

平成 21 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550208

研究課題名（和文） グリーンナノコンポジットの高性能メカニズム解析

研究課題名（英文） Study on a mechanism of high performance green nano-composites

研究代表者

池田 裕子 (IKEDA YUKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：10202904

研究成果の概要：天然ゴム(NR)中で約40nmの大きさの*in situ*シリカを約70重量部生成させて創る高性能グリーンナノコンポジットの補強メカニズムを探究した。汎用シリカVN-3、およびカーボンブラック充てんパーオキサイド架橋天然ゴムと比較した。*in situ*シリカは分散性が最もよく、かつゴムとの相互作用が最も強いことから多くのセグメントを伸長配向さす要因となり、一端、結晶化が始まると最も高速で伸長結晶化が進行することが判った。この特性が*in situ*シリカ充てんNR架橋体に優れた引張物性を与える一因である。本成果は、ナノ粒子によるナノコンポジットマテリアルの発展に有用な知見となるであろう。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：材料化学 ・ 高分子・繊維材料

キーワード：(1) ナノ材料 (2) 高分子構造・物性 (3) 複合材料・物性  
(4) 構造・機能材料 (5) バイオマス

## 1. 研究開始当初の背景

天然ゴム(NR)は、通常室温で静置させた場合、非常にフレキシビリティのあるタフな材料であるが、一旦外力がかかるとその外力に応じて伸長結晶化して高強度ゴム材料となる。一方、ゴム材料では一般にゴムの高強度化のために補強充てん剤を混合する。近年、新たなゴムの補強方法として、ゴムマトリックス中で*in situ*

にシリカを化学反応により生成させて補強する方法が注目されている[1]。従って、汎用のフィラー充てんによるNRの補強機構と対比させて*in situ*シリカが及ぼすNRの伸長結晶化挙動と充てん効果を明らかにし、ナノコンポジットの高性能メカニズムに関する知見を得ることは、材料科学の進展のために重要となる。

## 2. 研究の目的

本研究では、NRマトリックス中で *in situ* にシリカ粒子を生成させて創る高性能グリーンナノコンポジットの補強メカニズムを探究することを目的とした。機械的に混練して作製する汎用シリカ充てんコンポジットや免震ゴム材料として重要なNRとカーボンブラック(CB)から成るコンポジット材料の構造および物性ととの比較検討も行って、ゴム材料科学で鍵となるナノフィラーのゴムへ高性能メカニズム解析を行った。

## 3. 研究の方法

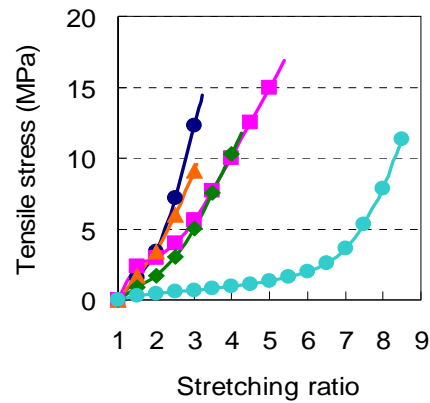
(1) NR中で効率よく *in situ* シリカを生成させるための反応条件の検討を行った。そして、未架橋の *in situ* シリカ充てんゴムの特性化をレオメーターによるペイン効果の定量分析、引張試験による強度測定、バウンドラバー量の分析、熱重量測定と示差走査型熱量測定による熱分析、透過型電子顕微鏡観察により行った。さらに、機械的混練りで得た未架橋カーボンブラック(CB(N339とHAF-LS))、および汎用シリカVN-3配合NRの特性と比較した。試料コードの数字は、フィラー含量(単位:重量部(phr))を示す。

(2) *in situ* シリカ充てんゴムに1phrのジキユミルパーオキシドを混練りし、150°Cで熱プレスして架橋ゴム試料を作製した。試料コードでPはパーオキシド架橋体を示す。Spring-8のBL-40XUビームラインに小型引張試験機を設置し、外部制御して高速時分割角X線回折(WAXD)／引張試験同時測定を行い、各伸長比における二次元WAXDパターンを解析して、Crystallinity index(CI)、Oriented amorphous index(OAI)を求めることにより、伸張結晶化(SIC)挙動を評価した。さらに、温度依存、周波数依存条件下での動的粘弾性試験、ヒステレシス試験、熱分析を行い、CBまたはVN-3シリカ充てんパーオキシド架橋天然ゴムと比較した。結果を総合して、*in situ* シリカ粒子の高い補強性発現のメカニズムを考察した。本報告では、伸張結晶化挙動を中心に述べる。

## 4. 研究成果

### (1) 引張物性

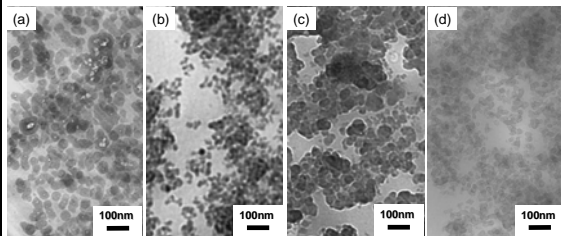
Figure 1にWAXD測定と同時に測定した高含量Filler充てんパーオキシド架橋NR試料の一軸引張試験の結果を示す。比較試料として未充てん試料の結果も示す。フィラーを



充てんすることにより、応力の立ち上がりは

**Figure 1.** Tensile stress-strain curves of unfilled and filled NR samples.

- NR-in situ-72-P
- ▲ NR-CB(N339)-72-P
- ◆ NR-CB(HAF-LS)-72-P
- NR-VN-72-P
- NR-P



**Figure 2.** TEM photographs of *in situ* silica, VN-3 silica and CB filled NRs. (a) NR-in situ-72-P, (b) NR-VN-72-P, (c) NR-CB(N339)-72-P, (d) NR-CB(HAF-LS)-72-P

非常に早く、急激になった。伸長初期ではNR-VN-72-Pの応力が最も高く、NR-CB(N339)-72-P > NR-in situ-72-P > NR-CB(HAF-LS)-72-Pの順に小さくなった。これはシリカが表面にシラノール基を有しているために、自己会合性が強く凝集構造を形成しやすいことに起因する。しかし、Figure 2に示すようにNR-in situ-72-PはNR-CB(N339)-72-Pよりも凝集構造が少ないにも関わらず、引張物性はほぼ同じであり、これはbound rubber量がNR-in situ-72-Pで最も多いことからNR-in situ-72-Pではフィラーとゴム鎖との相互作用が強いためであると考えられる。

ひずみが2あたりの領域では、一定ひずみにおける応力はNR-in situ-72-P > NR-CB(N339)-72-P > NR-VN-72-P > NR-CB(HAF-LS)-72-Pの順に小さくなり、NR-VN-72-Pで低下したのはシリカの凝集構造が伸長初期で破壊されたことによる。さら

にひずみが大きくなると NR-in situ-72-P と他の試料との引張物性の差は大きくなった。

## (2) 伸長結晶化挙動

未充てん試料では網目鎖密度 ( $\nu$ ) の増加により CI は大きくなったが、充てん試料は  $\nu$  が増加したにも関わらず、CI は減少した。これはフィラーが擬架橋点としての働きをしたために  $\nu$  は増加したが、同時に不純物として分子鎖の配向を妨げ、また、結晶による分子鎖の取り込みを阻害し、結晶のエピタクシヤル成長が難しくなったためであろう。加えて、フィラーとゴムとの相互作用により、非変形成分として知られている [2] フィラー粒子表面のゴム分子が束縛された “bound rubber” とフィラー粒子同士の凝集にゴムが取り込まれた “occluded rubber” の形成により、伸張結晶化可能な分子鎖が減少したことも影響したと考えられる。従来の研究では CI は “amplification factor” により、未充てんと充てん試料の CI は重ね合わせることができる報告されていた [3, 4] が、本研究の結果では明らかに CI の傾きは充てん試料で小さくなった。以前の研究では引張速度が非常に遅いことに起因する緩和の影響だと考えられる。また、CB の種類を変化させても含量が同じであれば CI の値は変わらないと報告されているが、本研究では NR-CB(N339)-72-P と NR-CB(HAF-LS)-72-P の CI は異なった。4 種類の試料の中で NR-in situ-72-P は最も大きな CI の値であり、NR-CB(N339)-72-P が最も小さな値であり、伸張結晶化が開始した後の Figure 1 に示す引張物性には対応していなかった。結晶化が開始する結晶化開始歪 ( $\alpha_c$ ) は、フィラーの充てんによりいずれの試料も未充てん試料より低伸長側にシフトした。フィラーを充てんすると擬架橋点が増え、架橋点間距離が短くなったためである。加えて、既に報告されているようにフィラー成分は変形せず、bound rubber と occluded rubber も伸長によりフィラーと同じようにほとんど変形しないために、実際に伸長できるゴム部分は少なく、そのため伸張結晶化するゴム分子鎖が試料の全体の伸長比よりも伸長された影響によると考えられる。しかし、いずれの試料も結晶化が開始する点はほとんど変わらなかったため、次に結晶化成長速度の指標である CRI を比較した。

CRI は、充てん試料の中では NR-in situ-72-P が最も大きな値を示し、NR-VN-72-P と NR-CB(HAF-LS)-72-P はほとんど変わらず、NR-CB(N339)-72-P が最も小さな

値を示した。これは NR-CB(N339)-72-P でフィラーの凝集構造形成が非常に発達しており、フィラーの凝集構造が大きいほど分子鎖の配向を阻害し、結晶成長を遅らせるために CRI は小さくなったと考えられる。

## (3) 配向アモルファス

OAI はフィラーを充てんすることにより CI とは反対に増加した。これは不純物としてのフィラーの効果により伸長結晶化は難しくなったが、擬架橋点が増加したために OAI は増加した。また、未充てん試料では伸長により OAI は徐々に増加したが、充てん試料では伸長初期に大きく増加した後はあまり変化しなかった。伸長により分子鎖は配向しようとしても、bound rubber と occluded rubber の存在により配向可能な分子鎖が減少したことにより、OAI が増えにくくなったと考えられる。フィラーを充てんした系では NR-in situ-72-P が最も大きな値を示した。ゴム鎖と *in situ* シリカとの相互作用が大きく、配向セグメントが増加したと考察できる。

## (4) 配向成分と引張物性との相関

Figure 3 と 4 に CI と OAI の引張応力依存性を示す。未充てん試料と比較して充てん試料は同じ応力で CI も OAI も非常に小さくなった。未充てん試料では結晶と配向アモルファス成分が応力を担っているが、充てん試料では配向成分の他にフィラーが応力を担っているからである。未充てん試料では応力に対する増加率が高応力ほど減少したが、充てん試料ではほぼ直線的に増加した。この違いは未充てん試料では SIC 初期での結晶の配向

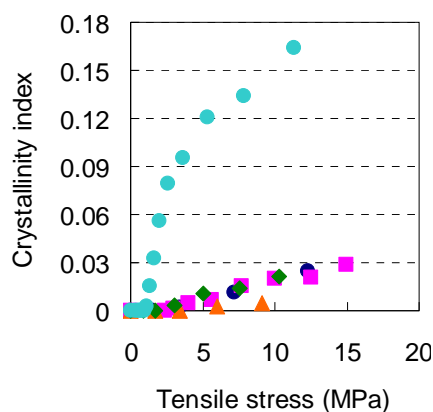


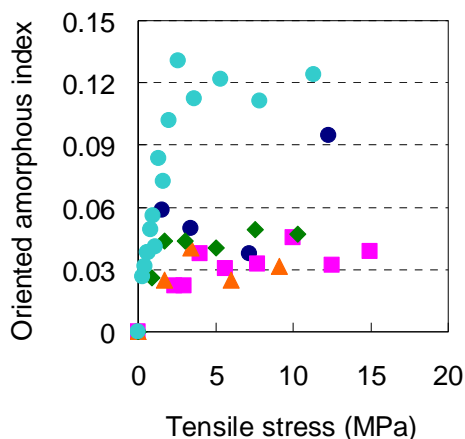
Figure 3. Relationship between CI and tensile stress of unfilled and filled NR samples.

● NR-in situ-72-P ■ NR-VN-72-P.  
▲ NR-CB(N339)-72-P.  
◆ NR-CB(HAF-LS)-72-P ● NR-P

の乱れが大きくなるため、CI と OAI が増加しないと結晶は応力を担え得なかったことによると考えられる。

4種の充てん試料を比較すると CI は NR-CB(N339)-72-P のみ小さく、他の3試料ではほぼ同じ値となった。この結果は結晶にかかる応力の割合が NR-CB(N339)-72-P のみ少ないことを意味し、他のフィラーに比べてCB(N339)はハイストラクチャー構造を形成しやすく、強固なフィラーネットワークを形成してそれが応力を担ったことに起因すると考えられる。

一方、OAI は NR-in situ-72-P > NR-CB(HAF-LS)-72-P > NR-VN-72-P > NR-CB(N339)-72-P の順で大きくなった。これは伸張結晶化速度指標とほぼ同じ順序であり、フィラー凝集構造が大きく OAI に影響していることを示唆した。つまり、NR-in situ-72-P は最も分散性が良く、かつ、bound rubber 量が最も多いため OAI が大きく、配向アモルファス成分が応力を担っていると考えられる。NR-VN-72-P は伸張初期で凝集構造が崩壊するために、NR-CB(HAF-LS)-72-P よりも OAI は CB 充てん試料よりも多くなると考えたが逆の結果となった。大きな凝集構造が崩壊して、小さな凝集構造となったことによる効果であると解釈できる。さらに、NR-CB(N339)-72-P は高伸長比でも最もフィラー凝集構造が形成されているために OAI も最も小さな値を示した。



以上の結果より、天然ゴム(NR)中で約40 nmの大きさの *in situ* シリカを約70重量部生成させて創る高性能グリーンナノコンポジットの補強メカニズムは、*in situ* シリカが非常に分散性よくゴムマトリックスに充てんされ、かつ、ゴムとの相互作用が最も強いことから多くのセグメントを伸長配向さす要因となり、一端、結晶化が始まると

最も高速で伸張結晶化が進行することに基づくことが明らかとなった。

#### 引用文献

- [1] 池田裕子：ナノフィラーコンポジットゴム、『ナノコンポジットマテリアル』所収、井上明久編、第3編第5章、フロンティア出版、東京、pp.319-324、2005.
- [2] A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 877(1973).
- [3] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, J. Rault, *Macromolecules*, **36**, 9093-9099(2003).
- [4] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, P. A. Albouy, *Macromolecules*, **39**, 8356-8368(2006).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

- (1) Y. Ikeda, S. Poompradub, Y. Morita, S. Kohjiya: Preparation of high performance nanocomposite elastomer: Effect of reaction conditions on *in situ* silica generation of high content in natural rubber, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **45** (3), 299-306(2008). [査読有り]

- (2) 池田裕子: *in situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジット, *接着*, **44**(3), 111-115(2008). [査読無し]

- (3) S. Kohjiya, A. Kato, Y. Ikeda: Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: nanoparticles in a natural rubber matrix, *Progress in Polymer Science*, **33**, 979-997(2008). [査読有り]

[学会発表] (計 6件)

- (1) 土方健介、森田勇一、池田裕子、伊坂雄太、高性能 *in situ* silica 充てん天然ゴムナノコンポジットの特性化、第57回高分子学会年会、神戸、2009年5月28日

- (2) 池田裕子、*In situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジットエラストマー日本化学会第88回春季年会、日本化学会第88回春季年会、東京、2008年3月27日(依頼講演)

- (3) 森田勇一、池田裕子、高含量 *in situ* シリカ充てん天然ゴムナノコンポジットの作製と特性化、2Pa073, p.3083-3084、第56回高分子討論会、名古屋、2007年9月20日

(4) 森田勇一, 池田裕子, 高含量 in situ シリカ充てん天然ゴムナノコンポジットの特性化, 第 56 回高分子学会年次大会予稿集, Vol.56 No.1, 2D02, 2007, 京都, 2007 年 5 月 30 日

(5) 安田和敬, 池田裕子, 引張試験同時 2D-SAXS 測定による in situ シリカ充てんゴム架橋体の変形解析, 第 56 回高分子学会年次大会予稿集, Vol.56 No.1, 2D03, 2007, 京都, 2007 年 5 月 30 日

(6) Y. Ikeda, *International Conference Polymeric Materials in Automotive & the 19th Slovak Rubber Conference 2007, Science for Sustainability of Natural Rubber, Bratislava, Slovakia, 2007 年 5 月 15 日*(招待講演)

[図書] (計 2 件)

(1) S. Kohjiya, Y. Ikeda, A. Kato, Visualization of nano-filler dispersion and morphology in rubbery matrix by 3D-TEM, in Current Topics in Elastomers Research, ed. Anil K. Bhowmick, CRC Press, Boca Raton, 2008, Chapter 19, pp. 543-551

(2) 加藤淳、翔谷信三、池田裕子、三次元透過型電子顕微鏡 —ネットワークナノ構造の三次元可視化、—高分子先端材料 One Point 別巻 高分子分析技術最前線, 第1章, pp.3-13, 高分子学会編、共立出版, 2007 年 12 月

[その他]

(1) 日本ゴム協会依頼講演  
池田裕子, 日本ゴム協会関西支部2月例会見学会, 21 世紀のゴム材料:ナノ化学からパラダイムシフト, 広島市, 2008 年 2 月 8 日

(2) 日本ゴム協会依頼講演  
池田裕子, *In situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジット, 秋期ゴム技術講習会、次世代の"ものづくり"を支えるゴム、エラストマー技術、pp.41-48, 大阪市, 2007 年 10 月 25 日

(3) 招聘講義  
Y. Ikeda, Science for Sustainability of Natural Rubber, Special Seminar, Graduate Programme, Graduate School of Studies in Polymer Science and Technology, Mahidol University, Salaya, Thailand, 2007 年 8 月 27 日~29 日,

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 裕子 (IKEDA YUKO)  
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・

准教授  
研究者番号 : 10202904

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者