

末端を官能基修飾した高機能ゴム材料の開発 (5) Development of Advanced Rubber Materials Having Functionalized Polymer Chain Ends (5)

湯浅 毅, 富永 哲雄, 曾根 卓男
Takeshi Yuasa, Tetsuo Tominaga, Takuo Sone

JSR 株式会社
JSR Corporation

省燃費タイヤ用末端変性 SBR (スチレンブタジエンゴム) の開発に向けた基礎情報を得るため、ゴム配合物中でのシリカ粒子の構造・分散状態を小角、および超小角 X 線散乱法(SAXS,USAXS)により解析中である。今回の実験では、タイヤ配合物中に含まれる化合物単体、及びそれらをゴム中に分散させた試料を測定し、各化合物の散乱プロフィールへの寄与を確認した。また、官能基の有無でシリカ由来の構造・分散状態の違いが明確に表れる配合系として酸化亜鉛を除いた系が有効であることが分かった。

キーワード：高分子, 合成ゴム, タイヤ, 超小角 X 線散乱

背景と研究目的：

近年の環境問題への取り組みとして、温室効果ガスの一つである二酸化炭素の排出量削減に向けた自動車の燃費向上は急務の課題である。自動車の燃費向上を図るうえでタイヤの転がり抵抗を低減させることは重要な因子の一つであり、エネルギーロスを抑えるための材料開発が進められている。燃費への寄与が大きいタイヤトレッド部は、主に合成ゴムとフィラー（補強剤）で構成されており、ゴム中でのフィラーの分散状態はタイヤの性能に大きく影響することが知られている。また近年では、転がり抵抗とウェットスキッド特性のバランスを大幅に改善できることから、シリカフィラーが主流になりつつある。このような背景から、ゴム中でのシリカの分散性向上を目的とした、末端に官能基を導入した（末端変性）溶液重合 SBR が開発されている。末端変性 SBR は、ポリマー末端とシリカとの相互作用により、混練時にシリカがゴム中に微分散されることでフィラー由来のロスが大幅に低減され、さらにポリマーの自由末端が減少することでポリマー由来のロスが低減されると考えられている。

我々はこれまで、末端変性 SBR 中でのシリカの構造や分散状態を解析するため SPring-8 BL19B2 にて数ナノ～数百ナノメートルの構造情報が得られる SAXS, USAXS 実験を行い、末端変性 SBR と未変性 SBR ではシリカの分散状態が大きく異なり、末端変性 SBR 中でシリカの凝集体は数十ナノメートルまで細かく砕けて均一に分散していること、更に、末端変性 SBR は同じくシリカの分散を目的として用いられるシランカップリング剤に比べより細かくシリカを分散させることを見だし、末端変性 SBR が転がり抵抗の低減に対し非常に優れていることを明らかにした。しかしながら、タイヤトレッド配合物はフィラー以外にも数多くの化合物からなる複合材料であり、実配合物中の正確なフィラーの構造を解明するには、各化合物の散乱プロフィールへの寄与を明らかにし、数値解析により分離する必要がある。そこで今回の実験では、各配合物単体および散乱能の高い化合物をゴム中に分散させた試料の SAXS, USAXS 測定を行い、各化合物の散乱プロフィール形状を確認し、数値解析による各化合物の寄与を分離するための指標を得ることを目的とした。

実験：

末端にシリカ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 SBR にシリカ、硫黄、酸化亜鉛などの各ゴム配合薬品を、散乱プロフィールへの寄与を分離する目的で系統的に組み合わせた配合物をバンバリー型ミキサーで混練り後、プレス加硫を行いシート状の測定試料を作製した。USAXS および

SAXS 測定は BL19B2 で行った。USAXS は従来通り試料を第 2 ハッチ，検出器を第 3 ハッチに設置しカメラ長 39.6m，SAXS は試料，検出器とも第 3 ハッチに設置することでカメラ長を 2.7m に設定した。X 線エネルギーは 18keV とし，ピクセル検出器 PILATUS を用い散乱データを得た。

結果および考察：

Fig.1 は末端変性 SBR および未変性 SBR とシリカ，硫黄，酸化亜鉛等からなるこれまで検討してきたタイヤトレッドを想定した加硫物試料の SAXS および USAXS の測定結果である。また，Fig.2 は前記配合系から酸化亜鉛を除いて作製した末端変性 SBR および未変性 SBR の加硫物試料の測定結果である。Fig.1 と Fig.2 を比較した結果，酸化亜鉛の有無で散乱プロファイルが大きく変わることがわかる。末端官能基の有無に関係なく両試料とも散乱ベクトル $q > 0.07 \text{ nm}^{-1}$ の領域ではプロファイル形状がほぼ一致し，シリカの一次粒子領域においてはシリカの散乱が支配的であった。一方で $q < 0.07 \text{ nm}^{-1}$ の領域ではシリカの凝集体構造および酸化亜鉛の両物質が散乱に寄与したプロファイルが観測された。従って，これまでの配合系で作製した試料中でシリカ本来の凝集構造を考察するには酸化亜鉛の散乱寄与を考慮した解析が必要であるといえる(Fig.1)。

一方で加硫形態は異なるが，酸化亜鉛を除いた配合系で作製した試料は，末端官能基の有無がシリカ分散状態へ及ぼす影響をより明確に考察できると考えている(Fig.2)。実際，Fig.1 と比較して Fig.2 では，シリカの高次構造に関する散乱プロファイルの違いが顕著に観測された。末端変性 SBR の場合，シリカの一次凝集体よりも高次のマスマフラクタル構造由来のプロファイルの傾きが，また未変性 SBR 試料では $q = 0.02 \text{ nm}^{-1}$ の領域にシリカ凝集体由来の肩がそれぞれ観測されている。この結果は，末端官能基の有無で分散しているシリカ凝集体の大きさが異なり，末端変性 SBR の方がより細かなシリカ凝集体として微分散させていることを示唆している。そして，今回得られた結果は，加硫系は異なるとはいえ，末端変性 SBR とシリカ凝集構造，更にはタイヤ物性との相関を考察するうえで重要な情報となると考えている。

以上の実験結果から，複雑な多成分系からなるタイヤ配合物の数百 nm 領域中で形成されるシリカの凝集構造とそれらのネットワークの解明には，酸化亜鉛の影響を考慮する必要があることを確認した。一方で，酸化亜鉛を除いて作製した試料を用いると，末端変性 SBR と未変性 SBR でより明確にシリカの分散状態の違いが表れ，定量的に解析，評価できることを明らかにした。

今後の課題：

今回の実験で，様々な化合物で構成されるタイヤ配合物中のシリカの分散状態を正確に解析するには，各物質の散乱能，部分散乱関数，およびそれらの相互作用項を計算から求めて解析する必要があることを確認した。今後，Fig.1, Fig.2 および今回実験で得た散乱プロファイルの解析を進め，シリカ本来の構造を明らかにしていく。また，酸化亜鉛を除いたモデル配合系でシリカ凝集構造の散乱実験を継続して進め，導入した官能基構造とシリカ分散状態の関係を把握することで低燃費タイヤに適した末端変性 SBR の設計の基礎情報を得ていく。

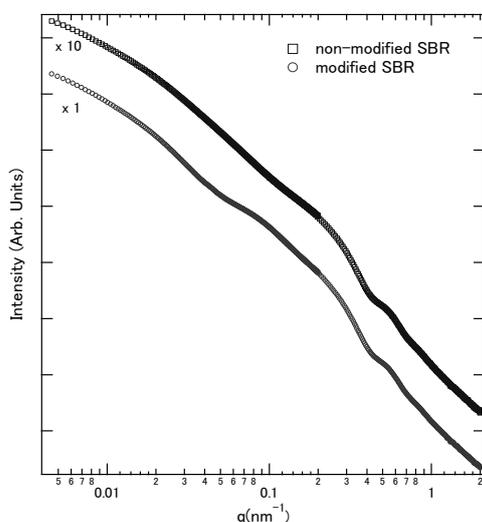


Fig.1 SAXS-USAXS profiles of modified SBR and non-modified SBR vulcanizates with S / ZnO.

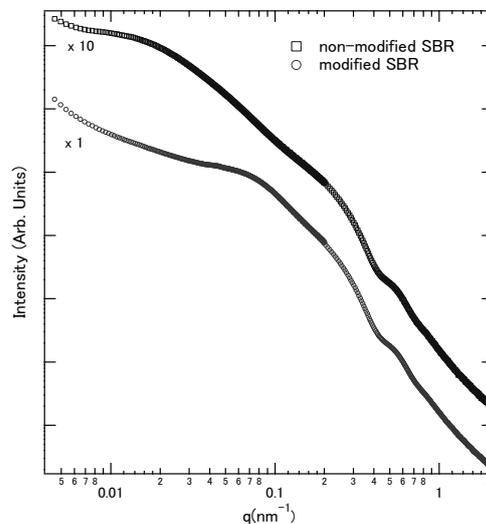


Fig.2 SAXS-USAXS profiles of modified SBR and non-modified SBR vulcanizates with S.