

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発(3) Development of advanced rubber material having functionalized polymer ends (3)

富永哲雄, 曾根卓男, 湯浅毅

Tetsuo Tominaga, Takuo Sone, Tkeshi Yuasa

JSR 株式会社

JSR Corporation

省燃費タイヤ用末端変性 SBR (スチレンブタジエンゴム) に関する基礎情報を得るため, ゴム配合物中でのシリカ粒子の構造や分散状態を超小角 X 線散乱法 (USAXS) で解析した. 今回の実験では, シランカップリング剤がシリカ分散性に及ぼす影響を調べるため, シランカップリング剤を添加した試料, および添加しない試料を末端変性および未変性 SBR を用いて作製し USAXS 測定を行った. 末端変性 SBR はシランカップリング剤に比べ, 効果的にシリカを均一に細かく分散させることが分かった.

キーワード: 高分子, 合成ゴム, タイヤ, 超小角 X 線散乱

【背景と研究目的】 自動車の燃費を向上させるうえでタイヤの転がり抵抗を低減することは重要な因子の一つであり, 材料面からの改良が進められている. 地面と接するタイヤトレッド部は, 主に合成ゴムとフィラーで構成されているが, ゴム中でのフィラーの分散状態はタイヤの性能に大きく影響すると言われている. タイヤ用フィラーとしては従来からカーボンブラックが使われてきたが, 転がり抵抗とウェットスキッド特性の両方を改善できることからシリカが主流になりつつある. このような背景から, ゴム中でのシリカの分散性向上の目的で末端変性した溶液重合 SBR (スチレンブタジエンゴム) が開発されている. 変性されたポリマー末端がシリカと結合することにより, 混練時にシリカがゴム中に微分散されることでフィラー由来のロスが大幅に低減され, さらにポリマーの自由末端が減少することでポリマー由来のロスが低減されると考えられる.

ゴム中でのフィラーの構造解析には超小角 X 線散乱 (USAXS) 実験が有効であり, いくつかの解析例が報告されている. 我々も前々回の実験で USAXS を末端変性 SBR 中のシリカの構造解析に適用しその有効性を確認した. 前回の実験では, 異なるシリカ種の分散状態の違いを調べるため, 一次粒子径および二次粒子径の異なる 3 種のシリカを配合した試料の USAXS 測定を行った. その結果, 未変性 SBR 中ではシリカは十分に微分散されず大きな凝集塊のまま分散しているのに対し, 末端変性 SBR 中では一次粒子により決められる一次凝集体まで碎かれて分散していることが分かった. 今回の実験では, タイヤ業界においてポリマーとシリカとの間の親和性を向上させるために使用されるシランカップリング剤がシリカ分散性に及ぼす影響を調べるため, シランカップリング剤を添加した試料, および添加しない試料を末端変性および未変性 SBR を用いて作製し USAXS 測定を行った.

【実験】 末端にシリカ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. これらの SBR にシリカ, 硫黄を配合し, さらにシランカップリング剤を添加した試料および添加しない試料を用意した. これらをバンバリー型ミキサーにより混練りし, 160°C のプレス加硫成型機でシート状の加硫物を作成し測定に用いた. シリカはゴム中で分散されやすいと言われている造粒タイプを用いた. USAXS 測定は BL19B2 で行った. X 線エネルギー 18keV, カメラ長 35m の条件で, 検出器としてピクセル検出器 PILATUS を用い USAXS データを得た.

【結果および考察】 Fig.1 に末端変性 SBR でシランカップリング剤を添加した試料と添加しない試料, Fig.2 に未変性 SBR でシランカップリング剤を添加した試料と添加しない試料の USAXS プロファイルを示す. 今回これまで使用したイメージングプレートよりダイナミックレンジの広いピクセル検出器 PILATUS を用いさらに低エネルギーの X 線で測定したことにより, 前回より測定範囲を低角側に広げることができた. 末端変性 SBR と未変性 SBR の USAXS プロファイルと比較すると, シランカップリング剤の添加有無に関係なく末端変性 SBR では $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近に一次凝集体に由来する顕著な肩が見られるのに対し, 未変性 SBR ではこのような顕著なパターンがないことが分かる. 末端変性 SBR の一次凝集体の構造を数値的に表すため回転楕円体モデル^{1,2}で解析すると, シランカップリング剤なしの試料は短軸の半径が 16nm でアスペクト比が 14, シランカップリング剤を添加した試料は短軸の半径が 14nm でアスペクト比が 14 の回転楕円体として表すことができる. 一方, 未変性 SBR 試料の USAXS プロファイルにおいても末端変性 SBR ほど顕著ではないが小さな肩が見られ, 一次凝集体由来の構造があることが分かる. USAXS プロファイルを微分した結果 (Fig. 3, 4), 未変性 SBR 試料においても末端変性 SBR 試料より低角側に一次凝集体由来の構造があることが確認できる. 未変性 SBR 試料について回転楕円体モデル^{1,2}で解析すると, シランカップリング剤なしの試料は短軸の半径が 27nm でアスペクト比が 3, シランカップリング剤ありの試料は短軸の半径が 19nm でアスペクト比が 3 の回転楕円体として表すことができる. 短軸の半径はフィラーのアグリゲートの半径 (R_d) に対応すると考えられる^{1,2}. 未変性でシランカップリング剤ありの試料の R_d がシランカップリング剤なしに比べ小さいのは, シランカップリング剤の効果によりシリカがより小さく粉砕されたためと考えられる. 末端変性 SBR でシランカップリング剤なし試料の R_d は, 未変性でシランカップリング剤あり試料に比べさらに小さな値になっている. このことから末端変性 SBR はシランカップリング剤より効果的にシリカを小さく粉砕することができることが分かる. また, 末端変性 SBR 試料の USAXS プロファイルにおける構造が顕著であることから, シリカのアグリゲートは末端変性 SBR においてより均一に分散していると考えられる. 以上をまとめると, 今回の USAXS 実験より末端変性 SBR はシランカップリング剤に比べ, 効果的にシリカを均一に細かく分散させることが分かった.

【参考文献】

- (1) T. Koga, et al., *Langmuir*, **21**, 11409 (2005).
- (2) T. Koga, et al., *Macromolecules*, **41**, 453, (2008).

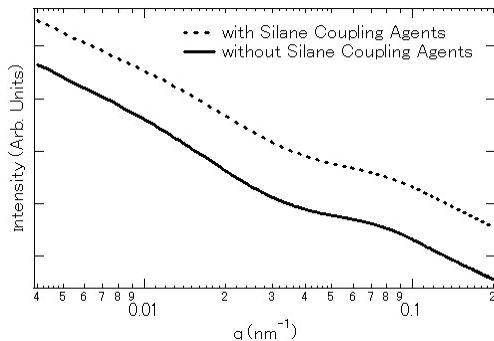


Fig. 1 USAXS scattering profiles of modified SBR.

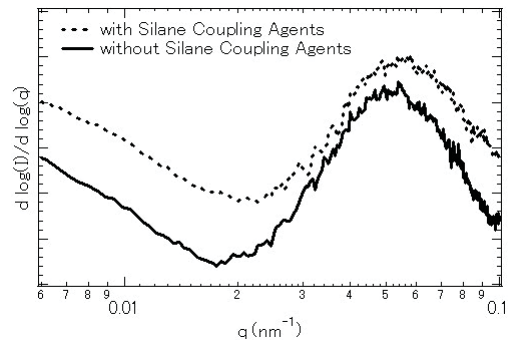


Fig. 3 Derivative of USAXS scattering profiles of modified SBR.

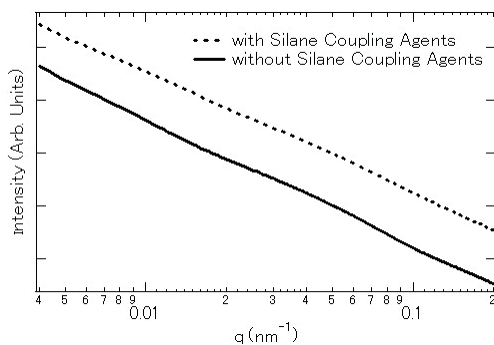


Fig. 2 USAXS scattering profiles of non modified SBR.

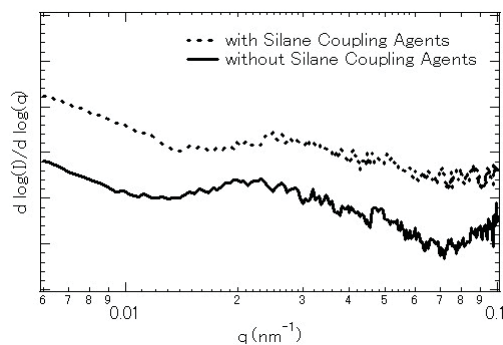


Fig. 4 Derivative of USAXS scattering profiles of non modified SBR.