

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発(7) Development of Advanced Rubber Materials Having Functionalized Polymer Chain Ends (7)

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、分子量や官能基導入箇所の異なる変性 SBR を用いたモデル試料を測定し、SBR の構造がシリカの分散状態に及ぼす影響を確認した。その結果、官能基濃度や導入箇所が、シリカ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、主に合成ゴムとシリカ等のフィラー（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 が開発されてきた。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ができる。その結果、フィラー由来のロスを大幅に低減すると同時に、ポリマーの自由末端の運動も抑制することでポリマー由来のロスを低減でき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 が、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てより細かくシリカを分散させるなど、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。また、X線散乱能の高い化合物を除いたモデル配合を用いることで、詳細なプロファイルの解析が可能であることを示し、SBR に導入した官能基の種類によってシリカ凝集体の粒径分布が異なることを明らかにした。今回の実験では、分子量や官能基導入箇所の異なる変性 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、SBR の分子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：

分子量と官能基導入箇所の異なる6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 $M_w = 20$ 万の未変性 SBR(SBR[a])と官能基を導入した末端変性 SBR(SBR[b])、および $M_w = 40$ 万の未変性 SBR(SBR[c])と末端変性 SBR(SBR[d])、さらに複数個の官能基を主鎖にランダムに導入した SBR(SBR[e])と複数個の官能基を末端にブロック的に導入した SBR(SBR[f])であった。

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、バンパ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 はカメラ長 39.6 m, SAXS はカメラ長を 2.7 m に設定した。X 線エネルギーは 18 keV 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：

SBR[a]～[d]から作製したモデル配合試料の SAXS, USAXS 測定結果を図 1 に示す. 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, プロファイルの形状は 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[a]～[d]でそれぞれショルダーの観測位置が大きく異なっていた. 図 1 からはシリカの 1 次凝集体の分散粒径が, SBR[a] > SBR[c] > SBR[d] > SBR[b] の順で細かいことが分かった. 未変性 SBR 同士での比較では, 分子量の高い SBR[c]の方が SBR[a]よりも混練時のせん断力が強く, シリカの凝集体を細かくできたと考えられる. 一方, 変性 SBR 同士の比較では SBR[d]の方がせん断力は高かったが, 分散粒径は SBR[b]の方が小さかった. これは分子量の違いによる変性末端の数, すなわち導入された官能基量の差に起因していると考えられ, より多くの官能基を有する SBR[a]の方がシリカを細かく分散できたと推測している. したがって, 変性 SBR においては混練時のせん断力の高さよりも, シリカと結合できる官能基量が多いほうが, シリカの分散状態に与える影響が大きいことが示唆された.

次に, SBR[e]および[f]から作製した試料の測定結果を図 2 に示す. 図 1 同様, シリカの 1 次粒子領域はプロファイルの形状は SBR 種には依存せず, 1 次凝集体の領域のショルダー形状が異なっていた. プロファイルから見積もられるシリカ凝集体の分散粒径は SBR[f] > SBR[e] の順で細かく, 主鎖にランダムに官能基を導入した SBR よりも末端にブロック的に導入した SBR の方が, シリカの分散能力に優れることが明らかとなった. これは, シリカとの相互作用を有する官能基を末端に集中することで相互作用の強さを高めると共に, 混練時に効率よくせん断力を加えることができたためと考えている.

以上から, SBR の分子構造の違いによりシリカの 1 次凝集体の粒径が異なることが示され, シリカをより細かく分散させるためには, SBR に導入する官能基の増量や導入箇所の最適化が有効であ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, 様々な分子構造をもつ SBR 試料の SAXS, USAXS 測定を実施することで, SBR に導入した官能基量や, 導入箇所によりフィラーの 1 次凝集体の粒径が異なることを明らかにできた. 今後, IR や BR をブレンドした, より実用に近い配合試料の散乱プロファイルとともに詳細に解析することで, エネルギーロス特性や耐摩耗性, 補強性などの物性について相関関係を解明し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.

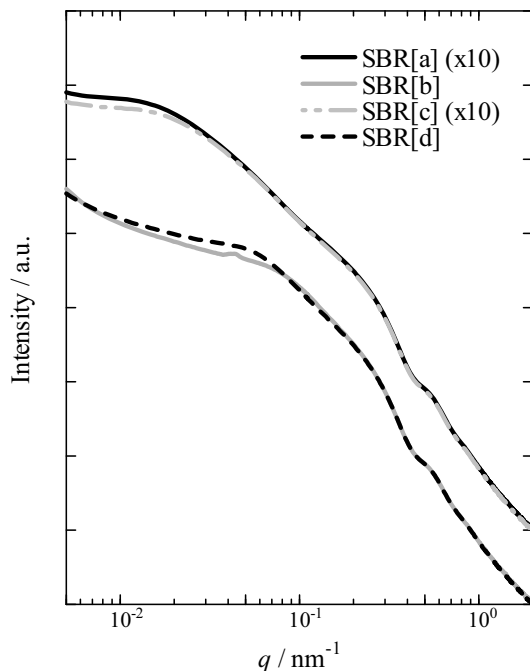


図 1 SBR[a]～[d]を用いたシリカ配合試料の SAXS-USAXS プロファイル

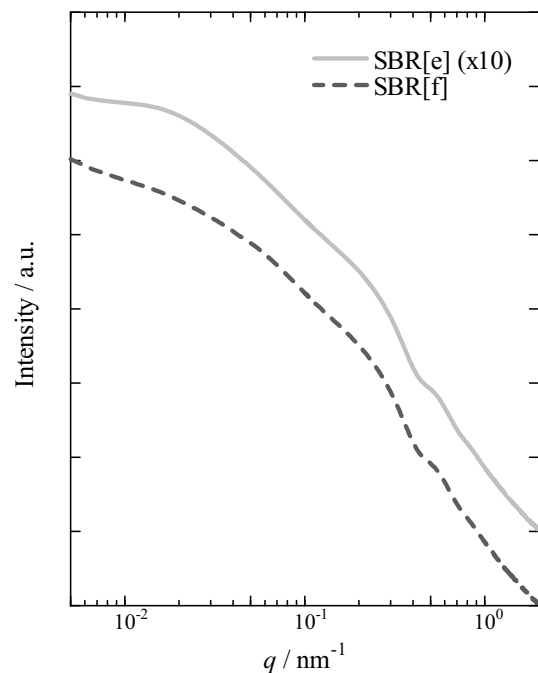


図 2 SBR[e],[f]を用いたシリカ配合試料の SAXS-USAXS プロファイル