

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(3)

Structural analysis of filler in functionalized rubber materials 3

湯浅 毅¹⁾ 富永 哲雄¹⁾ 曾根 卓男¹⁾ 山口 大輔²⁾ 小泉 智²⁾

Takeshi YUASA Tetsuo TOMINAGA Takuo SONE Daisuke YAMAGUCHI Satoshi KOIZUMI

¹⁾JSR 株式会社 ²⁾原子力機構

(概要) タイヤコンパウンド中において、末端を官能基修飾した溶液重合 SBR (末端変性 SBR) が架橋網目構造、補強剤 (シリカ) 凝集構造、相分離構造に与える影響を解明するため、小角中性子散乱測定を試みた。その結果、末端変性 SBR を用いたコンパウンドでは、IR や BR をブレンドすることによりシリカの高次凝集構造が変化することが明らかとなった。また、d 化モノマーを用いて合成した SBR 試料 (d-SBR) による予備検討の結果、通常の SBR (h-SBR) と比較して十分な散乱強度が得られ、SBR/IR 相分離構造に由来する散乱プロファイルが得られた。今後、IR や BR ブレンド系において、d-SBR を用いた対照実験を実施し、シリカ凝集構造とあわせて、架橋網目構造や相分離構造を解析し、実用的なタイヤコンパウンド中における階層構造の解明に取り組む。

キーワード： 低燃費タイヤ，溶液重合 SBR，小角中性子散乱，シリカ凝集構造，相分離構造

1. 目的

タイヤコンパウンド中における架橋網目構造、シリカ凝集構造、相分離構造は、タイヤの『転がり抵抗』、『グリップ力』、『補強性』、『耐摩耗性』などの性能と相関があると考えられている。本課題では、高機能タイヤ材料として開発されている末端変性 SBR が、タイヤの諸物性に与える効果を解明するための一環として、タイヤを想定したコンパウンド中における各構造を中性子散乱測定により解析することを試みた。

2. 方法

末端にシリカと反応する官能基を導入した末端変性 SBR を、一般的なアニオン重合法により合成した。合成した SBR を用い、実用的なタイヤモデル配合試料を作製し、シリカ凝集構造を解析するための試料とした。シート状の測定試料は、SBR/IR(or BR)/シリカ=70/30/50 および硫黄などの各ゴム配合薬品をバンパリー型ミキサーにより混合し、さらにプレス加硫を行うことで作製した。得られた試料について、PNO により中性子散乱測定を実施した。

また、架橋網目構造、および相分離構造を解析する目的で、d 化モノマーを用いた SBR を合成し、IR とのブレンド試料 (シリカ未充填) を同様にして作製し、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 を用いたシリカ充填試料として、SBR 単味、IR ブレンド系、BR ブレンド系の試料から得られた中性子散乱プロファイルを図 1 に示す。PNO による測定から得られたプロファイルの散乱ベクトル q の範囲は $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ であった。各試料から、それぞれフィラーの高次凝集構造に由来する散乱プロファイルが得られた。

次に、d-SBR/IR および h-SBR/IR ブレンド系の、シリカ未充填試料から得られた中性子散乱プロファイルを図 2 に示す。PNO の観測領域において、相分離構造に由来する散乱プロファイルが得られ、d-SBR を用いた試料からは、h-SBR を用いた試料よりも十分に高い散乱強度のショルダーが観測された。

4. 結論・考察

末端変性 SBR 単味、IR ブレンド系、BR ブレンド系を比較した図 1 からは、 $2 \times 10^{-3} < q < 3 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ における散乱プロファイルの傾きが、SBR 単味 > BR ブレンド > IR ブレンドの順で大きい事がわかる。これは、各試料中におけるシリカの高次凝集構造 (マスマフラクタル構造) が異なっていることを示しており、変性 SBR を用いたコンパウンドにおいては、IR や BR をブレンドすることによりシリカの 1 次凝集体 ~ 高次構造が大きく変化することが示唆された。今後、SANS-J-1 により SANS 領域の測定を実施し、シリカ階層構造の解析に取り組んでいく。

一方、シリカ未充填 SBR/IR ブレンド試料からは、 $5 \times 10^{-3} < q < 2 \times 10^{-2}$ 付近に μm オーダーの相分離構造に由来すると考えられるショルダーが観測されていた(図2)。さらに、d 化 SBR を用いた試料は、通常の SBR を用いた試料よりも散乱強度が一桁以上高く、相分離構造の解析が精度良く可能であることがわかった。本系においても、SANS-J- により SANS 領域の測定を実施し、nm スケールの架橋網目構造の解析が可能かを確認するとともに、将来的にはシリカ充填系に応用し、タイヤコンパウンド全体の各階層構造の解明に取り組む予定である。

本研究を継続的に実施していくことで、末端変性 SBR がタイヤコンパウンドの階層構造に与える影響を解明し、さらなる高機能タイヤ用先端材料の開発に活用する。

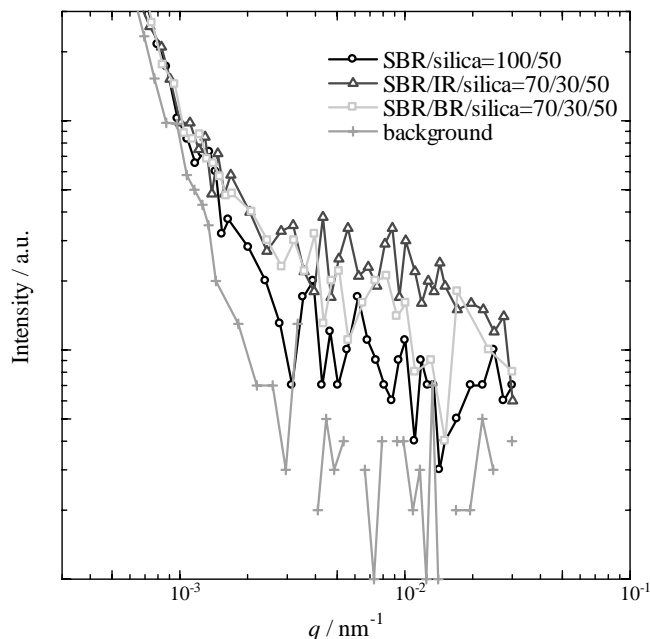


図1 末端変性 SBR を用いたシリカ充填試料の USANS 曲線

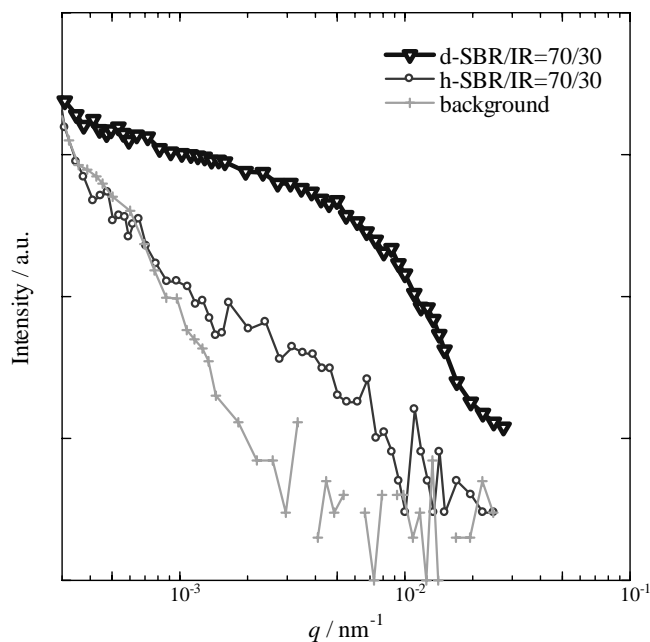


図2 SBR/IR ブレンド (シリカ未充填) 試料の USANS 曲線