

in situ シリカ充てん天然ゴムの スポーツ用素材への可能性試験

京都工芸繊維大学 池田裕子

Study on Application of *in situ* Silica Filled Natural Rubber for Sport Goods

by

Yuko Ikeda

Department of Chemistry and Materials Technology

Graduate School of Science and Technology

Kyoto Institute of Technology

ABSTRACT

In situ silica filled natural rubber with a high silica content was prepared by using a sol-gel reaction of tetraethoxysilane in the rubber matrix. Uncross-linked *in situ* silica filled NR showed a high reinforcement effect and low hysteresis loss and residual strain comparing with those of uncross-linked carbon black or commercial silica VN-3 filled NR samples. Sulfur cross-linked *in situ* silica filled natural rubber with a high silica content was also prepared and its tensile properties and coefficient of kinetic friction were compared with those of sulfur cross-linked VN-3 silica filled natural rubber. The former showed a very unique tensile properties and slip behavior and it can be one of the candidates for an excellent sport rubbery material.

要 旨

未架橋天然ゴム (NR) マトリックス中でテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応を行うことにより、高含量に *in situ* にシリカを分散性良く生成させ、*in situ* シリカ充てんNRを得ることができた。比較試料として混練カーボンブラック充てんNR、混練シリカ充てんNRを用いて力学物性に評価を行なった。その結果、未架橋の試料比較において、*in situ* シリカ充てん天然ゴムは高い補強性と低いヒステリシスロス、残留ひずみを示した。硫黄架橋した *in situ* シリカ充てんNRは、市販シリカ VN-3 を混練した硫黄架橋NRより優れた引張物性を示し、かつ、混練加工では達成できないユニークな動摩擦係数を示した。従って、*in situ* シリカ充てんNRは、様々な性能要求が求められるスポーツ用品用ゴム材料として有用であると考えられる。

緒 言

オリンピックをはじめとするスポーツ競技大会で優勝するには、今や、選手のスポーツ能力だけでなく、競技する時に身にまとうスポーツ用品や使用するスポーツ道具が重要となっている。2008年北京オリンピックの競泳で、特殊加工したポリウレタン繊維から作られた水着が新記録樹立に大きく貢献したことは記憶に新しい。陸上競技でも、いかに選手にあったスポーツ着やスポーツシューズを選ぶかが勝敗を決定する要因の一つと言っても過言ではない。現在、材料を大きく分けると、金属材料、無機材料、高分子材料に分類することができる。その中で、スポーツ用品の素材として最も多く用いられているのは、高分子材料である。軽くて、強靱な高分子が生み出されるたびに、スポーツ用品への応用も研究されてきた。高分子材料は、繊維、プラスチック、ゴムに大別されるが、いずれもスポーツ用品の素材として必要不可欠な

材料である。本研究では、高分子材料の中で、特に、ゴムに注目した。

一般に、ゴム (生ゴム、原料ゴム) はゴムのみでその材料特性を発現するのは極めて少ない。多くの場合、ゴムに三次元化反応を行い、かつ、充てん剤を加えてはじめて有用なゴム材料となる。前者には、硫黄架橋やパーオキシド架橋などがあり、特に、硫黄による「加硫」がゴム材料において代表的な架橋法である。充てん剤の多くは、ゴム材料の補強性を上げるために加えられ、ゴム工業では不可欠となっている。「どのような充てん剤」をゴムに対して「どのくらいの割合」で加えれば優れた物性が発現するのか、他の「どのような試薬と併用混合」すれば望みどおりの物性を付与することができるのかということが重要となる。これまで、多くの研究・開発のもと、科学的にかつ半経験的に補強用配合技術が確立され、実用に供されてきた。ここでは、充てん剤がどのようにゴムと相互作用をして補強性を発現するかが配合設計の鍵であった。

ゴムの配合は、二本ロールやバンバリーミキサーなどを用いて「混練」によりゴムに所定の種類と量の試薬や充てん剤、添加剤などを混合する操作である。つまり、「充てん剤をゴムに配合する」とは、「機械的に粒子をゴムに混ぜること」であり、最終的にシランカップリング剤等を用いて化学的にゴム分子と粒子を結合させる場合もあるが、まずはゴム中に無機粒子を物理的に固体状態で混合する。従って、マトリックス中での粒子の分散状態が補強性に大きく影響し、引っ張ると伸びるゴム材料では変形に伴って生じる無機粒子とゴムとの間の空隙が容積効果や表面効果と共に補強性に著しく影響するとも考えられている。混練による配合と対照を成すのが、ゴムマトリックス中でゾル-ゲル法を用いて *in situ* にシリカを充てんする配合である¹⁻³⁾。ここでは、充てん剤は混練によっては混合されない。*in situ* シリカ充てん法は、

これまでのゴム科学・技術で当たり前であった混練法の対極を成す化学的手法に基づくシリカ充てん法であり、ゴム存在下でテトラエトキシシランの加水分解と重縮合反応を伴ってシリカを生成させる方法である。本論文では、天然ゴム (NR) から作る高含量 *in situ* シリカ充てんグリーンナノコンポジット^{4,6)} について、その特徴をさらに探究したので報告する。スポーツ用品のための新しい素材開発の知見となれば幸いである。

1. 実験

1. 1 試薬と材料

テトラエトキシシラン (TEOS) は、(株) 和光純薬製特級試薬を使用した。n-ヘキシルアミンは、(株) 和光純薬製一級試薬を使用した。NR は、インドネシア産 RSS No.1 である。カーボンブラック (CB) は、三菱化成製 HS-HAF Diablock N339 を使用した。市販シリカ VN-3 は、(株) 東ソー製 Nipsil VN-3 を使用した。

1. 2 試料の作製

1. 2. 1 *in situ* シリカ充てん天然ゴムの作製

NR を二本ロールにより素練して NR シートを作製し、これを TEOS に 40℃ で 1 時間、25℃ で 16 時間浸漬した。そして、TEOS 膨潤ゴム試料を 40℃ の n-ヘキシルアミン水溶液中に浸漬し、ゴムマトリックス中で TEOS の加水分解、重縮合反応を 24 時間行って *in situ* シリカを生成させた。*in situ* シリカ充てん NR は、40℃ と 80℃ で減圧乾燥に供した。触媒濃度は、0.064 mol/L である。

1. 2. 2 未架橋フィルム試料の作製

in situ シリカ充てん NR フィルムは、*in situ* シリカ充てん NR を 155℃ で 30 分間熱プレスを行って作製した。CB または、VN-3 シリカ充てん NR フィルムは CB または VN-3 シリカを二本ロールにより NR に混練し、155℃ で 30 分間熱プレスを

行って作製した。サンプル名の NR の後にフィラーの種類、充てん量、熱プレス体を示す h を示す。

1. 2. 3 硫黄架橋体の作製

2 本ロールを用いて、*in situ* シリカ充てん NR に酸化亜鉛 1 重量部 (phr)、ステアリン酸 2phr、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールサルフェンアミド 1phr、イオウ 1.5phr を混練し、9 分間 140℃ の熱プレスに供して *in situ* シリカ充てん NR イオウ架橋体 (NR-71Si-V_{DI}) を作製した。VN-3 充てん試料にはポリエチレングリコールを 4.3phr 加えて同様にコンパウンドを作製し、140℃ で 19 分間熱プレスしてゴム架橋体 (NR-71VN-V_{DI}) を作製した。純ゴム試料 (NR-0-V_{DI}, 熱プレス時間 15 分間) も比較試料とした。フィラー含量 41phr の試料は 71phr の試料を NR で希釈して作製した。VN-3 シリーズでは、VN-3 含量が 40phr の試料で熱プレス時間と DEG 量は 19 分と 2.4phr である。*in situ* シリカ充てん系では全て熱プレス時間は 9 分であった。

1. 3 特性の評価

1. 3. 1 熱特性の測定

THERMO FLEX TG-8110 ((株) 理学) を用いて、試料の熱重量分析 (TGA) を行なった。初期試料重量は約 10mg、あるいは 100mg である。温度範囲 r.t. ~ 500℃、あるいは 1000℃ で、昇温速度 10℃/min、窒素雰囲気下及び、空気雰囲気下で行った。

1. 3. 2 バウンドラバー量の測定

約 500mg の試料を 50℃、48 時間の条件でトルエン中に浸漬した後、乾燥を行い TGA に供して、(1) 式よりバウンドラバーの重量分率を測定した。シリカ充てん系試料の TGA 条件は、マクロ測定、空気雰囲気下、昇温速度 10℃/min、一方、カーボンブラック充てん試料の TGA 条件は、窒素雰

雰囲気下で20℃/minで300℃まで昇温したのち、10分間ホールドし、さらに、ゴムを熱分解するために窒素雰囲気下、20℃/minで550℃まで昇温して10分間ホールドした後に、空気雰囲気下に変更し、10℃/minで1000℃まで昇温を行った。

$$\text{バウンドラバー量 (\%)} = \frac{(W_d - F)}{R} \times 100 \quad (1)$$

W_d は、トルエン浸漬、乾燥後の試料重量、 F は TGA より求めたゲル中に含まれるフィラー量、 R は試料中のゴムの初期重量である。

1. 3. 3 一軸引張試験

一軸引張試験機 ((株) アイエス技研) を用いて引張試験を行った。測定には、厚さ約1mmのシートを内径11.7mm、外径13.7mmのリング状に打ち抜いた試料を使用した。室温約25℃、初期長20mm、引張速度100mm/minの条件で行った。また、硫黄架橋体については、同様にリング状試料についてオートグラフ (島津製作所) を用いて引張速度20 mm/minで室温下、一軸引張試験を行った。

1. 3. 4 ヒステリシス試験

ヒステリシス試験は、未架橋体の引張試験と同様の条件で、歪 α =2までの範囲を連続8回のサイクル測定を行い評価した。

1. 3. 5 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

液体窒素で凍結した試料をマイクロトーム (CRX・MTXL ((株) RMC) により試料の薄片を作製し、透過型電子顕微鏡 (JEM-2010/SP) を用いて観察した。

1. 3. 6 動摩擦係数の測定

すべり試験機 (DFテスター・Sタイプ、サニー工研製) を使用した。床面としてコンクリートを用い、16℃の水が床面に約2mm浸漬した状態での動摩擦係数 (μ') を測定した。

2. 結果と考察

2. 1 未架橋の高含量 *in situ* シリカ充てん天然ゴムの特性

図1にフィラー充てん未架橋NRの一軸引張試験の結果を示す。NR-*in situ*-72-hは、CBやVN-3

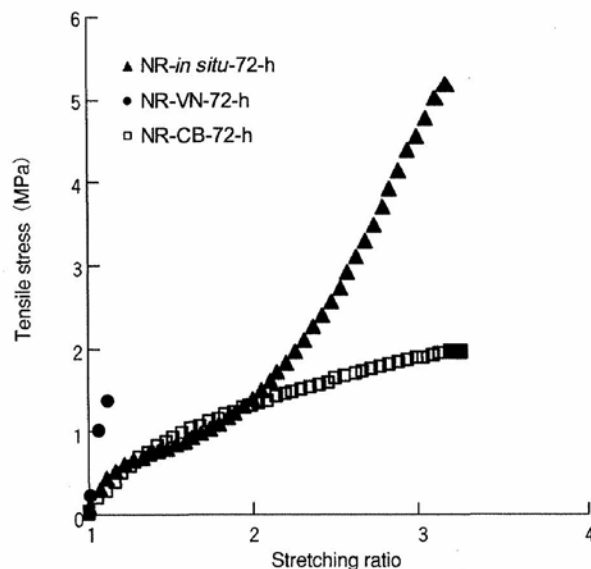


図1 未架橋のフィラー充てんNRの引張物性

シリカ充てんNRと比べてモジュラスも破断強度も大きく、*in situ*シリカはCBやVN-3よりも補強効果が高いことが判った。また、NR-VN-72-hは脆く、伸長初期に破断し、ゴムとVN-3シリカの相互作用が小さいことが示唆された。そこで、TGAを用いて各コンパウンドのバウンドラバー量を測定したところ、NR-*in situ*-72-hが最も高いバウンドラバー量86%であることが判った。バウンドラバーはフィラーの表面積の増加に伴って多くなるので、フィラーの粒径や分散性に影響する。TEM観察で明らかにした*in situ*シリカの粒径はca.42nmであり、VN-3シリカ (ca.20nm) やCB (ca.31nm) より大きいにもかかわらず、バウンドラバー量が多かったのは、*in situ*シリカはゴムマトリックス中で化学反応により生成するので、*in situ*シリカとゴムとの相互作用が大きいことも一因であろう。また、各試料の複素せん断貯蔵弾性率 (G^*) の歪依存性の結果から、図2に示す

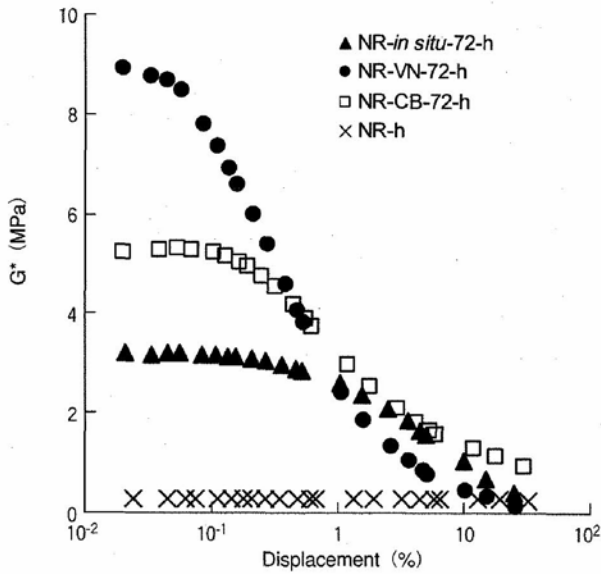


図2 未架橋のフィラー充てんおよび未充てんNRのG*の歪依存性

ように、NR-*in situ*-72-hがフィラー充てん系試料の中で最も低ひずみから高ひずみに至るG*の変化は小さく、*in situ*シリカ粒子の凝集が少ないことが判った。この結果は、*in situ*シリカの分散性がよく、ゴムと*in situ*シリカが相互作用する界面に富むことが示唆された。

繰り返し変形に伴う*in situ*シリカ充てん未架橋NRの引張特性を評価するために、脆いNR-VN-72-hをのぞき、NR-*in situ*-72-hとNR-CB-72-hを伸張比=2までのヒステリシス試験に供した。結果を図3に示す。NR-*in situ*-72-hの第一サイクル

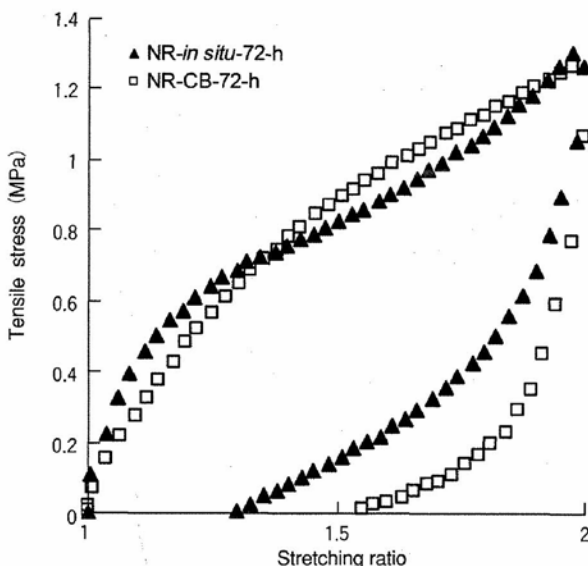


図3 未架橋の*in situ*シリカおよびCB充てんNRのヒステリシス曲線（第一サイクル）

における伸長時の引張物性はNR-CB-72-hと大きな違いを示さず、インプットエネルギーも近い値となったが、収縮過程の特性は異なった挙動を示した。特に、NR-*in situ*-72-hの残留歪は、NR-CB-72-hに比べて大変小さいことが判った。一般にフィラー充てん架橋体の残留歪は、凝集構造の崩壊が収縮時のゴム鎖の戻りを妨げることに起因すると考えられるので、この結果は上述のペイン効果と一致した。また、NR-*in situ*-72-hは、ヒステリシスロスがNR-CB-72-hに比べて小さく、繰り返し回数が増加してもインプットエネルギーとヒステリシスロスの保持率が高く、残留歪は非常に低い値を維持することが判った。これらの結果も、ゴム鎖とフィラーの相互作用が強く、かつ、*in situ*シリカ粒子間の凝集構造が少ないことに起因すると言える。このように、架橋反応を行なう前の*in situ*シリカ充てんNRの物性を評価することにより、網目鎖密度の影響を排除して、その優れた力学的性質を明らかにすることができ、*in situ*シリカ充てんNRはスポーツ用ゴム素材として有望であることが分かった。

2. 2 高含量 *in situ*シリカ充てん硫黄架橋天然ゴムの特性

上記*in situ*シリカ充てんNR試料とほぼ同じ71phrの*in situ*シリカ（粒径ca.45nm）充てんNR

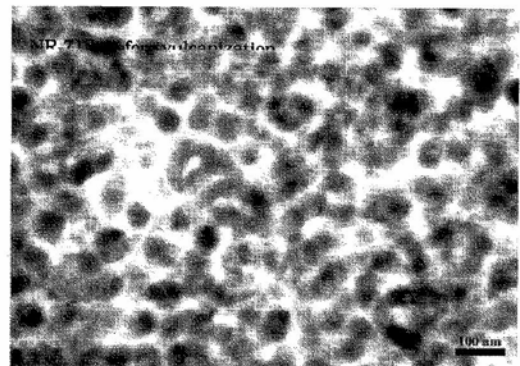


図4 NRマトリックス中に71phr充てんされた粒径約45nmの*in situ*シリカ

を用いてその硫黄架橋NRを作製し、特性化を行った。図4にそのTEM写真を示す。また、高含量 *in situ* シリカ充てんNRにNRを所定量加えてシリカ含量を変量させた試料も作製した。それら

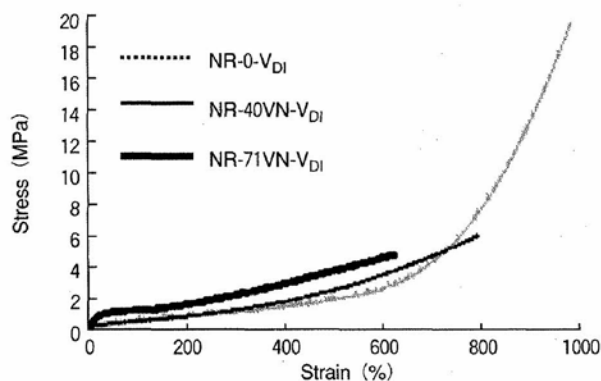
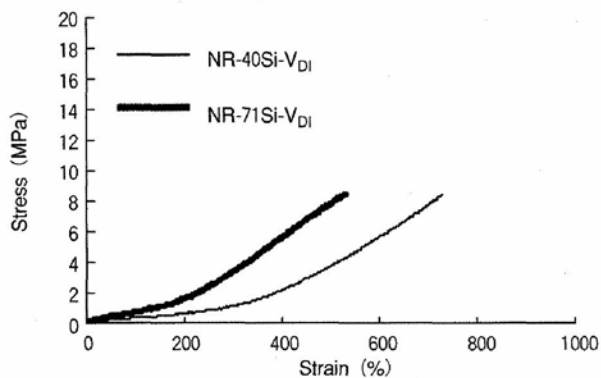


図5 硫黄架橋 *in situ* シリカ充てんおよびVN-3シリカ充てんNRの応力-ひずみ曲線

の引張試験の結果を図5に示す。比較の為に、VN-3シリカ充てん系の結果も合わせて示す。*in situ* シリカ充てんNRは破断強度、モジュラスともにVN-3シリカ充てんNRより優れた物性を示す傾向が明らかとなった。そこで、スポーツシューズとしての可能性を検討するために、これらの試料フィルムの滑りやすさについて検討を加えた。安全走行は勿論のこと、商品のPL法の観点からも重要な物性となる。

それぞれ71phrと40phrのシリカを充填した *in situ* 試料とVN-3試料について比較検討した。水で濡れたコンクリート床面での動摩擦係数を図6に示す。参考資料としてフィラーを含まない硫黄架橋NRの結果についてもまとめて示す。興味深

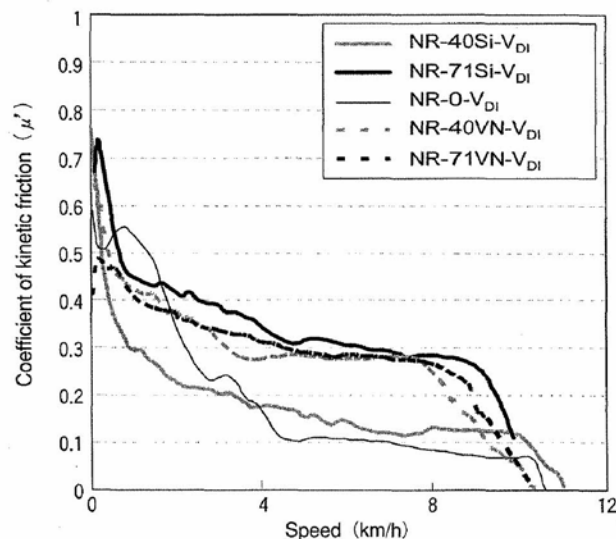


図6 硫黄架橋 *in situ* シリカ充てんおよびVN-3シリカ充てんNRの動摩擦係数の速度依存性

いことに、71phrの *in situ* シリカを充てんした試料は、いずれの試験片滑走速度においてもVN-3試料より動摩擦係数は高く、水にぬれたコンクリート面で滑り難い材料であることが分かった。この *in situ* シリカ充てん硫黄架橋NRは低速度において、フィラー無しの純ゴム系に匹敵する動摩擦係数を示し、*in situ* シリカの分散性が良いことに起因するのであろう。材料の柔らかさゆえの特性であると考えられる。40phrのフィラー含量試料を比較すると、*in situ* シリカ充てん試料で動摩擦係数は、NRブレンドの影響により、高速度側では純ゴム配合試料と類似の挙動を示した。

3. 結 語

in situ シリカ充てん天然ゴムから作るグリーンナノコンポジットは、高強度ゴム材料であり、ヒステリシロスも小さく、これまでの機械的混練で作製するフィラー充てんゴムと異なる特徴ある力学的挙動を示した。従って、スポーツの種類に合わせてゴム素材を選択する場合の一つの有力な材料となるであろう。

謝 辞

本研究を共に遂行したDr. Ms. S. Poompradub,

森田勇一君，横濱宏幸君に感謝する。

文 献

- 1) J. E. Mark, "Science of Ceramic Chemical Processing," L. L. Hench, R. D. Ulrich, Ed., John Wiley & Sons, New York, ch. 47 (1985)
- 2) Y. Ikeda, A.S. Hashim, S. Kohjiya, *Bull. Int. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 72, No.5-6, 406 (1995)
- 3) 池田裕子, 日本ゴム協会誌, 70, 728 (1997)
- 4) S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Chem. Lett.*, 43, 672 (2005)
- 5) Y. Ikeda, P. Phinyocheep, S. Kittipoom, J. Ruamcharoen, Y. Kokubo, Y. Morita, K. Hijikata, S. Kohjiya, *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1608-1615 (2008)
- 6) 森田勇一, 池田裕子, *Polym. Preprints*, No.2, 3083-3084 (2007)