



シリカ分散ゴム材料におけるシリカ粒子の分散性評価

山本勝宏，壁谷陸

名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学科

キーワード：シリカ，ゴム，小角散乱，カルボキシ変性

1. 背景と研究目的

ゴムの補強効果を目的にシリカなどのフィラーを添加することが一般的となっている。フィラー粒子粒子表面に極性基を有する場合、天然ゴムのような疎水性高分子マトリックスに対し分散性が悪い。通常は、シランカップリング剤によるシリカ粒子の表面修飾を行い、両者の結合性を高める方法が広く用いられている。幅広い樹脂やゴムなど用途の全てに市販のシランカップリング剤が対応しきれていると言えないのが現状であり、さらなる界面修飾剤の研究が求められている。そこで本研究では、界面修飾剤にカルボキシル変性ブロック共重合体を用いることによるアプローチを行った。今回はマトリックスにイソプレンゴムを想定して、ポリスチレン-ポリイソプレン共重合体 (SI) を合成し、その側鎖にカルボキシル基を導入した SI-COOH を調製した。スチレンを含むブロック共重合体とする理由は、同じ分子量のホモポリイソプレンと比較し高い弾性率を持ち、イソプレンゴムに充填する際の全体の弾性率の低下を防ぐことを目的とした。ここでは、合成した共重合体中へのシリカの分散性の評価を小角散乱法から観察した。

2. 実験内容

真空下でリビングアニオン重合により SI ($M_n=5.0 \times 10^4$, PI ブロック鎖の体積分率 0.8) を合成した。合成した SI をシクロヘキササンに溶解させ、真空下、テトラメチルエチレンジアミンと sec-BuLi をシリレンジで所定量導入した。攪拌しながら十分に反応させた後、反応容器を CO_2 ガスで満たし、さらに攪拌した。その後、メタノールに再沈殿し回収した。この時点で、カルボン酸はリチウム塩 (SI-COOLi) となっている。乾燥後、塩酸を加えた THF に溶解させ、再度メタノールに再沈殿して回収しカルボン酸化 SI (SI-COOH) を得た。合成したポリマー (SI-COOH) を THF に溶解させ、水分散シリカ (日本触媒、粒子径 110 nm) を最終濃度が 5phr (parts per hundred resin) になるように添加し、溶媒キャスト法によりフィルムを作成した。作製したフィルムをダンベル型に打ち抜き、引張試験を行いながら、小角 X 線散乱との同時測定を行った。小角散乱 (SAXS) 測定は BL8S3 カメラ長約 4m 波長 0.15 nm とし、検出器は Pilatus 100K を 2 台つないで利用した。得られた 2 次元散乱データを扇形平均をとって、一次元化プロファイルに変換した。

3. 結果および考察

SI にシリカを混合させキャストしたフィルム (SI/Silica) では、Figure 1 に示すようにシリカが凝集して塊状になりうまく分散性が悪いことがわかる。一方、SI-COOH (カルボン酸率 4.6 mol%/isopren unit) にシリカを混合させた系では、キャスト後のフィルム表面が滑らかであり、シリカが均一に分散している様子がうかがえた。Figure 2 にそれぞれのフィルムに対し小角 X 線散乱測定したものを示す。SI/silica ではシリカ粒子の凝集による粒子間干渉によるピーク (矢印) が観測された。このピーク位置から求まる粒子間距離は 115 nm であり、直径にほぼ等しいことからシリカ粒子が密に凝集していることがわかる。一方、SI-COOH/silica では粒子間相互作用によるピークは表れず、シ

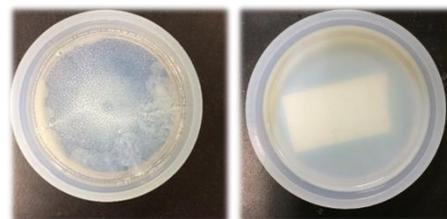


Fig.1 Appearance of SI/silica (left) and SI-COOH/silica (right).

リカ粒子の孤立散乱のみ観測された。つまり、シリカ粒子のマトリックスへの分散性が高いことが伺える。

Figure 3 に試料を引っ張りながら小角 X 線散乱測定をしたデータを示す。本実験では引張試験に対する効果を散乱より考察しやすくするため、粒子間干渉が観測される試料を用いて測定を行った。SAXS 結果をみると、SI/Silica 試料は引張試験には耐えられる試料の弾性率が不足しているため測定は行えなかった。そこで、リチウム塩となった試料 SI-COOLi/Silica を作成し引張試験を行った。SI-COOLi/Silica では引張に対して散乱プロファイルの変化はほぼなく試料の薄化による散乱強度の低下のみ観測された。一方 SI-COOH/Silica においては粒子間干渉によるピークが引張とともに小角側へシフトしていくことが分かった（引張方向と同一方向）。試料に歪を与えた際に、シリカ粒子間の距離が変化しない（散乱プロファイルの変化がない）SI-COOLi に対し、SI-COOH は歪の増加とともにシリカ粒子間距離も大きくなっていることがわかる。つまり、SI-COOH とシリカ粒子が強く相互作用し、試料伸長にあわせて、シリカ粒子も追従して移動している。SI-COOLi では COOH とシリカ表面の相互作用が遮蔽され高分子鎖が変形してもシリカはそれに追従できていないと思われる。

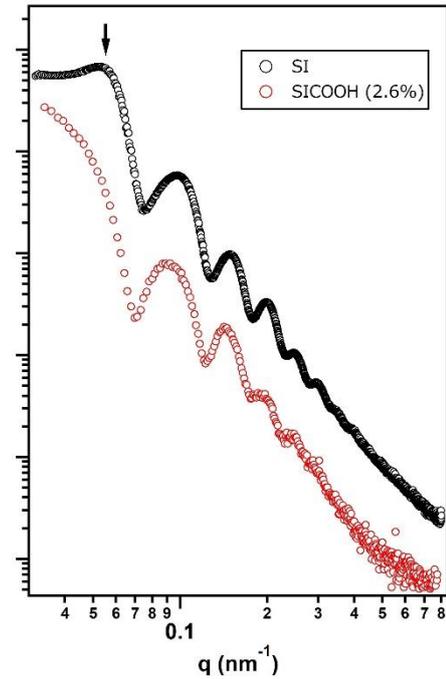


Fig.2 One-dimensional SAXS profiles of SI/silica (top) and SI-COOH/silica (bottom).

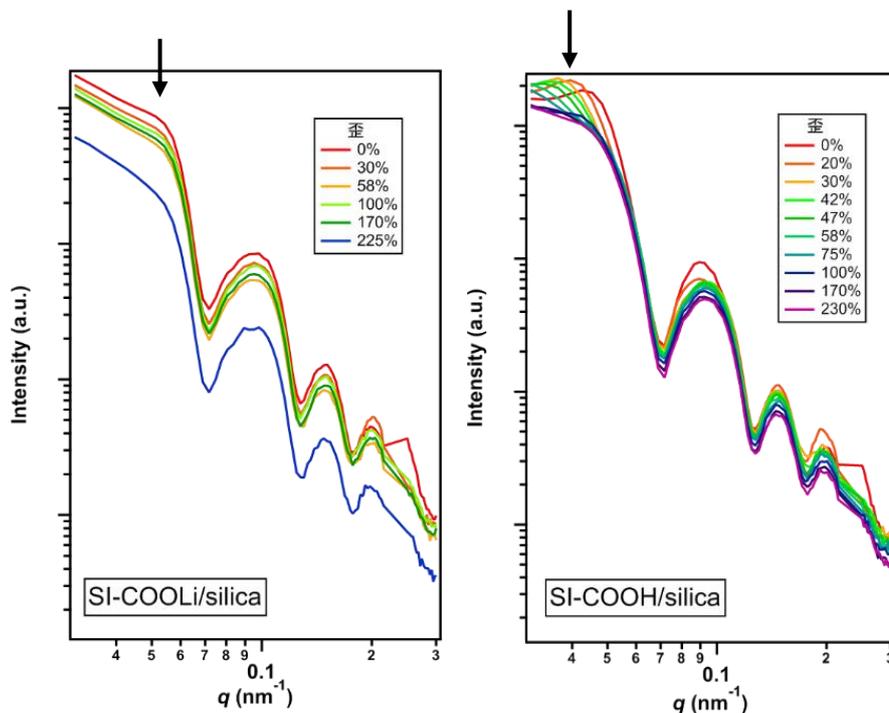


Fig.3 One-dimensional SAXS profiles along elongation direction.