中性子多成分階層構造解析による持続可能社会に向けた材料開発 Analyses of multicomponent hierarchical structures in soft materials using neutron for a sustainable society

竹中幹人*A), 熊田高之^{B)}, 宮﨑司^{C)}, 中西洋平^{A)}

Mikihito Takenaka *A), Takayuki Kumada ^{B)}, Tsukasa Miyazaki ^{C)}, Yohei Nakanishi ^{A)},

^{A)} Institute for Chemical Research, Kyoto University

^{B)} Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society

Abstract

We performed a contrast-variation neutron scattering analysis of silica particle-filled SBRs treated with/without a silane coupling agent. As a result, it was found that the silane coupling agent treatment resulted in a higher density of polymer on the particle surface. We also have successfully visualised the heterogeneity of rubber blends during the blending process by neutron radiography.

Keyword: contrast-variation method, small-angle neutron scattering, silane coupling, neutron radiography

1. 緒言

我が国の素材産業は材料の高機能性を武器として、 世界をリードしている。材料の高機能化は、多成分 の複合材料あるいはコンポジット材料で実現してい る。我が国の優位性は、製造された多成分からなる 材料の階層構造を、精密に明らかにする構造解析技 術を基にした機能設計に依っていて、今後もこのビ ジネスモデルは維持されるべきである。さらに優位 性を上げるためには、構造解析を基にした材料の性 能保証だけではなく、材料が利用される環境での耐 用年数の保証という価値を提供することが求められ ている。たとえば自動車用の有機/無機コンポジット 材料などでは、材料の耐用年数の保証が、開発され た材料が川下のメーカに採用されるか否かを決定す るようになっている。よって、材料が製造されてか ら使用される環境下で破壊に至るメカニズムを明ら かにし、それを基に材料の寿命を予想する学理を確 立することが喫緊の課題になっている。そこでこの 連携重点研究課題においては、中性子を用いた小角 散乱とイメージング技術を組み合わせた階層構造解 析技術の確立により、多成分系からなる複合材料・ コンポジット材料の広い長さスケールの階層構造の 解明を目指している。

本年度は、タイヤなどに使われているゴム充填系 の多成分階層構造に着目した。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 一等の混合機により混錬し、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 きく左右する構造は、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 けるゴムの吸着層である。シリカ充填剤を用いたゴ ム充填系においては、シランカップリング剤を用い ることにより、ゴムとシリカ粒子の親和性をあげる ことによってゴム吸着層の改質を試みている。しか し、シランカップリング剤によってゴム吸着層がど のように変化しているかをこれまでは定量的に観測 されてこなかった。そこで、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、シリカ充填剤を用いたゴム充填系におけ るゴム吸着層のシランカップリング剤による変化を 明らかにすることにした。

また、ゴム充填系の混合過程における材料の分散 の状況の変化について観察することができなかった ため、混合の効率化などを図るためには経験に頼っ てその最適条件を定めている。混合過程を可視化す ることによるプロセスの最適化が、SDGsの促進にお いても重要なポイントとなる。そこで、本研究では、 混合機中の材料の混合過程を可視化するための予備 実験として、ゴムブレンドの混錬過程の異なる材料 を作成し、中性子ラジオグラフィを用いてイメージ ングをすることによって、その材料の混合の進み具 合を可視化することを試みた。

2. CV-SANS を用いたシリカ粒子充填系ゴ ムのフィラー界面構造解析

2.1 実験

* takenaka@scl.kyoto-u.ac.jp

ゴムとしてはスチレンーブタジエンランダム共重 合体(SBR)を用いた。シランカップリング未処理また はシランカップリング剤処理を施したシリカ粒子を フィラーとして含有するスチレンーブタジエンゴム (N-SBR、S-SBR)を試料として用いた。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へ キサン (d-hex) / ヘキサン (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。

SANS 実験は JRR-3 SANS-Jビームラインにて実施 した。入射した中性子線の波長は 0.635 nm または 0.613 nm、カメラ長は 799 nm および 9199 nm であ った。得られた 2 次元散乱像について検出器の感度 補正を行った後、円環平均処理により 1 次元強度プ ロファイルを得た。散乱強度については Al 標準試料 にて校正し絶対強度化を行い、バックグラウンド、 検出器の電気ノイズ、および非干渉性散乱を減算し た。

2.2 結果

Figure 1a, 1b はそれぞれシランカップリング剤未処 理および処理後のシリカ粒子充填系 SBR (N-SBR、 S-SBR) について、種々の d-hex/h-hex 比率で膨潤さ せたときの SANS プロファイルである。ここでの散 乱強度*I*(*q*)は以下の式のように記述できる^[1,2]。

$$I(q) = (a_{\rm P} - a_{\rm H})^2 S_{\rm PP}(q) + 2(a_{\rm P} - a_{\rm H})(a_{\rm S} - a_{\rm H}) S_{\rm PS}(q) + (a_{\rm S} - a_{\rm H})^2 S_{\rm SS}(q)$$

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 Figure 2a, 2b に示 す。ゴム吸着層のあるゴム充填系のモデルとして Figure 3 に示す様に粒子凝集体(領域 α)、粒子界面 のポリマー吸着層(領域 β)、ポリマーマトリックス (領域 γ)で溶媒膨潤後の試料は構成されていると考 えると、得られた部分散乱関数は以下のように記述 できる。

 $S_{\rm SS}(q) = F_{\alpha}(q)^2$

$$S_{\rm PS}(q) = (\varphi_l - \varphi_m) F_{\alpha+\beta}(q) F_{\alpha}(q) - \varphi_l F_{\alpha}(q)^2$$

 $S_{\rm PP}(q) = \left[(\varphi_l - \varphi_m)F_{\alpha+\beta}(q) - \varphi_l F_{\alpha}(q)\right]^2 + S_{\rm PP,th}(q)$

ここで、 $\varphi_l \ge \varphi_m$ はそれぞれ領域 $\beta \ge$ 領域 γ における ポリマーの体積分率である。 $F_{\alpha} \ge F_{\alpha+\beta}$ は領域 α および 領域 $\alpha \ge \beta$ の和の散乱振幅を表す。 $S_{PP,th}(q)$ はポリマ ーネットワーク構造における密度揺らぎを表す。散 乱関数 $S_{ss}(q), S_{\alpha+\beta}(q), S_{PP,th}(q)$ については以下の式 を用いてフィッティングを行った。



Figure 1. Scattering profiles for rubber-filler systems (a) N-SBR and (b) S-SBR.

$$S_{\rm ss}(q) = A \exp\left(-\frac{q^2 R_{\rm g,a}^2}{3}\right) + B \exp\left(-\frac{q^2 R_{\rm g,a}^2}{3}\right) \left[\left\{ \operatorname{erf}\left(-\frac{q R_{\rm g,a}}{\sqrt{6}}\right)\right\}^3 / q \right]^{D_{\rm f}} + C \exp\left(-\frac{q^2 R_{\rm g,S}^2}{3}\right) + D \left[\left\{ \operatorname{erf}\left(-\frac{q R_{\rm g,Si}}{\sqrt{6}}\right)\right\}^3 / q \right]^4 \right]$$
$$S_{\alpha+\beta}(q) = E \exp\left(-\frac{q^2 R_{\rm g,I}^2}{3}\right) + G \left[\left\{ \operatorname{erf}\left(-\frac{q R_{\rm g,Si}}{\sqrt{6}}\right)\right\}^3 / q \right]^4 S_{\rm pP,th}(q) = \frac{I_{\rm DB}(0)}{(1+q^2 \Xi^2)^2} + \frac{I_{\rm OZD}(0)}{1+q^2 \xi^2}$$



Figure 2. Partial scattering functions for rubber-filler systems (a) N-SBR and (b) S-SBR.

ここで、 $R_{g,Si}$ 、 $R_{g,a}$ 、 $R_{g,l}$ はそれぞれシリカ粒子の一次粒子半径、粒子凝集体の慣性半径、粒子界面のポリマー層を含む粒子凝集体の慣性半径であり、 D_f は凝集体のマスフラクタル次元である。 $S_{PP,th}(q)$ は Debye-Bueche 関数と Ornstein-Zernike-Debye 関数の 和で記述し、網目のメッシュサイズ ξ と架橋の疎密 に依存する不均一構造の大きさ Ξ が存在するとした。 フィッティングカーブは Figure 2 の赤線で示した。 それぞれのフィッティングカーブは実験で得られた 各部分散乱関数のプロットとよく一致していた。こ



Figure 3 Schematic graph of the model of rubbersilica system swollen by solvent.

れらのフィッティングから導かれた各パラメータの 値を Table 1 に示す。ゴムの膨潤の程度はシランカッ プリング剤処理の有無で変化は見られず、 φ_m の値も ほぼ一致していた。また、架橋ネットワーク構造の 相関長*そ*についても約 2 nm 程度であった。 $R_{g,a} \geq R_{g,l}$ の差から粒子表面に存在するポリマーの界面厚みを 求めることができ、N-SBR、S-SBR ともに厚み 3~4 nm 程度の高密度ポリマー層がシリカ粒子表面に存 在することが確認できた。さらに、 φ_l の値について、 S-SBR のほうが N-NBR より大きくなっており、これ はシランカップリング剤処理によってシリカ粒子表 面にポリマーがより高密度に存在することを意味す ると考えられる。

4. 中性子ラジオグラフィを用いた材料製 造過程中の構造形成観察

3.1 実験

サンプルとしては、SBR とゴム材料である重水素 化ポリブタジエン(dPB)の混合系(SBR/dPB =99/1wt/wt)を用いて、ゴムが混錬によりどのように 混ざっていくかを可視化することを試みた。SBR と dPBを5回混錬したもの(水準1)と、充分均一にな る条件にまで混錬したもの(水準2)とを作製した。 混錬したものを、シート状にして Dicumyl Peroxide に より 170°C, 15 分間加熱して架橋を行い、そのシート を中性子に露光することによって、dPB と SBR のコ

Table 1. Characteristic parameters obtained by fitting equations.

	$R_{\rm g,Si}$	$R_{\rm g,a}$	$R_{\rm g,l}$	D_{f}	φ_m	φ_l	Ξ	ξ
	[nm]	[nm]	[nm]				[nm]	[nm]
N-SBR	5.5	41.6	45.0	2.52	0.32	0.60	14.8	1.7
S-SBR	6.5	40.8	44.9	2.74	0.33	0.71	21.6	2.0

[R3-1]

ントラストによるイメージを得た。また、SBR/dPB に 5phr のカーボンブラック (CB)を加え5回混錬した もの(水準3)、SBR/dPB に 25phr のカーボンブラッ ク (CB)を加え充分混錬したもの(水準4) ものも作 製し、CB 存在下でもゴムの混合状態が観測できるか を調べた。

中性子ラジオグラフィ実験は、TNRFで実施した。 イメージング像は中性子を可視光に変換し、CCDカ メラシステムにより撮影した。露光時間 2.5 秒で3 枚 撮影した像を重心を合わせて重ねて、暗電流(ダー ク)を差し引いた後ダイレクト像で除した像をイメ ージング像とした。試料はアルミテープを用いて露 光面に貼り付けて、大気中で測定した。

3.2 結果

Figure 4 に各サンプルの中性子ラジオグラフィに よるイメージの結果を示す。混錬回数が 5 回の SBR/dPB(水準1)および SBR/dPB/CB(水準3)ど ちらの系においても、ものには不均一な構造が観測 され、混錬が不十分であることが見出された。それ に対して、充分混錬した SBR/dPB(水準2) SBR/dPB/CB(水準4)は、混錬の少ないものに比べ て混錬が充分進んでおり、不均一性がかなり抑えら れているのがわかる。しかし、SBR/dPB/CB(水準4) においては、不均一性が観測されており、これが CB そのものなのか、あるいは CB 存在下でのゴム材料 の混錬の不完全さによる dPB の不均一性なのかにつ いて今後検討していく必要がある。

4. 結言

種々の重水素/軽水素へキサン混合溶媒で膨潤さ せたシリカ粒子充填系 SBR について CV-SANS によ る解析を行った。その結果、シランカップリング処 理によるシリカ粒子表面への効果について、表面に 存在するポリマーの密度がより高くなることを見い 出した。粒子表面処理の効果について CV-SANS 法 が構造解析の強力なツールとなることを示す重要な 成果であると捉えている。

また、中性子ラジオグラフィー法により混錬過程 におけるゴムブレンドの不均一性の可視化に成功し た。このことにより、混錬過程中のゴム混合の混合 状態を可視化する手段として有効であることがわか った。

今後、これらの解析方法を発展させることにより 我々が目指す、持続可能社会に向けた材料開発への 寄与を目指していく。

5. 参考文献

- 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.



Figure 4. Images of neutron radiography for SBR/dPB or SBR/dPB/CB after mixing processes.