

ゴム/シリカ充填系の階層構造の粒径依存性の解明

Particle size dependence of hierarchical structures in rubber/silica systems

竹中 幹人¹⁾ 中西 洋平¹⁾ 元川 竜平²⁾ 熊田 高之²⁾ 杉田 剛²⁾ 上田 祐生²⁾

Mikihito TAKENAKA Yohei NAKANISHI Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA Tsuyoshi SUGITA Yuki UEDA

山本 勝宏³⁾ 柴田 基樹¹⁾ 宮崎 司¹⁾

Katsuhiko YAMAMOTO Motoki SHIBATA Tsukasa MIYAZAKI

¹⁾京大 ²⁾原子力機構 ³⁾名工大

(概要)

本研究では、中性子を用いたコントラスト変調小角中性子散乱 (CV-SANS) 法を用いて、シリカ充填剤において添加するシランカップリング剤がどのように階層構造に影響を与えるかを調べた。d-hex/h-hex 中で溶媒膨潤させた SBR 試料の CV-SANS プロファイルから、シリカ粒子自己相関、ポリマー自己相関およびシリカ-ポリマー相互相関に由来するそれぞれの部分散乱関数 $S_{ss}(q)$ $S_{pp}(q)$ および $S_{ps}(q)$ を導出した。 $S_{ss}(q)$ を表現でき、シランカップリング剤によってシリカ粒子の凝集構造が変化することがわかった。

キーワード：階層構造、ゴム充填系、小角中性子散乱

1. 目的

近年、タイヤの廃棄による環境破壊が問題になってきており、タイヤの長寿命化による廃棄量の削減は喫緊の課題である。タイヤは、天然ゴムやスチレンブタジエンランダム共重合体などのゴムに対して、1) シリカ粒子やカーボンブラック などのゴムの物性を補強する充填剤、2) ゴム分子のネットワークを創成するための硫黄、3) 硫黄のネットワーク生成を加速するための酸化亜鉛、など様々な材料を、バンバリーミキサー等の混合機により混練し、成形後加熱してネットワークを形成させて、製品化する。ゴムの物性を大きく左右するものは、充填系の形成する階層構造、ゴムの架橋構造、ゴム充填剤とゴム界面の界面におけるゴムの吸着層、シランカップリング剤によるシリカ表面の吸着構造である。本研究では、中性子を用いたコントラスト変調中性子散乱 (CV-SANS) 法を用いて、添加するシランカップリング剤を変えることによる、ゴム-シリカ充填系の階層構造の変化について調べた。

2. 方法

ゴムとしてはスチレン-ブタジエンランダム共重合体 (SBR) を用いた。粒径約 100 nm のシリカ粒子を 12 phr をフィラーとして含有するスチレン-ブタジエンゴムを試料として用いた。シランカップリング剤を 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (en-APTAS) や bis-[3-(triethoxysilyl) propyl]tetrasulfide (TESPT; Evonik Si69) に変えることにより SBR と Si シリカ粒子の相互作用を変化させて階層構造の変化厚み 0.5 mm の SBR 試料について、種々の組成比での重水素化ヘキサシ (d-hex) /ヘキサシ (h-hex) 混合溶媒に一晩浸すことで膨潤させた。膨潤後の SBR 試料を石英セルに移して SANS 測定を行った。

3. 結果及び考察

d-hex/h-hex 中で溶媒膨潤させた en-APTAS 含有 SBR 試料の CV-SANS プロファイルを図 1 に示す。プロファイルから、シリカ粒子自己相関、ポリマー自己相関およびシリカ-ポリマー相互相関に由来するそれぞれの部分散乱関数 $S_{ss}(q)$ $S_{pp}(q)$ および $S_{ps}(q)$ を導出した。一対の球を仮定したモデルで $S_{ss}(q)$ を表現でき、en-APTAS 添加

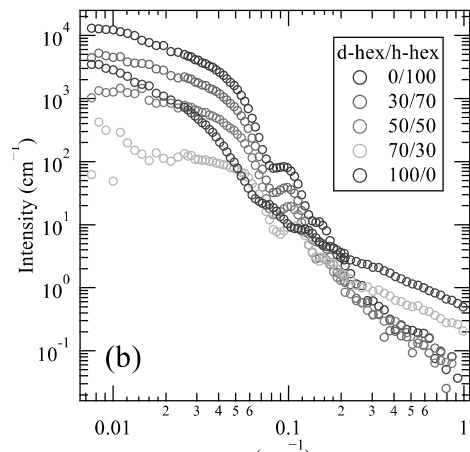


Figure 1. Partial scattering functions for SBR/Si with en-APTAS.

の試料は TESPT 添加の試料に比べてシリカ粒子の凝集が増加することがわかった。またシランカップリングを入れていない系のほうがより凝集することが明らかになった。

4. 引用(参照)文献等

1. Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Watanabe, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S. Analyses of hierarchical structures in vulcanized SBR rubber by using contrast-variation USANS and SANS. *J. Appl. Crystallogr.* **2021**, *54* (3), 949-956.
2. Takenaka, M. Analysis of structures of rubber-filler systems with combined scattering methods. *Polym. J.* **2012**, *45* (1), 10–19.