

[R3-1]

## 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<sup>\*A)</sup>、元川竜平<sup>B)</sup>、熊田高之<sup>B)</sup>、中西洋平<sup>A)</sup>、宮崎司<sup>C)</sup>、柴田基樹<sup>C)</sup>、澤田諭<sup>D)</sup>、近藤寛朗<sup>D)</sup>、山本勝宏<sup>E)</sup>、三田一樹<sup>F)</sup>Mikihito Takenaka<sup>\*A)</sup>, Ryuhei Motokawa<sup>B)</sup>, Takayuki Kumada<sup>B)</sup>, Yohei Nakanishi<sup>A)</sup>,Tsukasa Miyazaki<sup>C)</sup>, Motoki Shibata<sup>C)</sup>, Satoshi Sawada<sup>D)</sup>, Hiroaki Kondo<sup>D)</sup>, Katsuhiro Yamamoto<sup>E)</sup>, Kazuki Mita<sup>D)</sup><sup>A)</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto University<sup>B)</sup> Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency<sup>C)</sup> Office of Institutional Advancement and Communications, Kyoto University<sup>D)</sup> Chemicals Evaluation and Research Institute<sup>E)</sup> Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology<sup>F)</sup> Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society

### Abstract

Adding silane coupling agents to rubber/silica particles systems improves their mechanical properties and the dispersion of the particles. The improvement is believed to be attributed to the enhanced adsorption of rubber molecules on the surface of silica particles by the silane coupling agent. However, the enhancement of the adsorption by silane coupling agent has not been clarified quantitatively yet. In this study, we have investigated the difference in (i) the adsorption of rubber on silica surfaces and (ii) the aggregation of silica particles in rubber/silica particle systems with and without silane coupling agents by using contrast variation neutron scattering (CV-SANS). The CV-SANS results quantitatively clarified the adsorption layer's thickness and the degree of aggregation for both systems. In the case of the system without silane coupling agents, the adsorption layers do not exist around the particles, and the particles tend to aggregate. On the other hand, the adsorption layers of about 5.3 nm are formed on the surface of the particles in the system with silane coupling agents, and the addition of silane coupling agents suppressed the aggregation. The tensile experiments explored that the higher breakpoint caused by the existence of the adsorption layers and the enhancement of the linear region induced by the lower aggregation rate.

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

### 1. 緒言

わが国の素材産業は、材料の高機能性を活かして世界をリードしている。この高機能化は、多成分で構成された複合材料やコンポジット材料によって実現されている。わが国の優位性は、製造された多成分材料の階層構造を精密に解析する技術に基づいた機能設計にあり、今後もこのビジネスモデルを維持することが重要である。さらに優位性を高めるためには、構造解析に基づく材料の性能保証だけでなく、使用環境における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。例えば、自動車用の有機/無機コンポジット材料では、その耐用年数の保証が、開発された材料が川下のメーカーに採用されるかどうかを左右する。したがって、材料が製造されてから使用環境下で破壊に至るメカニズムを解明し、それに基づいて材料の寿命を予測する学理の確立が急務である。この連携重点研究課題では、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を確立し、多成分系の複合材料やコンポジット材料の広い長さスケールにおける階層構造の解明を目指している。

このような観点のもと、本年度はゴム充填系の多成分階層構造に着目した。ゴム製品はタイヤや自動車用シール部品、絶縁材料など、工業的に重要な材料として広く利用されている。ゴム製品には、一般

的にカーボンブラックやシリカ粒子などの充填剤が配合され、機械的特性の向上などが図られている。シリカ粒子は、タイヤのトレッド部に使用すると転がり抵抗を低減できるため、近年その使用量が増加している。しかし、シリカ粒子は、従来の配合手順ではカーボンブラックに比べて分散性が悪いため、凝集を避けるためにシランカップリング剤を添加するのが一般的である。シランカップリング剤は、シリカ粒子とゴムを化学的に結合させ、シリカ粒子の周りに吸着層を形成し、この吸着層が、シリカ粒子の分散性だけでなく、機械的特性も向上させると考えられている。そこで、本研究では、コントラスト変調小角中性子散乱 (CV-SANS) 法[1-5]を用いて、シランカップリング剤の有無によるスチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム (SBR) /シリカ粒子系の界面構造の違いを調べ、シランカップリング剤が吸着層の形成とシリカ粒子の分散にどのような影響を与えるかを明らかにした。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

ゴム材料には、SBR (JSR1502、JSR 株式会社) を用いた。シリカナノ粒子 (SEAHOSTER KE-P10、日本触媒株式会社)、加硫剤としてのジクミルパーオキサイド (DCP、MilliporeSigma、米国セントルイス)、

## [R3-1]

シランカップリング剤としてのビス（トリエトキシシロプロピル）テトラスルフィド（TESPT、Evonik Si69）は、受領したまま使用した。表 1 に、2 種類の試料：SBR1（シランカップリング剤を含まない SBR / シリカ）と SBR2（シランカップリング剤を含む SBR / シリカ）の組成を示す。SBR、シリカナノ粒子、シランカップリング剤をパンバリーミキサー（東洋精機製作所）に入れ、140 °C で 7~9 分間混練した。その後、混合物を室温まで冷却した。得られた試料を再びパンバリーミキサーに戻し、140 °C で約 5 分間混練した。その後、試料を 6 インチ二軸ロールミル（池田機械工業株式会社）にセットし、DCP を加えて 50 °C で 3~5 分間混練した。試料を 160 °C に加熱してプレス機で加硫し、厚さ 1mm の SBR1 と SBR2 のシートを作製した。試料を、様々な組成の重水素化ヘキサン（d-hex、Thermo Fisher Scientific Inc.、米国ウォルサム）と非重水素化ヘキサン（h-hex、富士フイルム和光純薬株式会社）の混合溶媒に浸漬させた。24 時間後、膨潤した試料を石英セルに入れ、SANS 実験に供した。本研究で使用した各成分の中性子散乱長密度を表 2 に示す。

Table 1. Composition of the Samples.

Sample	SBR	Silica	DCP	TESPT
SBR1	100	12	2	0
SBR2	100	12	2	6

Table 2. Scattering Length Density ( $\text{cm}^{-2}$ ) for Each of the Components.

SBR	Silica	d-hex	h-hex
$5.77 \times 10^9$	$3.16 \times 10^{10}$	$6.14 \times 10^{10}$	$-5.71 \times 10^9$

## 2.2 散乱実験

小角中性子散乱（SANS）実験は、日本原子力研究開発機構（JAEA）の研究用原子炉 JRR-3（茨城県那珂郡東海村）にある SANS-J ビームライン[6]を用いて行った。入射ビームの波長は  $\lambda = 0.65 \text{ nm}$  であった。試料位置におけるビーム径 15 mm はであった。散乱強度は、 $^3\text{He}$  位置感応型二次元検出器と光電子増倍管（PMT）検出器を用いて検出した。試料から検出器までの距離は 1.845 m と 10.245 m で、ここで  $q$  は散乱ベクトルの大きさを表し、ブラッグ角  $\theta$  を用いて  $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$  で定義されるものである。得られた散乱データは、円周平均を取り、セルからのバックグラウンド、検出器の電子ノイズ、検出器感度、インコヒーレント散乱を補正した。得られた SANS プロファイルは、アルミニウム標準を用いて絶対強度に変換した。

## 3. 結果と考察

図 1 に、膨潤した(a) SBR1 および (b) SBR2 に対する散乱強度プロファイルを示す。いずれの散乱強度

も、d-hex/h-hex の組成によって変化した。ここで、 $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$  に見られるピークは、シリカ粒子の形状因子に起因する。SBR1 のピーク位置は組成にほぼ非依存であるのに対し、SBR2 のそれは溶媒組成によって変化する。これは、SBR2 における吸着層の存在を示唆している。

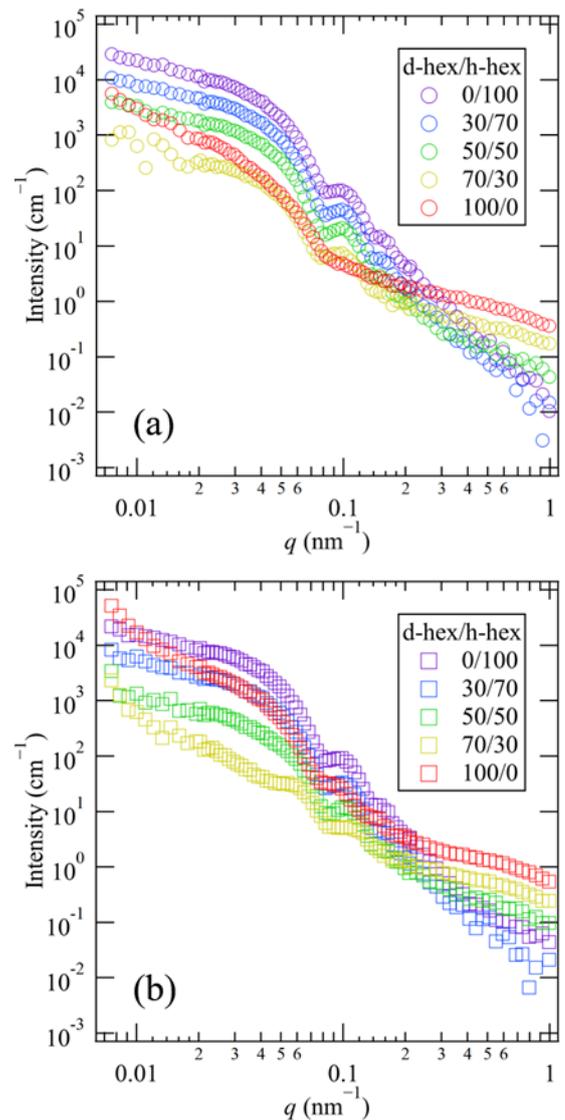


Figure 1. SANS profiles of (a) SBR1 and (b) SBR2. The inset indicates the solvent ratio of d-hex/h-hex.

これらの散乱強度プロファイルから、部分散乱関数（図 2）を算出した。上記のシリカ充填系は、シリカ（S）、SBR（高分子、P）、ヘキサン（H）の三分系とみなすことができる。よって、非圧縮条件のもとで、散乱強度  $I(q)$  を

$$I(q) = (a_S - a_H)^2 S_{SS}(q) + (a_S - a_H)(a_P - a_H) S_{PS}(q) + (a_P - a_H)^2 S_{PP}(q)$$

と表すことができる。ここで、 $a_i$  は各成分の散乱長密度を意味する。また、 $S_{SS}(q)$  と  $S_{PP}(q)$  はそれぞれシリカ粒子の自己相関項と SBR のそれを表し、 $S_{PS}(q)$  は両者の交差相関項である。それぞれの部分散乱関数

[R3-1]

を、特異値分解法による疑似逆行列の算出を通じて求めた。

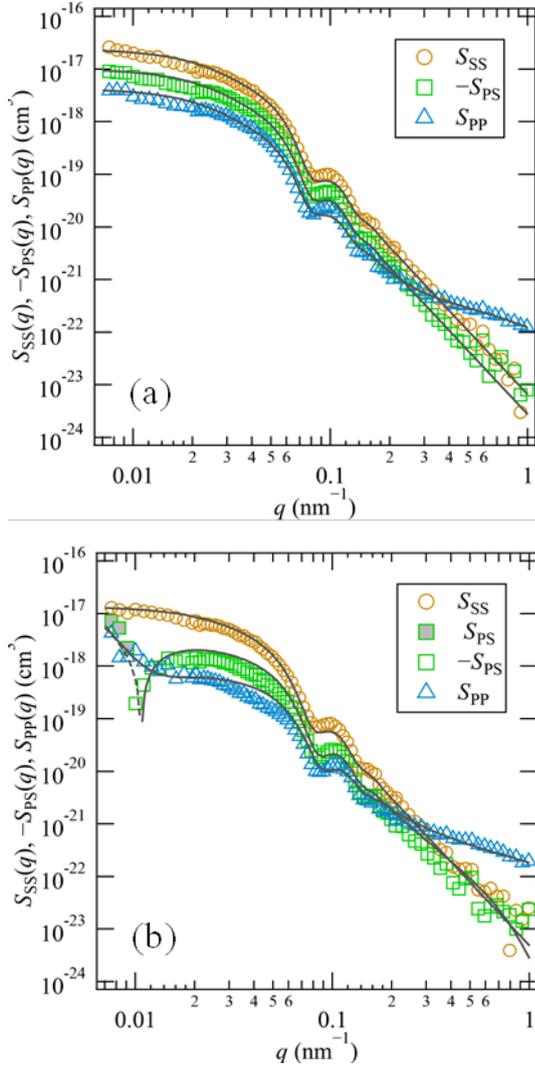


Figure 2. Partial scattering functions of (a) SBR1 and (b) SBR2. The black lines indicate the fitting results.

これらの部分散乱関数に対してモデルフィッティング (図 2 の実線) を行い、凝集体の構造情報を抽出した。SBR1 に対しては、部分散乱関数は式

$$S_{PP}(q) = -\varphi_m S_{SS}(q)$$

$$S_{SS}(q) = n[(1-p)\langle F_\alpha(q)^2 \rangle + p(\langle F_\alpha(q)^2 \rangle + \langle F_\alpha(q) \rangle^2 (\mathcal{F}(q) - 1))]$$

$$S_{PP}(q) = \varphi_m^2 S_{SS}(q) + S_{PP,th}(q)$$

で表されるものとした。ここで、 $\varphi_m$  は膨潤した網目構造における高分子の体積分率、 $n$  はシリカ粒子の数密度、 $p$  は凝集によって一対となっているシリカ粒子の割合である。また、 $F_\alpha(q)$  は球の散乱関数であり、その半径  $r$  を用いて

$$F_\alpha(q) = 4\pi r^3 [\sin(qr) - qr \cos(qr)] / (qr)^3$$

で表される。また、山括弧は平均を意味しており、ここでは平均値  $r_0$ 、標準偏差  $\sigma$  を用いて正規分布

$D(r) = (1/\sqrt{2\pi}\sigma) \exp[-(r-r_0)^2/2\sigma^2]$  を仮定している。また、 $\mathcal{F}(q)$  は凝集に係る相関を意味しており、吸着層の厚さ  $h$  と粒子間距離の標準偏差  $\sigma_a = 2\sigma$  を用いて

$$\mathcal{F}(q) = 1 + \sqrt{\frac{2}{\pi\sigma_a^2}} \int_0^\infty \frac{\sin q(t+2r+2h)}{q(t+2r+2h)} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma_a^2}\right) dt$$

で表される。また、 $S_{PP,th}(q)$  は Debye-Bueche 関数と Ornstein-Zernike-Debye 関数の和で記述し、 $\varepsilon$  と  $\xi$  をそれぞれ架橋の疎密に依存する不均一構造の大きさと、網目のメッシュサイズとした。

SBR2 に対しては、部分散乱関数が

$$S_{SS}(q) = n[(1-p)\langle F_\alpha(q)^2 \rangle + p\langle F_\alpha(q)^2 \rangle \mathcal{F}(q)]$$

$$S_{PS}(q) = n(1-p)[(\varphi_l - \varphi_m)\langle F_{\alpha+\beta}(q)F_\alpha(q) \rangle - \varphi_l \langle F_\alpha(q)^2 \rangle]$$

$$+ np[(\varphi_l - \varphi_m)\langle F_{\alpha+\beta}(q)F_\alpha(q) \rangle - \varphi_l \langle F_\alpha(q)^2 \rangle] \mathcal{F}(q)$$

$$S_{PP}(q) = n(1-p)[(\varphi_l - \varphi_m)^2 \langle F_{\alpha+\beta}(q)^2 \rangle - 2\varphi_l(\varphi_l - \varphi_m)\langle F_{\alpha+\beta}(q)F_\alpha(q) \rangle + \varphi_l^2 \langle F_\alpha(q)^2 \rangle]$$

$$+ np[(\varphi_l - \varphi_m)^2 \langle F_{\alpha+\beta}(q)^2 \rangle - 2\varphi_l(\varphi_l - \varphi_m)\langle F_{\alpha+\beta}(q)F_\alpha(q) \rangle + \varphi_l^2 \langle F_\alpha(q)^2 \rangle] \mathcal{F}(q)$$

$$+ S_{PP,th}(q)$$

で表されるものとした。ここで、 $\varphi_l$  は吸着層に存在する高分子の体積分率であり、 $F_{\alpha+\beta}(q)$  は

$$F_{\alpha+\beta}(q) = \frac{4\pi(r+h)^3 \{\sin[q(r+h)] - q(r+h)\cos[q(r+h)]\}}{[q(r+h)]^3}$$

で表される。いずれの理論部分散乱関数も、実験値とよく一致した。

図 3 に、SBR1 および SBR2 の内部構造を模式的に示す。凝集状態については、SBR1 ではシリカ粒子の 61% が凝集体を形成しているのに対し、SBR2 では 23% に抑制されているという結果を得た。これは、シランカップリング剤がシリカ粒子の分散性を向上させる効果を持つことを示唆している。また、SBR1 では吸着層は確認されなかったが、SBR2 では約 5.3 nm の厚さの吸着層が確認された。これは、シランカップリング剤がシリカ粒子表面に吸着し、SBR との親和性を高めているためだと考えられる。加えて、SBR1 と SBR2 のネットワーク構造を比較すると、メッシュサイズはほぼ同等だが、SBR2 の方が不均一性の度合いが大きいという結果が得られた。これは、SBR2 に含まれる未反応のシランカップリング剤が、非極性溶媒であるヘキサン中で濃度揺らぎを起し、不均一な構造を形成するためであると考えられる。また、SBR1 と SBR2 の膨潤度  $Q$  は、実測によりそれぞれ 1.6、1.9 と求められ、そこから算出した SBR の体積分率  $\varphi_{m,Q}$  はそれぞれ 0.59、0.48 であった。しかし、これらの値は SANS 測定から得られたマトリックス中の SBR 体積分率  $\varphi_m$  (SBR1: 0.43、SBR2: 0.37) とは異なっている。この乖離は、ポリマーネットワ

## [R3-1]

ーク構造の不均一性に起因すると考えられる。SANS フィットングに用いたモデルでは、マトリックスは均質であると仮定しているが、実際には未反応のシランカップリング剤や架橋点の偏りなどによって不均一な構造が生じている。特に、SANS フィットングで得られた Debye-Bueche 項は、ポリマーネットワーク中の濃度揺らぎを表しており、SBR2 では SBR1 に比べて大きな値を示した。これは、SBR2 に含まれる未反応のシランカップリング剤が、非極性溶媒であるヘキサン中で濃度揺らぎを起こし、不均一な構造を形成するためと考えられる。このネットワーク構造の不均一性により、試料中には膨潤度の低い領域（高密度領域）が存在することになる。そのため、上記の乖離が生じるといえる。

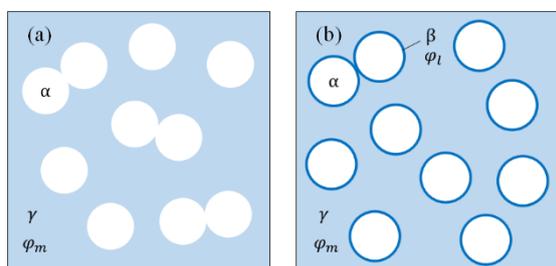


Figure 3. Schematic illustration of the structure in (a) SBR1 and (b) SBR2 in hexane.

## 4. 結言

本研究では、シランカップリング剤の有無が SBR / シリカ粒子系の界面構造に与える影響を、CV-SANS 法を用いて検討した。その結果、シランカップリング剤を含まない系では、シリカ粒子界面に吸着層は存在せず、粒子は凝集する傾向が見られた。一方、シランカップリング剤を含む系では、粒子界面に約 5 nm の吸着層が形成され、シランカップリング剤の添加により凝集が抑制されることが明らかとなった。さらに、膨潤実験と SANS 実験の結果を比較することで、ポリマーネットワーク構造の不均一性について考察した。その結果、試料中にはネットワーク構造の不均一性によって生じる、膨潤度の低い領域が存在することが示唆された。これらの知見は、シランカップリング剤が SBR / シリカ粒子複合材料のマイクロ構造を変化させ、その結果、機械的特性に影響を与えることを示唆するものである。得られた一連の成果は、高性能な SBR / シリカ粒子複合材料の開発に貢献するという点で、本研究課題の目的に資するものであるといえる。

## 参考文献

- [1] T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer Matrices: A Combined Small-Angle Scattering Study, *Macromolecules* 41(2) (2008) 453–464. DOI: 10.1021/ma0718671
- [2] H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, R. Strey, Membrane

decoration by amphiphilic block copolymers in bicontinuous microemulsions, *Phys. Rev. Lett.* 85(1) (2000) 102–105. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.102

- [3] H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, I. Grillo, Effect of amphiphilic block copolymers on the structure and phase behavior of oil–water–surfactant mixtures, *J. Chem. Phys.* 115(1) (2001) 580–600. DOI: 10.1063/1.1377881
- [4] H. Endo, D. Schwahn, H. Colfen, On the role of block copolymer additives for calcium carbonate crystallization: small angle neutron scattering investigation by applying contrast variation, *J. Chem. Phys.* 120(19) (2004) 9410–23. DOI: 10.1063/1.1691736
- [5] S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, M. Shibayama, Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)–Clay Nanocomposite Gels, *Macromolecules* 40(12) (2007) 4287–4295. DOI: 10.1021/ma070104v
- [6] T. Kumada, R. Motokawa, Y. Oba, H. Nakagawa, Y. Sekine, C. Micheau, Y. Ueda, T. Sugita, A. Birumachi, M. Sasaki, K. Hiroi, H. Iwase, Upgrade of the small-angle neutron scattering diffractometer SANS-J at JRR-3, *J. Appl. Crystallogr.* 56(6) (2023) 1776–1783. DOI: 10.1107/s1600576723009731