

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料中のフィラー構造解析 (2)

Structural analysis of filler in functionalized rubber materials 2

利用者 湯浅 毅¹⁾、富永 哲雄¹⁾、曾根 卓男¹⁾、山口 大輔²⁾、小泉 智²⁾

Takeshi YUASA, Tetsuo TOMINAGA, Takuo SONE, Daisuke YAMAGUCHI, Satoshi KOIZUMI

所属 ¹⁾JSR株式会社、²⁾日本原子力研究開発機構

キーワード 中性子散乱、低燃費タイヤ、末端修飾、溶液重合SBR、フィラー凝集構造

1. 目的

転がり抵抗の小さい低燃費タイヤが最近注目されている。転がり抵抗の低減には路面と接するトレッド部材のエネルギーロスを小さくすることが重要である。この目的に対して開発されたのが重合体末端を官能基修飾した溶液重合スチレンブタジエンゴム（末端変性SBR）であり、この機能化末端を補強剤、即ちシリカやカーボンブラックといったフィラーと強く相互作用させ、フィラーをゴム材料中に均一に微分散させることでエネルギーロスが小さくなる。従って、機能化末端の構造がフィラー凝集構造の変化に及ぼす影響について知見を得ることは重要である¹⁻³⁾。本課題では、末端変性SBRがシリカやカーボンブラックそしてこれらを併用したゴム組成物中でのフィラーの3次元凝集構造を解析するため、中性子散乱測定を実施した。

2. 方法

末端にフィラーと反応する官能基を導入した末端変性SBRおよび官能基を持たない未変性SBRを一般的なアニオン重合法により合成した。これらSBRと表1に示した配合薬品をバンバリー型ミキサーで混合し、さらにプレス加硫を行うことでシート状の測定試料を作製した。得られた試料について、日本原子力研究開発機構の原子炉JRR-3に設置されているSANS-J-IIおよびPNOの各測定装置を使用して中性子散乱測定を実施した。各測定装置の入射中性子波長、観測波数範囲は、SANS-J-II：6.5 Å, $3 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ 、PNO：2.0 Å, $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ であった。

表1 測定試料の配合条件

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリマー	末端変性SSBR					未変性SSBR				
SSBR	有					無				
末端官能基	有					無				
Vinyl/St (%/%)	59/20					59/20				
Mw (kg/mol)	205					205				
配合条件	100					100				
SSBR	100					100				
Silica (phr)	50	38	25	12	0	50	38	25	12	0
CB (phr)	0	12	25	38	50	0	12	25	38	50
Silane (phr)	4	3	2	1	0	4	3	2	1	0
Oil (phr)	10					10				
Sulfur (phr)	1.5					1.5				

3. 実験結果

末端変性SBRおよび未変性SBRを用いて作製した試料について動的粘弾性を測定した。図1にエネルギーロスの指標として用いた50℃における3%ひずみ時の $\tan \delta$ 値($\tan \delta @ 50^\circ\text{C}$)の測定結果を示す。末端変性SBRは、末端への官能基導入の効果でシリカやカーボンブラックおよびこれらを併用した配合系のいずれの場合でも $\tan \delta @ 50^\circ\text{C}$ が小さく、良好なエネルギーロス特性を示した。この結果は、ゴム配合物中でフィラー凝集状態が末端官能基の有無で異なることを、そして、末端変性SBRがシリカおよびカーボンブラックの両フィラーを細かく均一に分散させる能力が高いことを示唆している。

次に、各試料のフィラー凝集構造を解析するため、中性子散乱実験を行なった。末端変性SBRおよび未変性SBRから作製した試料から得た散乱プロファイルを図2および図3に示す。フィラーの1次粒子から高次凝集構造にわたる広い領域の情報を解析するためにSANS-J-IIおよびPNOでそれぞれ測定した散乱プロファイルを連結させた。その結果、 $3 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ nm}^{-1}$ と広範囲な散乱プロファイルが得られた。

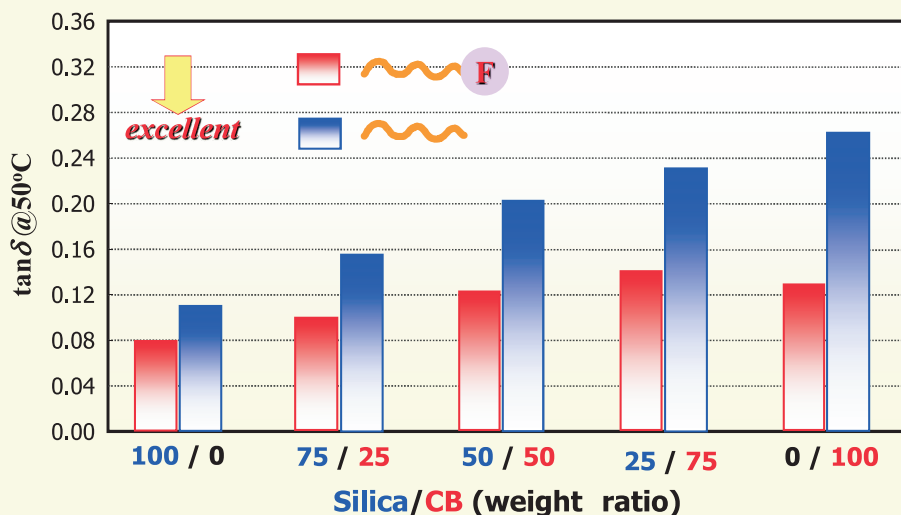


図1 測定試料のエネルギーロス特性

図2および図3を比較した結果、末端変性SBRと未変性SBRでは散乱プロファイルが異なっていた。0.01 < q < 0.2 nm⁻¹の領域では、フィラー組成比に関係なく官能基を導入した末端変性SBRで顕著な肩ピークが観測された。この領域はフィラーの1次凝集体に由来する散乱プロファイルであり、末端変性SBRの場合、フィラー凝集体が細かく均一に分散していることを示唆している。

シリカ単独で配合した試料1と6およびカーボンブラック単独で配合した試料5と10について予備解析¹⁾を行なった結果、1次凝集体の粒径は、それぞれ26nmと36nmおよび34nmと36nmであった。シリカおよびカーボンブラックの何れの場合でも、1次凝集体の粒径は末端変性SBRが未変性SBRに比べて小さかった。この傾向は粘弾性の測定結果と一致した。これら結果は、末端変性SBRが大きなフィラー凝集塊をより小さな1次凝集体まで碎き、微分散していることを示している。同様に、シリカとカーボンブラックを併用した系でも、その組成比に関係なく、1次凝集体が観測される0.01 < q < 0.2 nm⁻¹の領域で顕著な肩が末端変性SBRで明瞭に観測された。この結果は、末端官能基の導入がシリカ/カーボンブラック併用系でも細かな1次凝集体として微分散できることを示している。また、散乱プロファイルを詳細に解析すると $q > 0.1$ nm⁻¹の1次凝集体に関する領域ではカーボンブラック比の増加に伴い絶対散乱強度が線形的に増加していた。これはカーボンブラックの中性子散乱長密度がシリカよりも高いことに起因すると推定している。一方で、シリカ/カーボンブラック重量比が50/50、25/75、0/100とカーボンブラックの配合比率を増加させると $q < 0.1$ nm⁻¹の高次凝集体の領域で散乱強度の逆転が見られた。特に末端変性SBRで作製した試料で顕著に観測された(図1)。これは、シリカ/カーボンブラック併用系とそれぞれの単独系では、フィラーの階層構造が大きく異なることを示唆している。今回得られた結果について詳細な解析を行なうには、シリカとカーボンブラックの散乱プロファイルに対する寄与を分離してから、数値解析を行なう必要がある。

4. まとめ

末端変性SBRとシリカやカーボンブラックそしてこれらを併用したゴム配合物中のフィラー凝集構造を中性子散乱実験で解析した。重合体末端への官能基の導入は、シリカやカーボンブラックおよびこれらを併用した配合系のいずれの場合でもフィラーが細かな凝集体として均一に分散していること、そして、これらの結果が動的粘弾性の結果と一致することを明らかにした。今回得られた散乱プロファイルの解析を進め官能基構造とフィラーの分散状態の関係を把握することで低燃費タイヤに適した新たな末端変性SBRの設計に反映していく。

5. 参考文献

- 1) 湯浅毅他, 第20回エラストマー討論会, A-3, (2008)
- 2) 湯浅毅他, 第21回エラストマー討論会, B-4, (2009)
- 3) 曾根卓男, 湯浅毅, 日本ゴム協会誌, **83**, 103(2010)

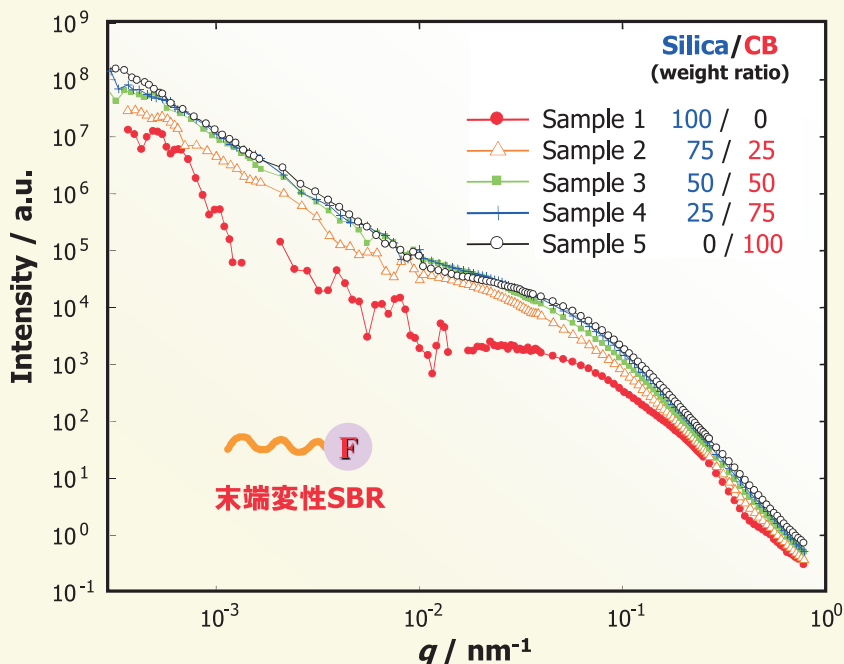


図2 末端変性SBRを用いた試料から得られた散乱プロファイル

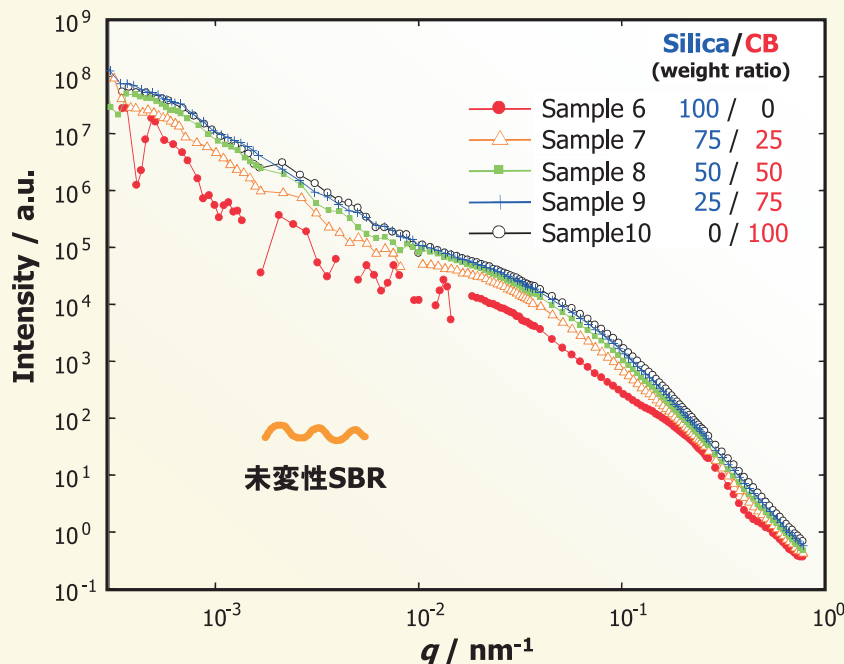


図3 未変性SBRを用いた試料から得られた散乱プロファイル