ゾル-ゲル法によるジエン系ゴムの *in situ* シリカ補強

池 田 裕 子*

1. は じ め に

多くのゴム材料にとって、力学的性質を向上させるために補強性充てん剤を加えることは不可欠であり、その重要性が高いことはいうまでもない。これまでゴムへの充てん剤の導入はバンバリーミキサーやロールによる混練によって行われてきたが、1982年に Mark らによりポリ(ジメチルシロキサン)ネットワークへのテトラエトキシシラン(TEOS)の *in situ* ゾル-ゲル反応を利用したシリカ導入が報告されて以来、ゴム科学・技術における充てん剤の新しい展開が始まった。しかし、初期の Mark らの研究では、シリカ粒子のモルフォロジーと物理的性質の相関についてはあまり述べられていない。また、シロキサン系ポリマーやポリイソブチレンがマトリックスとして使われているのみで¹⁻⁷⁾、他のゴムについての報告はあまりみられなかった。我々は、ゴム工業にとって大きな位置を占める汎用ジエン系ゴムへ、この *in situ* ゾル-ゲル反応を応用し、その補強効果とモルフォロジーについて検討を行った⁸⁾⁻¹⁹⁾

TEOS からシリカを生成する方法は、無機ガラスの新しい低温作製法として脚光を浴び、すでに無機化学の分野で多くの研究が報告されている²⁰⁾。反応は図1に示すように TEOS の加水分解と縮合反応によりシリカを生成するもので、全体として(4)式で表される。アルコキシシリル基のゾル-ゲル反応を利用して有機-無機高分子複合体を作製する方法は大きく分けて5つに分類できる。①有機ポリマーマトリックス中でのシリカの生成、②ポリマーと低分子量のアルコキシシリル誘導体との反応、③アルコキシシリル基を導入したポリマーの反応、④アルコキシシリル基を導入

したモノマーの重合、⑤重合開始基をもつアルコキシシリル化合物を無機物質に導入し、有機モノマーの重合を行う方法である。我々は、最も簡便な①の方法とシランカップリング剤を利用した②の方法で数種のジエン系汎用ゴムの *in situ* シリカ補強に関する研究を行ったので、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)架橋体を中心に結果をまとめてレビューする。第44回日本ゴム協会優秀論文賞の対象論文のほか、多くの方々との協同研究で明らかにした結果を加えさせていただく。

2. SBR 架橋体への *in situ* シリカ充てん

8),9),12),13),15)

in situ シリカ充てんゴム架橋体は、通常の混練による作製方法とは異なり、まず、SBR を硫黄加硫に供して架橋体を作製した後、30℃ TEOS に浸せきして得た膨潤試料を 30℃ 触媒水溶液に浸せきし、更に 50℃ 乾燥器中で加熱して作製した(表1でA法を示す)。触媒として1規定塩酸水溶液を用いた系では図2に示すようにゴム架橋体の表面層にのみシリカが生成して、*in situ* 充てんすることができなかった。しかし、10%のn-ブチルアミン水溶液を用いると光学顕微鏡観察で

*京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)助手。工博。1988年名古屋大学大学院博士後期課程中退。同年京都工芸繊維大学工芸学部工業化学科、現物質工学科助手。現在に至る。専門は、高分子化学、高分子材料学。日本ゴム協会関西支部幹事、高分子学会海外高分子研究編集委員。

図1 TEOS のゾル-ゲル反応

表1 シリカ充てん又は無充てん SBR 架橋体の力学的性質

試料	シリカ含量(%)	M_{50}^a		M_{100}^a		M_{300}^a		M_{500}^a		σ_B^b		ϵ_B^c (%)	$\nu^d/10^{-5}$ mol cm ⁻³
		MPa	RI ^e	MPa	RI ^e	MPa	RI ^e	MPa	RI ^e	MPa	RI ^e		
SBR-1	0	0.41	—	0.53	—	0.67	—	0.80	—	3.01	—	1150	1.6
SBR-1-A-acid	19.5	0.57	—	0.74	—	0.91	—	1.05	—	1.30	—	710	—
SBR-1-A-base	23.3	1.22	12.8	1.32	10.7	2.46	15.8	4.70	25.2	16.60	23.7	1080	5.3
SBR-1-VN	21.8	0.65	7.3	0.70	6.1	0.72	4.9	0.84	4.8	6.27	9.6	1660	1.0
SBR-2	0	0.48	—	0.71	—	1.15	—	1.68	—	2.46	—	630	7.0
SBR-2-A-acid	13.7	0.58	—	0.84	—	1.33	—	—	—	1.87	—	470	—
SBR-2-A-base	19.0	0.79	8.7	1.13	8.4	2.54	11.6	5.86	18.4	10.64	22.8	690	15.0
SBR-1-B-acid	12.8	0.48	9.1	0.62	9.1	0.83	9.7	1.06	10.4	3.73	9.7	970	2.1
SBR-1-B-base	24.4	0.60	6.0	0.79	6.1	1.17	7.2	2.03	10.4	10.39	14.1	940	3.6

^a それぞれ50%, 100%, 300%, 500%伸長時のモジュラス. ^b 破断強度. ^c 破断伸び. ^d Mooney-Rivlin プロットから求めた網目鎖密度. ^e 補強性の指標.

図2 シリカ充てんおよび無充てん SBR 架橋体断面の光学顕微鏡写真

は特に無充てん試料と変わらず, 図3の透過型電子顕微鏡(TEM)観察から混練によるシリカ充てん(SBR-1-VN)に比べてかなり均一に *in situ* シリカ充てんされていることが判った. シリカの粒子径は網目鎖密度に影響を受けるようで, 網目鎖

密度が小さくて架橋点間分子量が大きく, その結果TEOS中で大きく膨潤する架橋体でより大きな粒子が生成する傾向が認められた. 最近の実験結果からこの点については再現性を含めて更に反応条件を検討する必要があると思われる. シリカ

図3 シリカ充てんおよび無充てん SBR 架橋体の TEM 写真

粒子の大きさは、図3から判るように大きい系で20~35 nm, 小さい系で10~17 nm であった。

図4 シリカ充てんおよび無充てん SBR 架橋体の応力-ひずみ曲線

SBR-1 (-----)
SBR-1-A-base (—————)
SBR-1-VN (·····)
SBR-1-B-acid (— · — · —)
SBR-1-B-base (-----)

3. SBR 架橋体に及ぼす *in situ* シリカの補強効果^{8),9),12),13),15)}

引張試験の結果を図4と表1に示す。SBR-1-VN は約22%, SBR-1-A-base は約23%のシリカが充てんされている。表1に示す網目鎖密度は Mooney-Rivlin プロットから求めたものであり、また網目鎖密度は各試料で同じではないので単純比較できないが、SBR-1-A-base のモジュラスや破断強度は充てん前の SBR-1 や SBR-1-VN より大きく、*in situ* シリカの補強性が優れていることが明らかとなった。TEM 観察で明らかにしたように、SBR-1-A-base でより均一にシリカが充てんされたことが高い補強効果の一因となったのであろう。

硫黄および加硫促進剤の量を変量して得た網目鎖密度の大きい SBR-2 系と SBR-1 系を比較すると、大きいシリカ粒子が生成した SBR-1-A-base のほうが高い補強効果を示し、これまでの混練による充てん剤の粒子径の効果とは逆の結果となった。表1に示す RI 値は、シリカ含量が試

図5 シリカ充てんおよび無充てん SBR 架橋体の貯蔵弾性率 (E') と $\tan \delta$ の温度分散
 SBR-1 (-----)
 SBR-1-A-base (—————)
 SBR-1-VN (-----)

料によって異なるので比較のために一定のシリカ含量に対して規格化した補強性の指標である。ゴムマトリックス中で *in situ* に生成するシリカは初め膨潤ゲルであり、乾燥時に収縮するのでその過程でゴムの鎖はゲルにトラップされると考えられる。大きいゲルでより多くのゴムの鎖がトラップされ、その結果シリカ粒子の大きいほうが高い補強効果を示したのではないかと推定した。また、*in situ* ゾル-ゲル法で生成するシリカはゴム用充てん剤とは異なり密度が小さく、多孔性である可能性が高い。

動的粘弾性試験(DMA)の結果でも、*in situ* シリカの補強効果は認められた。通常、ゴムと充てん剤に相互作用が存在する系では、充てん剤導入によりガラス転移温度(T_g)に相当する $\tan \delta$ のピークは高温側へシフトし、かつピークは小さく、ブロードになる。しかし、*in situ* シリカ充てんゴム架橋体では、図5に示すように必ずしも

$\tan \delta$ ピークは高温側にシフトせず、ピーク高さも混練物に比べてその低下の程度は小さい。このように *in situ* シリカ充てんゴム架橋体の動的粘弾性挙動もこれまでの現象とは異なり、ゴムと充てん剤の相互作用および補強効果を考察するうえで新しい局面をもたらした。

4. SBR 架橋体の *in situ* シリカ充てんに及ぼすテトラヒドロフランの影響^{9),15)}

直接、ゴム架橋体を TEOS に浸せきする方法では、塩酸触媒はゾル-ゲル法による *in situ* シリカ充てんに有用ではなかった。そこで、あらかじめテトラヒドロフラン (THF) に膨潤させた試料を TEOS に浸せきし、その後引き続いて A 法と同様の操作を行ったところ、塩酸でも *n*-ブチルアミン触媒でも *in situ* にシリカを充てんすることが可能となった(表1でのB法である)。図3にそれらの TEM 写真を示す。SBR-1-B-base では、SBR-1-A-base より形の揃った球状シリカが生成していた。補強効果は、図4および表1から明らかなように A 法に比べて低いことが判った。粒子の形状が補強効果に影響を与えている可能性がある。また、THF に架橋体を浸せきさせると TEOS に比べて約6倍大きく膨潤するので寸法安定性の点でも劣る。したがって、THF を使わずとも TEOS との相溶性のよい有機酸をゾル-ゲル反応に用いるほうが有用であると考えられる。

5. BR 架橋体への *in situ* シリカ充てん^{16),17)}

SBR に代えてブタジエンゴム (BR) 架橋体でゾル-ゲル法による *in situ* シリカ充てんを行ったところ、本稿2, 3に示した内容と同様の結果が得られた。ただし、BR 架橋体では SBR-2-B-base の場合と同じような形の揃った球状シリカであった。ゾル-ゲル反応率は SBR の系と同程度で約70~80%であり、シリカ導入量は架橋体の TEOS 中での膨潤度に依存した。もちろん、架橋体の膨潤度は網目鎖密度およびゴムと TEOS との相溶性によって決まる。BR 系では特に、示差走査型熱量(DSC)分析によるモルフォロジーの検討も行った。図6に示す試料の DSC 曲線から、*in situ* シリカ充てん架橋体 (BR-1-sol-gel, BR-2-sol-gel) では明確にブタジエンセグメントの昇温による結晶化ピークが認められた。*in situ*

図6 シリカ充てんおよび無充てん BR 架橋体の DSC 曲線
BR-1(a), BR-1-A-base (b), BR-1-VN (c), BR-2
(d), BR-2-A-base (e)

シリカ充てん法では架橋体を TEOS 中に膨潤させるのでゴムの鎖の絡み合いの減少などによりセグメントが再配列することが判った。 *in situ* シリカ充てんによる T_g の変化や $\tan\delta$ の変化がこれまでとは異なる挙動を示したのは、このセグメントの再配列にも影響されていると考えられる。

また、BR 系でゾル-ゲル反応への触媒濃度と触媒水溶液への浸せき時間および温度の影響を調べた。その結果、触媒濃度を 2 wt%，反応温度を 50℃とすることにより粒子径約 30 nm のシリカがゴムマトリックス中にほぼ均一に充てんされ、高い補強効果が現れることが明らかとなった。浸せき時間による補強効果の大きな違いは認められなかった。更に、原因は定かではないが、わずかな反応条件の違いによってシリカが層状に不均一に充てんされることも判った。

6. *in situ* シリカ充てんに及ぼすシランカップリング剤の影響^{10),16)~19)}

エポキシ化天然ゴム (ENR)¹⁰⁾, BR¹⁶⁾, SBR¹⁷⁾, アクリロニトリルゴム (NBR)^{18),19)} にあ

図7 TESPT

FS4

図8 TESPT 存在下ゾル-ゲル反応に供した SBR 架橋体の TEM 写真

らかじめシランカップリング剤を混練し架橋体を作製して、TEOS の *in situ* 重合を行ってシリカを充てんした。SBR とビス(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド (TESPT) の系を中心に紹介する。

図7に示すように TESPT は二重結合と反応可能な官能基とエトキシシリル基を合わせもつシランカップリング剤である。この試薬を SBR に混練し、硫黄架橋して得た架橋体を TEOS に浸せきしてゾル-ゲル反応を行って見たところ、図8に示すように非常に細かいシリカが生成していることが判った。ジェン系ゴムの二重結合部分に反応した TESPT を核としてゾル-ゲル反応が進行し、このようなシリカ粒子のモルフォロジーが現れたと思われる。混練によってかなり均一にシランカップリング剤が分散していることが証明された。結果的に、このシランカップリング剤が *in situ* シリカの分散剤として作用したのである。ゴムに結合したシリカの存在で補強効果はシランカップリング剤だけの場合より 5 倍から 7 倍大きくなり、ゴム用充てん剤シリカ (VN-3) を混練したものと比べても図9に示すように少量のシリカ充てんで補強効果は大きくなった。

図9 TESPT存在下ゾル-ゲル反応に供したSBR架橋体(——)とTESPTとVN-3を混練したSBR架橋体(-----)の応力-ひずみ曲線

ENRと3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APS)の系では、ゾル-ゲル反応前の引張特性がパーオキシド架橋体の特性とほぼ同じであったが、ゾル-ゲル反応後はモジュラスも破断強度も著しく増加し、高い補強効果が認められた。

BRと γ -メルカプトプロピルトリメチルシラン(γ -MPS)の系では、シランカップリング剤の量を変量すると上限はあるが *in situ* シリカの量を変えることができることも判った。また、*in situ* シリカ含量が増えてもDMAにおける $\tan\delta$ の大きさが通常の混練物と異なり殆んど変化しないことも判った。

7. NBRの *in situ* シリカ充てん^{18),19)}

一般に混練によるシリカ充てんでは、極性の高いゴムのほうが低いゴムより補強効果に優れる。そこで、極性ゴムに対して *in situ* シリカ充てんがどのように働くかを調べるため、NBRを試料としてパーオキシド架橋体を作製し、TEOSのゾル-ゲル反応に供した。TEOSはアクリロニトリル含量が18%、28%、42%と増えるにつれてNBR架橋体に膨潤しにくくなり、18%の場合でも膨潤度は56%とかなり低く、SBRやBRで行った直接TEOSに膨潤させる方法では約11%しかシリカを充てんすることができなかった。

γ -MPSを混練したところ、TEOSとの相溶性向上により *in situ* シリカ含量は増えた。しかし、 γ -MPSとゴムとの化学結合性が低かったために十分な補強効果は得られなかった。そこで、VN-3を混練した系、およびVN-3と γ -MPSを併

用した系で更に *in situ* シリカ充てんを行ってそれらのモルフォロジーと力学的性質に及ぼす影響を検討した。その結果、補強性が混練シリカと同等かわずかに上がったのに対し、ヒステシスロス、特にVN-3系で小さくなった。また、TEM観察よりTEOSはこれまでの *in situ* シリカ充てん系と異なりVN-3の表面で反応しているようであった。なお、TEOSのゾル-ゲル反応率はVN-3系、VN-3/ γ -MPS併用系となるにつれて高くなり、VN-3/ γ -MPS併用系ではほとんど定量的であった。

8. お わ り に

TEOSのゾル-ゲル反応を利用した *in situ* シリカ充てん法は、これまでの混練法と比べて補強効果やモルフォロジーの点で特徴があり、学術的にも工業的にも興味ある方法である。ただし、ゴムとTEOSとの相溶性や網目鎖密度によって導入量が左右されるため、充てんシリカ量や粒径を制御することは容易ではなく、また、シリカを均一に充てんするには、試料の大きさに限定があると思われる。しかし、近年のゴム科学の知識や技術をもってすれば、*in situ* シリカ充てん法を利用した新しいゴム材料の開発が可能となろう。

また近年、化学工業においてアルコキシシラン化合物をはじめとする有機金属化合物のゾル-ゲル反応は益々注目を浴びている。その理由は、反応がシンプルなことと有機-無機ハイブリッドの作製において様々な組み合わせ²¹⁾が可能であることから、何か新規な物質が生まれるかもしれないという錬金術的な魅力があるからであろう。ゴム材料にとっては、有機物質と無機物質の組み合わせは常識的であり、アルコキシシラン化合物もシランカップリング剤としてかなり以前から使われてきた。その意味で、ゴム工業はこの分野ですでに技術やデータの蓄積があり、一歩進んだ研究ができる状態にあるに違いない。今後、ゴム関連の分野からユニークなゴム材料が生み出されることを期待したい。

最後に共同研究者各位に謝辞を述べるとともに、日本ゴム協会から優秀論文賞を授与していただいたことに対し、心より感謝する。

引 用 文 献

- 1) Mark, J.E., Pan, S.-J.: *Macromol. Chem., Rapid*

- Commun.*, **3**, 681 (1982)
- 2) Ning, Y.-P., Tang, M.-Y., Jiang, C.-Y., Mark, J.E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3209 (1984)
- 3) Sur, G.S., Mark, J.E.: *Makromol. Chem.*, **187**, 2861 (1986)
- 4) Clarson, S.J., Mark, J.E.: *Polym. Commun.*, **28**, 249 (1987)
- 5) Sun, C.-C., Mark, J.E.: *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **25**, 1561 (1987)
- 6) Mark, J.E.: *Chemtech*, **19**, 230 (1989)
- 7) Mark, J.E.: *J. Appl. Polym. Symp.*, **50**, 273 (1992)
- 8) 谷信三, 矢嶋愛子, 尹在龍, 池田裕子: 日ゴム協誌, **67**, 859 (1994)
- 9) 池田裕子, 田中昭, 谷信三: 日ゴム協誌, **68**, 742 (1995)
- 10) Hashim, A.S., Kohjiya, S., Ikeda, Y.: *Polym. Int.*, **38**, 111 (1995)
- 11) Ikeda, Y., Hashim, A.S., Kohjiya, S.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **72**, 406 (1995)
- 12) 谷信三, 田中昭, 和田嘉彦, 池田裕子: 日ゴム協誌, **69**, 442 (1996)
- 13) Ikeda, Y., Tanaka, A., Kohjiya, S.: *J. Mater. Chem.*, **7**, 455 (1997)
- 14) Ikeda, Y., Kohjiya, S.: *Polymer*, **38**, 4417 (1997)
- 15) Ikeda, Y., Tanaka, A., Kohjiya, S.: *J. Mater. Chem.*, **7**, No.8, 1497 (1997).
- 16) Sugiyama, M., Terakawa, K., Miyamoto, Y., Tomono, S., Kohjiya, S., Ikeda, Y.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **50**, 538 (1997)
- 17) Hashim, A.S., Azahari, B., Ikeda, Y., Kohjiya, S.: *Rubber Chem. Tech.*, in press
- 18) Tanahashi, H., Osanai, S., Shigekuni, M., Murakami, K., Ikeda, Y., Kohjiya, S.: *Rubber Chem. Tech.*, in press
- 19) Murakami, K., Osanai, S., Shigekuni, M., Tanahashi, H., Kohjiya, S., Ikeda, Y.: *J. Mater. Chem.*, 投稿予定
- 20) 作花済夫: *ゾル-ゲル法の科学*, アグネ出版社, 東京 (1990)
- 21) Wen, J., Wilkes, G.L.: *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996)

*

*

*

*

*