

フラーレン類／スチレン系熱可塑性エラストマー複合物の調製と物性 Preparation and Properties of Fullerenes / Styrene Block Copolymer Composites

山田英介*, 稲垣愼二*, 熊谷隆秀**, 曾根一祐***
E. Yamada*, S. Inagaki*, T. Kumagai** and Kazuhiro SONE***

Abstract Fullerenes are the carbon materials that only 60 or more carbon atoms are covalently bounded. Since such greatly unique materials were discovered, many researches of fullerenes have been carried out. On the other hand, the unique carbon soot (CS) is yielded at production of fullerene, but it is not really investigated. However, we think that the application of CS is extremely important from the perspective of fullerene research and of market expansion. In this study, we prepared the composites by adding CS to styrene block copolymer (SBC), and then investigated the additional effect by measuring dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile properties. The tensile moduli of SBS composites were more improved with increasing CS content than that of SEBS composites. Additionally, in comparison with carbon black, a reinforcing effect of CS to SBC was high. The result of differential scanning calorimetry indicates that the decomposition temperature of CS/SBS composite increased about 30°C by adding 20phr of CS.

1. 緒言

フラーレンとは、60個(C₆₀)もしくはそれ以上の、安定して存在し得る個数(C₇₀, C₇₆, C₇₈等)の炭素原子のみで構成される炭素の安定相であり、閉殻球状構造の炭素分子の総称である。フラーレンの炭素原子の結合は、すべてsp²混成軌道であり、五員環および六員環のみから成る。また、フラーレンは図形的観点から、五員環は必ず12個含まれるというオイラーの多面体に関する定理と12個の五員環は隣接しないという孤立五員環則(Isolated Pentagon Rule, IPR)に束縛を受けて構造が決定する¹⁾。このように興味深い物質が、1985年にH.W.Kroto, R.E.Smallyらによって発見されて以来²⁾、その研究に関する報告数は相当量に至っている³⁻⁶⁾。

一方、フラーレンの製造法や製造効率は、格段に進歩してきた。黒鉛を蒸発させてフラーレンを得るアーク法から、炭化水素類を低圧層流炎として1800°Cで燃焼する燃焼法への転向と、その大量生産技術の確立⁷⁾が存在する。しかし、この方法でフラーレン類を工業的に製造する際、国内生産において最も効率の良い燃焼法においても、炭素の収率を上げるとフラーレンの選択率が下がり、フラーレンを溶媒で抽出した後に、未抽出成分として多くの炭素化合物が回収される。フラーレンを工業材料として組み入れた製品を市場で見かける中⁸⁾、この未抽出成分に関する使用用途の開拓および研究がほとんどなされておらず、このことはいずれ、フラーレンにかかわる産業ならびに市場に多大な影響を与え

ることが推察される。このことから、フラーレンの市場展開を進めるためにもフラーレン製造時に生じる未抽出分の有効活用法の確立もまた必要不可欠であると考えられる。実際にゴム工業では、同じ無機系炭素化合物であるカーボンブラック(CB)が補強剤として用いられており、未抽出分も同様に配合検討がなされているようであるが、現状では公表されていない。

著者らは、これまでに省エネルギー、省資源化の点から注目されている熱可塑性エラストマー(TPE)の改質および相構造と物性の関係を研究してきている。そこで、本報告では、TPEとして最も一般的でゴム弾性に優れるスチレン系TPE(SBC)をマトリクスポリマーに用いて、フラーレン製造時の未抽出成分とのコンポジットを調製し、得られたコンポジットの諸物性を測定、解析し、未抽出成分の有効利用の可能性について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 材料

マトリクスポリマーとして、ポリスチレン-*block*-ポリブタジエン-*block*-ポリスチレンコポリマー(SBSと略記, JSR(株)製TR2787, M_w; 120×10³, スチレン含量; 30 wt%)およびSBSの水添タイプであるポリスチレン-*block*-ポリ(エチレン-co-ブチレン)-*block*-ポリスチレンコポリマー(SEBSと略記, 旭化成ケミカルズ(株)製タフテックHI041, M_n; 50×10³, スチレン含量; 30 wt%)を用いた。分散相として、フラーレン製造時の未抽出成分(CSと略記, フロンティアカーボン(株)製nanom black, 比表面積50~100 m²/g, 組成物中の比重1.59)をそのまま用いた。CSは、燃焼法で得られるフラーレン類を含む煤

* 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

** 愛知工業大学大学院 工学研究科 (豊田市)

*** 日東化工株式会社 技術開発センター(神奈川県)

からフラーレン類を溶媒抽出した残渣であり, フラーレン類似構造を多く含む成分である. Fig. 1 に, 溶媒抽出可能なフラーレン類 (上図) および CS に含まれると予想される溶媒抽出不可能なフラーレン類の構造の一例 (下図) を示し, Table 1 に CS の元素分析の結果を示す.

また, 比較対照としてカーボンブラック (CB と略記, 東海カーボン(株)製 シースト 600, 算術平均粒子径 23 nm, 比表面積 $106 \text{ m}^2/\text{g}$, 組成物中の比重 1.58) をそのまま用いた.

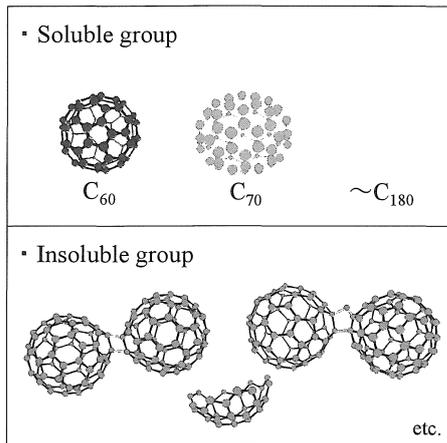


Fig.1 Chemical structure of fullerenes.

Table 1 Purity and elementary analysis of CS.

Purity / %			Element / %					
C ₆₀	C ₇₀	HF*	C	H	N	O	H ₂ O	Ash
0.36	0.23	0.14	97.9	<0.3	<0.3	1.51	0.122	0

*HF: higher fullerene.

2.2 コンポジットの調製

コンポジットの調製は, 6 インチオープンロールを用い, 室温, ロール間隙 1 mm で, SBS20 g に対して CS または CB を 0 から 30 phr の所定量となるよう (SEBS では 5 および 10 phr となるよう) 混練した. フィラー混練後, 間隔を 3 mm として 10 回通してコンポジットを得た. 調製したコンポジットを $120 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ kg}/\text{cm}^2$, 30 分間の条件でシート状にプレス成型したものを測定用試料とした.

2.3 物性測定

CS の表面観察の為に, 測定用真鍮セルに固定剤を塗付し, CS をその上から散布して固定した後, 24 時間真空状態で静置して観察試料を準備した. 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 日本電子(株)製 JSM-6335F) を用い, 加速電圧 5.0 kV の条件で観察を行った.

引張試験は, 厚さ 1 mm のシートを 3 号ダンベル型で打ち抜き, 引張試験機 (オリエンテック(株)製 RTA-100) を使用し, 室温下, 引張速度 $100 \text{ mm}/\text{min}$ の条件で測定を行った.

示差走査熱量測定 (DSC) は, 示差走査熱量計 (理化学電気(株)製 Thermo plus DSC8230) を用い, 温度範囲 $-150 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$,

昇温速度 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空気雰囲気下で行った.

動的機械分析測定は, 寸法約 $30 \times 3.0 \times 1.0 \text{ mm}$ の試料を, 動的粘弾性測定装置 (TA Instruments(株)製 DMA2980) を用い, 測定温度範囲 $-130 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$, 昇温速度 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 周波数 1 Hz, 強制非共振法により引張方向に $\pm 20.0 \text{ } \mu\text{m}$ の正弦波振動歪を与えて行った.

3. 結果および考察

3.1 CS の表面観察

Fig. 2 に CS の FE-SEM 写真を示す. CS は, 乾燥状態では約 $100 \text{ } \mu\text{m}$ の粒子状に高次凝集しているが, 高倍率で観察することで, 凝集体を形成している基本的な粒子の径は, その多くが $0.1 \text{ } \mu\text{m}$ 前後のサイズであることを確認した. これより, 基本粒子で見れば CS は充てん剤として用いるのには十分な微粒子であると判断した.

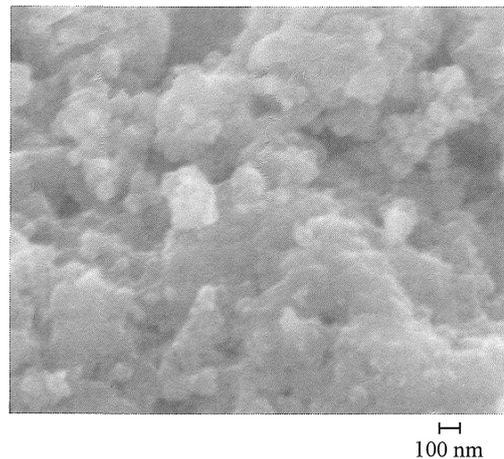


Fig. 2 FE-SEM photograph of CS.

3.2 引張物性

Fig. 3 に示す SBS 系の初期モジュラスと添加量の関係から, 両者の添加によって, いずれも初期モジュラスはほぼ直線的に向上した. CB 系と比較して CS 系の傾きが大きく, 用いた添加量範囲において CS の初期モジュラスに対する添加効果に優位性を認めた. 一般的に, フィラー充てんによるゴムの補強は, フィラー粒子表面とゴム分子の相互作用, あるいは反応により拘束されたポリマー層が形成され, それにより, さらにゴムマトリックスの分子運動性が影響を受けるためであると考えられる. これには, 表面性状の他に, 粒子径, 比表面積, CB ではストラクチャーの発達等が関係している. CS は, 用いた CB に比べて比表面積が小さく, 一次粒子径もかなり大きいにもかかわらず, CS の添加効果が大きく発現している. 本報で用いた CS は, 詳細な分析はされていないが Fig. 1 下図に示した様な欠陥構造を有するフラーレン類似物質の集団として粒子が成り立っているとされており, CB と

は表面活性が異なると考える。

Fig. 4 に、SBS 系の破断時の物性とそれぞれの添加量の関係を示す。CS を 1~10 phr 添加することで、 E_B を保持したまま T_B が向上し、10 phr 添加で飽和値となり、それ以上の添加量では低下する傾向を示した。 E_B は、10 phr 以上で添加量とともに低下した。CB 系は、CS 系と同様の傾向を示したが、20 phr 添加まで値が保持され、CS 系の方が大きく低下した。破断時の物性は、系内の拘束されるポリマーの割合が過度に増加すると、外部変形に対するエネルギー損失効果が低減し、 T_B および E_B は低下することが知られている⁹⁾。CS 系では、15 phr を越える添加で M_{300} が大きくなり、 E_B が低下する。この E_B の低下の幅の相違は、フィラー-マトリクス界面の相互作用の相違を示唆している。

次に、SEBS 系の引張物性に対する添加効果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 に示す初期モジュラスへの影響は、SBS 系と比較して小さく、充てん剤による補強効果を十分得るに

は、分子鎖中に極性基や不飽和結合の存在が必要であることが分かる。これは、Fig. 6 の破断物性に変化を与えていないことから類推出来る。

CS を添加しても SBS 元来のゴム弾性を損なうことなく、さらに初期モジュラスに対して効果があるため、CS の補強用充てん剤としての可能性を示唆している。また、興味深いことに、通常の補強用充てん剤によるゴム補強を考えた場合、その添加量は少なくとも本実験より多い量で議論されることが多いが¹⁰⁾、CS においては、1~10 phr の少量添加において補強効果が得られることを認めた。これ以降は、添加効果が大きかった SBS 系について論ずる。

3.3 DSC 測定

CS/SBS の DSC 測定の結果を Fig. 7 に示す。無添加の SBS (コントロール) においては、約 -88 °C にポリブタジエン相および約 120 °C 付近にポリスチレン相のガラス転移に起因とすると、CS の添加によって前者は少し高温側に、後者は少

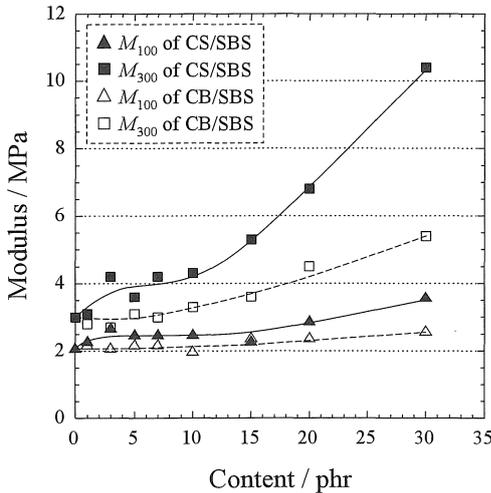


Fig. 3 Relationships between tensile moduli of CS, CB/SBS composites and content of filler.

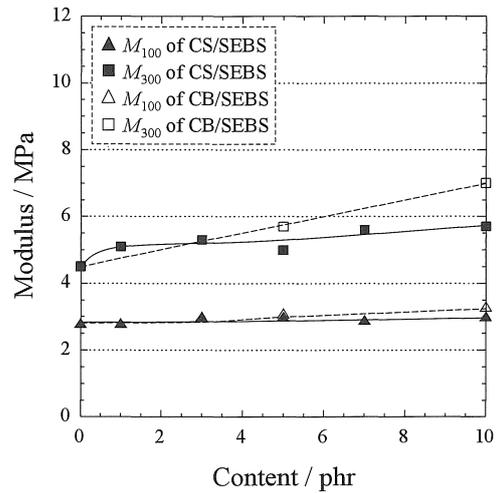


Fig. 5 Relationships between tensile moduli of CS, CB/SEBS composites and content of filler.

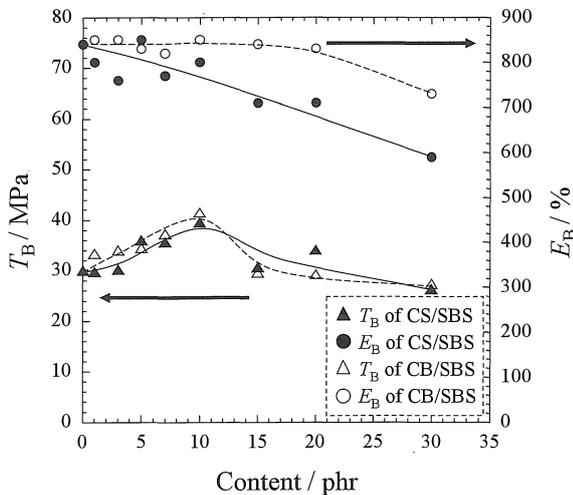


Fig. 4 Relationships between tensile properties at break of CS, CB/SBS composites and content of filler.

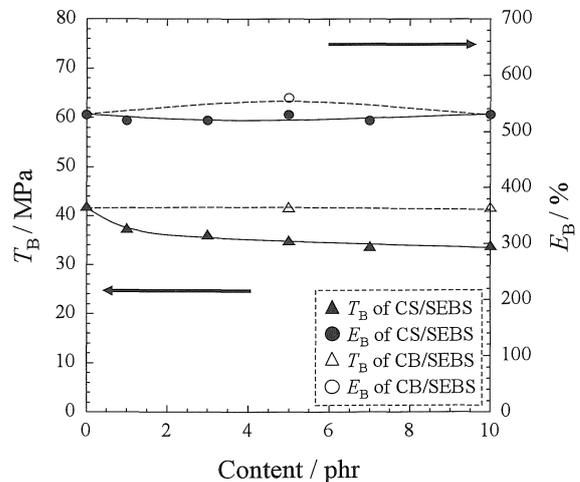


Fig. 6 Relationships between tensile properties at break of CS, CB/SEBS composites and content of filler.

する吸熱ショルダーを確認でき, その中点をガラス転移点(T_g)とし低温側に移動しながら, CS20 では, いずれも認めにくくなった. スチレン含有率 30 wt% の SBS においては, スチレンドメインは球から棒状のマイクロ相分離構造を形成しているが, CS の添加によって相混合が進行していると言える. また, 180 °C を超える高温側において SBS では, 約 207 °C にピークトップを持つ発熱ピークが確認でき, ポリブタジエンの自動酸化反応による酸化劣化に起因すると考えられる^{11,12)}. このピークが, CS の添加によって 10 phr では 19 °C, 20 phr では 32 °C それぞれ高温側にシフトし, さらにピーク面積も減少しており, 酸化反応が抑制されている. フラーレンには, 本来, ラジカル捕捉能があると言われているが¹³⁾, フラーレン製造時の未抽出成分である CS においても残存するフラーレン類や, さらに Fig. 1 の下図に示す様な欠損構造等により, 類似した特徴が表れると考えた. また, SBS へのフラーレン類の添加によって UV 光による架橋が容易に起こることも別の実験で認めており, CB とはかなり異なる挙動を示すと考えられる.

3.4 DMA

DMA による動的粘弾性の測定は, 本報で取り扱う様な TPE の相構造解析, および複合化に伴う各相構造への影響を分析するのに非常に有効な手段である. これは, 例えば DSC 測定では, 融解やガラス転移等の大きな分子運動の起点となる熱的現象は検知出来ても, 各現象間, もしくは融解以降の試料の状態を類推する情報を与えない. それに対し DMA では, 任意の温度域における貯蔵弾性率(E')および損失弾性率(E'')を測定するので, 例えばゴム状態における E' への影響, TPE の融解温度付近の E' への影響から, 対象とする添加物の各成分への相互作用の強さおよび選択性を類推する情報となり得るからである.

Fig. 8 に SBS, CS10, CS20 および CB20 の DMA の温度分散結果を示す. 上方の曲線は貯蔵弾性率 (E'), 下方の曲線は損失正接 ($\tan\delta$) の温度分散曲線をそれぞれ示している. CS/SBS 系のすべての試料の E' は, SBS と同様にガラス化状態の E' から -75 °C 付近で急激に低下し, $-50 \sim 80$ °C までゴム状平坦領域を示し, 100 °C 付近から流動域となり再び急激に低下した. ゴム状平坦領域の E' は, 両者の添加によって大きく増加しており, 初期モジュラスの増加と一致する. SBS の $\tan\delta$ 温度分散曲線は, E' の動きに相応した緩和曲線を示し, 二つのピークを確認した. これらの分散ピークは, -70 °C 付近および 110 °C 付近にあり, 低温側をポリブタジエン相のガラス転移に起因するピーク, 高温側をポリスチレン相のガラス転移に起因するピークにそれぞれ帰属し, そのピーク温度をガラス転移点(T_g)とした. 全ての試料が, 相分離構造を形成していることが分かる.

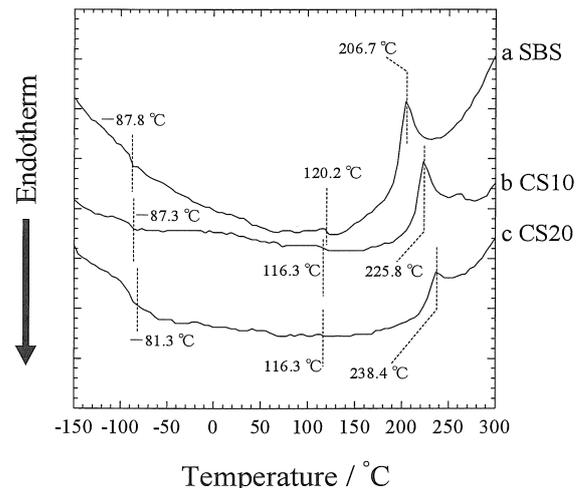


Fig. 7 DSC thermograms of (a) pure SBS, (b) CS10/SBS and (c) CS20/SBS.

CS10 のポリブタジエン相の T_g は, 約 -70 °C であり, 無添加 SBS と変わらないが, CS20 においては -68.5 °C となり, ピーク値が低下しながら若干高温側にシフトした. また, ポリスチレン相の T_g も, 若干低温側にシフトしながらピーク値が減少し, DSC の傾向と一致し, わずかに相混合傾向となった. ゴム状平坦領域の E' は, 相分離が進行するとスチレンドメインが補強作用を示し増大するが, 相混合が進行しているにもかかわらず, CS の添加によって E' が増大しており, CS 界面との反応によるバウンドラバーや架橋の生成が推察される. さらに, 無添加 SBS の E' は, 150 °C を超えると流動領域となり測定不可能になるが, CS の添加によってその流動領域が高温側に移動し, 20 phr 添加では, 300 °C 近くまで保持し

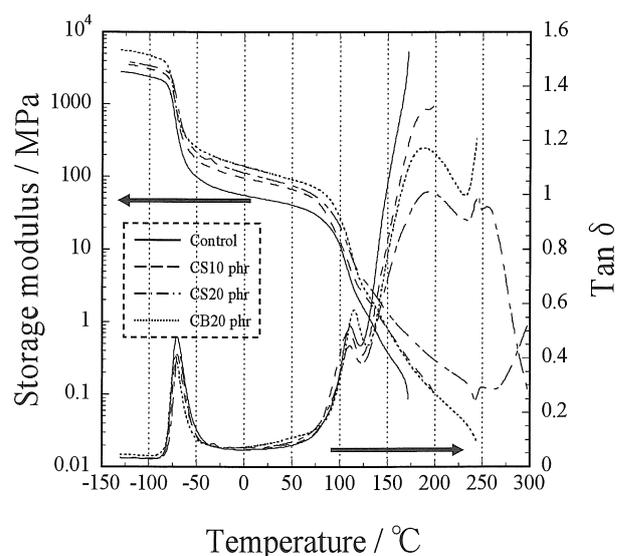


Fig. 8 Temperature dependence of dynamic mechanical properties for pure SBS, CS10, CS20 and CB20. The upper curves are storage moduli of the samples and the lower curves are mechanical loss tangents of those.

た。また、 E' は、250 °Cを超えると増加する傾向を示し、昇温過程において試料中で架橋反応が起こり、網目構造を形成し、測定後の試料は樹脂状となった。DSCの結果と合わせて、200 °C以上で起こる酸化反応によって生じるラジカルをCSが捕捉し、架橋反応が進行すると考えられる。また、120 °C近傍からポリスチレン相の流動に伴い $\tan\delta$ 値が上昇するが、添加量とともに値が減少し、20 phr では新たなピークとなった。このような架橋反応が、120 °Cでの成形段階において若干進行し、ポリブタジエン相の流動が抑制され、ポリスチレンドメインの分離、凝集が阻害されて緩和ピークのピーク値および T_g が低下したと考えると、先のゴム状平坦領域の E' の増加に対する推論を支持出来る。一方で、これら一連の架橋反応を示唆する現象は、CB を添加した系では起こっていない。

さらに説明を加えると、粘弾性挙動と構造の関係に基づくことで、系全体の補強効果を説明出来ると考えられる。すなわち、ポリブタジエン相の一部がCSのラジカル捕捉の結果生じる結合等によって網目を形成し、分子鎖運動が抑制され、 T_g が高温側にシフトする。一方で、ポリスチレン相は、無添加物中であればハードドメインを形成して擬似架橋点となるが、形成したポリブタジエン相の網目およびCSとの相互作用に影響され、ドメイン形成が阻害されることで、ポリスチレンに帰属したピーク値が減少する。本来、ドメイン形成が十分でないならば、ゴム状領域の E' が低下するが、室温域の E' の上昇からも分かる様に、系全体の弾性率はCSの相互作用による相およびポリブタジエンの架橋の両者が寄与して増大している。この様に、二種の作用の相乗効果によってSBSに対する補強効果が明瞭に表れたと考えている。

4. 結論

フラーレン製造時の未抽出成分であるCSは、FE-SEM観察より基本粒径100 nm前後の凝集した粒子状であることを認めた。次に、SBSへの添加によって得られたコンポジットの諸物性の測定から以下のことが分かった。

引張物性の結果から、1~10 phrの少量添加においても引張物性が向上することを認め、さらなる添加量において大きく向上し、CBよりも添加効果が大きいことが明らかとなった。

DSC測定の結果は、相分離構造を取るが、CSの添加によって相混合傾向を示した。また、CSがポリマーの高温下における酸化反応の開始を遅延し、発熱量を抑制する効果があることを示した。さらに、DMAの結果からも、CSの添加によって流動領域後の高温域で E' が上昇し、架橋が進行していると考えられるが、これらは、フラーレン類の特徴であるラジカル捕捉能を示唆する結果であり、CSが機能的な補強性充て

ん剤としての可能性を持つことが明らかとなった。

以上より、燃焼法によるフラーレン製造時の残渣分であるCSは、SBSに対して補強性および耐熱老化性付与の機能を持つ材料として十分に応用展開可能であり、フラーレンにかかわる工業的な視点からも、価値のある知見が得られた。

References

- 1) Kroto, H. W. "The stability of the fullerenes C_n , with $n=24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 ." : *Nature*, **329**, 529 (1987)
- 2) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R.E. "C60: Buckminsterfullerene." : *Nature*, **318**, 162 (1985)
- 3) Krätscher, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. "Solid C60: a new form of carbon." : *Nature*, **347**, 354 (1990)
- 4) Haufler, R. E.; Conceicao, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S. "Efficient production of C60 (buckminsterfullerene), C60H36, and the solvated buckide ion" : *J.Phys.Chem.* **94**, 8634 (1990)
- 5) Yeretizian, C.; Hansen, K.; Whetten, R. L.; Diederich, F. "Coalescence reactions of fullerenes." : *Nature*, **359**, 44 (1992)
- 6) Giacalone, F.; Martin, N. "Fullerene Polymers: Synthesis and Properties" : *Chem. Rev.* **106**, 5136 (2006)
- 7) 高倉剛 "フラーレンとスポーツ用品" : 日本ゴム協会誌, **80**, 179 (2007)
- 8) 村山英樹: ナノカーボンハンドブック, 遠藤守信, 飯島澄男 監修, エヌ・ティー・エス, 東京, p.540 (2007)
- 9) 福森健三: ゴム技術の基礎(新版), 日本ゴム協会編, 日本ゴム協会, 東京, 3章 (1999)
- 10) 平田靖: ゴム技術の基礎(新版), 日本ゴム協会編, 日本ゴム協会, 東京, 7章 (1999)
- 11) Wang, S.; Chang, J.; Tsiang, R. C. "Infrared studies of thermal oxidative degradation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers." : *Polym. Degrad. Stab.* **52**, 51 (1996)
- 12) Adam, C.; Lacoste, J.; Lemaire, J. "Photo-oxidation of elastomeric materials. Part 1 - Photo-oxidation of polybutadienes." : *Polym. Degrad. Stab.* **24**, 185 (1989)
- 13) McEwen, C.N.; McKay, R.G.; Larsen, B.S. "C60 as a Radical Sponge." : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4412 (1992)