

硫黄架橋ゴムの架橋構造の不均一性に関する研究

Studies on nonuniformity cross-linking structures
of sulfur cured rubber

網野 直也¹⁾

竹中 幹人²⁾

Naoya AMINO

Mikihito TAKENAKA

¹⁾横浜ゴム株式会社 ²⁾京都大学

(概要)

カーボンブラック充てん系を重水素化トルエン/トルエン混合系による散乱長密度の異なる溶媒に膨潤させ、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いてカーボンブラック充てん系におけるカーボンブラック凝集体表面におけるゴムの吸着層の存在を定量的に明らかにすることを試みた。その結果、吸着層の厚みのみならず、カーボンブラック粒子の凝集構造なども明らかにすることができた。

キーワード：

コントラスト変調法、小角中性子散乱法、ゴム充てん系、カーボンブラック

1. 目的

ゴム充てん系の高性能化において、充てん剤の凝集構造とともに、充填剤とポリマーの界面領域の構造の解明およびその性能との相関を明らかにする事はタイヤの開発研究における重要な課題である[1]。我々のグループは、これまで中性子・X線散乱法を組み合わせることによって、ミクロンスケールからナノメートルオーダーまでの構造を測定する事により、ゴム充填系の充てん剤の凝集構造が階層構造を形成していることを明らかにしてきた[2,3]。同様なアプローチを篠原らも超小角 X線散乱法において行っている[4]。

界面領域におけるゴムと充填剤の接着性はゴム充填系の力学的性質に大きな影響を及ぼす。以前の報告において、我々は、ゴム/シリカ充填系を散乱長密度の異なる溶媒に膨潤させ、コントラスト変調小角中性子法を用いて散乱の解析を行った。その結果、シリカ表面のポリマー吸着層について定量的に明らかにする事ができた。本報告においては、この小角中性子散乱におけるコントラスト変調法をカーボンブラック(CB)充てん系における界面構造の解析に用いた結果について報告する。

2. 方法

本研究では、CB充てん系のゴム成分としてステレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム(SBR)を用いた。SBRの分子特性を Table 1 に示した。SBR/CB/酸化亜鉛/ステアリン酸を、それぞれ 100/50/3/1 の割合で配合し、1.7Lのバンバリミキサーを用いて5分間混合してマスターバッチを得た。この時、放出時のゴムの温度が150°Cになるように、ミキサーのローター回転数を調整した。続いて2軸ロール混練機を用いて得られたマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を、SBR100重量部に対してそれぞれ1.5重量部ずつ添加した。CBはN339ブラックを用いた。加硫促進剤として、*N*-tert-Butyl-2-benzothiazyl sulfeneamide (TBBS)を用いた。こうして得られた未加硫ゴムを、160°Cで50分間プレス加硫し、厚さ1mmのシート状にした。作成したサンプルを、重水素化トルエン(d-tol)とトルエン(h-tol)を様々な体積分率(d-tol/h-tol=100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100)で混合した溶媒に半日浸す事により平衡な膨潤状態に到達させた後、石英セルに溶媒と一緒に

装填して、小角中性子散乱(SANS)の測定に用いた。

Table 1 Characterization of SBR

Polymers	Mw	Mw/Mn	w _{PS} (%) ^a	Vinyl content (%) ^b
SBR	5.0×10 ⁵	3.4	23.5	15

^a Weight fraction of styrene content

^b Vinyl content in butadiene sequence

SANS 測定は日本原子力研究所の JRR-3M に設置された集光型偏極中性子超小角散乱装置 (SANS-J-II) において行った[5]。サンプルディテクター間距離は測定できる波数 q 領域を広げるために 2.5m および 10m の 2 種類を用いた。用いた波長は $\lambda = 6.5 \text{ \AA}$ であり、測定 q 領域は $0.04 < q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$ となった。測定時間は 2.5m および 10m でそれぞれ 1800s および 600s であった。測定はすべて室温で行った。測定されたデータは円環平均後、透過率補正、空セルの散乱の補正を行った後、アルミの散乱を用いて絶対強度に変換した。さらに、incoherent scattering の補正も行った。

我々は、遠藤らによって開発されたコントラスト変調法によって各成分の構造解析を試みた[6-9]。ゴム充てん系においてゴムがどのように吸着しているかは、吸着した層もしていないマトリックスの部分もおなじゴムであり散乱のコントラストはないため、バルクの散乱からは見出す事ができない。しかし、ゴム充てん系を溶媒で膨潤させることによって、もしゴムが充てん剤表面に強く吸着している場合は、吸着度の分、膨潤度が下がる。よって、吸着層と吸着されていない架橋ゴムのマトリックス相との間に膨潤度の差によって散乱のコントラストが生じる。このコントラストの差を用いて吸着層の存在の有無を散乱実験から明らかにすることができる。しかし、系がゴム・CB・溶媒の3成分となるため、散乱のコントラストの空間分布と構造の空間分布の分離が非常に困難になる。この困難さを解決するために、SANS 法を用いる。SANS 法においては、H を D に置き換えることにより化学的性質をほとんど変えることなく中性子に対する散乱に対するコントラストを変化させることができる[10]。よって、膨潤溶媒に重水素化溶媒と非重水素化溶媒の混合系を用いてその混合比を変えて散乱を測定することにより、散乱の溶媒の散乱長密度依存性を明らかにすることができる。この依存性を解析することによって、コントラストの空間分布と構造の空間分布の分離を行うことができ、吸着層の構造解析を容易にすることができる。この方法をコントラスト変調小角中性子散乱法という。実際の解析方法に関しては以下の項において示す。

3. 研究成果

SANS プロファイルの d-tol 分率依存性

図 1 に d-tol と h-tol を様々な比率で混合した溶媒によって膨潤された CB 充てん系の小角散乱の強度 $I(q)$ を示す。d-tol と h-tol の混合比により溶媒の散乱長密度を変化させると散乱関数の波数 q 依存性が変化する事が観測される。 q は次式の様定義される。

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (1)$$

ここで、 θ は散乱角である。この q 依存性の溶媒混合比による変化は、ゴム成分の膨潤度に空間不均一性がある事、すなわち CB 粒子周りの領域とマトリックス部分では膨潤度が異なり、吸着層が存在する事を示唆する。

4. 結論・考察

4-1. コントラスト変調法による部分散乱関数の計算
この系をゴム成分・CB・溶媒の3成分系とみなすと、
散乱関数 $I(q)$ は

$$I(q) = (a_p - a_s)^2 S_{PP}(q) + (a_p - a_s)(a_c - a_s) S_{PC}(q) + (a_c - a_s)^2 S_{CC}(q) \quad (2)$$

で表される[11]. (2)式において, a_i は i 成分($i = P$:SBR, C : CB, S : トルエン)の散乱長密度である. $S_{PP}(q)$, $S_{CC}(q)$ はそれぞれ SBR, CB の自己相関に伴う散乱関数, 一方 $S_{PC}(q)$ は SBR- CB間の cross-correlationに伴う部分散乱関数であり, これらは次式で定義される.

$$S_{ij}(q) = \frac{1}{V} \iint (\delta\phi_i(\vec{r})\delta\phi_j(\vec{r}')) \exp[i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] d\vec{r}d\vec{r}' \quad (3)$$

(3)式において, V は入射光の照射体積, $\delta\phi_i(\vec{r})$ は成分 i の場所 \vec{r} における体積分率の平均値からのゆらぎである. $\Delta a_i = a_i - a_s$ として Δa_i を i (Por O)とトルエンの散乱長密度の差(コントラスト)と定義し(2)式を行列で書き表すと

$$I(q) = \begin{pmatrix} \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PS}(q) \\ S_{SS}(q) \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる. 各成分の散乱長密度を Table 2に示す. d-tolと h-tolの混合比を変化させて a_s の異なる条件で n 個の散乱測定を行うとすると、波数 q における散乱関数ベクトル $[I_1(q), I_2(q), \dots, I_n(q)]$ は

$$\begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ \vdots \\ I_n(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta a_p^2 & {}^1\Delta a_p {}^1\Delta a_c & {}^1\Delta a_c^2 \\ {}^2\Delta a_p^2 & {}^2\Delta a_p {}^2\Delta a_c & {}^2\Delta a_c^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^n\Delta a_p^2 & {}^n\Delta a_p {}^n\Delta a_c & {}^n\Delta a_c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} \quad (5)$$

原理的には S_{ij} を求めるためには3種類の異なる散乱長密度のトルエンを用いて実験を行い, 各々 q において3元の連立1次方程式を解けばよい. すなわち,

$$\begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PS}(q) \\ S_{SS}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta a_p^2 & {}^1\Delta a_p {}^1\Delta a_s & {}^1\Delta a_s^2 \\ {}^2\Delta a_p^2 & {}^2\Delta a_p {}^2\Delta a_s & {}^2\Delta a_s^2 \\ {}^3\Delta a_p^2 & {}^3\Delta a_p {}^3\Delta a_s & {}^3\Delta a_s^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ I_3(q) \end{pmatrix} \quad (6)$$

として, コントラストのマトリックスの逆行列を散乱のマトリックスにかければよい. しかし, 実験データ

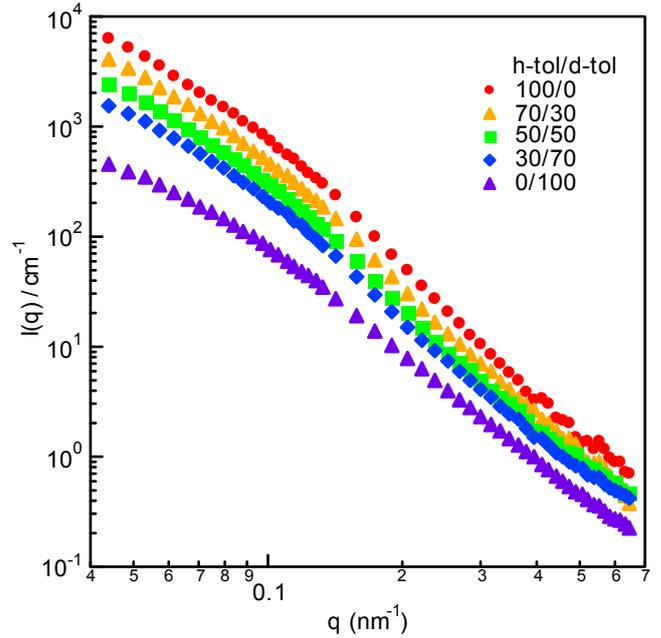


Fig.1 Scattering profiles for SBR-CB system swollen by various composition of d-tol/h-tol. Composition are indicated in the Figure.

には誤差が含まれているため、この方法では精度良く S_j を求める事ができない。そこでデータ点を増やして特異値分解法により疑似逆行列を求めて S_j を求める事、すなわち、トルエンの散乱長密度を変化させて行った $n(n>3)$ 個の実験より求められる散乱関数のベクトル $[I_1(q), I_2(q), \dots, I_n(q)]$ と疑似逆行列の積より部分散乱関数を求める事により精度よく部分散乱関数を求める事ができる。

$$\begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} {}^1\Delta a_p^2 & {}^1\Delta a_p {}^1\Delta a_C & {}^1\Delta a_C^2 \\ {}^2\Delta a_p^2 & {}^2\Delta a_p {}^2\Delta a_C & {}^2\Delta a_C^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ {}^n\Delta a_p^2 & {}^n\Delta a_p {}^n\Delta a_C & {}^n\Delta a_C^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ \vdots \\ I_n(q) \end{pmatrix} \quad (7)$$

図2は図1の散乱関数より特異値分解法を用いて求められた部分散乱関数である。もし吸着層が存在せず溶媒が均一に SBR 相に存在する場合には

$$S_{PC}(q) = \phi_p S_{CC}(q) \quad (8)$$

となる。ここで ϕ_p は SBR (+トルエン) 相における SBR の体積分率である。 $S_{SS}(q)$ は CB 粒子の構造関数となるので必ず正であり、よって吸着層がない場合には $S_{PS}(q)$ が負になる。実験結果においても $S_{PS}(q)$ は負になっており、吸着層の存在を強く示唆する結果ではないように見える。しかし、図3の両対数プロットに示す様に $S_{PP}(q)$, $-S_{PS}(q)$, $S_{SS}(q)$ の q 依存性は小角側で異なっており、(SBR) の吸着層が存在することによる効果が cross-correlation の項 (ターム) に現れている。この傾向は、以前の報告におけるシリカ充てん系の結果と同様である。

4-2. 部分散乱関数の解析による吸着層の解明

部分散乱関数より吸着層の解明を行うために、シリカ充てん系の解析を行った場合と同様に CB 粒子の周りに SBR の吸着層が存在しているモデル (図4) を考えて部分散乱関数を導く事にした。CB の凝集構造 (領域 α) に SBR の体積分率 ϕ_l の吸着層が (領域 β) 存在し、その周りを体積分率 ϕ_m のマトリックス (領域 γ) が存在すると考えると部分散乱関数は以下の様に表される [9,11].

$$S_{SS}(q) = F_\alpha(q)^2 \quad (9)$$

$$S_{PS}(q) = (\phi_l - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) F_\alpha(q) - \phi_l F_\alpha(q)^2 \quad (10)$$

$$S_{PP}(q) = [(\phi_l - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) - \phi_l F_\alpha(q)]^2 \quad (11)$$

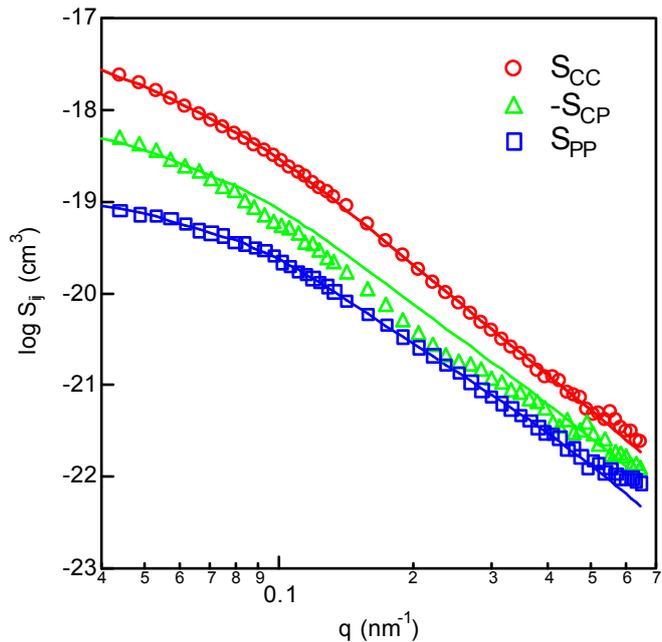


Fig.2 Partial scattering function of SBR-CB systems and their fitting results with model functions (solid lines).

ここで、 $F_\alpha(q)$ は領域 α の構造振幅すなわち CB 粒子の凝集構造の構造振幅、 $F_{\alpha+\beta}(q)$ は領域 α と領域 β 全体の構造振幅である。CB 粒子の凝集構造のモデルとしては、滑らかな界面を持った慣性半径 $R_{g,a}$ の構造をモデルとして用いた[12-14]。 $S_{cd}(q) = S_\alpha(q) = |F_\alpha(q)|^2$ は

$$S_\alpha(q) = A \exp(-q^2 R_{g,a}^2 / 3) + B \left[\left\{ \text{erf} \left(q R_{g,a} / \sqrt{6} \right) \right\}^3 / q \right]^4 \quad (12)$$

で表される。ここで、 $R_{g,a}$ は凝集構造の慣性半径を示す。

$$A = K V_C \quad (13)$$

$$B = 2\pi A S_C / V_C^2 \quad (14)$$

であり、 K, V_C, S_C はそれぞれ比例乗数、凝集体の体積、凝集体の表面積である。

また領域 α と領域 β を合わせた全体の構造に対しては、滑らかな界面を持ち、かつ界面領域に界面厚み σ が存在する慣性半径 $R_{g,l}$ の構造をモデルとして用いた[12-14]。この構造の散乱関数 $S_{\alpha+\beta}(q) = |F_{\alpha+\beta}(q)|^2$ は

$$S_{\alpha+\beta}(q) = C \exp(-q^2 R_{g,l}^2 / 3) + D \left[\left\{ \text{erf} \left(q R_{g,l} / \sqrt{6} \right) \right\}^3 / q \right]^4 \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (15)$$

で表される。ここで、 C, D はそれぞれ

$$C = K V_l \quad (16)$$

$$D = 2\pi C S_l / V_l^2 \quad (17)$$

であり、 V_l および S_l は領域 α と領域 β を合わせた全体の構造の体積および表面積である。上記の式を用いてフィッティングした結果が図2の実線で示されている。結果は部分散乱関数をよく表しており、モデルの妥当性を示している。フィッティングによって求められた各パラメーターの値を Table 3に示す。よってCBの周りには、ゴムの吸着層がある事が明らかになった。フィッティングの結果より、吸着層の厚みは 5.3nm と求められた。他のパラメーターとして、CB 粒子の凝集構造の大きさ 32.7 nm などが求められた。

Table 2 Scattering length density of each component used in this study

	toluene	d-toluene	SBR	CB
a_i (cm^{-4})	9.41×10^9	5.66×10^{10}	7.33×10^9	6.07×10^{10}

Table 3 Characteristic parameters yielded from fitting

$R_{g,a}$ (nm)	$R_{g,l}$ (nm)	t_l (nm)	ϕ_m	ϕ_l
51.1	41.4	9.7	0.32	0.51
A	B	C	D	σ (nm)
6.47×10^{-18}	3.28×10^{-27}	3.01×10^{-18}	5.77×10^{-27}	5.30

5. 引用(参照)文献等

- [1] 新版ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会(2005).
- [2] T.Koga, M.Takenaka, K.Aizawa, M.Nakamura, and T.Hashimoto, Langmuir, 21, 11409 (2005).

- [3] T.Koga, T.Hashimoto, M.Takenaka, K.Aizawa, N. Amino, M.Nakamura, D. Yamaguchi and S.Koizumi, *Macromolecules*, 41, 453 (2008).
- [4] Sinohara
- [5] S.Koizumi, H.Iwase, J.Suzuki, T.Oku, R. Motokawa, H.Sasao, H.Tanaka, D.Yamaguchi, H. M. Shimizu, and T.Hashimoto, *J. Appl. Cryst.* 40, s474 (2007).
- [6] H.Endo, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 102(2000).
- [7] H.Endo, *J.Chem.Phys.*, 115, 580 (2000).
- [8] H.Endo, D.Schwahn, H.Cölfen, *J.Chem.Phys.*, 120, 9410 (2004).
- [9] S.Miyazaki, H.Endo, T. Karino, K.Haraguchi, and M.Shibayama, *Macromolecules*, 40, 4287 (2007).
- [10] 新高分子実験学第6巻高分子の構造(2)第3章中性子回折・散乱, 共立出版(1997).
- [11] 竹中幹人, 西辻祥太郎, 網野直也, 石川泰弘, 山口大輔, 小泉智, 橋本竹治, *日本ゴム協会誌*, 第81巻, 334(2008).
- [12] G.Beaucage, D.W. Schaefer, *J. Non-Crystal Solids*, 172, 797 (1994).
- [13] G.Beaucage, *J.Appl.Cryst.*, 29, 134 (1996).
- [14] G.Beaucage, *J.Appl.Cryst.*, 28, 717 (1995).