種々のアルキルアミンで有機化したモンモリロナイト添加による アクリルゴムの高性能化[†]

八 木 伸 一^{*} 藤 原 隆^{*} 松 本 恭 一^{**}
内 田 光 泰^{**} 山 根 秀 樹^{***}

High Performance Elastomer Composed of the Acrylic Rubber Filled with Montmorillonite Organically Treated with Various Alkyl Amines

by

Shinichi YAGI^{*}, Takashi FUJIWARA^{*}, Kyoichi MATSUMOTO^{**},
Mitsuyasu UCHIDA^{**} and Hideki YAMANE^{***}

Montmorillonites organically treated with various alkylamines were filled to the acrylic rubber and various properties including mechanical, oil resistance, and abrasion were investigated. Montmorillonite tended to exfoliate after the organic treatment and uniformly dispersed in the acrylic rubber. This uniform dispersion of the filler resulted in the improvement of the mechanical property. Number of carbon atoms in the alkylamine used for the organic treatment increased the swelling with oil at high temperature. Abrasion wear rate of the acrylic rubber was reduced when organically treated montmorillonite was well dispersed in the matrix.

Key words : Nanocomposites, Elastomer, Montmorillonite, Mechanical property, Exfoliation

1 緒 言

近年、高性能、高機能化の要求の高まりを背景にして、ゴム材料に強度、弾性、耐油性、耐熱性など各種物性の向上が求められている。このため、従来から、ゴムにフィラーを配合して、ゴム材料の物性を向上させることが行われている。パッキン、シールといった各種ゴム製品に対しては、耐熱性、弾性、耐油性、耐候性が必要とされ、従来、非ジエン系ゴムであるアクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等が採用されている。これらの非ジエン系ゴムで作成されたパッキン、シール材に高性能化、高機能化の要求が高まるに伴い、機械的強度等の物性の向上が求められ、特に弾性特性の向上が強く求められている。ゴムを含む樹脂製品において、これら諸性質を改善するために、ナノサイズを有する無機フィラーとポリマーとの複合体（ポリマーナノコンポジット）の研究が盛んに行なわれている。^{1)~8)}最も実用化が進んでいるのが、厚さ約 1nm の結晶が積層された層状結晶構造を有するモンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト（膨潤性粘土鉱物）を充填したナノコンポジットである。層状構造を有するスメクタイトを高分子中にナノサイズレベルまではく離分散させることにより、従来の補強性フィラーよりもはるかに少量の添加で力学的性質の向上が達成されるとともに著しい軽量化を図ることができる。^{9)~12)}我々の以前の研究では、溶融混練によりアクリルゴムに

種々の有機化処理を施したモンモリロナイトを充填したナノコンポジットの調整を行ったが、溶融混練では粘度の非常に高いアクリルゴム中にモンモリロナイトが均一分散せず、弾性率は増大したものの、強度、破壊伸び、破壊エネルギーは低下した。¹²⁾本研究では、ポリマー中におけるモンモリロナイトのナノレベルでの均一分散を目指し、溶液混合によりナノコンポジットを調製、モンモリロナイトの処理方法、充填率が種々の力学的性質に与える影響について検討した。

2 実 験

2・1 試料

マトリックスとして、アクリル酸エチルを主モノマー、架橋点モノマーを 2-Chloroethyl vinyl ether とするアクリルゴム (ACM) (AR71：日本ゼオン) を用いた。架橋剤として 2,4,6-trimercapto-s-triazine、架橋促進剤として tetrabutylthiuram disulfide を用いた。層状粘土鉱物のモンモリロナイト (MMT) は高純度 MMT (P.G.W：ボルクレイ・ジャパン) を用いた。MMT の有機化剤には、アルキル鎖炭素数が 12 のラウリルアミン (LUA) および、アルキル鎖炭素数が 18 のステアリルアミン (STA) (ナカライテスク) を用いた。

2・2 MMT の有機化

80℃の温水 80ml に MMT 2g を加え、ホモジナイザー (AM-5：日本精機製作所) を用い、5000rpm で 10 分間

[†] 原稿受理 平成 20 年 5 月 12 日 Received May 12, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

^{*} 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎海道町, Graduate School of Sci. and Tech., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

^{**} 中西金属工業㈱ 〒530-8566 大阪市北区天満橋, Nakanishi Metal Works Co., Ltd., Kita-ku, Osaka, 530-8566

^{***} 正 会 員 京都工芸繊維大学繊維科学センター 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎海道町, Center for Fiber and Textile Sci., Kyoto Inst. of Tech., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8585

かく拌した, MMT を分散させた後, アミン 2.8mmol と 6N HCl 6ml を含む 80℃ に調整した蒸留水 40ml を加え, さらに 5000rpm で 80℃, 10 分間かく拌した. 固形物を濾別し, 温水で 3 回洗浄した. 回収物を乾燥し, 有機化 MMT を得た. 以降, ラウリルアミン処理 MMT を LUA-MMT, ステアリンアミン処理 MMT を STA-MMT と略す.

2・3 溶液混合によるナノコンポジットの調製

所定量の MMT をトルエン / MeOH = 40/2 (vol/vol) の混合溶液に加え, 一時間かく拌した後, 20wt% の ACM を加え一晩かく拌した. この混合溶液に ACM100wt% に対し, 架橋剤 2.45wt%, 架橋促進剤 1wt% を加え 1 時間かく拌した. この後, 真空乾燥機にて脱気を行い, シャーレにキャストし乾燥させることによりキャストフィルムを得た. このフィルムを 17℃ で 12 分間 1 次架橋した後, 160℃ で 4 時間熱プレスすることにより 2 次架橋させ, 厚さ 1mm のシート状試料を得た.

2・4 測定および観察

MMT の IR 測定は FTIR (FTIR-8200PC : SHIMADZU) により, 400 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の範囲で KBr 錠剤成型法により作製した試料を用いて測定した. MMT, および ACM/MMT ナノコンポジットシートの広角 X 線回折 (WAXD) 強度分布は, 広角 X 線回折装置 (RINT-2100-FLS : Rigaku) を用いて測定した. 管電圧 40kV, 管電流 30mA で Ni フィルターした CuK α 線 ($\lambda = 0.1542\text{ nm}$) を照射し, $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ の範囲で測定した. 微粒子分散状態は, SEM (VE-7800 : KEYENCE) により観察した. 試料には金蒸着を施した. 試料の力学的性質は引張試験機 (CATY500BH : 米倉製作所) により測定した. ACM/MMT ナノコンポジットシートから打ち抜いたダンベル型試験片 (3 号) を引張試験用試料とし, チャック間距離 10mm, 引張速度 100mm/min, 室温で行った. 動的粘弾性の温度依存性は UBM Rheogel-E4000 を用いて測定した. シートから 25mm $\times$ 5mm の短冊状試料を切り出し, 引張モード, チャック間距離 15mm, 昇温速度 3℃/min, 測定周波数 16Hz とし, 0.07% の伸長ひずみを与えて温度範囲 -50 $\sim$ 100℃ で測定した. 耐油性は, テストチューブ式熱老化試験機 (東洋精機製作所) を用い, 試料の初期体積と 150℃ のオイル (IRM903) に 70 時間浸漬後の体積を水中置換法にて測定し, それらの体積変化から評価した. 摩耗試験は摩耗試験機 (中西金属工業) を用いて行い, 試料を 100rpm で回転する金属製の摩耗板表面に荷重 200g で 120 秒間接触させた際の摩耗高さを測定した.

3 結果と考察

3・1 各種クレイの赤外分光分析

Fig. 1 に未処理 MMT および有機化処理 MMT の IR スペクトルを示す. 有機化処理を行った MMT では, 2850 cm^{-1} および 2920 cm^{-1} 付近に未処理 MMT では見られない C-H 伸縮振動によるピークが確認できる. また, 3250 cm^{-1} 付近の N-H 伸縮振動, 790 cm^{-1} 付近の N-H 変角振動などの存在により, 有機化処理が確認できる. なお, LUA-MMT と STA-MMT の間には大きな差異は認められなかった.

Fig. 1 IR spectra of (a) untreated MMT, (b) laurylamine treated MMT, and (c) stearylamine treated MMT.

3・2 有機化処理 MMT の構造と MMT の分散性

Fig. 2 に MMT の WAXD 強度分布を示す. 未処理 MMT は $2\theta = 6.8^\circ$ にブロードな反射ピークを示しており, ピークの 2θ から層間距離は $d = 1.30\text{ nm}$ となり, MMT の層間距離についての文献値,¹³⁾ $2\theta = 6.84^\circ$ ($d = 1.29\text{ nm}$) と一致する. 一方, LUA-MMT は $2\theta = 3.7^\circ$, STA-MMT は $2\theta = 5.6^\circ$ に反射ピークを示し, 層間距離はそれぞれ $d = 2.64\text{ nm}$, $d = 3.27\text{ nm}$ となる. このことより有機化処理により MMT 層間へアルキルアミンが導入され, 層間距離が広がったことが明らかである.

Fig. 3 に未処理 MMT, および有機化処理 MMT の SEM 写真を示す. 未処理 MMT は, 無定形の塊状微粒子であり, 層状構造は確認できない. 一方, 有機化処理 MMT ははく片化していることが確認できる.

Fig. 4 に ACM/MMT シート断面の SEM 写真を示す. 未処理 MMT は混合前と比較するとややサイズが小さいものの凝集状態でマトリックス中に包埋されている. 一方, 有機化処理 MMT は, 薄片化, 分散しており, STA-MMT 添加試料ではわずかに小さな塊状粒子が観察されたが, LUA-MMT 添加試料では塊状物は観察されず, 良好な分散性を示していた.

Fig. 5 に MMT を 5wt% 添加した ACM/MMT シートの WAXD 強度分布を示す. 未処理 MMT 充填試料では

Fig. 2 WAXD patterns of MMT and organically treated MMTs.

Fig. 3 SEM micrographs of MMT and organically treated MMTs.

Fig. 4 SEM micrographs of ACM filled with untreated MMT, laurylamine treated MMT, and stearylamine treated MMT.

Fig. 5 WAXD pattern of ACM/MMT nanocomposites.

$2\theta = 6.8^\circ$ 付近の反射が明白に観察されるが、有機化処理 MMT を充填した ACM/MMT シートでは、層状 MMT 由来のピークは明白には観察されないが、STA-MMT 添加試料では STA-MMT で観察された 2θ 付近にブロードなピークが確認できる。これらのことより、有機化 MMT は、MMT の層が剥離した状態でマトリックス中に分散しているが、STA-MMT はわずかに層構造を

維持しているように思われる。一方、未処理 MMT は、Fig. 4 の SEM 画像からも示されたように、はく離分散は起きていないため層構造由来の反射が観察されたものと思われる。

3・3 架橋試料の力学的性質

ACM/MMT ナノコンポジットシートの、MMT 添加量に伴う力学的性質の変化を Fig. 6 に示す。未処理 MMT 充填試料では、引張強度と破壊伸びは MMT 添加量に伴いわずかに上昇しているが、弾性率はほとんど変化していない。また、MMT 添加による破壊エネルギーの増加もわずかであった。一方、有機化処理 MMT 添加試料では、MMT の添加量に伴い強度、弾性率共に大きく増加しており、それに伴い破壊エネルギーも著しい増加を示した。また、破壊伸びは 5wt% の MMT 添加量までは大きく上昇しているが、それ以上の添加量では MMT 無添加試料より高いもののやや低下している。この結果は、すでに示した有機化処理 MMT の剥片化と良好な分散を反映しているものと考えられる。しかしながら、有機化処理 MMT を添加した試料でも、添加量の増大と共に MMT が凝集し始め、マトリックスと MMT 凝集物の界面付近にボイドが発生することにより破壊伸びの低下となったものと考えられる。LUA-MMT 添加試料と STA-MMT 添加試料とを比較すると、弾性率に大きな差は見られないが、強度と破壊エネルギーは LUA-MMT 添加試料の方が高くなった。これは、SEM 観察および WAXD 分布強度から明らかなように、有機化処理 MMT は剥片化しているものの、STA-MMT は若干の凝集構造と層構造を維持していることによるものと思われる。

3・4 架橋試料の動的粘弾性

ACM/MMT ナノコンポジットの動的粘弾性を Fig. 7 に示す。低温領域では、どの試料も高い貯蔵弾性率 E' を示しており、ACM のガラス転移温度以下では ACM のセグメントが凍結されているため MMT 添加量および有機化処理の影響はほとんど見られない。 E' は -10°C 付近から低下し始め、 40°C 付近以上で再び一定値に達している。それに伴い、 $\tan\delta$ は $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 付近にピークを示している。未処理 MMT 添加試料では E' 、 $\tan\delta$ の値およびピーク温度は MMT の充填率に依存していない。一方、有機化処理 MMT 添加試料では、MMT の充填率の影響が明白に現れている。ガラス転移温度付近での E' の低下量と $\tan\delta$ ピーク高さは MMT の添加量と共に小さくなり、また、 $\tan\delta$ のピーク温度は MMT 添加量と共にわずかに低温側にシフトしている。室温付近の E' は同じ MMT 添加量で比較すると、LUA-MMT 添加試料が最も高く、未処理 MMT 添加試料が最も低くなっている。これは室温で測定した引張弾性率の結果と一致している。

3・5 摩耗特性

平均摩耗高さは MMT 無添加試料が 0.06mm であったのに対し、 $10\text{wt}\%$ LUA-MMT 添加試料では 0.01mm となり、有機化処理 MMT の添加により耐摩耗性が向上している。これは、有機化 MMT がマトリックス中に均一分散することにより、ACM 摩擦接触面が一様に MMT で

Fig. 6 Mechanical property of ACM filled with untreated and alkylamine treated MMTs. (a) Tensile modulus, (b) tensile strength, (c) elongation to break, and (d) breaking energy.

Fig. 7 Temperature dependence of the storage modulus E' and $\tan \delta$ of ACM filled with the untreated and alkylamine treated MMTs. (a) Untreated MMT/ACM, (b) Laurylamine treated MMT/ACM, and (c) Stearylamine treated MMT/ACM.

保護される形となり、マトリックスに加わる摩擦を軽減し、耐摩耗性を向上させたものと考えられる。残念ながら、MMT 無添加試料および LUA-MMT 添加試料以外では摩擦試験に供することが可能な表面を持つ試料が作成できなかったため、MMT の分散状態の影響は検討できなかった。

3・6 耐油性

Fig. 8 に有機化 MMT 添加試料の体積変化率と MMT 添加量との関係を示す。なお、未処理 MMT 添加試料は凝集した MMT を含んでいるため、再現性のある結果が得られなかった。LUA-MMT 添加試料の体積変化は MMT 添加量に依存せず、MMT 無添加試料と同等の値を示した。一方、STA-MMT 添加試料では、体積変化率は添加率の増加とともに大きく増大した。このことより、

Fig. 8 Volume changes of ACM filled with MMT at various contents.

アルキルアミン炭素数が増加すると、高温でのオイルによる膨潤が著しくなる事が分かった。

4 結 言

層状鉱物である MMT に有機化処理を施すことにより、MMT の薄片化がなされ、アクリルゴム中での均一分散に伴い強度、弾性率および破壊エネルギーなどの力学的性質が向上することが分かった。未処理 MMT がはく離せず、分散性が悪かったのに対し、有機化処理 MMT でははく片化と分散性を示した。特に LUA-MMT は ACM マトリックス中で最も良好なはく片化と分散性を示した。

有機化に用いたアミンのアルキル基炭素数が増えると、高温のオイルの膨潤性が高まる傾向があり、有機化剤により耐油性も大きく影響する事が分かった。また耐摩耗性は良好に分散した MMT により向上し、ACM/MMT ナノコンポジットは力学的性質以外にも、耐油性や、耐摩耗性といった機能的付加価値を持つことが分かった。

参 考 文 献

- 1) A. Samakande, P. C Hartmann, V. Cloete and R. D. Sanderson, "Use of acrylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene/clay nanocomposites", Polymer, Vol.48, Issue 6, pp.1490-1499 (2007).
- 2) S. Filippi, E. Mameli and C. Marazzato, "Comparison of solution-blending and melt-intercalation for the preparation of poly (ethylene-co-acrylic acid)/organoclay Nanocomposites", European Polymer Journal, Vol.43, Issue 5, pp.1645-1659 (2007).

- 3) J. Ma, J. Xu, J.-H. Ren, Z.-Z. Yu and Y.-W. Mai, "A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites", *Polymer*, Vol.44, pp.4619-4624 (2003).
- 4) M. Arroyo, M. A. Lo'pez-Manchado and B. Herrero, "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds", *Polymer*, Vol.44, pp.2447-2453 (2003).
- 5) M. Xu, Y. S. Choi, Y. K. Kim, K. H. Wang and I. J. Chang, "Synthesis and characterization of exfoliated poly(styrene-co-methylmethacrylate)/clay nanocomposites via emulsion polymerization with AMPS", *Polymer*, Vol.44, pp.6387-6395 (2003).
- 6) K. G. Gatos and J. Karger-Kocsis, "Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites", *European Polymer Journal*, Vol.43, Issue 4, pp.1097-1104 (2007).
- 7) R. Valsecchi, M. Vigano and M. Levi, "Dynamic Mechanical and Rheological Behavior of Fluoroelastomer- Organoclay Nanocomposites Obtained from Different Preparation Methods", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.102, Issue 5, pp.4484-4487 (2006).
- 8) I. Kelnar, V. Khunova, J. Otek and L. Kapralkova, "Effect of clay treatment on structure and mechanical behavior of elastomer-containing polyamide 6 nanocomposite", *Polymer*, Vol.48, Issue 18, pp.5332-5339 (2007).
- 9) M. Y. Choi, S. Anandhan and J. H. Youk, "Synthesis and Characterization of In Situ Polymerized Segmented Thermoplastic Elastomeric Polyurethane/Layered Silicate Clay Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.102, Issue 3, pp.3048-3055 (2006).
- 10) S. Balakrishnan, P. R. Start, D. Raghavan and S. D. Hudson, "The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites", *Polymer*, Vol.46, Issue 25, pp.11255-11262 (2005).
- 11) W.-G. Hwang, K.-H. Wei and C.-M. Wu, "Preparation and mechanical properties of nitrile butadiene rubber/silicate nanocomposites", *Polymer*, Vol.45, pp.5729-5734 (2004).
- 12) S. Yagi, T. Fujiwara, H. Yamane, K. Matsumoto and M. Uchida, "Preparation and properties of elastomeric nanocomposites", *Proceedings of the 18th Kobunnshi Kakou Toronkai*, p.20 (2006).