

超小角 X 線散乱法によるタイヤコンパウンド中における
シリカの階層構造の定量解析
**Quantitative Analysis of Hierarchical Silica Structure in Tire Compounds
by Ultra Small Angle X-ray Scattering**

湯淺 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・分散状態を超小角 X 線散乱法 (USAXS) により解析中である。今回の実験では、BL19B2 で課題として残っていた、極小角領域の散乱プロファイルを精度よく測定するため、十分なカメラ長とビーム輝度を有する BL20XU で測定を実施した。その結果、BL20XU での測定は BL19B よりもバックグラウンド強度の影響が小さく、より正確にシリカの構造を解析可能で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るが、転がり抵抗を低減させることは、タイヤのグリップ力の低下にもつながるため、安全性の面からも二律背反の関係にある『転がり抵抗』と『グリップ力』の両立が必要不可欠である。以上の背景から、グリップ力を損なうことなく転がり抵抗を低減できる革新的なタイヤ用ゴム材料として、重合体末端に官能基を導入した溶液重合 SBR が開発されている。

一般に、タイヤトレッド中におけるシリカ等のフィラー（補強剤）の分散状態はタイヤの性能に大きく影響する。末端変性 SBR は、フィラーと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させることで、『転がり抵抗』と『グリップ力』のバランスを大幅に改善できると考えられている。

我々はこれまで、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 X 線小角散乱実験 (SAXS, USAXS) を行い、末端変性 SBR が、シリカを均一に微分散させることで、効果的に転がり抵抗を低減できることを明らかにしてきた。しかしながら、BL19B2 で観測可能な散乱ベクトル q の範囲 ($0.004 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$) では、低 q 領域でのバックグラウンドの影響を無視できないことが課題として残っていた。

そこで今回の検討は、極めて長いカメラ長および高輝度を有するビームラインである BL20XU での散乱実験により、 $0.004 \text{ nm}^{-1} < q < 0.03 \text{ nm}^{-1}$ 領域でより精度の高い散乱プロファイルを得ることを目的とした。BL19B2 および BL20XU の散乱測定結果を合わせることで、より正確なシリカの 1 次粒子～3 次元ネットワークにわたる階層構造を解明できると期待される。

実験：

重合体末端に官能基を導入した SBR と官能基未導入の SBR を一般的なアニオン重合により合成した。これらの 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。超小角 X 線散乱測定は BL20XU で実施し、カメラ長 160 m, X 線エネルギーは 23 keV の条件で測定した。

結果および考察：

末端変性 SBR および、未変性 SBR から作製したモデル配合試料の USAXS 測定結果を図 1 に示す。各試料から得られた散乱プロファイルの形状は大きく異なっており、未変性 SBR のプロファイルでは、 $q = 0.01 \text{ nm}^{-1}$ 付近にシリカの凝集体由来と推測されるショルダーが観測された。一方、末端変性 SBR のプロファイルでは、観測領域内にショルダーはみられなかったことから、末端に導入した官能基の効果によりシリカの凝集構造に違いがあることがわかった。同じく図 1 に示した同試料の BL19B2 での測定結果と比較すると、SBR の官能基の有無による散乱プロファイルの形状の違いは傾向が一致しており、末端変性 SBR の方がシリカを細かく分散できていることを示唆している。

また、同一試料において BL20XU と BL19B2 で散乱プロファイルと比較すると、低 q 領域になるにつれて散乱強度に解離が見られた。これは BL20XU での測定では、十分に長尺なカメラ長での測定により低 q 領域のバックグラウンドの影響が小さいことに対し、BL19B2 での測定ではシリカ由来の散乱強度とバックグラウンド強度の差異が小さく、解析の際に過大に差し引いてしまっていることが原因として考えられる。

以上から、BL20XU における USAXS 測定では、配合物中におけるシリカの構造、特にシリカの 3次元ネットワーク構造に相当する低 q 領域の散乱プロファイルをより精密に解析可能であり、シリカ本来の構造を詳細に明らかにできることがわかった。

今後の課題：

今回の実験から、十分なカメラ長と高輝度を有する BL20XU での散乱測定は、バックグラウンド強度の影響をほとんど受けず、シリカの 3次元構造の正確な定量解析に適していることがわかった。一方で、シリカの 3次元構造は BL20XU よりもさらに低 q 側の観測領域にも広がっていると予測されるため、階層構造の全体像を把握するためには、光学系の調整やビームラインの変更が必要になると考えられる。

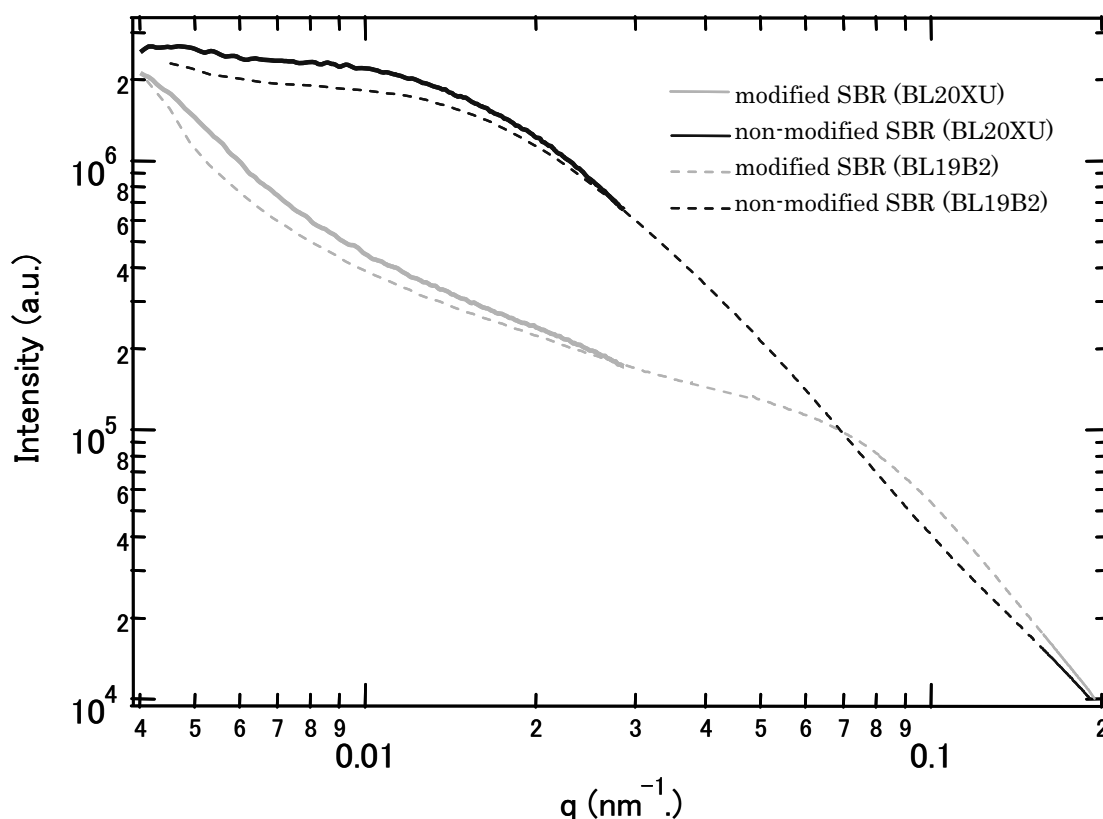


図 1 BL20XU および BL19B2 での測定から得られた SBR シリカ配合試料の超小角 X 線散乱プロファイル