

コントラスト変調小角中性子散乱法を用いた シリカ粒子界面におけるゴム吸着層の解明

Revealing the adsorption layer of rubber at the interface of silica particles
using contrast-variation small-angle neutron scattering

中西 洋平¹⁾ 澤田 諭²⁾ 近藤 寛朗²⁾ 柴田 基樹¹⁾ 山本 勝宏³⁾

Yohei NAKANISHI Satoshi SAWADA Hiroaki KONDO Motoki SHIBATA Katsuhiro YAMAMOTO

元川 竜平⁴⁾ 熊田 高之⁴⁾ 宮崎 司¹⁾ 竹中 幹人¹⁾

Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA Tsukasa MIYAZAKI Mikihito TAKENAKA

¹⁾京都大学 ²⁾化学物質評価研究機構 ³⁾名古屋工業大学 ⁴⁾原子力機構

(概要)

前年度にて、スチレン-ブタジエンゴム (SBR) に混合させるシリカ粒子に対して、シランカップリング剤 (SCA) の一種である bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide を添加することで、シリカ粒子の分散性が向上すること、ならびに粒子表面に厚み約 5 nm のゴムの吸着層の形成をコントラスト変調中性子散乱 (CV-SANS) による解析で明らかにした。

本研究では、添加するシランカップリング剤の種類を変えた試料に対して、ヘキサン/重水素化ヘキサン (h-hex/d-hex) 混合溶媒に膨潤させて CV-SANS 測定を実施した。その結果、*N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane で処理した SBR 粒子の分散性や吸着層の形成に違いが見られたことを明らかにした。

キーワード : シランカップリング剤、コントラスト変調、フィラー、吸着層

1. 目的

タイヤ等に用いられるゴムの中には、カーボンブラックやシリカ粒子といった充填剤 (フィラー) が含まれている。タイヤの転がり抵抗と制動性能は相反する性能であるため、その二律背反性能を克服するために、1990 年以降タイヤのトレッド部にシリカとシランカップリング剤 (SCA) が配合されたタイヤが開発・普及してきている [1]。SCA 処理を施すことによりゴム中でシリカ粒子の不均一な凝集が抑えられ、ゴムとしての性能を向上させていると考えられてきた。我々は先行研究 [2] として、SCA 処理の有無による構造の違いを調べるために、シリカ粒子を 12 phr 含むスチレン-ブタジエンゴム (SBR) を Dicumyl peroxide (DCP) で架橋させ、ヘキサン/重水素化ヘキサン (h-hex/d-hex) の混合溶媒で膨潤させた試料を用いたコントラスト変調中性子散乱 (CV-SANS) 実験を実施した。その結果、SCA の一種である bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide の添加効果として、ゴム中でシリカ粒子の凝集が抑えられていること、粒子表面に厚み 5 nm のポリマー吸着層が存在していることを明らかにした。本研究ではこれを発展させ、異なる SCA による処理を施したことによるシリカ粒子の分散性や吸着層の形成の違いについて明らかにすることを目的とした。

2. 方法

Table 1 に示す配合組成でバンバリーミキサーを用いて混練した、粒径 100 nm のシリカ粒子を含む厚み 1 mm の SBR シートを測定試料として用意した。SCA はアミノ基を付与できる *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane を用いた。得られた試料を h-hex/d-hex 混合溶媒中に 24 時間浸して膨潤させた。h-hex/d-hex 混合溶媒の体積比は 0/100、30/70、50/50、

Table 1. Composition of the sample; parts per hundred rubber (phr) used in this study.

	SBR
SBR (JSR1502)	100
Silica (KE-P10)	12
DCP	2
SCA ¹⁾	6

¹⁾ *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane

70/30、100/0 の 5 種とした。膨潤させたゴム試料に対して、カメラ長 10 m および 2 m で CV-SANS 測定を実施した。CV-SANS 測定に用いた中性子の波長は 0.65 nm であり、検出器として 2 次元 ³He 位置敏感型検出器および光電子増倍管を用いた。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に所定の h-hex/d-hex 比で溶媒膨潤させた SBR の CV-SANS プロファイルを示す。それぞれの混合溶媒比によって散乱プロファイルに変化が見られた。この測定系をシリカ粒子、ポリマー、溶媒の 3 成分とみなすとき、散乱強度は以下の式で表される。

$$I(q) = (a_S - a_H)^2 S_{SS}(q) + 2(a_S - a_H)(a_P - a_H)S_{PS}(q) + (a_P - a_H)^2 S_{PP}(q)$$

ここで、 a_P 、 a_S 、 a_H はそれぞれ SBR、シリカ粒子、溶媒の散乱長密度、 $S_{PP}(q)$ 、 $S_{SS}(q)$ は SBR、シリカ粒子の self-term 部分散乱関数、 $S_{PS}(q)$ は SBR とシリカ粒子の cross-term 部分散乱関数である。特異値分解法による疑似逆行列を解くことによりそれぞれの部分散乱関数を求めた。その結果を Fig. 2 に示す。膨潤試料中で粒子は孤立粒子として振る舞い、かつ粒子界面のポリマー吸着層が存在しないと仮定した場合、それぞれの部分散乱関数は以下のように記述できる[2]。

$$S_{SS}(q) = n[(\langle F_\alpha(q)^2 \rangle + \langle F_\alpha(q) \rangle^2 (\mathcal{F}(q) - 1))],$$

$$S_{PS}(q) = -\varphi_m S_{SS}(q),$$

$$S_{PP}(q) = \varphi_m^2 S_{SS}(q) + S_{PP,th}(q),$$

ここで、構造因子 $\mathcal{F}(q)$ には Percus–Yavick モデルで記述されるものを用いた。 n は粒子の数密度、 φ_{PY} は Percus–Yavick モデルで記述される剛体球の体積分率、 φ_m は膨潤試料におけるポリマーの体積分率である。形状因子 $F_\alpha(q)$ は以下の式で記述される。

$$F_\alpha(q) = \frac{4\pi r^3 [\sin(qr) - qr \cos(qr)]}{(qr)^3}$$

$$\langle F_\alpha(q) \rangle = \int_0^\infty F(q) D(r) dr, \quad \langle F_\alpha(q)^2 \rangle = \int_0^\infty F(q)^2 D(r) dr$$

なお、 $D(r)$ は平均粒径 r_0 として以下に定義されるガウス関数であり、以下のように表せる。

$$D(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2}\right]$$

これを用いてフィッティングを行った結果を Table 2 に示す。フィッティング曲線は実験で得られたプロットをよく再現した。この結果から、*N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane で処理した場合、ゴム中でシリカ粒子の凝集はないものの、粒子界面で吸着層が生成されることがわかった。

Table 2. Characteristic parameters for SBR.

n	r_0	σ	φ_{PY}	φ_m	$S_{DB}(0)$	ε	$S_{OZD}(0)$	ξ
[cm ⁻³]	[nm]	[nm]			[cm ³]	[nm]	[cm ³]	[nm]
2.46×10^{13}	54.0	8.0	0.15	0.48	1.53×10^{-19}	23.6	6.28×10^{-22}	1.8
$\pm 0.05 \times 10^{13}$	± 0.48	± 0.29	± 0.01	± 0.01	$\pm 1.06 \times 10^{-19}$	± 8.7	$\pm 1.01 \times 10^{-22}$	± 0.27

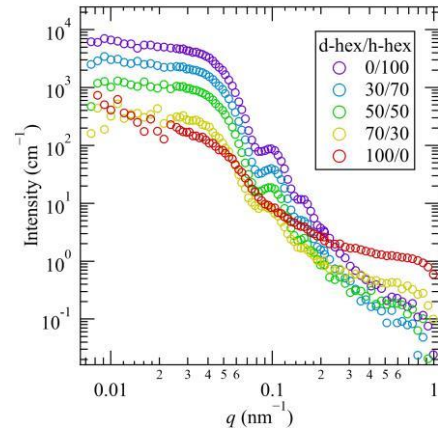


Figure 1. SANS profiles of SBR. The inset indicates the solvent ratio of d-hex/h-hex.

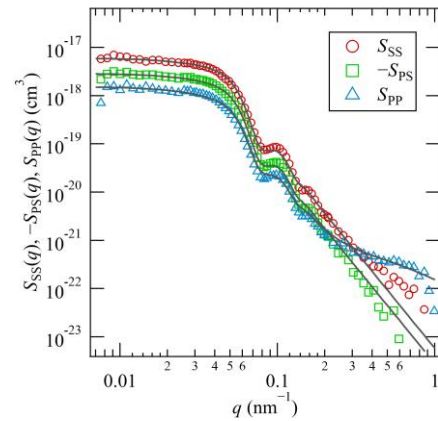


Figure 2. Partial scattering functions of SBR. The black lines indicate the fitting results.

4. 引用(参照)文献等

- [1] R. Zafarmehrabian, S.T. Gangali, M.H.R. Ghoreishy, M. Davallu, The Effects of Silica/Carbon Black Ratio on the Dynamic Properties of the Tread compounds in Truck Tires, E-J. Chem. 9(3) (2012) 1102–1112.
- [2] Y. Nakanishi, M. Shibata, S. Sawada, H. Kondo, R. Motokawa, T. Kumada, K. Yamamoto, K. Mita, T. Miyazaki, M. Takenaka, Analyses of hierarchical structures in SBR rubber by using contrast-variation SANS: Effects of a silane coupling agent, Polymer 306 (2024) 127209.