

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発(4) Development of advanced rubber materials having functionalized polymer ends (4)

富永哲雄, 曾根卓男, 湯浅毅
Tetsuo Tominaga, Takuo Sone, Takeshi 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) 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)および小角 X 線散乱法(SAXS)で解析した。今回の実験では、分子量の異なる末端変性および未変性 SBR 試料について測定し、未変性 SBR におけるシリカ粒子の凝集構造による散乱プロファイルは分子量で変化しないのに対し、末端変性 SBR では分子量が散乱プロファイルに影響を与えることが分かった。

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：

近年の環境問題に対する意識の高まりから、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、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 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。

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 で数十～数百ナノメートルの構造情報が得られる 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ること、末端変性 SBR 中でシリカは一次凝集体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使われてきた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いだし、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。今回の実験では、これまでの USAXS 測定に加え、ナノメートルオーダーの構造情報を得るためカメラ長の短い SAXS 測定を試みた。そして、分子量の異なる末端変性または未変性 SBR について試料を作成し、SBR 分子量がシリカ粒子の分散に与える影響を調べるため USAXS および SAXS 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 について、それぞれ分子量 20 万と 42 万のポリマー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、ゴム配合薬品を配合し、バンバリー型ミキサーにより混練りし、160℃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 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 39.4m, 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 2.55m に設定した。X 線エネルギーを 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 に分子量がそれぞれ 20 万および 42 万の末端変性 SBR 試料, Fig.2 に同じく未変性 SBR 試料に対する USAXS-SAXS プロファイルを示す. いずれの試料においても USAXS プロファイルと SAXS プロファイルが $q=0.2\text{nm}^{-1}$ 付近で滑らかに繋がっていることが分かる. 分子量 20 万の末端変性 SBR 試料と未変性 SBR 試料を比較すると, USAXS 領域においてはこれまで同様末端変性 SBR と未変性 SBR で散乱プロファイルが大きく異なるのに対し, $q>0.3\text{nm}^{-1}$ の SAXS 領域においてプロファイルが一致していることが分かる. 末端変性 SBR 試料の USAXS-SAXS プロファイルにおいて $q=0.6\text{nm}^{-1}$ 付近の肩はシリカの一次粒子, $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近の肩は一次凝集体に対応することから, 末端変性 SBR 試料と未変性 SBR 試料では同じ一次粒子から構成される凝集体の高次構造が異なると考えられる. 末端変性 SBR では $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近の肩が顕著であることから, シリカは一次凝集体まで細かく砕けて均一に分散していると考えられるのに対し, 未変性 SBR では $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近の肩が顕著でなく逆に $q=0.02-0.08\text{nm}^{-1}$ の散乱強度が強いことから, シリカ粒子の微分散性が劣り, 末端変性 SBR に比べて大きな凝集体として分散していると考えられる.

分子量による散乱プロファイルの違いの比較では, 分子量 20 万と分子量 42 万の末端変性 SBR 試料の散乱プロファイルは SAXS 領域では一致し USAXS 領域において変化した. 一方, 未変性 SBR 試料の場合, 散乱プロファイルは分子量(20 万と 42 万)に依存せず, USAXS-SAXS プロファイルは全領域でほぼ一致した. 未変性 SBR の場合, この領域では今回測定した分子量の範囲ではシリカの凝集構造に変化がないことを示している. 対照的に, 末端変性 SBR では, USAXS-SAXS プロファイル中に観測された $q=0.1\text{nm}^{-1}$ 付近の肩を比較すると, 分子量 20 万の試料が分子量 42 万の試料に比べて明瞭に現れた. この肩は, 試料中のシリカ粒子が粉碎されたことで生成した一次凝集体によるものであり, 試料中の末端変性 SBR 由来の官能基濃度が肩の形状に影響を及ぼすと考えられることから, 分子量 20 万の試料は分子量 40 万の試料に比べて肩が明瞭に現れたと推定される.

以上の結果から, 末端変性 SBR はシリカ粒子の分散性に対する分子量依存性が見られるが, 未変性 SBR に比べてシリカ粒子をより細かく粉碎し微分散させるのに適した手法であることが分かった.

今後の課題：

今回の USAXS および SAXS 測定より SBR の分子量によるシリカの凝集構造の違いが明らかになった. 一方で, タイヤ性能とシリカ凝集構造との相関性を考察するには, 一次凝集体が集まり形成される巨大な高次凝集体に関する情報が重要となることから, 今回測定した領域より更なる小角側の散乱データの測定が必要である.

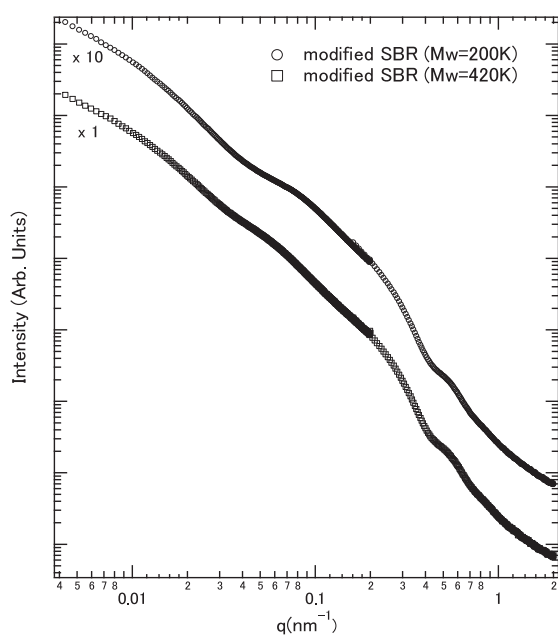


Fig.1 USAXS-SAXS profiles of modified SBR.

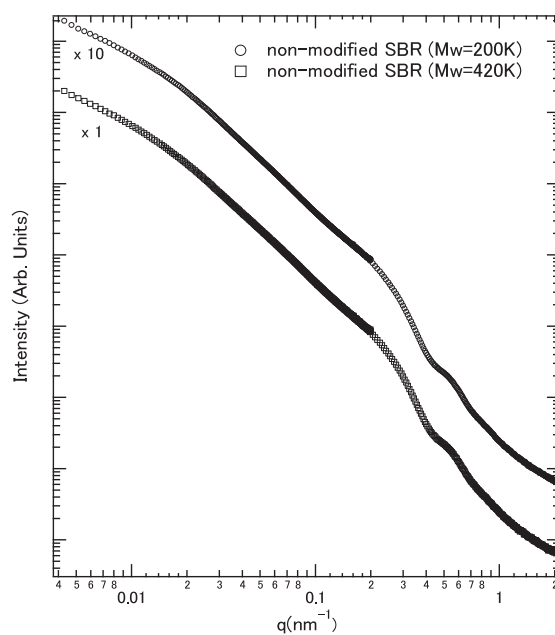


Fig.2 USAXS-SAXS profiles of non-modified SBR.