

ハイブリッドナノフィラー分散架橋ゴムの力学物性

[研究代表者] 福森健三 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

高伸長・変形回復性の特長をもつ架橋ゴム材料は、実用上、カーボンブラック (CB) やシリカに代表される補強性フィラーを数10vol%配合することにより、ゴム製品の強度や長期耐久性を保証している。一方、10nm~100nmオーダーの直径を有し、かつ高強度・高弾性を示すナノフィラー (NF) は、上記の汎用補強性フィラーに比べて少量配合でゴムへの高い補強効果を発揮することが期待できる。本研究では、高補強性ナノフィラーの中で、バイオ由来・低環境負荷の特徴をもつセルロースナノファイバー (CNF) やキチンナノファイバー (CHNF) に着目し、バイオ系NFのゴム用補強剤としての適用における大きな課題の一つであるゴム中でのNFの分散性改善による系の力学物性向上を目的とした。架橋ゴムにおける材料構成のサステナブル化の観点から、植物由来の天然ゴム (NR) をベースとし、NF同士の凝集を抑える方法として、対象とするバイオ系NFの間に異種NFを配置したハイブリッドNF (HBNF) の作製およびNRとの混練・複合化条件の適正化を検討した。そして適正化条件で得られたHBNFを硫黄架橋配合NRに0.5vol%添加した複合系について、NF未添加系およびNF単独添加系に比べて、系の力学物性向上が顕著になることを明らかにした。

研究分野：高分子材料化学、高分子材料工学

キーワード：セルロース、キチン、天然ゴム、複合化、力学物性、サステナブル

1. 研究開始当初の背景

1nm~10nmオーダーの直径を有し、かつ高強度・高弾性を示すナノフィラー (NF) は、高分子材料に対する高補強性フィラーとしての応用が期待される。しかしながら、ナノフィラーと高分子材料との複合化において、ナノフィラー同士の凝集力が強く、かつ対象とする高分子との界面親和性が低いことにより、期待されるナノフィラーの補強効果が十分発揮されない状況がある¹⁾。NF同士の凝集抑制方法として、先行研究では、代表的なNFの一つであるカーボンナノチューブ (CNT) 粒子の間にカルボキシメチル (CM) 化セルロースを分散配置することでCNT同士の凝集性を抑制させる効果があること、そしてCNTと異種NFをハイブリッド化したナノフィラー (HBNF) の高分子への複合化に関する研究例として、HBNFをポリビニルアルコール (PVA) に添加することでCNT単独添加系に比べて系の力学物性向上が顕著になることが確認されている²⁾。

2. 研究の目的

本研究では、ゴム材料の資源循環・サステナブル化推進の観点から、バイオ由来材料で構成されるNF分散天

然ゴム (NR) 系架橋ゴムの創製をねらいとした。NR補強用NFとしてのバイオ系NFの凝集を抑制する方法として、異種NFをバイオ系NFの間に配置したHBNFの作製に重点をおき、さらにNRとの複合化に有効なHBNF-NR系マスターバッチ (MB) 作製条件の適正化を検討した。

3. 研究の方法

(1) HBNF 作製に用いた各種 NF

バイオ系各種NFとして、キチンナノファイバー (CHNF) と3種類のセルロースナノファイバー (CNF) [リグノ含有CNF (LG-CNF:LG)、精製CNF (SG-CNF:SG)、CM化CNF (CM-CNF:CM)] を用いた。また比較のNFとして、多層カーボンナノチューブ (MWCNT:MW) を用いた。

(2) HBNF 分散硫黄架橋 NR の作製

<方法1: HBNF粉体の作製およびNR系配合物との複合化> 超音波ホモジナイザー処理により、蒸留水中に対象とするバイオ系NFを均一分散させた。そこに異種NFを加えて、同様な超音波処理を行い、常温常圧下で

かく拌を 24h 行った。HBNF を吸引ろ過によりガラスフィルターでろ取した後、*t*-ブチルアルコールで置換し、冷凍庫で予備凍結 24h 後に凍結乾燥処理（室温、1h）、真空乾燥処理（40°C、24h）、粉碎処理の順に行い、乾燥状態の HBNF 粉体を得た。次に密閉式混練機を使用して、HBNF 粉体（NF 添加量：0.5vol%）を NR 系硫黄架橋配合物（未架橋）に添加して 60°C の温度条件にて混練・複合化した。

<方法 2：HBNF 水分散液と NR ラテックスを混合するウェットマスターバッチ（MB）法> 公転自転攪拌脱泡装置（公転：自転=9:5）を使用して、HBNF 水分散液と NR ラテックスの混合・均一分散化（方法 1 におけるろ過工程以降が不要）を検討した。HBNF/NR ラテックス混合物の風乾処理（室温、168h）を経て HBNF（5wt% 分散）/NR-MB を得た。次に密閉式混練機を使用して、上記 MB と NR 系硫黄架橋配合物（NR-PS）をせん断混練した。ここで、HBNF/NR-MB と NR-PS とのせん断混練過程において、その配合比を調整し、NR 系への HBNF 添加量を 0.5vol% とした。また HBNF/NR-MB 系における NR 量に対応した架橋剤（硫黄、架橋促進剤ほか）を必要量添加した。そして方法 1、方法 2 に基づき得られた HBNF 分散 NR 系硫黄架橋配合物について、160°C、5min の条件での加圧成形によりシート状架橋成形体（125mm×125mm×0.5mm 厚）を作製し、得られた架橋成形体から各種物性評価用試験片を作製した。

4. 研究成果

(1) HBNF の形態と HBNF 分散 NR 系架橋成形体の外観

図 1 は、LG-CNF/異種 NF 粉体の FE-SEM 像を示す。LG-CNF 粒子の間に異種 NF が存在し、CNF 同士の凝集が抑えられた。次に方法 1、方法 2 で作製された HBNF 分散 NR 系架橋成形体の外観写真を図 2a、b にそれぞれ示す。架橋成形体の表面外観は、方法 1 では HBNF の凝集体が多数存在し、一方、方法 2 では良好な分散状態にあった。これより、HBNF/NR-MB を用いることで、HBNF の分散性が大幅に改善されることがわかった。

(2) 各種 CNF/CHNF-HBNF 分散 NR 系の引張物性

方法 2 に基づき得られた [CHNF/各種 CNF(v/v=1/1)]-HBNF 系と CHNF 単独系および [LG/MW(1/1)]-HBNF 系の引張試験における真応力-伸長比曲線に関する比較を図 3 に示す。[CHNF/SG-CNF(1/1)]-HBNF 系で最も高

い破壊真応力値が得られた。この系の破壊真応力 σ_{th} 値は、NF 未添加系の 125MPa、CHNF 単独添加系の 160MPa から 201MPa へと大幅に向上した。これらの結果は、CHNF のもつアミノ基と SG-CNF（精製 CNF）のもつ OH 基との間での相互作用が効率的に働き、かつ 2 種類のバイオ系 NF 相互の間で分散性を高め合った HBNF が形成されたことを示唆している。

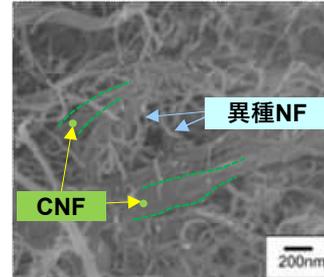


図 1 HBNF の FE-SEM 像

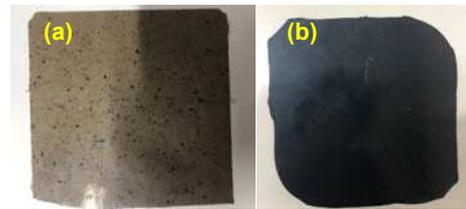


図 2 HBNF 分散 NR 系架橋成形体の外観写真

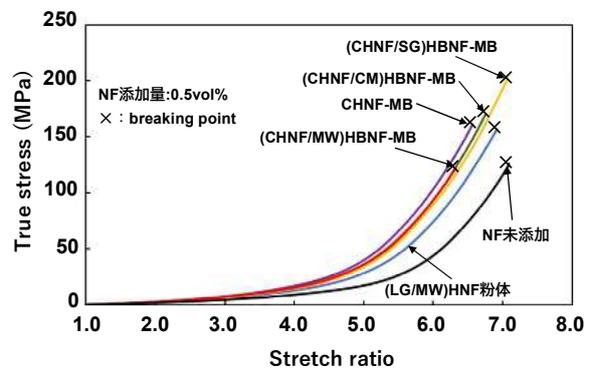


図 3 各種 NF 分散 NR 系の真応力-伸長比曲線

5. 本研究に関する発表

(1) 村越 翔、福森健三、“カーボンナノチューブ/セルロースナノファイバーハイブリット型ナノファイラー分散系硫黄架橋 NR の力学物性”、日本ゴム協会第 34 回エラストマー討論会講演要旨集、B-4、東京、2023 年 12 月。

[他、2 件：計 3 件]

引用文献

- 1) 廣瀬威仁、福森健三、*日本ゴム協会誌*、**97**、111 (2024).
- 2) D. Miyashiro et al., *Nanomaterials*, **10**, 186 (2020)