トリエトキシシリル基変性ラテックスを用いた ゾルーゲル法によるシリカ複合化ゴムの合成

砂 田 潔*

Synthesis of Rubber-Silica Composites by Sol-Gel Method in the Presence of Modified Rubber Latex Containing Triethoxysilyl Group

Kiyoshi SUNADA (Organic Materials Research Center, Omi Plant, Denki Kagaku Kogyo K.K., 2209 Omi, Itoigawa, Niigata, Japan)

Novel synthesis method of silica-rubber composites were developed by sol-gel method with triethoxysilyl-modified polymer. This method could be applied to both of silica-SBR and silica-CR. In the both case of SBR and CR, mechanical properties such as tensile modulus were improved with an increase of the amount of modified polymer. SEM observation for these composites suggested that particle size of silica dispersed in unvulcanized rubber matrix became larger with the decrease of the silica content.

Key Words : Silica, Silane coupling agent, 2-(3-triethoxysilylpropyl)-1,3-butadiene, Styrene-butadiene rubber, Polychloroprene, Latex, Sol-gel method

1. は じ め に

ゴム材料にシリカのようなフィラーを配合する場合、フィラーの粒径が小さく、ゴムマトリックス中により均一に分散させるほど、補強効果が大きい¹⁾。そこで、ゴムマトリックス中に非常に微細なシリカを分散させる技術として、アルコキシシランのゾルーゲル反応の利用が盛んに研究されている。シリカ複合化ゴムの補強性を向上させるためには、シリカとゴムの間の親和性を高めることが鍵となる。この方策として、シランカップリング剤の存在下でゾルーゲル反応を進行させる方法が提案されている^{2, 3)}。この技術で使用するシランカップリング剤は、シリカ表面と反応する官能基を有する低分子量の物質である。当然のことながら、このような低分子シランカップリング剤で処理した場合、シリカは低分子量の有機物親和性基で表面改質される。もし、シリカ表面と反応する官能基を有するポリマーを高分子シランカップリング剤として用いれば、1つの反応点で広い表面を改質することができ、従来の低分子シランカップリング剤よりも効率が良いことが予想される。このようなコンセプトに基づき、筆者らはエトキシシリル基を導入した変性ラテックスを高分子シランカップリング剤として利用する方法を検討した。本稿では、既に発表

しているシリカ複合化スチレン-ブタジエンゴム(SBR)⁴⁾とシリカ複合化クロロプレンゴム(CR)⁵⁾の研究内容について紹介する。筆者らが研究したシリカ複合化SBRとシリカ複合化CRは、どちらも共通して以下の3つのプロセスを経て合成される。

- ①エトキシシリル化ブタジエンの合成
- ②エトキシシリル基変性ラテックスの合成
- ③シリカ複合化ゴムの合成

そこで、各プロセスについて概説した後、各ゴム材料におけるエトキシシリル基変性ラテックスの添加効果について解説する。

2. エトキシシリル化ブタジエンの合成

第1のプロセスでは、図1に示したようにクロロプレンモノマーと市販のシランカップリング剤を出発原料とし

*電気化学工業(株)青海工場 有機材料研究センター(〒949-0393 糸魚川市青海2209)。工博、平成9年、東京理科大学理学部応用化学科卒業。同年、電気化学工業(株)入社。平成17年、長岡技術科学大学工学研究科博士後期課程修了、復職、現在に至る。専門は、高分子科学。

図1 4-メチレン-5-ヘキセニルトリエトキシシラン (Si-Bd) の合成

で、4-メチレン-5-ヘキセニルトリエトキシシランというエトキシシリル基を有するブタジエン系モノマー（以下、Si-Bdと略す）を合成する。

Si-Bdは、次のステップでエトキシシリル基変性ラテックス合成時のコモノマーとして利用される。このSi-Bdは単独重合ではバルクでも重合速度が遅いが、スチレン、ブタジエンとの乳化共重合により有機溶剤可溶の共重合体を合成することが可能である。一般的にグリニャール試薬を経由して合成されるモノマーは、工業的に大量生産が困難であるため、単独重合体のモノマーとしての実用性は低い。しかし、本研究のように共重合モノマーとしてわずかな量を利用するのであればコスト的にはほとんど問題ない。

3. エトキシシリル基変性ラテックスの合成

次のプロセスでは、エトキシシリル基変性ラテックスを合成した。表1に合成例を示す。乳化剤にラウリル硫酸ナトリウム、開始剤に過硫酸カリウムを用いて、乳化重合を行うことによって、エトキシシリル基変性されたSBR (Si-SBR) およびCR (Si-CR) ラテックスを合成することができ

た。共重合体中のモノマー組成は、ラテックスの一定量を大量のメタノール中に投じてポリマーを分離し、その¹H-NMRスペクトルを測定することによって決定した。¹H-NMRスペクトルではトリエトキシシリル基に由来するピークが観測された。このことから、トリエトキシシリル基が乳化重合中に安定に存在することができ、これらが加水分解-縮合することなくSBR中に取り込まれていることが明らかになった。

4. シリカ複合化ゴムの合成

3番目のプロセスでは、エトキシシリル基変性ラテックスと未変性の汎用ラテックスをブレンドして、そこへテトラエトキシシラン (TEOS) とアンモニア水を加えて攪拌し、ゾル-ゲル反応を進行させた。乳化液を23℃で24時間放置してゾル-ゲル反応を完遂させ、最終的に得られる乳化液を真空乾燥し、シリカを複合化させた固形ゴムを得ることができた。操作手順の流れを図2に示す。

未変性の汎用ラテックスとして、SBRではJSR社製のSBR #1500ラテックス (全固形分22.4%)、CRでは電気化学工業社製のデンカクロロプレンM-40ラテックス (全固形分25.0%) を使用した。

このように、ラテックス中に含まれる水をゾル-ゲル反応の場として利用することは、実用化を目指す上で非常に大きなメリットがある。一部の品種を除けば、SBRやCRなど多くのゴム材料が乳化重合プロセスで製造されており、重合体をラテックスの状態を得ることが可能である。従って、ラテックスの状態でシリカを形成させることができれば、新たな製造プロセス開発は不要であり、実用化が容易である。

シリカ含有率は、熱重量測定法 (TG/DTA) を用いて、

表1 エトキシシリル基変性ラテックスの合成例

Sample No.	Si-SBR	Si-CR
<重合処方>		
純水	40.0ml	1150ml
ラウリル硫酸ナトリウム	3.47mmol	0.139mmol
過硫酸カリウム (KPS)	0.370mmol	3.63 × 10 ⁻³ mmol
スチレン	57.5mmol	—
ブタジエン	259mmol	—
クロロプレン	—	13.0mmol
Si-Bd	6.40mmol	0.155mmol
1-ドデカンチオール	0.990mmol	1.09 × 10 ⁻² mmol
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	0.159mmol	—
<重合条件>		
温度 (°C)	50	35
時間 (hrs)	8.0	5.8
重合率 (%)	58	59
<共重合体の分析結果> (mol%)		
スチレン	15.5	—
ブタジエン	79.0	—
クロロプレン	—	98.7
Si-Bd	5.5	1.3

図2 シリカ複合化ゴムの作製手順

表2 TG/DTAによるシリカ含有率測定

サンプルコード	シリカ含有率(wt%)	
	理論値	実測値
SBR-0-20	20.0	22.9
SBR-2-20	20.0	23.5
SBR-2-28	28.0	30.1
CR-0-10	10.0	11.2
CR-2-10	10.0	13.3
CR-2-20	20.0	22.4

図4 シリカ含有率が異なるシリカ複合化SBRの破断面のSEM写真
(a)SBR-2-10, (b)SBR-2-14, (c)SBR-2-20, (d)SBR-2-28

空気雰囲気における150℃残分率と800℃残存率を測定して算出した。典型的な熱重量曲線を図3に示す。約350℃から急激な重量減少が始まり、約500℃で恒量に達することがわかった。

TG/DTAによるシリカ含有率の測定例を表2に示す。サンプルコード中のSBRまたはCRに続く数字は、エトキシシリル基変性ラテックス(Si-SBRまたはSi-CR)の含有率(固形分換算, 重量%)を示し、その次に続く数字はシリカ含有率(重量%)を示す。

シリカ複合化SBRおよびシリカ複合化CRのどちらにお

図3 典型的なシリカ複合化ゴムの熱重量曲線

図5 Si-CR含有率とシリカ含有率が異なるシリカ複合化CRの破断面のSEM写真
(a)CR-2-10, (b)CR-2-20, (c)CR-5-10, (d)CR-5-20

いても、TG/DTAから求めたシリカ含有率は、ゾル-ゲル反応で添加した全てのTEOSがシリカに転化したと仮定して計算した理論シリカ含有率よりも2~4%高いことがわかった。これは、燃焼過程において、本来二酸化炭素として揮発するはずの炭素分の一部が、炭化ケイ素となり、不揮発性の灰分として残ったためであると考えられる。

次にシリカの形態観察を行った。図4にSi-SBRを固形分換算で2%ブレンドして作製したシリカ複合化SBRの凍結破断面のSEM写真を示す。写真中で凸状に見える部分がシリカ粒子である。シリカ含有率が増加するに従ってシリカが微細化することがわかった。このようなシリカ含有率とシリカ粒子径の関係は、シリカ複合化CRにおいても観察された。

図5に、シリカ含有率及びSi-CR含有率が異なるシリカ

複合化CRの凍結破断面のSEM写真を示す。シリカ粒子径に対するエトキシシリル基変性ラテックスの含有率の影響はほとんど認められなかった。

5. シリカ複合化ゴムの加硫

シリカ複合化ゴムの加硫処方を表3に示す。配合には4インチロールを使用し、ロールの表面温度は50℃とした。CRはSBRよりも高温にさらされる用途に利用される材料であるため、CRでは亜鉛華とエチレンチオウレアの組み合わせを加硫剤とすることが多い。そこで、本研究においてもCRには亜鉛華とエチレンチオウレアの組み合わせを加硫剤に用いた。

加硫条件は、レオメーターを使用して種々の温度における60分間の加硫曲線を調べ、トルクが90%以上となる温度と時間を判定して決定した。その結果、シリカ複合化SBRの場合には150℃で15分間プレス加硫を行い、シリカ複合化CRの場合には170℃で30分間プレス加硫を行うことにした。プレス加硫によって、厚さ2mmの加硫シートを得ることが出来た。

表3 配合処方

配合試薬	SBR	CR
ゴム	100	100
ステアリン酸	1.39	—
フェニル-1-ナフチルアミン*1	—	1
亜鉛華	4.17	5
マグネシア	—	4
エチレンチオウレア*2	—	0.37
硫黄	2.43	2.43
CBS*3	2.78	2.78
DPG*4	0.90	0.90
有機アミン*5	0.90	0.90

*1 ノクラックPA (大内新興化学工業株)

*2 アクセル22S (川口化学工業株)

*3 ノクセラーCZ (大内新興化学工業株)

*4 ノクセラーD (大内新興化学工業株)

*5 アクチングSL (吉富ファインケミカル)

6. シリカ複合化SBRの特性に対するSi-SBRの効果

シリカ複合化SBRの機械的特性に対するSi-SBRの添加効果について調べた。加硫物の引張強さに対するSi-SBRの添加効果を図6に示す。シリカ含有率に関係なく、Si-SBRを添加することによって、引張強さが向上することがわかる。これは、Si-SBR添加によるシリカ粒子/SBR界面の親和性の向上およびシリカ粒子の分散性の向上によるものと考えられる。

図7に、シリカ含有率28%のサンプルの貯蔵弾性率を示す。Si-SBR含有率の増加は、ゴム領域において弾性率を増加させるが、転移域においてそれほど大きな変化を与えないことがわかった。

図6 引張強さに対するSi-SBRの添加効果(Si-SBR含有率=0%, 2%, 5%)

図7 貯蔵弾性率に対するSi-SBRの添加効果(Si-SBR含有率=0%, 2%, 5%, 10%)

7. シリカ複合化CRの特性に対するSi-CRの効果

シリカ複合化CRの機械的特性に対するSi-CRの添加効果について調べた。その結果、シリカ含有率が同じサンプルの引張強さ及び引裂強さはSi-CR含有率が増加するに従って高くなることがわかった。シリカ含有率20%の加硫物の応力-ひずみ曲線に対するSi-CRの影響を図8に示す。この図から明らかなように、Si-CR含有率が増加するに従って引張応力が向上している。つまり、Si-CRがシリカとCRの親和性およびシリカ分散性向上に寄与していることがわかる。

シリカ含有率20%の加硫物の貯蔵弾性率を図9に示す。前述のシリカ複合化SBRの場合と同様に、シリカ複合化

図8 引張応力に対するSi-CRの添加効果(Si-CR含有率=0%, 2%, 5%)

図9 貯蔵弾性率に対するSi-CRの添加効果(Si-CR含有率=0%, 2%, 5%)

CRにおいても、ゴム領域での貯蔵弾性率は、エトキシシリル変性ラテックスの含有率が増加するに従って大きくなった。SBRおよびCRのどちらにおいても、シリカ含有率が同じであれば、シリカ粒子径はエトキシシリル変性ラ

テックスの含有率に依存しないこともわかった。したがって、弾性率の向上はエトキシシリル変性ラテックスの添加によって、シリカ表面とマトリックスポリマーの親和性が増した結果であると推察される。

8. おわりに

本稿では、エトキシシリル変性ラテックスと非変性ラテックスを用いた新規なシリカ-ゴム複合材料の製造方法を紹介した。この製造方法を用いることによって、シリカ粒子表面とゴム相の親和性が向上し、従来のゾル-ゲル法で合成されたシリカ複合材料の補強性を更に向上させることができる。また、エトキシシリル変性ラテックスのブレンド量が非常に少ないことも大きな特徴である。一連の研究には、クロロプレンの新規用途探索という目的もあったため、クロロプレンモノマーを出発原料として合成した特殊モノマーを用いている。今後は、今回用いたSi-Bd以外のシリル基含有モノマーの利用も検討すべきである。

9. 謝辞

今回解説した内容は、電気化学工業㈱と長岡技術科学大学塩見・竹中研究室との共同研究成果です。御指導頂いた先生方および関係者に感謝申し上げます。なお、シリカ複合化SBRについては、日本ゴム協会より第52回優秀論文賞を頂きました。研究者を代表して御礼を申し上げます。

References

- 1) Nippon Gomu Kyokai Ed.: "Gomu Gijutsu no Kiso", Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.88 (1993)
- 2) Ikeda, Y.: *Kagakukogyo*, **50**, 546 (1999)
- 3) Murakami, K., Osanai, S., Shigekuni, M., Iio, S., Tanahashi, H., Kohjiya, S., Ikeda, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 119 (1999)
- 4) Sunada, K., Takeshita, H., Miya, M., Nakamura, T., Takenaka, K., Shiomi, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **76**, 234 (2003)
- 5) Sunada, K., Takenaka, K., Shiomi, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1545 (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 日本ゴム協会編: "ゴム技術の基礎", 日本ゴム協会, 東京, p.88 (1993)
- 2) 池田裕子: *化学工業*, **50**, 546 (1999)
- 4) 砂田潔, 竹下宏樹, 宮正光, 中村僚, 竹中克彦, 塩見友雄: *日本ゴム協会誌*, **76**, 234 (2003)

*

*

*

*

*