

ポリマーナノコンポジットの時空間階層構造の解析 Analysis on The Spatio-Temporal Structure of Polymer Nano-composites

増井 友美, 岸本 浩通
Tomomi Masui, Hiroyuki Kishimoto

住友ゴム工業株式会社
Sumitomo Rubber Industries., Ltd.

ゴムの力学特性と内部構造との関係を明らかにするため、シリカ表面改質によるシリカ凝集の変形応答性について二次元超小角 X 線散乱実験により調べた。繰り返し一軸変形下での二次元超小角 X 線散乱実験の結果、変形下ではシリカ表面改質によるシリカ凝集構造変化の差が見られない一方で、ひずみ除去時には大きな差が生じることを見出した。

キーワード： 超小角 X 線散乱、シリカ時空間階層構造

背景と研究目的：

タイヤ用ゴムは車両重量を支えるだけの強度に加え、低転がり抵抗・グリップ力・耐摩耗性能などの性能が求められる。特に、最近では、電気自動車の普及増大による電費向上のための低燃費性能、タイヤの省資源化に向けた耐摩耗性能の向上が求められている。このため、近年特に重要視されているのが耐破壊、耐摩耗性能に優れたタイヤ用ゴムの開発である。タイヤの薄肉化によりタイヤ重量低減による低転がり抵抗と同時に省資源化の両立が可能なためである。

タイヤ用ゴムは数十種類の材料からできている。図 1 の模式図に示すように、主成分であるポリマーにシリカやカーボンブラックといった固体ナノ粒子（フィラー）が分散したナノコンポジット材料である。ゴムの破壊強度や粘弾性特性においては、シリカやカーボンブラック

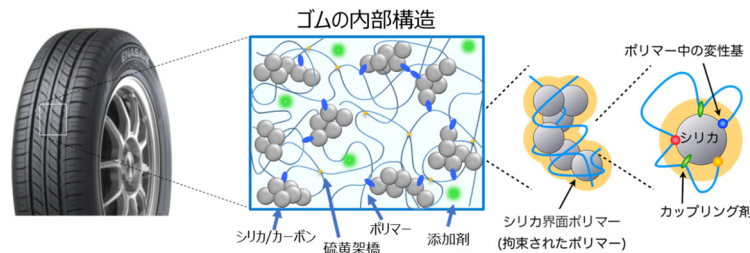


図 1. ゴムの内部構造の模式図

などのフィラーが重要な役割を果たしている。これまでの取り組みにより超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定から得られる数 100 nm から数 μm までのシリカ分散がタイヤの低燃費性能と深く関係していることを見出している。その結果、シリカ分散を最適化するような変性ポリマーの開発につながり、優れた低燃費性能を有する製品開発に成功している。ゴム特性においては、シリカ分散だけでなくシリカ粒子とポリマーとをそれぞれ結合させるカップリング剤 (図 1) の影響も大きく、様々なカップリング剤が開発されている。しかしながら、カップリング剤種違いによって生じるゴム特性変化をゴム内部構造や構造変化を介して議論するまでには至っていない。

ゴム特性は、動的粘弾性や一軸伸長試験など一般的には変形による応答解析が行われる。このことから分かるようにゴム特性とその内部構造との関係を明らかにするためには、ゴム変形下でのゴム内部構造変化について知ることが重要となる。その中でも、シリカ分散は電子顕微鏡を用いた評価が行われているが、電子顕微鏡観察では、試料の薄片化が必要なことや電子線ダメージが大きいため、変形下での報告例は少なくゴムを元に戻した際のシリカ分散変化についてはほとんど明らかになっていない。それに対し USAXS 法では、ゴムの薄片化をせずにかつゴムの損傷を抑えた条件下でゴム変形下でのシリカ凝集の構造変化を調べることが可能である [1]。そこで、本実験では、各種ひずみに対するシリカ階層構造の変化を時分割二次元 USAXS (2D-USAXS) 測定により調べることを目的とした。二次元 USAXS 測定を行うことで、サブマイクロメートルスケールのシリカ凝集体構造の伸長および圧縮方向の情報を同時に得ることが可能である。ここで注意すべき点として変形によって構造変化し得るシリカ凝集体構造スケールがある。タイヤ用ゴムに配合されているシリカ粒子は直径約 20 nm であり、ゴム中ではシリカ粒子同志が凝集構造形成するため、サブマイクロメートルスケールの凝集構造体となる。したがって、観測すべき空間スケール

としては USAXS 領域となり、より大きな凝集構造が評価できることが望ましい。そこで、本実験では通常実験で用いているエネルギー（23 keV）よりも低い X 線エネルギー（8 keV）での実験を行い、より大きなシリカ凝集の情報を取得のための検討を行った。さらに、課題申請においては、動的粘弾性装置による微小変形下での測定を予定していたが、USAXS 領域でのシリカ凝集構造変化は微小変形では小さいこと可能性も予想されたため、より大きなひずみをかけられる一軸伸長装置を用いて大変形下での実験を行い、今後の微小変形下での実験の予備検討を行った。

実験：

USAXS 実験は BL20XU にて実施した。より大きなシリカ凝集の構造情報を得るため、X 線のエネルギー 8 keV を用い、図 2(a)のレイアウトで実験を行った。高調波を除去するためスリット前にミラーを設置した。二次元検出器としては、PILATUS 100K を用いた。

変形によるシリカ凝集の構造変化を調べるために、図 2(b)のレイアウトで実験を行った。二次元検出器としてゲート電源付き 6-inch XR-II-CCD 検出器を用いた。一軸伸長装置を第一ハッチに、二次元検出器を第二ハッチに設置し、2D-USAXS 実験を行った。光学ハッチ最下流に 100 μm のピンホールを設置し、小角分解能の向上および検出器面上でのスミアリングを抑制した。さらに、試料直前に 4 象限スリットを設置し寄生散乱を除去した。X 線エネルギーとしては 23 keV を用いた。試料から検出器までの距離は 160.5 m である。試料から検出器までの距離は、ピッチ間隔 12.5 μm（開口 7.5 μm、線径 5 μm）の銅のメッシュ（G2000HS, Glider Grids, UK）に由来する回折像[2]で校正した平均粒子径 250 μm の真球シリカ KE-P250（日本触媒社製）を用いることで得た。

シランカップリング剤によるシリカ表面改質と変形によるシリカ凝集構造の階層構造変化を調べるためにカップリング剤を配合しないゴム配合物（CA=0）とカップリング剤を配合したゴム配合物（CA）を用いた（表 1）。X 線エネルギー 23 keV を用いた変形によるシリカ凝集構造の階層構造変化の目的のためには、タイヤ用ゴムで広く使用されるシリカ（一次粒子径 約 20 nm）を配合したゴムを用いた。より大きなシリカ凝集の情報取得を目的とした基礎検討（8 keV での USAXS 実験）においては、表 1 の CA と同一配合であるが大粒径のシリカ（一次粒子径 約 100 nm）を配合したゴムを用いた。

一軸伸長試験の伸長速度は 10 mm/min、USAXS データは 1 s 露光、1 s インターバルで測定を行った。変形によるフィラー凝集構造の応答特性を評価するため、ゴムへのひずみを 30% かけた後にひずみを除去した際のフィラー凝集構造の変化について調べた。

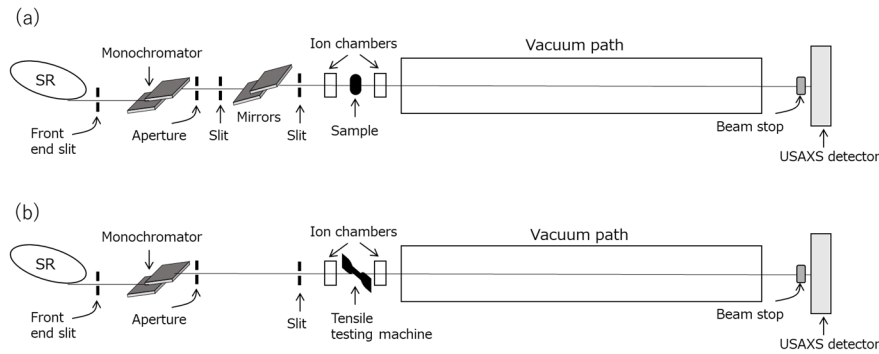


図 2. BL20XU での (a) 8 keV、(b) 23 keV 実験のレイアウトの模式図

	SBR	silica	stearic acid	TESPT ^a	Sulfur	DPG ^b	TBBS ^c
CA=0	100	54.5	2.0	0	1.5	1	1
CA	100	54.5	2.0	4.36	1.5	1	1

Table 1. Composition of samples used in this study. All numbers represent the weight ratio. TESPT, DPG and TBBS stand for bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide, 1,3-diphenylguanidine and N-tert-Butyl-2-benzothiazylsulfenamide, respectively.

結果および考察：

図 3 に X 線エネルギー 8 keV での実験結果を示す。ゴム試料とバックグラウンドである空気散

乱のそれぞれの強度は入射強度および透過率の補正を行った。 $q=6.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域では試料の散乱強度に対してバックグラウンドの強度が拮抗していることが分かる。このことから、現状の実験条件では、ゴムを変形させながら時分割測定を実施し、散乱強度の変化からフィラーの凝集構造の情報を得るためには、バックグラウンドの低減が必要なことが分かった。

次に、X線エネルギー23 keVでの変形下でのゴムのシリカ凝集構造評価を行った。図4にカップリング剤有無のゴム配合物の応力ひずみ曲線を示す。カップリング剤を含まないゴム配合物(CA=0)では初期の応力の立ち上がりがカップリング剤配合したゴム(CA)に比べて大きい一方、ひずみ80%以上では、カップリング剤配合をしたゴム配合物(CA)の方が高い応力を持つことが分かる。この結果はカップリング剤を含まない場合には、シリカ分散が悪いため低ひずみ領域でシリカ凝集塊の粉砕に大きな力が必要となったことが原因と考えられる。一方、カップリング剤を含む配合ゴム(CA)の特徴としては、ひずみ除去過程での応力値がカップリング剤なしのゴム(CA=0)と比較して高い値を持つことが挙げられる。そこで、1回目の変形時及びひずみ除去時の同一ひずみ条件でのゴム中のシリカ凝集構造について2D-USAXS法を用いて調べた。

図5にひずみ30%での2D-USAXSパターンを示す。初期荷重時には、カップリング剤なしゴム試料(CA=0)およびカップリング剤ありゴム試料(CA)にて伸長方向へのシリカ凝集の濃度疎密の増大による散乱強度の増大が観測された。カップリング剤ありゴム試料(CA)では、ひずみ除去時における同ひずみ条件でシリカ凝集の濃度疎密による伸長方向の散乱強度の増大が観測されることが分かる。一方、カップリング剤なしゴム試料(CA=0)ではシリカ凝集の濃度疎密による伸張方向の散乱強度の増大が観測されなくなり、等方的な散乱パターンになることが分かった。1回目の変形時は、シリカとポリマーとを結合するカップリング剤の有無に関係なく、シリカ凝集の濃度粗密構造が形成することから、カップリング剤がなくてもシリカとポリマーとの何らかの弱い相互作用が働いていると考えられる。一方、ひずみを除去した際には、こうしたシリカ凝集の粗密構造は観察されない。この結果は、シリカとポリマー間がカップリング剤で結合されていない場合、ゴム中でシリカ凝集が高い運動の自由度を持っているため、できるだけゴム中のシリカ濃度粗密を減らしてゴム系内で均一化する方向に働いているためと考えられる。こうしたシリカの運動性の自由度が、カップリング剤を配合しない配合ゴムの応力低下と結びついていると考えられる。

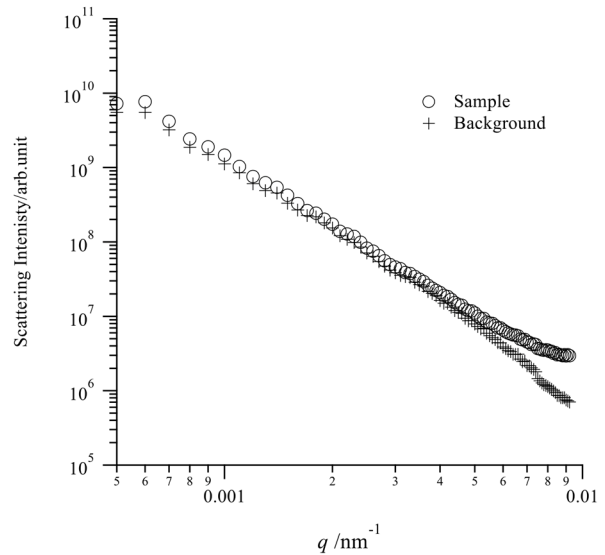


図3. 8 keVでのゴム試料およびバックグラウンドの散乱強度。

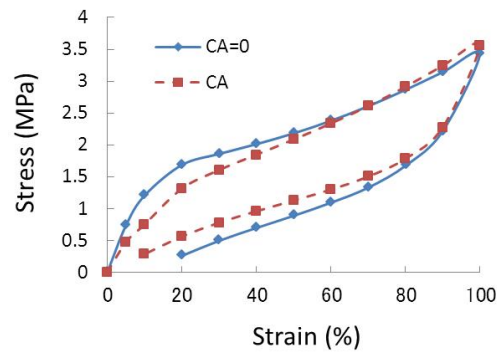


図4. カップリング剤を含まないゴム配合(CA=0)とカップリング剤を含むゴム配合(CA)の応力ひずみ曲線

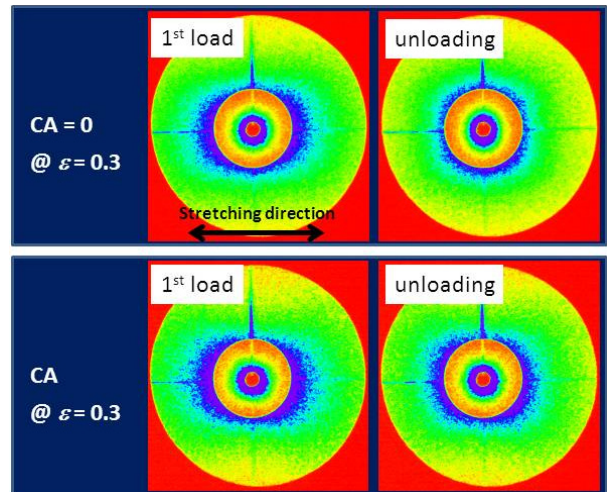


図5. カップリング剤を含まないゴム配合(CA=0)とカップリング剤を含むゴム配合(CA)の2D-USAXS像。

まとめ：

ゴム変形下でのシリカ凝集構造変化を明らかにするため、従来よりもより大きなフィラー凝集情報を得ることができる低エネルギー（8 keV）での実験検討を行った。その結果、変形下での時分割測定を実施するためには、小角側のバックグラウンドの低減が必要なことが分かった。また、2D-SAXS 法を用いてシリカ配合ゴムのカップリング剤有無でのシリカ凝集構造変化を調べた。その結果、1 回目の変形過程ではカップリング剤有無での 2D-USAXS 像の差は小さく、同じようなシリカ凝集構造変化をしていることが分かった。一方で、ひずみ除去時の USAXS 像には大きな差が生じており、カップリング剤有無でシリカ凝集構造の元に戻りやすさが異なることが分かった。

したがって、シリカ表面改質の影響を調べる上では、変形過程のシリカ分散を評価するだけでなくひずみ除去時など繰り返し変形でのシリカ凝集構造変化に着目することが重要なことが分かった。こうした変形によるシリカ凝集構造変化の応答特性の違いは、時空間階層性を有することも予想される。このため、ゴムの変形速度やひずみ量によってどういった空間スケールのシリカ凝集構造変化が生じるのかを評価することがゴムの力学物性と内部構造との関係を明らかにする上で重要になると考えられる。

参考文献：

- [1] Y. Shinohara *et al.*, *J. Appl. Cryst.*, **40**, s397 (2007).
- [2] H. Kishimoto *et al.*, *Rubber Chem. Technol.*, **81**, 541 (2008).

(Received: March 31, 2021; Accepted: May 10, 2024; Published: October 31, 2024)