

## 末端を官能基修飾した高機能ゴム材料中のフィラーの構造解析(2)

Structural analysis of filler in functionalized rubber materials 2

湯浅 毅<sup>1)</sup> 富永 哲雄<sup>1)</sup> 曾根 卓男<sup>1)</sup> 山口 大輔<sup>2)</sup> 小泉 智<sup>2)</sup>

Takeshi YUASA Tetsuo TOMINAGA Takuo SONE Daisuke YAMAGUCHI Satoshi KOIZUMI

<sup>1)</sup>JSR 株式会社 <sup>2)</sup>原子力機構

(概要) 末端を官能基修飾した溶液重合 SBR (末端変性 SBR) 中における、補強剤 (フィラー) の 3 次元立体構造を解明するため、小角中性子散乱測定を実施した。その結果、末端変性 SBR はシリカ/カーボンブラック (CB) 併用系においてもフィラーを効果的に微分散させ、エネルギーロスを低減できることがわかった。今後、シリカ、CB 各々の構造を個別に解析することにより、相互作用の有無及び物性への影響を解明する。

キーワード： 低燃費タイヤ，溶液重合 SBR，小角中性子散乱，フィラー凝集構造

### 1. 目的

低燃費タイヤ用途の材料として開発中である末端変性 SBR は、タイヤコンパウンド中でフィラーを微分散させることで、エネルギーロスを低減できると考えられている。本課題では、未解明な部分が多いシリカ、CB 併用系でのフィラーの 3 次元立体構造を中性子散乱測定により解析し、末端変性 SBR の効果を解明することを試みた。

### 2. 方法

末端にフィラー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 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、特定比率のフィラー (シリカ/CB= 50/0, 37.5/12.5, 25/25, 12.5/37.5, 0/50 phr) および硫黄などの各ゴム配合薬品をバンバリー型ミキサーで混合し、さら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。得られた試料について、SANS-J- および PNO により中性子散乱測定を実施した。

### 3. 研究成果

末端変性 SBR を用いた試料および未変性 SBR を用いた試料の、中性子散乱プロファイルを図 1 および図 2 に示す。得られたプロファイルの散乱ベクトル  $q$  の範囲は SANS-J- および PNO 両者を併せて  $3 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ nm}^{-1}$  であり、各試料とも 1 次粒子から高次凝集構造に渡るフィラーの階層構造に関する散乱プロファイルが得られた。末端変性 SBR 試料と未変性 SBR 試料では、 $0.01 < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$  における、フィラーの 1 次凝集体領域のプロファイル形状が異なっており、末端変性 SBR 試料ではより高い散乱ベクトル領域にショルダーが観測された。また各 SBR 試料ともに、CB 配合比率が高くなるにつれて散乱強度が全体的に増大する結果が得られた。

### 4. 結論・考察

同一配合での比較：シリカ、CB 単独/併用系のすべてにおいて末端変性 SBR 試料のショルダーがより高散乱ベクトル領域に観測されたことから、官能基の効果により末端変性 SBR 試料の方が、未変性 SBR 試料よりもフィラーの凝集サイズが小さくなっていることが示された。シリカ/CB 比率によるプロファイル比較：末端官能基の有無を問わず、 $q > 0.1 \text{ nm}^{-1}$  の 1 次粒子領域においては、CB 比率の増加に伴い絶対散乱強度が線形的に増加していた。これは CB の中性子散乱長密度がシリカよりも高いことに起因すると考えられる。その一方で、 $q < 0.1 \text{ nm}^{-1}$  の高次凝集体領域においてはシリカ/CB 比率が 25/25 ~ 0/50 phr の系で散乱強度の逆転が見られた (特に図 1 の末端変性 SBR 試料で顕著であった)。これは、シリカ/CB 併用系と単独系においては、各々のフィラーの階層構造が大きく異なっていることを示唆している。今後、数値解析を進めることによりシリカと CB の散乱プロファイルへの寄与を分離し、各々の構造を解析、フィラー単独系の解析結果と比較することで、フィラーの構造と物性との相関関係を解明し、さらなる末端変性 SBR の開発に活用する。

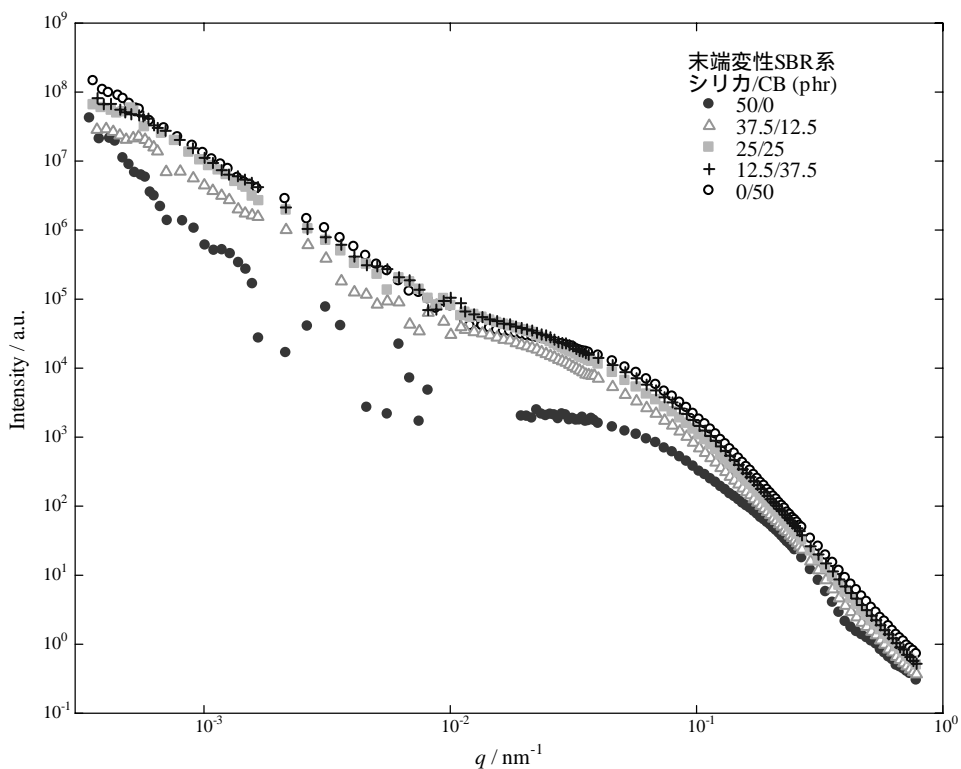


図1 末端変性SBR/シリカ/カーボンブラック試料のSANS - USANS 曲線

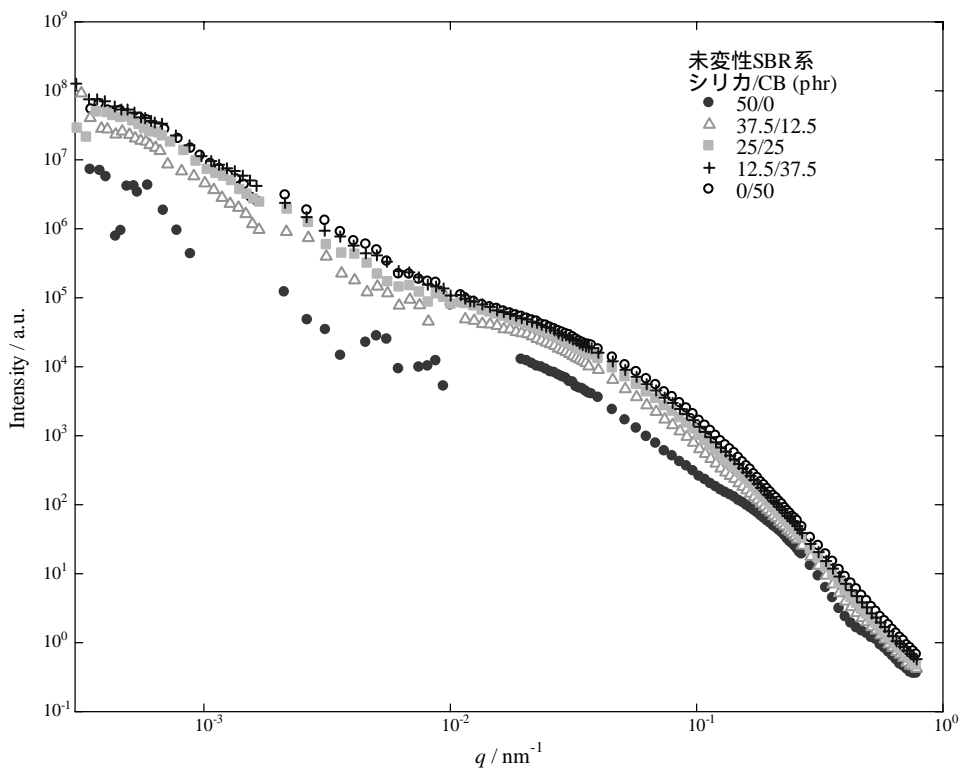


図2 未変性SBR/シリカ/カーボンブラック試料のSANS - USANS 曲線