

特色ある機能性素材開発

大塚化学株式会社
研究開発本部 総合研究所

小川 傑 稔
菅生 久仁彦
大門 恵美子

1. はじめに

日本の素材産業は、自動車、電機・電子機器など最終製品メーカーや関連する部材メーカーへ良質な素材を安定的に供給し、日本の高品質なものづくりを支えてきた。

しかし素材産業の中で日本の競争優位性が高い機能性素材産業でも、近年競争環境の変化により新興国の激しい追い上げに直面している。

これらの流れに対して日本の機能性素材産業は今までよりも更に高い機能分野での優位性確保が必要とされている。

2. 機能性素材開発について

当社では今まで培ってきた「有機」「無機」分野における様々な「要素技術」と、製品開発を通じて獲得した「コア技術」をベースにして新たな市場ニーズの探索、技術シーズの研究の両面から画期的なオンリーワン商品の開発を目指している。

機能性素材研究開発分野をポリマー材料、無機材料、機能性有機材料とすることで「有機」「無機」にとらわれる事のない様々な視点からの研究開発を行い、素材の力を顧客と共に創造的に「かたち」にしていくことを目指している。

今回は、日本の高機能性素材開発の一端を担っている当社のポリマー材料：リビングラジカル重合を用いた機能性ポリマー、無機材料：摩擦材用チタン酸塩の研究開発について紹介する。

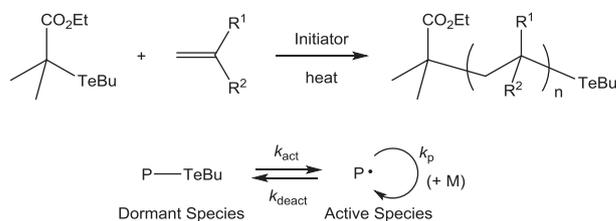
3. リビングラジカル重合を用いた機能性ポリマー

当社では、新たな事業を構築、発展させて機能性アクリルポリマーの研究開発、製造を行っている。アクリルポリマーは、化学産業において必要不可欠な素材となっており、これらのポリマーはラジカル重合により製造されることが多くなっている。ラジカル重合はイオン重合に比べ、阻害、妨害要因が少なく、工業的

に多く用いられる重合法である。その重合手法の新たな流れとして、リビングラジカル重合という技術が注目され、これまでになかったアクリルポリマーの合成、製造が期待されている¹⁾。当社では、京都大学・山子茂教授と共に、有機テルル化合物を用いるリビングラジカル重合法（TERP法）に関して研究・開発を行ってきた。その結果、この重合技術は学術的に高い新規性を持つのみならず、実際の産業界で要求されている重合体の合成においても大変有効であり、昨年プラント建設、稼働に至った。本稿ではTERP法の特色及びTERP法を用いたポリマー開発の例を紹介する。

3-1. TERP法の特色

TERP法での重合の反応式を以下に示す。



形式的には、C-TeBu結合の可逆的な開裂によって発生する炭素ラジカルが、TeBu基でトラップされる前に、モノマー種と付加することでポリマー鎖が伸びていくという反応である。炭素ラジカルが効率良くTeBu基と再結合するため、ポリマー鎖の長さ（分子量）の制御が可能となり、また再生したC-TeBu結合は重合活性を維持している。その結果、TERP法は通常のラジカル重合のように幅広いモノマー種の使用が可能である上に、高分子量体の合成、ブロック共重合体の合成が可能といった特徴を有している。重合例については、既報の文献等で記載しているので、そちらを参照して頂きたい²⁾。

3-2. 粘着剤の開発

実際の粘着剤組成とは異なるが、アクリル酸 n-ブ

チルを用い、従来のフリーラジカル重合法で合成した樹脂と、TERP法で合成した樹脂の粘着特性を比較した(表1)。従来法で合成したポリマーは分子量分布が広い(PDIが大きい)が、TERP法では分子量分布が狭い単分散のポリマーが得られた。結果として、TERP法で合成した樹脂は低分子量体の含有量が少なくなるため、従来品と比較して凝集力に優れるという特性を発現し、保持力が2分から26分へと極端に向上した。このようにTERP法では従来の重合法で得られるものとは異なった物性を有する機能性粘着剤の開発が期待できる。

表1: ポリアクリル酸 n- ブチルでの粘着物性評価

	重合方法	
	TERP	フリーラジカル
Mw	581,600	703,800
PDI	1.24	3.44
粘着力 (N/25mm)	7.4	16.6
ボールタック (Ball No./32)	5	6
保持力 (40°C×1kg)	26min	2min

3-3. 顔料分散剤の開発

顔料は着色剤として塗料、インキなど様々な分野で使用され、その媒体の種類も、水から有機溶媒まで様々である。一般的には、顔料表面への吸着性に優れるポリマー鎖と、分散媒およびバインダー樹脂との親和性に優れるポリマー鎖を同一分子内に持たせたポリマーを顔料分散剤として使用することが多くある。ブロック共重合体の合成が可能というTERP法の特徴を活用すれば、様々な顔料分散剤の分子設計が可能になると考えられる(図1)。

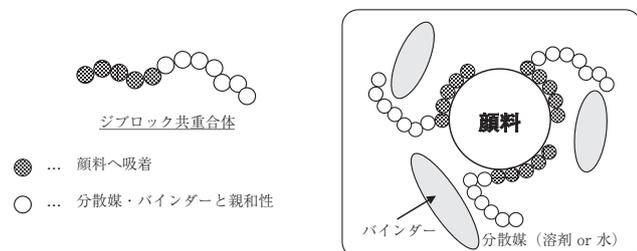


図1: 顔料分散剤の設計コンセプト

メタクリル酸 n- ブチルとメタクリル酸 2- (ジメチルアミノ) エチルの共重合体によるカーボンブラックの分散結果を示す(図2)。

TERP法により合成されたブロックポリマーは、フリーラジカル重合で合成されたポリマーと比較して、

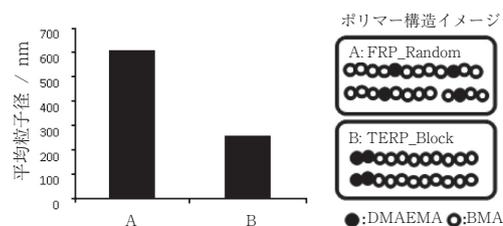


図2: DMAEMA-BMA共重合体によるカーボンブラックの分散結果
ポリマー組成 DMAEMA/BMA=10/90
A: フリーラジカル重合品 (FRP) B: TERP品

分散性能の改善が見られた。顔料の構造に応じて分散剤の構造を調整することも可能であり、TERP法は分散剤開発に非常に有効な技術である。

4. 摩擦材用チタン酸塩

北米、アジアで主に使用されているディスクブレーキパッドであるNAO (Non asbestos organic) 摩擦材は優れた摩擦安定性と耐摩耗性が知られており、快適な運転性能を提供している。

そのNAO摩擦材にはチタン酸塩がほとんど使用されている。

当社は「摩擦材へチタン酸塩がどのような特性により改善効果を発揮しているか」という課題について考察をしてきた^{3) -6)}。今回は、特に化学的考察により得られた結果について解説する。

4-1. 摩擦材へのチタン酸塩添加効果

チタン酸塩を配合しなかったパッドと配合したパッドの性能を、単純配合でダイナモメーターを用いた低負荷試験で比較した結果、チタン酸塩を配合しなかったパッド表面には制動回数に対して茶黒い残存物が増加しているが、チタン酸塩を配合したパッド表面は制動回数に対してほとんどそのような残存物が生成しないことが確認された(図3)。またチタン酸塩を配合していないパッドは制動回数に対する μ の変動、すなわち μ 振幅が非常に大きい、チタン酸塩を配合することで μ 変動、 μ 振幅が小さくなることも確認された(図4)。

チタン酸塩
無
[制動回数]
50回 200回 1000回
チタン酸塩
有

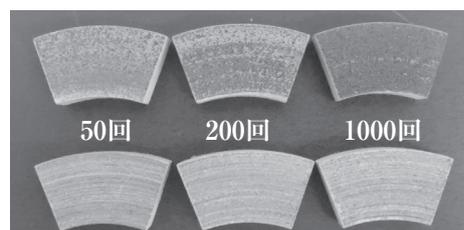


図3: 制動回数毎の摩擦面の外観(写真)

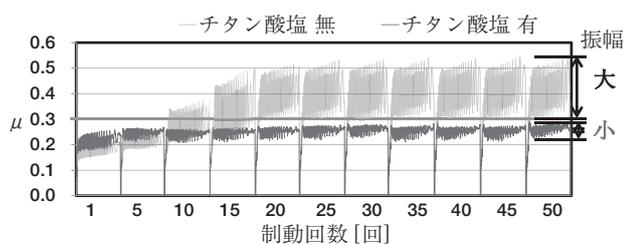


図4：摩擦試験結果

これらの結果から、「残存物」は摩擦中に生成した物質（以下、「生成物」と呼ぶ）が摩擦後に摩擦面に残存したのだと考え、摩擦を繰り返すごとに「生成物」が増え「残存物」となるが、チタン酸塩を添加すると「生成物」は「残る性質」を失うために残存物量が少なくなると仮説を立てた。

この仮説を証明する為に、摩擦時の環境に近い無酸素・高温状態において、フェノール樹脂とチタン酸塩の熱反応に着目し、摩擦「生成物」について考察を行った。

フェノール樹脂を単独で乾留すると試験管壁面にタール状物質（高沸点成分）が生成した（図5）。試験管壁面に付着したタール状の粘着物質をGC/MSで分析したところ、フェノール樹脂2量体等が検出された。一方で、チタン酸化合物を添加したサンプルからはタール状物質がほとんど生成しなかった。

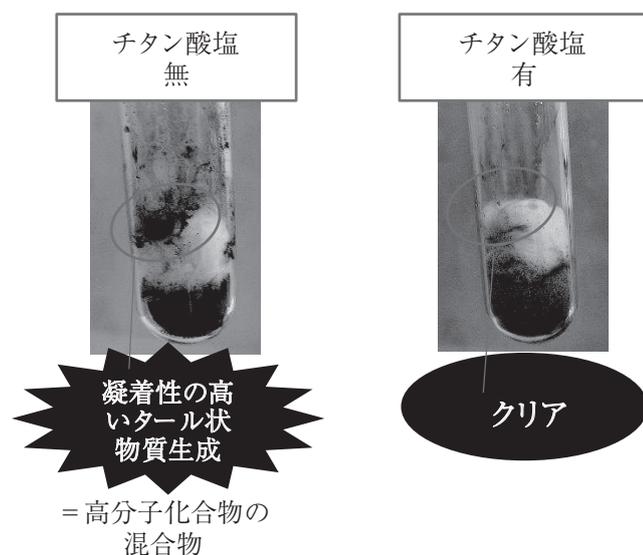


図5：乾留試験後の試験管底部外観

更に定量的に解析する為に、不活性ガス環境条件下でTG/DTA分析及び発生ガス分析（EGA）を行い、チタン酸化合物添加の有無で熱分解により生成するガス成分がどのように異なるのかを解析した（図6）。

TG/DTA 結果より、フェノール樹脂架橋体だけでは、250℃付近から重量減少が始まり、550℃付近でDTGのピークが現れた。これに対して、チタン酸塩を添加すると重量減少が早くから起こりフェノール樹脂の変化が促進されていることが確認された。発生ガス分析結果より、フェノール樹脂架橋体だけでは300℃付近から低沸点化合物（単量体）が生成しているが、同時に高沸点化合物（2量体）も発生する。これに対してチタン酸塩を添加した場合、250℃付近で既に低沸点化合物の発生が始まり、300～500℃で低沸点化合物の生成が特に多い。高沸点化合物は、300～700℃の温度領域を通して、ほとんど生成していないことが分かった。

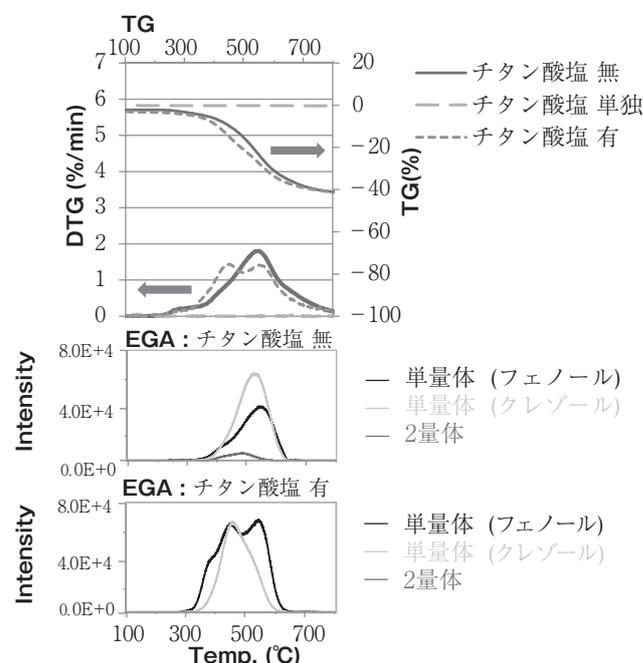


図6：TG/DTA 及び EGA 測定結果

4-2. 摩擦材へのチタン酸塩添加による改善効果まとめ

フェノール樹脂の熱化学反応に着目し、単純配合系でパッドを作製し、低速・低負荷の一定摩擦条件の摩擦評価を行った結果、チタン酸塩添加の有無でμの振幅が異なることが確認された。

これは摩擦界面に生成する「生成物」の違いによるものと考え、それを確認するために摩擦中の環境に近い無酸素・高温状態で加熱を行う乾留試験を行った結果、チタン酸塩を添加しない場合、フェノール樹脂の熱変化により試験管壁面にタール状の高粘着物質が付着することが確認できた。これに対して、チタン酸塩を添加するとフェノール樹脂の熱変化を促進し高粘着性の

タール状物質の生成を抑制することが確認できた。また、TG/DTA 及び EGA 分析でも、チタン酸塩有無によるフェノール樹脂変化により生成するガスの沸点が異なり、チタン酸塩を添加した場合は、単量体のような低沸点（小さな分子量）ガスに変化することが確認された。これより摩擦エネルギーにより生成する「生成物」のチタン酸塩に影響されることが示唆された。

摩擦試験結果と照らし合わせると、チタン酸塩を添加しない場合、摩擦中に生成する粘着性の高いタール状物質が瞬間的な μ レベルを上昇させ、 μ 振幅を大きくしているが、チタン酸塩添加により、このようなタール状物質の生成を抑えるために、瞬間的な μ レベルの上昇は起こらず、 μ 振幅も小さくなり、 μ 安定化効果が改善されていると考える。

NAO 材へのチタン酸塩添加効果は摩擦面での生成物を変化させる事で基本的な摩擦 - 摩耗性能改善だけでなく、 μ 不安定に起因する振動を抑制し、異音、ノイズの低減により、快適なブレーキ性能を提供していると考えられる。

5. おわりに

当社は有機・無機の機能材料研究開発を行っている。ブレーキ用途でのチタン酸塩添加効果の解析に代表されるように、無機でありながら有機の考察手法を取り入れ、どちらの側面からも解析を行いながら新たな材料開発を行っている。

「有機」「無機」にとらわれることのない多方面からの解析により素材の力を発揮し、これからも日本の機能性素材産業の高機能分野での優位性を確保できるように少しでも貢献していきたいと考えている。

<参考文献>

- 1) 山田健史、飯田和則、山子茂 高分子論文集 2007, 64, 329-342. 「リビングラジカル重合 - これまでの進展と今後への展望」
- 2) <https://www.otsukac.co.jp/advanced/living/general/> (大塚化学ホームページ)
- 3) K. Inada, et al (2005) Relationship between powder properties of titanate compounds and brake performance, SAE Paper 2005-01-3925
- 4) A. Kamifuku, et al (2007) The brake abrasion properties in two kinds of platelet titanate compound formulations, and the swift brake property evaluation by using the thrust test method, SAE Paper 2007-01-3950
- 5) S. Kamada, et al (2009) An Evaluation Method of Brake Pads for New Titanates, SAE Paper 2009-01-3013
- 6) E. Daimon, et al (2011) Chemical Reaction between Titanate Compounds and Phenolic Resins, SAE Paper 2011-01-2366

小川傑稔(材料物性 平成4年卒 材料開発6年前期)
菅生久仁彦(精化 平成9年卒 分子化学11年前期 14年後期)
大門恵美子(他大学)