

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発 (6) Development of Advanced Rubber Materials Having Functionalized Polymer Chain Ends (6)

湯浅 毅, 富永 哲雄, 曾根 卓男
Takeshi Yuasa, Tetsuo Tominaga, Takuo Sone

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)の開発に向けた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・分散状態を小角、および超小角 X 線散乱法 (SAXS,USAXS)により解析中である。今回の実験では、様々な官能基を有する変性 SBR を用いたモデル配合試料を測定し、官能機種がフィラーの分散状態に及ぼす影響を確認した。その結果、末端に導入した官能機種はフィラーの分散粒径と相関関係があることがわかった。

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：

近年の環境問題への取り組みとして、温室効果ガスの 1 つである二酸化炭素の排出量削減に向けた自動車の燃費向上は急務の課題である。自動車の燃費向上を図るうえでタイヤの転がり抵抗を低減させることは重要な因子の一つであり、エネルギーロスを抑えるための材料開発が進められている。燃費への寄与が大きいタイヤトレッド部は、主に合成ゴムとフィラー（補強剤）で構成されており、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ことが知られている。このような背景から、ゴム中でのフィラーの分散性向上を目的として、末端に官能基を導入した（末端変性）溶液重合 SBR が開発されている。末端変性 SBR は、ポリマー末端との相互作用により、混練時にフィラーをゴム中に微分散できるため、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ている。

我々はこれまで、末端変性 SBR 中でのシリカの構造や分散状態を解析するため SPring-8 BL19B2 にて数ナノ～数百ナノメートルの構造情報が得られる SAXS, USAXS 実験を行い、末端変性 SBR と未変性 SBR ではシリカの分散状態が大きく異なり、末端変性 SBR 中でシリカの凝集体は数十ナノメートルまで細かく砕けて均一に分散していること、更に、末端変性 SBR は同じくシリカの分散を目的として用いられるシランカップリング剤に比べより細かくシリカを分散させることを見だし、末端変性 SBR が転がり抵抗の低減に対し非常に優れていることを明らかにした。一方で、複合材料であるタイヤトレッド配合物中のフィラー本来の構造を解析するためには、散乱能の高い化合物を除いたモデル配合での測定が効果的であることもまた見出した。今回の実験では、異なる官能基を導入した変性 SBR を用いたモデル配合物を作製し、SAXS, USAXS 測定を行うことで、末端官能基の構造とシリカの分散状態の関係を明らかにすることを目的とした。

実験：

3 種類の溶液重合 SBR を一般的なアニオン重合により合成した。合成した溶液重合 SBR は、重合体の終末端に官能基をもたない未変性 SBR (SBR[i]), 1 種類の官能基を導入した末端変性 SBR (SBR[ii]) および 2 種類の異なる官能基を隣接させて導入した末端変性 SBR (SBR[iii]) である。これら SBR に、フィラーとしてのシリカ、および硫黄などのゴム配合薬品を配合し、バンバリー型ミキサーで混練り後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。USAXS および SAXS 測定は BL19B2 で行った。USAXS は従来通り試料を第 2 ハッチ、検出器を第 3 ハッチに設

置しカメラ長 39.6m, SAXS は試料, 検出器とも第 3 ハッチに設置することでカメラ長を 2.7m に設定した. X 線エネルギーは 18keV とし, ピクセル検出器 PILATUS を用い散乱データを得た.

結果および考察 :

Fig.1 に SBR[i], [ii]および[iii]から作製したモデル配合試料の SAXS, USAXS 測定結果を示す. 全ての SBR 試料から, それぞれ 1 次粒子~1 次凝集体領域にわたる散乱プロファイルが得られた. 散乱ベクトル $q > 0.2 \text{ nm}^{-1}$ の領域においては, シリカの 1 次粒子由来の散乱が観測され, SBR 種に依存しなかった. それに対し $q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ のシリカの 1 次凝集体領域では, SBR 種によりショルダーの観測位置が大きく異なっており, シリカの 1 次凝集体の分散粒径は, SBR[i] > SBR[ii] > SBR[iii] の順で細かいことが分かった. このことは末端に導入した官能基の種類によりシリカの分散性が異なることを示している. 特に, 2 種類の異なる官能基を隣接させて導入した末端変性 SBR[iii] は, 1 種類の官能基のみを導入した SBR[ii]に比べ, シリカの 1 次凝集体をより微分散できることが示された.

一方, 動的粘弾性測定により得られるモデル配合試料のエネルギーロスもまた, SBR[i] > SBR[ii] > SBR[iii] の順で小さく抑えられていた. 以上から, シリカの 1 次凝集体の粒径と物性との間に相関関係があることが示され, シリカの 1 次凝集体をより細かく分散可能な複数の隣接する官能基を有する SBR が, 最も効果的にエネルギーロスを低減できていることを明らかにし, 末端変性 SBR の設計指針を確認することができた.

今後の課題 :

今回の実験から, モデル配合試料の SAXS, USAXS 測定を実施することで, SBR の終末端に導入した官能機種によりフィラーの 1 次凝集体の粒径が異なることを明らかにできた. 今回得られた散乱プロファイルの詳細に解析することにより分散粒径, 粒度分布などを定量化してエネルギーロス特性以外の物性についても相関関係を解明していく. さらに SBR の開始末端と終末端の両方に官能基を導入した SBR などについても同様の構造解析を実施していくことで, さらなる高機能化ポリマーを設計するための基礎情報を得ていく.

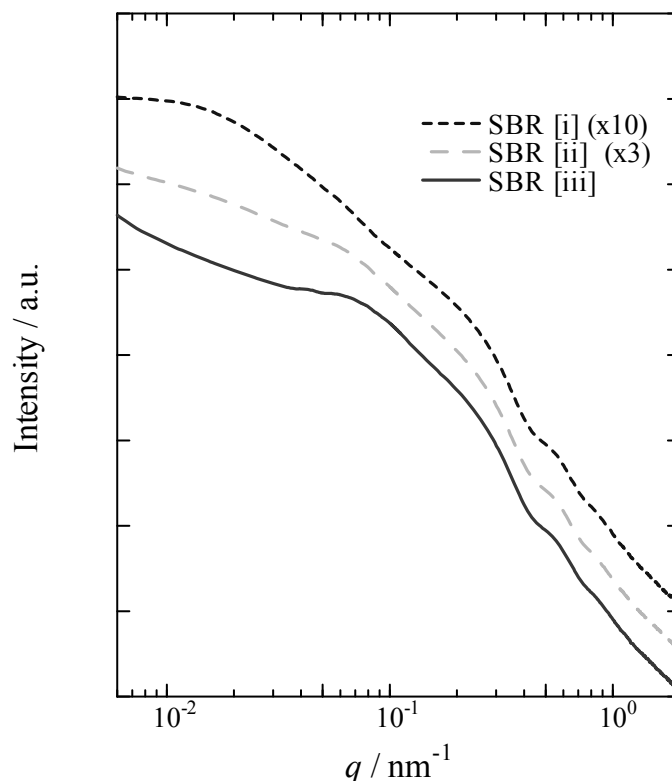


Fig.1 SAXS-USAXS profiles of silica reinforced SBR compounds.