吉海 和正・山口 雅裕・西村 克己

**REINFORCEMENT OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER
BY SOL-GEL PROCESS IN THE LATEX**

Kazumasa YOSHIKAI, Masahiro YAMAGUCHI (Chemical and Textile Industry Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center, Kamikoga Chikushino Fukuoka 818 Japan),
Katsumi NISHIMURA (Biotechnology and Food Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center, Aikawa Kurume Fukuoka 830 Japan)

Rubber reinforcement using *in situ* prepared silica by sol-gel method using tetraethoxysilane (TEOS) was carried out on styrene-butadiene rubber (SBR) latex. SBR latex, TEOS, water and catalyst were mixed at room temperature. After keeping the temperature of the mixture at 40°C for 24hr to proceed sol-gel reaction, the system was held at 80°C for 8hr under vacuum to remove TEOS, water and alcohol which were formed by the sol-gel reaction. Vulcanization of the SBR/silica stock was conducted at 150°C by hot-press. Silica content of composite was determined by thermogravimetry (TG). Tensile strength, 300% tensile modulus and elongation of vulcanizates were measured by a tensile tester. Silica particles dispersed in SBR matrix were observed by transmission electron microscope (TEM). Silica content of composite could be controlled by amounts of added TEOS to SBR latex. Mechanical properties were improved by *in situ* prepared silica, compared with the gum stock of SBR. In addition, *in situ* prepared silica showed high reinforcement effect than white carbon that was compounded by the conventional method. Particle size of *in situ* prepared silica dispersed in the SBR matrix was 0.1-0.5 μ m. Molar ratio of TEOS to water added to SBR latex influenced to mechanical properties of the composite.

(Received on October 30, 1995)

Key word : sol-gel method, TEOS, *in situ* preparation, silica, styrene-butadiene rubber (SBR), latex, reinforcement

1. 緒 言

ゴム材料をカーボンブラックや粉体シリカ等の

補強充てん剤で補強する場合、より微小な粒子を均一にゴムマトリックス中に分散させることが大きな補強効果につながる¹⁾。補強充てん剤の分散

は通常ロールミルやインターナルミキサーを用いた混練りによって行われている。その際、補強充てん剤は $100\mu\text{m}$ 程度の凝集塊から数 10nm 程度にまで粉碎され、同時にゴムも $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 程度のドメインに細片化される。この工程は補強充てん剤、ゴムともにその生成時のサイズに戻す作業である。すなわち、補強充てん剤は数 $\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 程度の粒子として生成し、その後凝集塊となり、混練りによって再び数 10nm のサイズとなる。また、乳化重合で合成されるゴムは $0.1\mu\text{m}$ 程度のラテックス粒子として生成し、その後固形ゴムとなり、混練り時に再び $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ のドメインに細片化される。

補強充てん剤とゴムを生成時の状態で混合しマスターバッチを作製することができれば、補強充てん剤の混練り工程を省略することが可能となる。更に、混練りでは達成することが困難な数 nm の一次粒子の状態での補強充てん剤の分散も期待できる。一次粒子での補強充てん剤の分散は、ナノオーダーの構造形成であり、新規の高性能複合材料として近年注目を集めているポリマー系ナノコンポジット材料²⁾のひとつに相当する。

筆者らは、生成時の状態での混合による混練り工程の省略とナノコンポジット材料の開発を目指すための手段のひとつとして、テトラエトキシシラン (TEOS) を出発物質とするゾル-ゲル法を利用したシリカの *in situ* 合成をラテックス中で行うことを考えた。

ゾル-ゲル法³⁾とはガラスやセラミックスの新規合成方法として研究されてきたものであるが、出発物質が有機物であり有機ポリマーとの相溶性が良好であること、反応が比較的低温で進行すること、および組成の調整が容易であること等から、有機高分子材料と組み合わせて反応させ、新規の

有機-無機複合材料を作製する方法として注目を集めている⁴⁻⁹⁾。そのひとつである TEOS を出発物質とするゾル-ゲル法は、Fig. 1に示すように TEOS の加水分解とその後の縮重合により SiO_2 を生成するものであるが、生成するシリカがカーボンブラックと並ぶゴムの補強充てん剤であることから、ゴムマトリックス中でシリカを *in situ* 合成しゴムの補強を目指す研究が多数行われている¹⁰⁻¹⁶⁾。しかし、疎水性のゴムマトリックス中に TEOS と水の反応場を形成させることの困難があり、十分な成果を上げているとは言い難い。

TEOS を用いたゾル-ゲル法では nm オーダーのシリカ微粒子が合成可能なこと¹⁷⁾、TEOS とラテックスは比較的容易に乳化混合できる例が知られている⁹⁾こと、およびラテックスはゾル-ゲル反応に必要な水を多量 (数 10%) に含むことから、ラテックス中でシリカを *in situ* 合成することにより、 nm オーダーのシリカ微粒子を多量に含有するシリカマスターバッチの作製が可能になると期待できる。

今回筆者らは、ジエン系の汎用合成ゴムとして幅広い分野で使用されているスチレン-ブタジエンゴム (SBR) のラテックス中で TEOS を用いたゾル-ゲル法によりシリカを *in situ* 合成し、SBR-シリカ複合体を作製し、若干の性質を明らかにしたので報告する。

2. 実 験

2.1 ラテックスおよび試薬

SBR ラテックスは日本合成ゴム (株) 製 SBR 0561 (全固形分 69% 、結合スチレン量 24.5%) を使用した。テトラエトキシシラン (TEOS) は東京化成工業 (株) 製の試薬をそのまま用いた。ゾル-ゲル反応の触媒であるアンモニアは市販特級品の 25%

Fig. 1 Scheme of hydrolysis and condensation reactions of TEOS

水溶液を用いた。SBRの加硫剤(酸化亜鉛, ステアリン酸, 硫黄, N-Cyclohexyl 2-benzothiazyl sulfenamide (CBS), Diphenylguanidine (DPG), アクチングSLは, 市販品を用いた。ホワイトカーボンは日本シリカ製ニブシールVN-3を用いた。

2.2 SBR-シリカ複合体の作製

SBRラテックスを容器に採取し, 所定量のTEOS, 水および触媒のアンモニアを加え, 室温で小型モーターに装着したテフロン製プロペラ式かくはん機により5分かきまぜた後, 密封してオーブンに入れ, 40℃で24時間ゾル-ゲル反応を進行させた。その後, 未反応のTEOS, 水や反応副生成物等を除くため, 真空乾燥器により80℃で8時間乾燥した。得られた試料に対してTable 1に示す配合で加硫剤を加え, $\phi=15\text{cm}$ のテスト用ロールミルで混練し, 150℃でプレス加硫して約1mm厚のシートとしてSBR-シリカ複合体を作製した。加硫時間はキュラストメーターによって最適化した。

2.3 TEOS量の変化と複合体の性質

Table 2に示す組成比で複合体を作製し, 加えるTEOS量と複合体の性質との関係を調べた。TEOS, 水(ラテックス中の水を含む, $\text{NH}_{3\text{aq}}$ 中の水は無視), アンモニアのモル比はそれぞれ1:8:0.04となるよう調整した。表中の $\text{H}_2\text{O/g}$ は

Table 1 Vulcanization recipe

Material	Content (phr)
SBR	100
Zinc oxide	3.00
Stearic acid	1.00
Sulfur	1.75
CBS	2.00
DPG	0.65
Organic amine*	0.65

* Acting SL (Yoshitomi Pharmaceutical Industries, LTD.)

Table 2 Preparation of SBR-silica composite (Parts by weight)

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
Latex/g	100	100	100	100	100	100	100
TEOS/g		45	100	120	140	160	200
$\text{H}_2\text{O/g}$			38	52	66	80	107
25% $\text{NH}_{3\text{aq}}/\text{g}$		0.5	1.2	1.4	1.7	1.9	2.4

添加した水の量(ラテックスおよび $\text{NH}_{3\text{aq}}$ 中の水は含まない)を示す。

2.4 ホワイトカーボン補強試料の作製

SBRラテックスを真空乾燥し固形SBRを得る。得られたSBRにホワイトカーボンを30wt%ロールミルにより投入後, 2.2と同様にして加硫し1mm厚のシートを作製した。

2.5 TEOSと水のモル比変化と複合体の性質

Table 3に示す組成比で複合体を作製し, ゾル-ゲル反応時におけるTEOSと水(ラテックス中の水を含む, $\text{NH}_{3\text{aq}}$ 中の水は無視)のモル比が複合体の性質に及ぼす影響について調べた。表中の $\text{H}_2\text{O/g}$ は添加した水の量(ラテックスおよび $\text{NH}_{3\text{aq}}$ 中の水は含まない)を示す。

2.6 シリカ含有率の測定

シリカ含有率は, 空気中での熱分解後の残分として定量した。測定は, セイコー電子(株)製熱分析装置TG/DTA200を用いて, 空気中で昇温速度20℃/min, 到達温度600℃, 600℃でのホールド時間20分の条件で行った。

2.7 透過型電子顕微鏡(TEM)観察

加硫後の複合体(S-3のみ)を $1 \times 1 \times 20\text{mm}$ の角柱状に切り出し, 一塩化硫黄で3昼夜硬化して樹脂包埋し超薄切片化後, 日立製作所製透過型電子顕微鏡H-8000を用い, 加速電圧200kVで観察写真撮影した。

2.8 機械的性質の測定

シートからJIS3号形ダンベル状試験片を切り出し, (株)島津製作所製オートグラフDSS5000にてJIS K 6301に準じて, 引張強さ(T_B), 伸び(E_B), 300%引張応力(M_{300})の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 SBR-シリカ複合体の作製

Table 2, 3に示すすべての組成比でSBRラテ

Table 3 Preparation of SBR-silica composite under different molar ratio

	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13
Latex/g	100	100	100	100	100	100
TEOS/g	100	100	100	100	100	100
$\text{H}_2\text{O/g}$		20	40	60	100	200
25% $\text{NH}_{3\text{aq}}/\text{g}$	0.9	1.0	1.2	1.3	1.6	2.3
$\text{H}_2\text{O/TEOS}$ (molar ratio)	3.6	5.9	8.2	10.5	15.2	26.7

Fig. 2 Relationship between the amount of added TEOS and that of prepared silica

ックスと TEOS はかくはんにより容易に乳化混合できた。かくはん後、S-8、S-9はペースト状となったが、他の試料は液状のままであり、ラテックスと比較して顕著な粘性や外観の変化は見られなかった。ゾル-ゲル反応後の試料は S-13がペースト状になったのを除くと、すべて固形ゴム状となった。真空乾燥後、加硫剤を加える工程において S-7を除くすべての試料は良好な加工性を示したが、S-7はロール加工性が極めて悪く加硫剤を充分分散させることができず、良好な加硫シートが得られなかった。

シリカマスターバッチとして実用化するためには、ラテックスから SBR を通常行われているように塩析によって粉末状で回収することが、乾燥工程の簡素化のために必要である。そのためには、反応後も固形ゴム状とならずラテックスの状態を維持するための方法を今後更に検討する必要がある。

3.2 TEOS 量の変化とシリカ含有率

Fig. 2は Table 2の組成比で作製した複合体のシリカ含有率を加えた TEOS 量に対してプロットしたものである。実験した組成比の範囲では、加えた TEOS 量と共にシリカ含有率はほぼ直線的に増大し最大で44wt%となり、比較的高含有率の SBR-シリカ複合体を作製可能であることがわかった。また、シリカ含有率は加える TEOS 量によって容易に調整可能であることがわかった。

3.3 シリカ含有率と複合体の性質

複合体の機械的性質をシリカ含有率に対してプ

Fig. 3 Relationship between the amount of prepared silica and mechanical properties

ロットすると Fig. 3のようになる。

引張強さ (T_B)、300%引張応力 (M_{300}) はシリカ含有率とともに増大し、最大で $T_B=27.8\text{MPa}$ 、 $M_{300}=14.6\text{MPa}$ となり、シリカを含有しない試料と比較して、 T_B で約14倍、 M_{300} で約10倍に達する。また、伸び (E_B) もシリカ含有率とともに増大する。更に、2.4において作製したホワイトカーボン補強試料の T_B が 18.0MPa 、 M_{300} が 3.8MPa であるのに対して、シリカ含有率がほぼ等しい (31.0%) S-4の T_B が 21.7MPa 、 M_{300} が 7.5MPa であることから、ゾル-ゲル法によって *in situ* 合成したシリカが SBR に対して高い補強効果を持つことがわかる。この結果は、*in situ* 合成シリカが nm オーダーで分散してナノコンポジット材料を形成していることを期待させるが、Fig. 4に示す S-3に対する TEM 観察の結果は、シリカの粒子径は $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ と比較的大きいことを示した。

シリカ粒子の形状や SBR マトリックスとの界面の相互作用等の粒子径以外の因子が補強効果に対して大きく影響していることが考えられる。ゴムのシリカ補強においては、シリカの粒子径、比表面積、シラノール基数、シラノール基の活性等が機械的性質と密接に相関していることが報告されている^{18,19)}。また、有機高分子中で TEOS からゾル-ゲル法によって *in situ* 合成されたシリカ粒子には比較的多くのシラノール基が存在することが報告されている⁶⁾。したがって、比較的シラノール基の多い活性な表面を持つシリカと SBR マトリックス間の界面相互作用が高い補強性を示す一つの要因ではないかと考えられる。*in situ* 合成シリカが示す補強効果の要因については、粒子径

Fig. 4 Transmission electron micrograph of the sample (S-3)

や形状に関するより詳細な観察, シリカ粒子とSBRマトリックス間の界面の状態の評価等の検討, 特に高い補強効果を示しているS-5, S-6に対しての検討が必要がある。

3.4 TEOS と水のモル比変化と複合体の性質

Fig. 5は Table 3の組成比で作製した複合体のシリカ含有率をTEOSと水のモル比に対してプロットしたものである。加えるTEOSと水のモル比を変化させても得られる複合体のシリカ含有率はほとんど影響されないことがわかる。しかし、機械的性質は Table 4に示すように大きく影響を受ける。TEOS/水/エタノールの均一混合系においてゾル-ゲル法によるシリカ微粒子の合成を行う場合、TEOSの初期濃度が低いほどシリカ粒子の粒子径が小さくなる傾向があることが知られている¹⁷⁾。今回のような乳化混合系においても同様にTEOS濃度の変化によってシリカの粒子径が変化し、得られる複合体の機械的性質に影響しているものと考えられる。また、モル比の変化によってシリカの粒子形状や比表面積、シラノール基数等の表面の性質も変化し複合体の機械的性質に影響しているものと考えられる。これらの点に関する詳細な検討のためには、更に多様な条件で*in situ*合成したシリカをTEM, NMR測定などにより解析し、シリカの粒子径や形状、表面の性質等と反応条件との相関、また、その機械的性質に与える影響に関する知見を更に蓄積する必要がある。

4. 結 言

補強充てん剤の混練り工程の省略を可能とする

Fig. 5 Relationship between molar ratio (H₂O/TEOS) in feed and the amount of prepared silica

Table 4 Mechanical properties of SBR-silica composite prepared under different molar ratio of TEOS to water

	S-8	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13
T _B (MPa)	10.2	11.1	14.7	24.6	20.8	21.1
M ₃₀₀ (MPa)	3.9	6.3	7.6	3.9	6.3	4.8
E _B (%)	580	490	520	700	670	660

シリカマスターバッチの開発とポリマー系ナノコンポジット材料開発のための手段として、TEOSを出発物質としたゾル-ゲル法によるシリカの*in situ*合成をSBRラテックス中で行うことを検討し、以下の結果を得た。

- 1) TEOSを出発物質とするゾル-ゲル法によるシリカの*in situ*合成をSBRラテックス中で行いSBR-シリカ複合体を作製した。
- 2) 複合体のシリカ含有率はラテックスに加えるTEOSの量を調整することにより容易に調整可能である。また、44wt%と比較的高含有率のSBR-シリカ複合体が作製可能である。
- 3) 複合体の機械的性質はSBR単独の場合よりも大幅に向上した。
- 4) *in situ*合成シリカは含有率約30wt%での比較ではホワイトカーボン補強よりも良好な補強性を示した。
- 5) *in situ*合成シリカの粒子径はTEM観察の結果0.1~0.5μmであり、複合体はナノコンポジット材料とはなっていないことがわかった。

6) ゾル-ゲル反応時における TEOS と水のモル比を変化させると、得られる複合体の機械的性質は大きく変化することがわかった。

参 考 文 献

- 1) 日本ゴム協会編：ゴム技術の基礎，(1993)，p.88
- 2) 中條 澄：プラスチック，**46**，20 (1995)
- 3) 作花済夫：ゾル-ゲル法の科学，アグネ承風社(1988)
- 4) Kohjiya, S, Ochiai, K., Yamashita, S.: *J. NonCryst. Solid*, **119**, 132 (1990)
- 5) Wang, B., Wilkes, G.L., Hedrick, J.C., Liptak, S.C. and McGrath, J.E.: *Macromolecules*, **24**, 3449 (1991)
- 6) Morikawa, A., Iyoku, Y., Kakimoto, M., Imai, Y.: *Polymer Preprints, Japan*, **40**, 3739 (1991)
- 7) 山崎信助：化学技術研究所報告，**第87巻**，245 (1992)
- 8) 東 千秋，平山 宏：高分子論文集，**50**，327 (1993)
- 9) 山崎信助，服部 滋：高分子論文集，**50**，375 (1993)
- 10) Mark, J.E., Pan, S.-J.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 681 (1982)
- 11) Jiang, C.-Y., Mark, J.E.: *Makromol. Chem.*, **185**, 2609 (1984)
- 12) Ning, Y.-P., Tang, M.-Y., Jiang, C.-Y., Mark, J.E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3209 (1984)
- 13) Garrido, L., Mark, J.E. Sun, C.-C., Ackerman, J., L. and Chang, C.: *Makromolecules*, **24**, 4067 (1991)
- 14) Takayanagi, M., Ueta, S., Zhu, J.-Y., Yoshikai, K.: *Advanced Materiale 93 I/A*, 721 (1993)
- 15) 鞠谷信三，矢島愛子，尹 在龍，池田裕子：日ゴム協誌，**67**，859 (1994)
- 16) 池田裕子，田中 昭，鞠谷信三：日ゴム協誌，**68**，742 (1995)
- 17) 滝沢 稔，星川真樹，福富 元：高分子論文集，**50**，411 (1993)
- 18) 野納敏展，前野昌弘，前田禎美，木村博道，早矢仕隆司，古宇田成巳：日ゴム協誌，**64**，605 (1991)
- 19) 前田禎美，前野昌弘，木村博道，野矢仕隆司，野納敏展：日ゴム協誌，**64**，612 (1991)

* * *

* *