

# 「リビングラジカル共重合法を用いた 無機ナノ粒子フィラーのラテックス材料とのハイブリッド化」 研究内容及び成果の本文

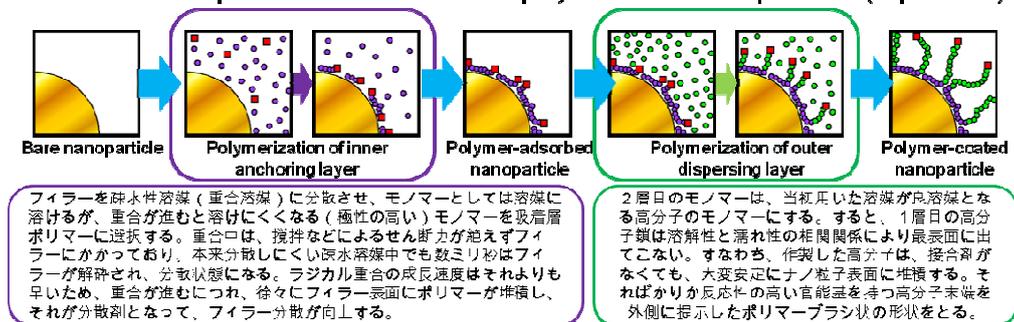
2014年6月25日

東北大学 多元物質科学研究所・助教 有田稔彦

## 【研究内容概要】

本研究では、表面エネルギーの差を利用した高分子被覆セラミックスナノ粒子作製法を確立した上で応用し、ゴム系高分子樹脂と相溶性の高い高分子被覆セラミックスナノ粒子を作製した。基本戦略は下の図1に示すとおりである。ゴム系高分子樹脂と同等もしくは類似の構造を被覆高分子鎖の最外殻に持たせるため、2段目（ポリスチレン（PS））の重合終期にイソプレンもしくは、ブタジエンを適量投入することで、高分子被覆ナノ粒子の最外殻を擬似 SBR 化する。こうして得られた高分子被覆ナノ粒子は、ゴム系樹脂特有の熱架橋性も併せ持ち、ゴム系高分子用構成のフィラーにだけでなく、それだけでポリマーゲル材料にもなりうる。

### Mechanism of sequential controlled radical polymerization with particles (SqCRPwP).



**実際の操作は、重合溶液を2回に分けて加えるだけ。しかも、被覆効率がほぼ100%！**

図1 粒子共存逐次制御ラジカル重合法(SqCRPwP)の概念図

上述の戦略で、ゴム系高分子樹脂と相溶性の高い高分子被覆セラミックスナノ粒子を作製するには、イソプレンやブタジエンをその二重結合を犠牲にすることなく重合可能な、低温リビングラジカル重合を可能にする必要がある。そのためには、実際の被覆化重合の条件検討だけでなく、低温でラジカル重合を制御可能なリビングラジカル重合用触媒の検討（合成）が大切な研究項目となる。具体的には、高い移動定数（低温重合に有利）をもつ trithiocarbonates タイプの RAFT 重合触媒を合成した。具体的には RAFT 重合触媒の安定化基（Z グループ）に n-ドデシル基を、脱離基（R グループ）にはベンジル基を選択した（図2）。

そして、合成したセラミックスナノ粒子の被覆作業に最適な RAFT 重合触媒を、今回の研究開発の肝である、申請者考案の粒

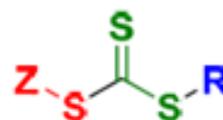


図2 trithiocarbonate

粒子共存逐次リビングラジカル重合法 (SqLRPwP、今回は RAFT 重合を用いたので、SqRAFTwP となる) へ応用することで、多種多様なセラミックスナノ粒子をブロック共重合体で効率よく被覆し機能化した高分子機能化ナノフィラーを作製した。

こうして得られた高分子被覆ナノ粒子を用いて、ゴムを代表としたラテックス材料とのハイブリッド材料作製が本研究の主題であった。高分子被覆ナノ粒子とハイブリッド化するターゲットとして、本研究ではゴムを選択した。ゴム系材料の重要な用途にタイヤ材料があるが、シリカとゴム系樹脂とのコンポジットは内部摩擦の数値を向上させ、低燃費のタイヤを作ることを可能にと言われており、他に代替材料のないゴム材料の中でも社会的インパクトが最も大きい領域と考え、実験検討を実施する事にした。

本研究による高分子被覆シリカナノ粒子が、そのような用途により適したフィラーを作製できるのかどうか、得られた高分子被覆ナノ粒子をゴム系樹脂へ混和し、得られたコンポジットの弾性損失率 ( $\tan \delta$ ) 等の力学特性評価を行う事で検討した (図3)。その結果、SqRAFTwP でゴムとの相溶性や分散性を高めた高分子被覆機能化シリカフィラーを用いたゴム組成物は、現在の省燃費タイヤ用ゴム作製において標準的に用いられるシランカップリング剤によるシリカフィラー分散ゴム組成物よりも、省燃費性能においても、それとトレードオフの関係にあるウェットグリップ性能においても大幅に上回る物性値を示した。

今後、本研究により提案された新しいゴム補強法が特にタイヤ製造において標準的ゴム補強法になることが期待される。

実際に、行った研究項目を整理すると以下の通りになる。

- ① 表面エネルギーの差を利用した高分子被覆セラミックスナノ粒子作製法 (粒子共存逐次制御ラジカル重合法(SqCRPwP)の確立
- ② 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)に用いる RAFT 剤の分子設計並びに合成
- ③ 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)によるゴムモノマーの重合法の検討
- ④ 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)による機能化シリカフィラーを用いたゴムの補強の検討

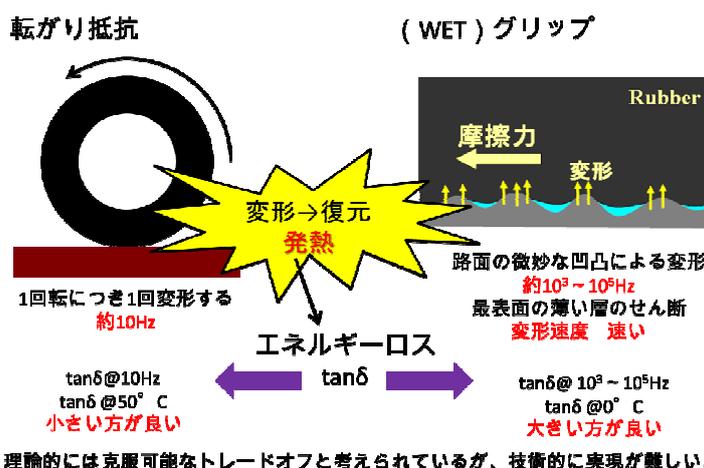


図3 周波数に着目した低転がり抵抗とグリップ性能の両立法

## 【具体的研究内容】

以下、項目ごとに研究内容を説明する。

### ① 表面エネルギーの差を利用した高分子被覆セラミックスナノ粒子作製法（粒子共存逐次制御ラジカル重合法(SqCRPwP)の確立

概要でも説明したように、ゴムをはじめとした実用高分子材料の殆どにはフィラーが用いられており、古くからフィラーの分散状態を制御できれば、高分子材料の機能・性能をより向上できると予見されている。しかし、実用高分子材料に転用可能な量の高機能ナノフィラーを作製する手法はないに等しい現状にあった。ここでは、高分子により表面を機能化したフィラーを作製数技術のうち、化学者のアプローチである高分子グラフト法や物理学者のアプローチである高分子ミセルやテレケリックポリマー法等に代わる、より高効率にフィラーを高分子によって被覆できる方法を開発した。それは、表面エネルギーの差を利用し、1ポットで高効率、且つ高濃度で被覆処理が出来るように、粒子共存下 (in-situ) で制御ラジカル重合法を行う方法であり、本手法を申請者は、粒子共存逐次リビングラジカル重合法 (SqLRPwP) または、粒子共存逐次制御ラジカル重合法 (SqCRPwP) と名付けた。

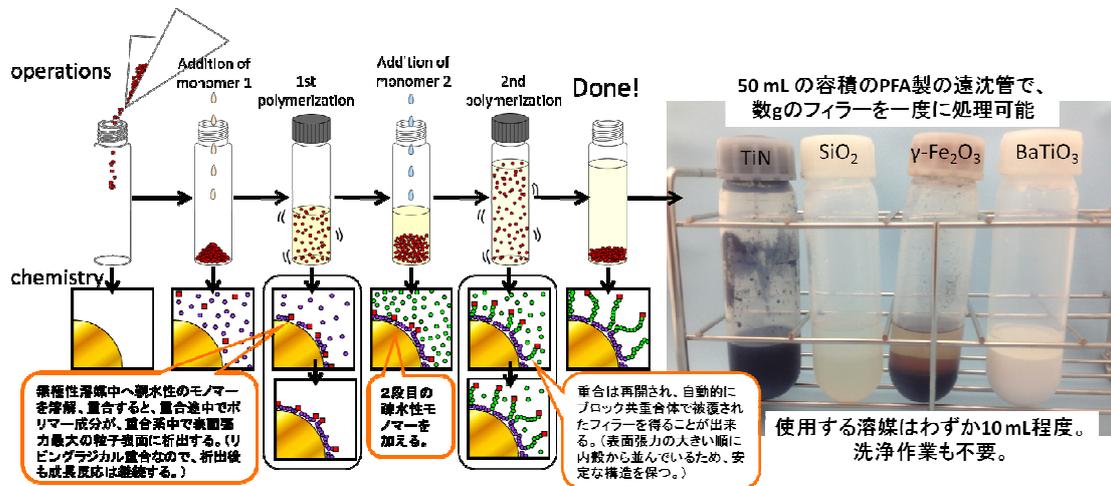


図4 粒子共存逐次制御ラジカル重合法の手順と、得られた高分子被覆ナノ粒子

この SqCRPwP 法は、予見した通り、従来法よりも適用範囲が広く、且つ 5 桁以上の高効率 (高濃度) で高分子被覆セラミックスナノ粒子を作製できる手段である事がわかった。一例として、SqCRPwP 法の高効率性を図 5 に示す SqCRPwP 処理前後の粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像と動的光散乱法 (DLS) による粒度分布解析結果から説明する。

図 5 のグラフ中黒線で示す粒度分布は、黒枠で覆われた SEM 像の粒子を SqCRPwP 溶液に浸し、重合を開始する前のものを DLS 測定可能な濃度まで希釈した際の粒度分布である。それに対し、グラフ中の赤線で示す粒度分布は、SqCRPwP 後の溶液を DLS 測定可能

な濃度まで希釈した際の粒度分布である。赤枠で覆われた SqCRPwP 後の SEM 像が示すように、BaTiO<sub>3</sub> 粒子は SqCRPwP 後に表面にポリマーがまんべんなく付着した状態になり、しかも、重合溶液中で分散状態が良くなり、ほぼ単分散の高分子被覆 BaTiO<sub>3</sub> 粒子を、99%を超える高収率で得ることが出来た。一次粒径が

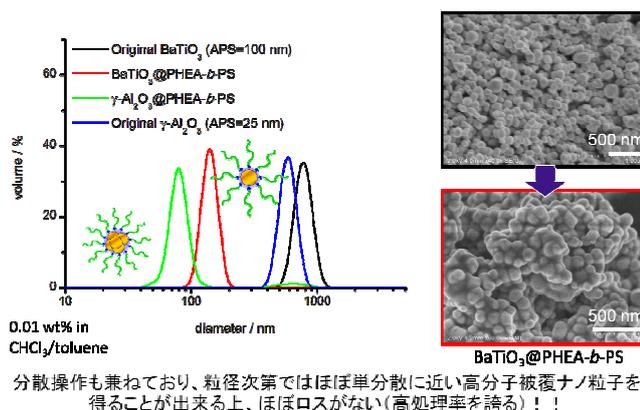


図5 SqCRPwPによる粒子の表面被覆と分散促進

100nm を切るケース（グラフ中の青線と緑線で示す分布の場合）は、攪拌子によるせん断力を与える程度では、完全に一次粒径にまで分散することはかなわなかったものの、それでも数個の粒子の凝集体の周囲を高分子が被覆し、分散度を高めたものが 97%以上の収率で得られており、フィルターとしてのナノ粒子の利用という点では、十分に有用なを考えると作製した高分子被覆粒子は、この他にも、付与した高分子被覆膜は粒子から簡単にはがれない等、多くの点で今後の工業利用に向く特長を有している事がわかった。より詳細な事は論文として投稿しており、そちらを参照していただきたい(T. Arita, *Chem. Lett.*, **42**, 801 (2013))。

こうして、粒子共存逐次制御ラジカル重合法 (SqCRPwP) を確立するに至り、大変効率的に高分子表面機能化フィルターを得る手段を得た。

② 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)に用いる RAFT 剤の分子設計並びに合成

粒子共存逐次制御ラジカル重合法(SqCRPwP)により、一度に大量のシリカフィルターを高分子により被覆機能化できるようになったが、申請者のフィルターの樹脂への混和イメージでは、最外殻にゴムと相溶性を高めるために、分散媒体であるゴムと同じ樹脂 (=ゴム) を重合する必要がある。この場合問題となるのが、用いる制御ラジカル重合 (CRP) の重合温度である。多くのゴムに用いられるジエン系モノマーは、ラジカル重合の重合温度が高いと多くの分岐を起したり、求める 1, 4 位への重合になりにくくなったりなど、ゴムのポリマーを得ることが難しい。そこで、申請者は適応予定の CRP を、比較的低温でも重合を媒介しうる特長と、ラジカルを再生できる反応基が高分子中に残る特長とを兼ね備えた、逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法 (RAFT 重合法) にすることにした。また、大きく分けて 4 種類 (Dithiobenzoates、Trithiocarbonates、Dithiocarbamates、Xanthates) の RAFT 重合触媒の中でも、低温での活性が高く、目的のゴム系モノマーの重合に強いと考えられるである Trithiocarbonates (図 2) に絞り、その中でも、合成の収率などが高い Benzylalkyltrithiocarbonates を実際に合成することにした。一例として、4 種類ほどアルキル鎖長を変えて試作した RAFT 剤のうち、benzyl octadecyl trithiocarbonate の合成法を

以下に記す。

30mL のナトリウムメトキシドのメタノール溶液 (19.3 g, 0.10 mol, 28 wt % in methanol) を3つ口フラスコに入れ氷浴に浸し、そこに 28.6 g の octadecanethiol (0.10 mol) を滴下する。滴下後 2 時間攪拌し、7.6g の二硫化炭素 (0.10mol) を加える。更に 3 時間攪拌した後、12.6g の benzylchloride (0.10mol) を加え、18 時間室温で攪拌する。溶媒を源圧下で取り除き、カラムクロマトグラフィーで精製した。NMR で求めた精製後の RAFT 剤の純度は 97%以上であった。この合成法は、論文 (R. Rotzoll and P. Vana, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **46**, 7656 (2008)) で実施されていたものをアレンジした方法である。(アルキルチオールアルキル鎖長を変える (C3, C6, C12, C18 を試作) ことで、4 種の RAFT 剤を作り分けた。)

### ③ 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)によるゴムモノマーの重合法の検討

申請者のフィラー分散モデルによると、ゴムとの相溶性を高めるためには、分散媒であるゴムと同じ高分子を、最外殻 (2 層目) の高分子として重合する必要がある。低温 (この場合 0 度程度から 35 度程度までを想定) において有用な RAFT 剤は先に得ており、同じく低温で開始可能なラジカル開始剤である 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile) (V-70) を用いてゴム系モノマーを重合した。今回ターゲットに考えているスチレンブタジエンゴム (SBR) 用にはスチレンを、天然ゴム (NR) にはイソプレンを重合することにした。どちらのモノマーを用いた方法も良好な高分子被覆シリカフィラーを得ることが出来た。本報告書作製時点では実施方法を特許申請の関連で開示できないが、先の論文に大方の記載があるので参照いただきたい (T. Arita, *Chem. Lett.*, **42**, 801 (2013))。被覆実験結果の一例として、シリカとの吸着層に 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) を、ゴムとの相溶層にスチレンを重合したシリカフィラー (silica@PHEA-*b*-PS) の SqRAFTwP 処理前後の写真を図 6 に示す。写真でも一目で粒子の細かさの違いや表面性状の変化が見て取れる。高分子被覆シリカフィラーに含まれる高分子分の重量は全体の約 20%程度であった。



図 6 SqRAFTwP 前後のシリカの外觀の差

### ④ 粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)による機能化シリカフィラーを用いたゴムの補強の検討

作製した 2 種類の高分子機能化シリカフィラー、silica@PHEA-*b*-PS と silica@PHEA-*b*-IR を、実際のタイヤ用ゴムと同じコンパウンド組成でそれぞれ SBR、天

然ゴムに混練し、作製したコンパウンドの各種力学特性を測定した。結果は表1に示した。本研究による高分子被覆シリカを使用したコンパウンドは、従来必要不可欠と考えられてきたシランカップリング剤を用いることなく、一概に強靱なゴムコンパウンドを作製できる技術であることがわかった。(全自動引っ張り試験結果が示すように、破断伸び (EB) が大きくなり、破断強度 (TB) も増加している。) また、タイヤにした場合に省燃費性の指標となる  $\tan \delta@60^\circ\text{C}$  (小さい方が良い) や反発弾性@40°C (大きい方が良い) も良好な値を示した。更に、省燃費性とトレードオフの関係にあるウェットグリップ性能性の指標である  $\tan \delta@0^\circ\text{C}$  (大きい方が良い) も向上しており、大変性能の高いゴムコンパウンドを作製しうる技術であることがわかった。

図7にSBR系の弾性損失率の温度依存性の測定結果をグラフで示し、グラフの簡単な見方を解説しておいた。

更に特筆すべき成果は、本研究による補強法が、これまでシランカップリング剤によるシリカ混練による補強が有効でないとされてきた天然ゴムに対しても有効であることであ

表1 本研究で作製したゴムコンパウンドの組成と物性

	SBR			天然ゴム			
	未変性系	末端変性系	被覆シリカ系	カップリング剤系	被覆シリカ系		
乳化重合SBR	100.00		100.00				
末端変性SBR		100.00					
天然ゴム				100.00	100.00	100.00	100.00
シリカ	70.00	70.00		50.00	100.00		
シリカ@PHEA- <i>b</i> -PS			70.00				
シリカ@PHEA- <i>b</i> -IR						50.00	100
シランカップリング剤	5.60	5.60	0.00	4.00	10.00	0.00	0.00
未加硫物性							
ムーニー粘度 試験温度[100°C],ローター[L],予熱時間[1min],試験時間[4min]							
ムーニー粘度	100	87	105	48	53	50	55
ムーニースコア時間 試験温度[125°C],ローター[L],予熱時間[1min],試験時間[45min]							
ムーニー時間 (s)	35	37	34	26	26	25	25
加硫物性 加硫温度[160°C], 加硫時間[20min]							
デュラメ JIS硬度 タイプ[A]							
HS(0°C)	70	71	70	67	75	75	78
HS(20°C)	68	69	69	65	73	74	76
HS(40°C)	62	67	65	65	72	75	78
HS(60°C)	61	65	67	65	73	72	75
全自動引っ張り 試験温度[RT], 形状[JIS3], 速度[500mm/min]							
M50	1.5	2.89	1.6	1.1	1.6	1.1	1.8
M100	2.7	3.66	3.1	1.8	2.3	1.8	2.4
M200	5.9	9.94	7.5	4.1	6.6	5.6	7.3
M300	12.5	19.49	13.2	7.8	10.3	9.7	11.0
M400	18.1	—	18.7	12.4	16.7	15.9	18.9
TB	18.6	20.8	24.1	28.7	35.5	36.4	39.3
EB	407	351	487	688	555	766	670
全自動粘弾性測定(歪) 動歪[2±%], 周波数[20Hz], 初硬化面[2000µm]							
$\tan \delta(0^\circ\text{C})$	0.225	0.200	0.289	0.211	0.198	0.223	0.206
$\tan \delta(20^\circ\text{C})$	0.177	0.167	0.155	0.176	0.167	0.180	0.120
$\tan \delta(40^\circ\text{C})$	0.165	0.142	0.132	0.159	0.149	0.134	0.108
$\tan \delta(60^\circ\text{C})$	0.149	0.137	0.120	0.143	0.131	0.113	0.096
デュラメ 反発弾性							
反発弾性(0°C)	34.0	35.5	33.7	45.8	46.7	48.0	50.3
反発弾性(20°C)	49.5	50.4	50.5	60.0	60.7	60.8	65.4
反発弾性(40°C)	52.3	55.7	63.4	65.5	67.1	68.7	70.3
反発弾性(60°C)	55.6	65.6	69.9	68.6	72.8	70.1	76.7
一連式ランボーン摩耗試験 試験温度[20°C], スリップ率[50%], 荷重[15N], 予備時間[1min], 試験時間[10min], 研摩距離[400]							
ランボーン摩耗指数	100	108	105	100	128	124	124

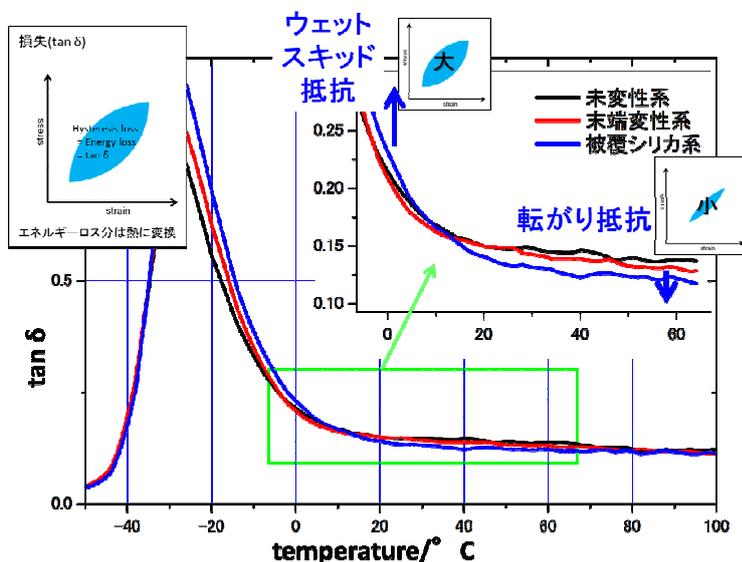


図7 弾性損失率で見る省燃費性とグリップ性能の両立性 (かなり、有望な結果を得ている。)

る。本研究による高分子被覆シリカ補強天然ゴムコンパウンドを、(強度の問題で)天然ゴムでしか作れない大型車両用タイヤに用いると、大幅に省燃費化を達成できるものと考えている。(タイヤが地面と接触するトレッド部分の重量はタイヤ全体の50%程度になり、トレッドゴムによる発熱を30%抑えることが出来ると、単純計算で(粗い計算ではあるが)15%程度は燃費を向上できる可能性がある。)

このように、申請者が考案した粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)で作製した機能化シリカフィラーは、次世代の(タイヤ用)ゴムコンパウンド作製法において重要な核技術になりうる技術であると考えている。

#### 【まとめと研究の将来展望】

本研究の最大のストロングポイントは、高性能(高分散性かつ安定性)の高分子被覆フィラーを安価かつ大量に作製できる点にある。今回軸として取り上げ、研究を推進したタイヤのトレッド用ゴム開発以外にも、SqCRPwPによる高分子被覆フィラーに対して、研究の黎明期であるにも関わらず、サンプル提供依頼という形で産業界から既に多数の使用要請がある事も、本技術の基盤の強固さを裏付けるものであると考えている。

今後は、まずここに報告した(タイヤ用)ゴム補強技術を日本発のゴム新技術として定着させたいと考えている。そのための粒子共存逐次可逆的付加開裂連鎖移動重合法(SqRAFTwP)と、それにより得られた高分子被覆フィラーによるゴム補強法との工業への技術移転活動を積極的に行い、省エネルギー化が永遠の課題となっている日本の産業競争力拡大へ貢献をしたい。言うまでも無く、タイヤ業界は市場規模が非常に大きく(全世界で18兆円にも上り、日本国内でも5兆円を超える)、また、他に代替材料が無いため、タイヤの低燃費化による省エネルギー化が社会に与える波及効果は計り知れないほど大きいものになると考えている。