

先端量子ビーム分析法を利用したフィラー充填 ゴムの階層構造と力学特性の相関説明

京都大学化学研究所 中西 洋平

フィラー充填系のゴム材料はタイヤやベルトなど工業的に幅広く用いられている。ゴム中にてフィラーの凝集が強く生じた場合、Payne 効果によりコンパウンド粘度が上昇、機械的強度が低下してしまう。シリカ粒子充填系ゴムにおいては、シランカップリング剤の添加により Payne 効果が抑制されることが知られている。本研究では、シリカを含むスチレンーブタジエンゴム (SBR) を対象に、シランカップリング剤の添加に伴う高次構造の変化について、コントラスト変調小角中性子散乱 (CV-SANS) 法を用いて解析した。なお先行研究として、シランカップリング剤を含まない SBR については 6 割程度の粒子が凝集していること、シランカップリング剤の一種である Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT) を添加した場合には粒子の凝集が抑えられ、かつ粒子界面に約 5 nm の厚みで高分子が密にネットワーク構造を形成した吸着層が存在することを明らかにしている[1]。本研究ではこれを発展させ、種々のシランカップリング剤を用いた場合におけるシリカ充填 SBR の階層構造について、CV-SANS 法を用いた解析を行った。これにより、シランカップリング剤の表面処理による改質がシリカ粒子の分散性や粒子界面におけるポリマーの構造と力学特性との相関関係について調べた。

実験試料として、粒径約 100 nm のシリカ粒子を 12 phr、dicumyl peroxide を 2 phr 含む SBR に、シランカップリング剤の一種である TESPT、3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (en-APTAS)、あるいは 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSPMA) を 6 phr 添加した試料 (SBR-T、SBR-A、SBR-M) を準備した。ゴムはバンバリーミキサーで混練した後、2 軸ロールで 140°C にて成形した。得られたゴム試料を 5 種の比率における hexane-d₁₄/hexane 混合溶媒 (d-hex/h-hex) に膨潤させた後、石英セルに封入して CV-SANS プロファイルを得た。CV-SANS 実験は JRR-3 SANS-J ビームラインにて実施した。用いた中性子の波長は 0.65 nm、サンプル位置でのビーム径は 15 mm であり、検出器は ³He 検出器および光電子増倍管を用いた。また、それぞれのゴムシートについて線形粘弾性測定を実施し、ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率 G' の比較を行った。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 ($S_{SS}(q)$, $S_{PP}(q)$, $S_{PS}(q)$) について、特異値分解法を用いた疑似逆行列を解くことで導出した。この解析

手法により、SBR-T では 2 割程度のシリカ粒子が凝集しているものの、粒子界面にマトリックスポリマーと比べてポリマーの密度が高くなっている高分子吸着層が厚み 5 nm ほど見出されていることが先行研究[1]で判明している。SBR-A では粒子が完全に分散し、粒子間干渉を Born-Green 近似で記述したモデルで $S_{SS}(q)$ を表現でき、試料中のシリカ粒子に凝集が見られないことがわかった。この粒子間干渉項から、粒径 100 nm のシリカ粒子同士における相関長は約 120 nm と評価された。また、膨潤状態におけるマトリックスポリマーの体積分率 ϕ_m を用いて $S_{PS}(q) = \phi_m S_{SS}(q)$ 、 $S_{PP}(q) = \phi_m^2 S_{SS}(q)$ となっていたことから、粒子界面における高分子吸着層は SBR-A では見られないことがわかった。一方で、SBR-M では全ての粒子が対を形成すると仮定したモデルで $S_{SS}(q)$ を表現することができた。これは全てのシリカ粒子が凝集体を形成していることを意味している。 $S_{PP}(q)$ 、 $S_{PS}(q)$ も併せて詳細に解析した結果、粒子界面においてシランカップリング剤とマトリックスポリマーが入り混ざった層が約 1 nm 存在していることがわかった。また、線形粘弾性測定による SBR-A、SBR-M、SBR-T のゴム状平坦領域における G' はそれぞれ 7.1 MPa、6.3 MPa、3.1 MPa と評価された。SBR-M で使用したシランカップリング剤 TMSPMA は末端にメタクリロイル基がある。このメタクリロイル基同士が反応した結果、粒子同士がシランカップリング剤を通して化学結合し、凝集体を形成したと考えられる。粒子の凝集が生じた場合には弾性率が高くなり、先行研究[1]においてもシランカップリング剤 TESPT の添加で粒子の凝集が抑えられたことによる弾性率の低下について報告している。SBR-M と SBR-T を比較すると、シリカ粒子の凝集体の形成割合が SBR-M のほうが高いことから、 G' についても SBR-M のほうが大きくなることは凝集体の形成割合の多さで説明できる。しかしながら、SBR-A はシリカ粒子が完全に分散していると解析されているにもかかわらず、 G' は最も大きくなっている。さて、SBR-A におけるシリカ粒子の相関長は約 120 nm と評価された。これは en-APTAS で表面処理を行うことにより、粒子の分散性が向上しただけでなく、シリカ粒子の排除体積が増大していることを示唆している。これによりゴム中に含まれるシリカ粒子の見かけの体積分率が増大したことで、SBR-A の G' が大きくなったのではないかと考察している。

【参考文献】

- [1] Nakanishi, Y.; Shibata, M.; Sawada, S.; Kondo, H.; Motokawa, R.; Kumada, T.; Yamamoto, K.; Mita, K.; Miyazaki, T.; Takenaka, M. *Polymer* **2024**, *306*, 127209.