



先端研究施設共用促進事業 フォトンファクトリーの産業利用促進 利用報告書

課題番号： 2011I001
研究責任者： 高松 成亮 東海ゴム工業株式会社
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A
利用期間： 2011年4月～2012年6月

有機チタンフィラーを用いたゴムの補強 Reinforcement of rubber using an organic titanium filler

高松 成亮、飯尾 真治、熊谷 信志
Shigeaki Takamatsu, Shinji Iio, Shinji Kumagai

東海ゴム工業株式会社
Tokai Rubber Industries, LTD

アブストラクト：

ゴムの補強材としてゾルゲル法で作製した酸化チタン (TiO_2) を使用したときの補強効果について検討をおこなった。その結果、ゴムにゾルゲル法で作製した TiO_2 粒子を複合化することで汎用補強材（カーボンブラック）と比較し弾性率、破断強度が向上し補強効果を発現した。

ゾルゲル法で作製した TiO_2 粒子は、熱分析の結果 30 wt%程度 TiO_2 以外の成分を含んでいることが確認され非晶質体である。

今回 XAFS 測定によりゾルゲル法で作製した TiO_2 の作製プロセスにおいて、化学改質が重要であることが確認できた。また、室温における加水分解反応は長時間をかけ徐々に進行していくことも、新しい知見として得ることができた。

Titanium oxide(TiO_2) made by sol-gel reaction was used for reinforcement of rubber. As a result, the properties of the composite, especially modulus and tensile strength, improved, and the addition of the filler to rubber showed reinforcement effect.

TiO_2 made by sol-gel reaction is amorphous and contains chemicals except TiO_2 (ca. 30wt%) by thermal analysis.

By XAFS measurement, the best amount of chlete agent is 2mol in the sol-gel process. Moreover, we found that the hydrolysis reaction at room temperature slowly proceeds.

キーワード： 酸化チタン、ゾルゲル、XAFS、キレート、反応速度

1. はじめに：

ゴムの補強は一般的にカーボンブラック (CB) やシリカを混練することによって行われている。

CB やシリカの一次粒子径は 20~80 nm 程度であるため、比表面積が大きくゴムの補強材として使用されている。しかし、ゴム中での分散状態は一次粒子が凝集構造を形成して分散している。さらに、補強材とゴムとの界面結合が弱いため十分な補強効果を示していない。このため、必要に応じて補強材の種類や充填量の最適化をおこない対応しているのが現状である。

このような現状において、ゴムにおける新規の補強材開発は、従来商品化されているゴム製品（防振ゴム・免震ゴム・タイヤなど）の高性

能化・低コスト化だけでなく、ゴム素材の新しい付加価値を高める上で重要な位置付けを示すと考えられる。

そこで、ゴム中にナノサイズのフィラーを均質にかつ界面を化学的に結合させた分散形態を目指した高性能が期待される新素材開発が望まれている。

このような背景において我々は、チタンアルコキシドモノマーからナノサイズの非晶性 TiO_2 粒子を合成しポリマーに複合化した。その結果、わずか 6wt% の添加で CB30phr 添加と比較して弾性率が 1.4 倍まで向上することが確認できた。しかし、溶媒中でのチタンアルコキシドモノマーから非晶性 TiO_2 粒子の合成プロセスが不明確であること、さらに合成された

TiO₂の化学結合状態が不明確であるため、工業的に生産した時の品質維持確保の観点でゾルゲル反応の詳細を把握する必要がある。

そこで、チタンアルコキシドモノマーから非晶性TiO₂粒子を合成するモノマーの化学改質や加水分解・縮合反応プロセスを明らかにすることを目的に実験をおこなった。

2. 実験：

ゾルゲル反応の出発原料 チタンアルコキシドモノマー (Ti(OR)₄) として *i*-プロポキシチタンアルコキシドを用いた。加水分解反応は Ti(OR)₄ 1 当量にアセチルアセトン (AcAc) で化学改質 (キレート化) させたものに混合溶媒中で水を加えることで実施し、ゾル液を作製した。反応は室温中で行った。ゾル液中の TiO₂ 粒子の測定は動的光散乱法にて測定した結果、メジアン径 8 nm であった。

TiO₂ 粒子を複合化したポリマーとしてアクリロニトリルブタジエンゴムを使用した。アクリロニトリル量は中高タイプを選定。

作製したゾル液をポリマー溶液に混合し、厚さ 30 ~ 50 μm の膜を PET 上に作製し 150 °C × 60 min で乾燥と架橋を同時におこなうことで成膜した。

XAFS 測定はつくば PF BL-9A で行った。測定は Quick で実施した。測定条件としてエネルギーは 4450 eV から 6050 eV を Scan Speed 0.0348 deg/s、Data Point 6261、Sample Interval 0.03355 s、Integration Time 0.0314 s、Scan Time 210 s で実施した。

加水分解・縮合反応を追跡する実験は、水を加える前の溶液を作製しておき、スターラーにて攪拌しながら水を滴下した後、所定時間にサンプルを採取し、測定セルに移し変えて測定を行なった。測定セルは厚み 0.5mm のガラス板に窓を開け、両側にカプトンフィルム (厚み 50 μm) を二液硬化型エポキシ接着剤にて接着させた。

得られた結果の解析は Athena を用いて行った。

3. 結果および考察：

3-1. プロセス毎の XAFS 調査

溶媒中でのチタンアルコキシドモノマーから非晶性 TiO₂ 粒子の合成プロセスが不明確であるため、まず各工程の XAFS 変化を追跡した。図 1 に原料および原料を化学改質、加水分解のために水を添加した時点のスペクトルを示す。この結果より、Ti の配位構造が変化していることが確認できたため、化学改質での構造変化と加水分解での変化を追跡することとした。

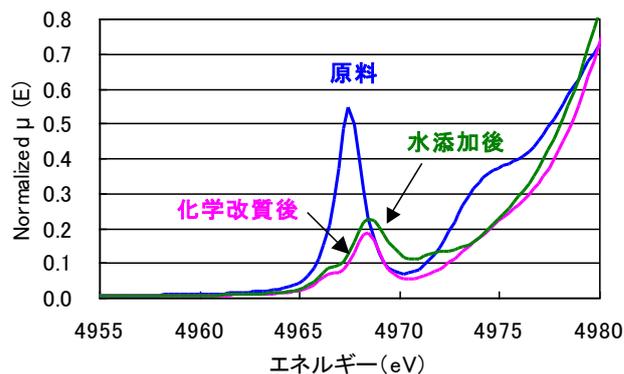


図 1 各工程における XAFS スペクトル

3-2. 原料の化学改質による構造変化

チタンアルコキシド(原料)にキレート剤が配位した構造について報告されている^[1,2]。図 1 に示したように、反応全体における化学改質による構造変化が顕著であることが XAFS スペクトルより明らかになったのでキレート量違いでの検討をおこなった。その結果、2 当量以上ではプリエッジの変化は認められなかった(図 2)。

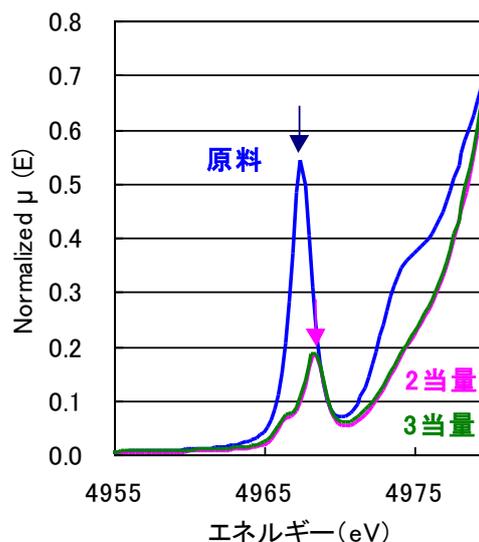


図 2 化学改質によるプリエッジピーク変化

3-3. 加水分解反応速度に関する調査

先述したようにチタンアルコキシドモノマーから非晶性 TiO₂ 粒子への反応速度が不明確である。このため、TiO₂ 粒子合成反応のカギとなる加水分解反応の追跡を行なうこととした。水滴下前から滴下直後、さらにその後 10 分毎に時間を追って測定を行なった。

まず、ゾルゲル法にて作製した TiO₂ 粒子と市販されているルチル型 TiO₂ のスペクトルを図 3 に示す。両者は明らかにスペクトルが違っており Ti 周辺の配位構造が異なっていることが示唆

された。

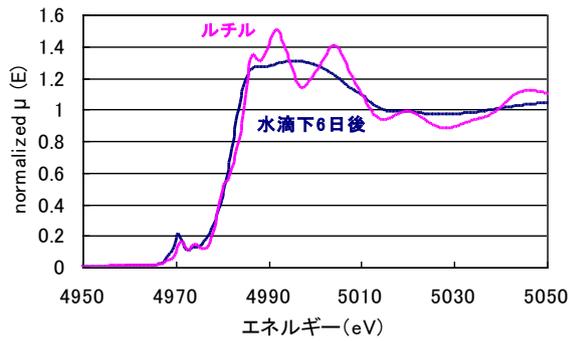


図3 ゼルゲル法で作製した TiO₂ とルチル型 TiO₂ のスペクトルの違い

次にキレート量 2 当量における加水分解反応速度に関する調査として Ti K-edge 測定における水を加える前の Ti(OR)₄ と加水分解反応後 6 日経過したゾル液の違いを確認したところ、反応時間の増加に伴い 4987.2eV の強度が増加し 4997eV の強度が減少した(図 4)。この点に着目し加水分解反応前と加水分解反応後 6 日経過後の TiO₂ ゼル液の 2 条件の XAFS スペクトルを基準に用いて Linear Combination Fitting(LCF)解析を行なった。その結果、実測スペクトルとフィッティングスペクトルは水滴下直後や滴下時間経過後など全ての測定において良く一致することが確認できた(図 5)。

この寄与率を時間に対してプロットした結果を図 6 に示す。今回の加水分解反応は室温では反応全体の 50%はおよそ 1 時間で進み、残りの 50%は長い時間を掛け進行していると推察され、比較的ゆっくりとした反応であることが確認された。このことは、我々が推定していた反応速度よりかなり遅く進行していたことになり、大きな知見を得ることが出来た。

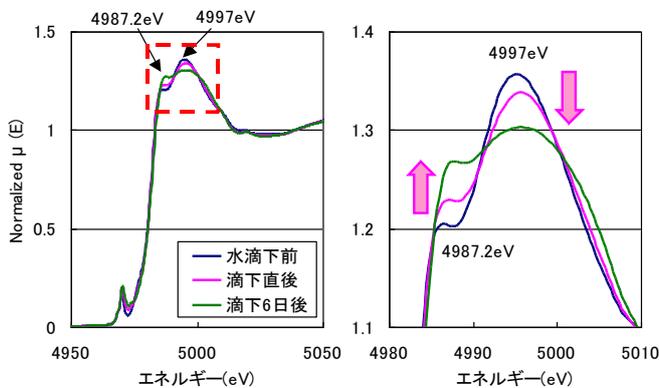
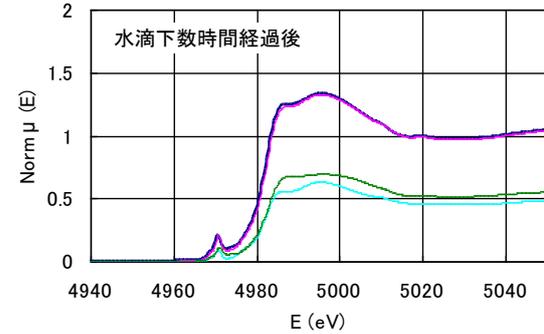
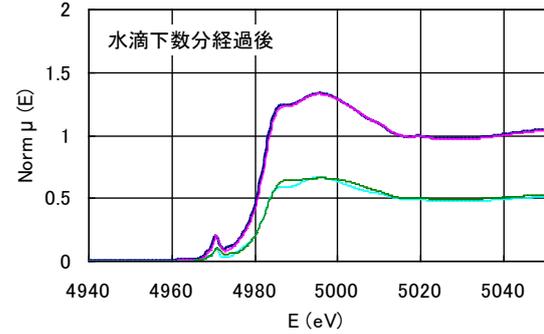
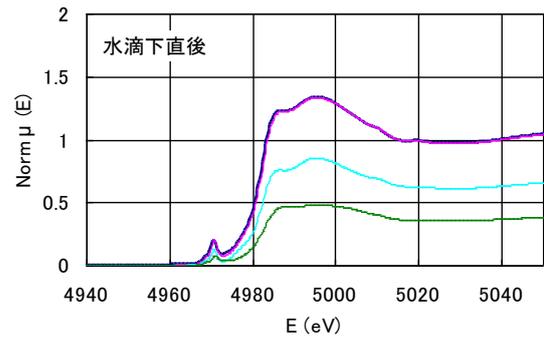


図4 加水分解・縮合反応前後での XAFS 測定の結果の違い (右図; スペクトル拡大図)



青ライン: 実測スペクトル
 ピンクライン: フィッティングスペクトル
 水色ライン: 水滴下前寄与分
 緑色ライン: 水滴下6日後寄与分

フィッティング範囲は E0(4982.964eV) に対して -5 から 35 (eV)

図5 LCF 解析結果
 加水分解・縮合反応前と反応後

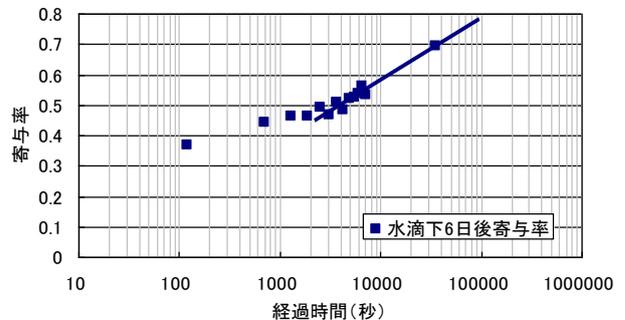


図6 Ti(OR)₄ の加水分解・縮合反応における時分割測定の LCF 解析結果

4. まとめ:

ゴムの補強材としてゼルゲル法で作製した非

晶性 TiO₂ の検討を行なった。従来ゴムの補強材として使用されているカーボンブラックとの物性比較を示す (表 1)。カーボンブラック補強ゴムと比較し今回ゾルゲル法で作製した非晶性 TiO₂ を複合化したものの方がヤング率、破断強度が高く、補強効果に優れていることがわかる。

表 1 汎用補強材およびゾルゲル法作製 TiO₂ 補強ゴムの物性比較

	単位	No.1	No.2
ホリマー	phr	100	100
カーボンブラック(HAF)	phr	30	-
ゾルゲル法作製TiO ₂	phr	-	6
ヤング率	MPa	5.4	7.6
破断強度	MPa	34	40
破断伸び	%	390	300

phr: parts per hundred rubber

キレート量違いの実験においてフィッティング解析からキレート化量 2mol 以上で構造が変化しないことが確認でき、現在の検討量が理論的にも構造的にも安定した量であることが確認でき、品質安定化に向けての指針を一つ得ることができた。

加水分解反応追跡について、加水分解反応前後の XANES 測定において違いが認められたため Linear Combination Fitting 解析を行なったところ、予想よりもはるかに長い時間をかけて反応が終結することが示唆された。さらに、加水分解反応終了後のゾル液中の TiO₂ 粒子サイズは動的光散乱法で測定した結果 8 nm であったことから、原料をキレート剤により化学改質させておくことで加水分解・縮合反応は直ちに進まず、緩やかに粒子形成が行なわれ極微細な粒径制御を行なっていることがわかった。

今後、今回の時分割測定での粒子生成過程について粒子径変化を観察し今回の XAFS 結果との相関性が得られれば、粒子形成過程の裏付けデータになると考えられるため小角散乱による測定を検討していきたい。

参考文献

- [1] M. W. Jung, H. J. Oh, J. C. Yang, and Y. G. Shul., *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999, 20(12), p1394
 [2] F. Babonneau, et al., *Inorg. Chem.* 1988, 27(18), p3166

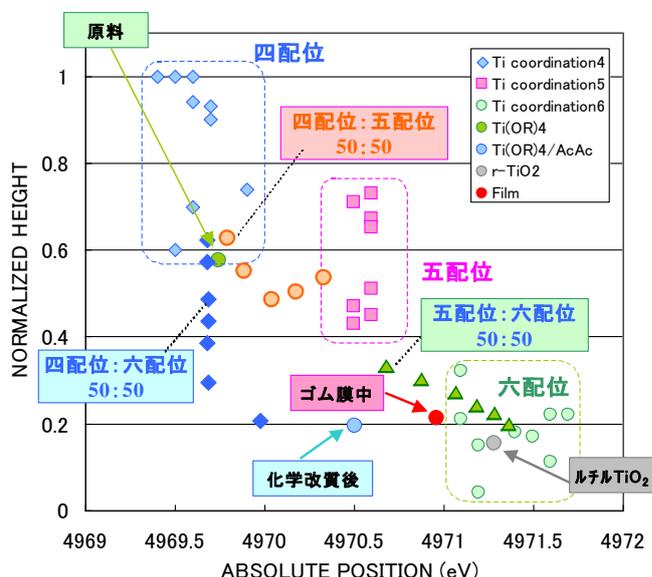
【補足】

*チタンアルコキシドの化学改質から加水分解・縮合反応に至るまでの Ti の配位数変化に対する考察

チタンアルコキシドの化学改質から加水分解・縮合反応における Ti 配位数変化は、すでに報告されている文献 [3,4] を参考に行なった。出発原料のチタンアルコキシドは 4 配位に対して化学改質をおこなうことで 6 配位中心の構造に変化していることが推察された。

その後、水を加え加水分解・縮合反応ではブリッジ位置や強度の変化は少なく Ti 配位数の変化はほとんど変化していなかった。

さらにゴム膜中にゾルゲル法で作製した TiO₂ を複合化する過程での熱処理で 4 配位の一部が 5,6 配位に変化していることが推察された。



[3] F. Farges, G. E. Brown, J. J. Rehr, *The American Phys. Society*, **56**,1809(1997)

[4] F. Farges, G. E. Brown, J. J. Rehr, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**,No 16, 3023(1996)