は、材料科学の中でも特に開発が急務であり、その点からも本研究は重要なテーマであると考えている。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に 6000 字程度で作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

7.今後の研究の見通し

本研究で開発した機能化法により作製した機能化シリカフィラーは、ゴム材料の補強において大変優秀な成績をおさめている。今後、工業への技術移転を果たし、日本発の画期的ゴム技術として世界にアピールする他、日本のゴム業界における国際競争力の向上に資することを目的として黎明期である現状にもかかわらず、その応用範囲の高さから、工業界から既に多くの問い合わせを得ている。電子材料（キャパシター等）や、弾性材料（高弾性ラテックス）、光触媒等による高機能化樹脂材料などの多くの分野で、既存の樹脂と混和（混練）をしたいとの問い合わせが多い。

実際、大学と企業間の研究成果有体物提供契約（MTA）を（本研究助成申請時まで）2件結び、本研究の基盤となるリビングラジカル共重合法を用いた無機ナノ粒子の高分子による被覆法で、高性能なナノコンポジットを高収率かつ低価格で得られるように、研究開発に取り掛かっている。（よって、本研究の基盤技術は知財部の指示により特許申請を行った。）MTA よりも先に当該技術によるナノコンポジット材料の研究開発をより一層加速するためにも、本研究に対する助成を是非お願いしたいと考えております。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

【原著論文（査読あり）】

"Efficient production of block copolymer-coated ceramics nanoparticles by sequential reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations with particles (SqRAFTwP)", T. Arita, *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, pp801-803. (Selected as an Editor's Choice)

【特許出願】

有田稔彦，岡松隆裕 “タイヤ用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ”，特願 2013-180445

有田稔彦，“表面修飾バイオファイバー、その製造方法、並びに、有機修飾バイオファイバーを含有する分散液及び樹脂組成物”，特願 2014-19376

[注 1] 本報告書は、研究終了後 3 ヶ月以内に必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。< E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com >

[注 3] この報告書を当財団の事業報告書及び当財団のホームページに掲載することがありますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上