

(様式第5号)

ゾルゲル法によるナノフィラー合成 Nanosize filler synthesis by sol-gel-derived

高松成亮*1、矢島高志*1、飯尾真治*1、飯原順次*2
Shigeaki Takamatsu, Takashi Yajima, Shinji Iio, Junji Iihara

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

*2 住友電気工業株式会社 Sumitomo Electric Industries, LTD.

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ゴムを商品に利用していく上で補強材を用いた物性向上が必要である。金属アルコキシド($\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$)を出発原料としたナノサイズの補強材を利用する事により、ゴム物性が向上することが明らかとなってきた。更なる高性能化に向け、フィラー構造・合成プロセスの最適化が必要であり、そのためには反応機構解明が必要である。原料に含まれる金属アルコキシド中の Ti と Zr の K-XAENS を用いて解析した結果、反応進行にともない原料からゲル状態に至ったものにおいて Ti、Zr の XAENS スペクトルが高エネルギー側にシフトしており Ti, Zr の電子状態の変化を捉えることが可能であることが分かった。

(English)

Improving mechanical properties of rubber by reinforcing filler is very important for commercializing rubber. We found that the mechanical property is improved by nanosize filler based metal alkoxide ($\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Zr}(\text{OR})_4$). Understanding the reaction mechanism leads up to improvement of the property more. We observed x-ray absorption near-edge structure (XANES) of titanium (Ti) and zirconium (Zr) K-edge, then the pre-edge peaks of XANES spectra were shifted to the high energy side as the sol-gel reaction progressed. It is revealed that we can observe the change of electron state of Ti and Zr in the sol-gel reaction.

2. 背景と目的

ゴム材料を工業的に利用していく場合、要求特性を満足するための物性が必要である。ゴム物性を向上させていく上で充填剤の寄与は大きい。一般的にはカーボンブラックやシリカを用いて配合開発が実施されるがゴム中で二次凝集塊を形成して分散しており、補強効果を十分発現していないと推察される。我々はナノサイズのフィラーを合成しゴム中に均質分散させることでの物性への影響を評価した。その結果、破断伸びを低減させることなく破断強度を二倍向上することが確認された。しかし、原料から高機能ナノサイズフィラーへの合成プロセスでの中間生成物の化学組成についての情報が不足している。このためさらなる高性能化に加え、工業的に安定に合成する上でも合成機構を解明する必要がある。

今回は、XAFS を用いて原料である金属アルコキシドの反応追跡の可否の検証を目的に実施した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定試料は、二種類の金属アルコキシド($\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$)をアセチルアセトンを用いて化学改質したものを利用した。化学改質をした原料に溶媒を混合し、最後に水を加えて加水分解・重縮合反応により二種の金属アルコキシドから合成されたナノフィラーを含んだゾル液を作製した(図 1)。ゾル液中のナノフィラー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。

ナノフィラーを複合化する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。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 $^{\circ}\text{C}$ \times 60 min で乾燥と架橋を同時におこなうことで成膜した。

XAFS 測定は透過法で実施した。Ti-K 吸収端測定には BL11、Zr-K 吸収端測定には BL07 を利用した。Ti に関しては、4640 eV から 5940 eV の範囲で測定を行なった。Zr に関しては、17669 eV から 19515 eV の範囲で測定を行なった。Ti 測定に用いた測定セルは厚み 0.5 mm のガラス板に窓を開け、両側にポリイミドフィルム（厚さ 50 μm ）を二液硬化型エポキシ接着剤にて接着したものを使用した。Zr 測定は測定試料に含まれる Zr 濃度によりセル厚みを変える必要があったため、ポリエチレン袋に入れセル厚さを 2 ~ 7 mm の範囲に制御して実施した。

得られた結果の解析は、Athena¹⁻³⁾を用いて実施した。XANES スペクトルは、4850 eV から 4950 eV の領域を Victoreen 関数でフィッティングしてバックグラウンド処理を行い、5050 eV から 5200 eV の平均値で規格化した。さらに、取り出した EXAFS スペクトルをフーリエ変換して動径構造関数を得た。

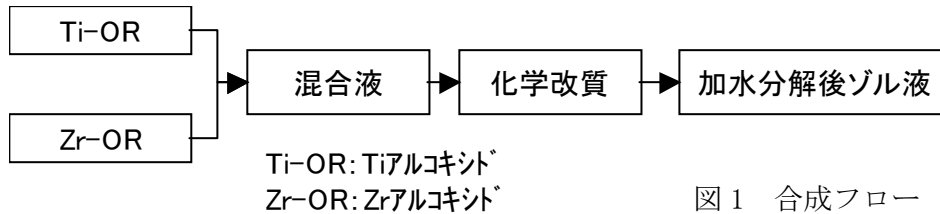


図 1 合成フロー

4. 実験結果と考察

4-1 各プロセスでの XAFS 測定結果

原料アルコキシドを化学改質し、その後水を加え加水分解・縮合反応させたゾル液の測定結果を Ti, Zr についてそれぞれ図 2, 3 に示す。Ti の配位数変化については Ti K-edge の pre-edge の高さやエネルギー位置から推察できることが報告⁴⁾されているため、これを参考にして配位数変化について考察した。Ti アルコキシドの段階では 4 配位と 5 配位の混在であり、これに Zr アルコキシドを混合した段階で pre-edge の高さが低下していることから、Ti の配位数がわずかに増加していることが推察される。さらに化学改質、水を加え加水分解、重縮合反応させることで Ti の pre-edge が低くなり、高エネルギー側にシフトしたことから、5 配位と 6 配位の混合状態に変化していることが推察された(図 2)。また、Ti アルコキシドのみから作製したゾル液と比較すると pre-edge ピークが高エネルギー側にシフトしていた。このことから、Ti アルコキシドから形成されたゾルと Ti, Zr の混合アルコキシドから形成されたゾルでは Ti の酸化がすすみ 6 配位 Ti の増加が認められた。

一方、Zr に関しては、加水分解・縮合反応後においてピークが低エネルギー側にシフトしていることから、Zr が還元されていることが確認された(図 3)。今回の測定で Zr アルコキシドの反応に関する情報を得ることが可能であることが分かり、今後反応プロセスを変更した系についての測定を実施していきたい。

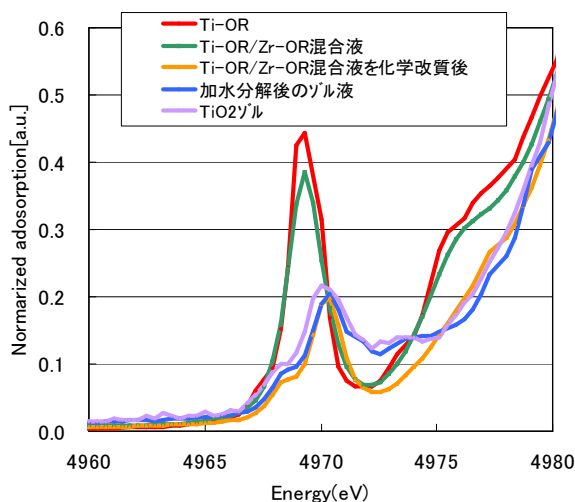


図 2 原料アルコキシドおよび加水分解、縮合反応終了後の Ti-K プリエッジスペクトル

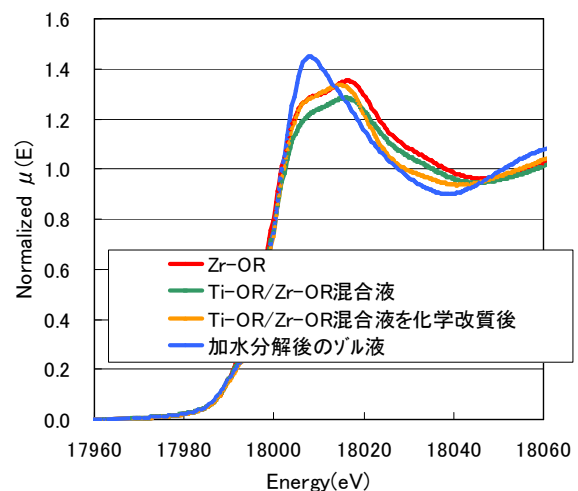


図 3 原料アルコキシドおよび加水分解、縮合反応終了後の Zr K 吸収端 XANES スペクトル

4-2 EXAFS 領域の動径構造関数

次に、抽出した動径構造関数を図 4,5 に示す。図 4 に着目すると、再近接の Ti-O 結合と考えられるピークが 0.15 nm 近辺に認められる。このピーク位置を比較すると、Ti アルコキシドのみから作製したゾル液に対し、Ti、Zr アルコキシドを混合し作製したゾル液では、短距離側にシフトしており、結合距離が短くなっていることを示唆している。(図 4)。Zr の動径構造関数においても、0.15 nm から 2.0 nm の間に最近接原子の Zr-O 結合と考えられるピークが認められている。このピークに着目すると、Ti、Zr 混合液に比べ、Ti、Zr アルコキシドを化学改質したものを反応させたゾル液では短距離側にシフトしており、Zr-O 結合距離が短くなっていることを示唆している。以上のように、EXAFS においても Ti、Zr の反応の進行状態を確認することが可能であることが分かった(図 4、5)。

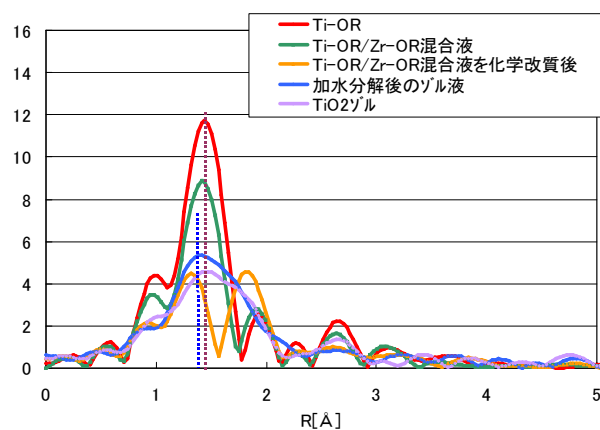


図 4 原料アルコキシドおよび加水分解、縮合反応終了後の Ti 動径構造関数

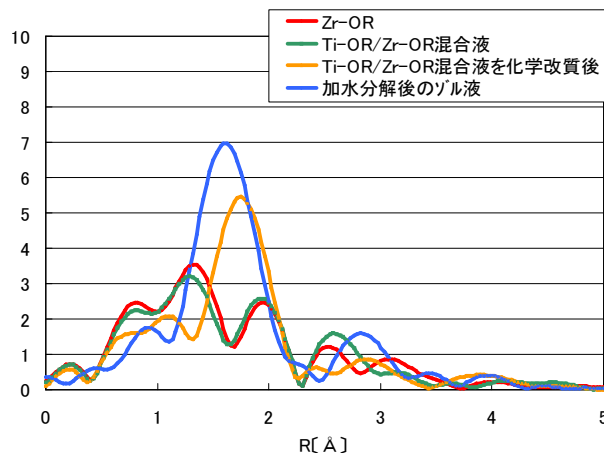


図 5 原料アルコキシドおよび加水分解、縮合反応終了後の Zr 動径構造関数

5. 今後の課題

複数の金属アルコキシド混合系の反応追跡が可能であることが確認できた。今後は反応時間違い等合成条件違いの試料を測定し、ゴム物性向上に寄与するナノフィラー合成因子を明確化していく。

6. 参考文献

- 1) M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* 8, 322-324 (2001).
- 2) B. Ravel et al., *J. Synchrotron Rad.* 12, 537-541 (2005).
- 3) B. Ravel, *J. Synchrotron Rad.* 8, 314-316 (2001).
- 4) F. Farges, G. E. Brown, J. J. Rehr.; *The American Phys. Society*, **56**,1809(1997)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果) なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

ゾルゲル(Sol-gel-derived)
XAFS(X-ray absorption fine structure)

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。)
長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|----------------|---------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期：) | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期：) | 年 | 月) |