

氏 名	さん どう かつ み 三 道 克 己
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 58 号
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科・専 攻	工芸科学研究科材料科学専攻
学 位 論 文 題 目	1-クロロブタジエンを一成分とするゴム弾性体の研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 川 端 成 彬 教 授 大 田 陸 夫 教 授 今 村 成 一 郎 教 授 梶 原 莞 爾 京都大学 教 授 綿 谷 信 三

論 文 内 容 の 要 旨

本研究はゴム複合材料の有する諸問題解決のための2、3のモデルケースを示すことを目的として、ゴム材料として1-クロロブタジエン共重合体を取り上げ、新しいゴム複合材料としての可能性を調べたものである。

第1章では軟化剤を用いることによる架橋ゴム物性の低下を取り上げ、その解決策として両末端官能基オリゴマーを用いることを提案している。第1節では水酸基末端液状ブタジエンゴム (HT-BR) を用いて、1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体 (CB-BR) の軟化剤として有用であること、また得られた HT-BR/CB-BR ブレンドのジイソシアナート架橋体の引張物性は極めて良好であることを明らかにした。第2節ではビスフェノール A のアリルグリシジルエーテル (DGEBA) が加工段階では CB-BR の軟化剤として作用し、架橋剤および補強剤として働くことを明らかにした。

第2章ではゴム補強剤の中で最も重要な位置を占めているカーボンブラックなどエネルギー集約型補強性充填剤の代替を念頭に、それに代わる充填剤として殖産資源であるリグニンを取り上げた。第1節ではリグニン複合化 CB-BR に反応性可塑剤として各種水酸基末端液状ポリマーを混合し、得られた硫黄-ジイソシアナート併用架橋体の引張強さは、HAF カーボンブラック配合 CB-BR のそれよりも高いことを示した。第2節ではリグニンのフェノール性水酸基をエチレンクロロヒドリンで化学修飾して脂肪族水酸基を導入した。改質リグニンは未改質リグニンよりも可塑化効果が大きく、加工性が改良できることを明らかにした。

第3章では1-クロロブタジエン-スチレン-ブタジエン三元共重合体 (CB-SBR) を新たに作製し、その性質を調べている。第1節では2.5モル%の1-クロロブタジエン単位を有し、15.9モル%のスチレン単位と81.6モル%のブタジエン単位より成る CB-SBR を合成し、得られた CB-SBR は CB-BR に比べて優れたロール加工性を有することを示した。第2節では CB-SBR の耐熱老化性の低下を解決することを目的に、加水分解 CB-SBR (HCB-SBR) を合成した。得られた HCB-SBR はロール加工性に優れ、硫黄-ジイソシアナート併用系の架橋体の引張り強さは 25.6 MPa と優れた物性を有することを示した。

第4章ではこれまでゴムの補強剤として研究例の少ないガラス短繊維による補強を取り上げている。第1節では CB-SBR をマトリクスゴムとし、AEP (N-(2-アミノエチル)ピペラジン) あるいは AEP-DGEBA を介して、アミノシランカップリング剤処理あるいは未処理のガラス短繊維との反応を行い、アミノシランカップリング剤未処理ガラス短繊維を配合した CB-BR の AEP 架橋体は、同様のガラス短繊維を配合した BR の硫黄加硫物に比べて高い補強効果を示すことを明らかにした。第2節では新たに開

発された HCB-SBR をマトリクスゴムとし、ガラス充填剤との反応を試みた。その結果、ガラス短繊維の容積分率が0.186のジソシアナート架橋体の引張強さは 3.7 MPa に達し、不活性充填剤であるガラスの場合でも、架橋によってゴムとの間に化学結合が形成し、活性充填剤の挙動を示すことを明らかにしている。

以上の例で示されたように、1-クロロブタジエンを少量共重合することにより汎用のブタジエンゴムやスチレンブタジエンゴムの非常に幅広い応用展開が可能となり、ゴム工業における実用上の問題点を解決できる可能性を示すことができたと考えられる。

論文審査の結果の要旨

論文原稿は緒論と結論、そして本文 4 章の142頁より成り、適切な日本語により記述されていると判断される。研究結果を記述した 4 章は各 2 つの節に分けられており、内容に即して適切な章立てがされている。引用文献の表記も全体を通じて統一されており適切である。

論文内容はゴム工業に密着した研究であり、科学としての一般性という点からは限定された範囲の問題を扱っている。しかし、問題解決へのアイデアは鋭いものがあり、それに基づく実験方法、結果の整理と解釈において学術的にも論理が通っている。また、実験の質と量の両面からよく努力したと認められる。理論的解析や結果の詳しいメカニズムに至る解釈という点では、学術的立場からは十分ではない。しかし、範囲が狭いとはいえかなり複雑な系を対象としている点を考慮すると、工業面での寄与と共に学術的アプローチの有効さを示したものと評価できる。

本論文の内容は以下に示す通り既に 6 報の論文として公開の手続きが取られており、いずれも申請者が筆頭著者となっている。和文 3 報が公表済で、1 報が印刷中である。さらに英文 1 報が投稿中で 1 報が投稿準備中であり、論文審査基準を満足している。

- (1) Liquid rubber as a reactive softener for 1-chlorobutadiene-butadiene rubber, K. Sando, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Yamashita and N. Kawabata, manuscript in preparation.
- (2) Vulcanization of 1-chlorobutadiene-butadiene rubber with diepoxy compound, K. Sando, S. Kohjiya, A. S. Hashim, S. Yamashita and N. Kawabata, submitted for publication to J. Appl. Polymer Sci.
- (3) リグニンによる 1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の補強、三道克己、山下晋三、梶谷信三、日本ゴム協会誌、66、199-206 (1993)。
- (4) リグニン複合化 1-クロロブタジエン-ブタジエン共重合体の可塑性の向上、三道克己、山下晋三、梶谷信三、日本ゴム協会誌、66、319-326 (1993)。
- (5) 1-クロロブタジエン-スチレン-ブタジエン三元共重合体およびその加水分解物の合成と性質、三道克己、山下晋三、梶谷信三、日本ゴム協会誌、66、812-821 (1993)。
- (6) 1-クロロブタジエンを 1 成分とする共重合体のガラス充填剤による補強、三道克己、山下晋三、梶谷信三、日本ゴム協会誌、印刷中。

学位論文公聴会における申請者の説明は論理的で明確であり、審査委員の試問に対する回答も適切であったので、申請者が論文内容に関連する分野において十分な学識を有しており、最終試験に合格であると判定した。

論文審査及び最終試験の結果を総合し、申請者より提出された学位論文は博士の学位授与に関する内規及び同内規の運用方針を満足しているので、審査委員は全員一致して本論文が博士の学位授与に値する内容のものであると判断した。

本論文は、ゴム工業における問題解決を学術的立場からアプローチして解決の方向を示したものであり、工学の学位が適切であると判断した。