

コントラスト変調小角中性子散乱法による カーボンブラック充てん系の構造解析

竹中 幹人^{1*}・西辻祥太郎¹・藤井 澄明¹・網野 直也²・石川 泰弘²・
山口 大輔³・小泉 智³

Structure Analyses of Swollen Rubber-carbon Black Systems by Contrast Variation SANS

Mikihito TAKENAKA^{1*}, Shotaro NISHITSUJI¹, Sumiaki FUJII¹, Naoya AMINO², Yasuhiro ISHIKAWA², Daisuke YAMAGUCHI³ and Satoshi KOIZUMI³ (¹Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 615-8510, Japan ²The Yokohama-rubber Company, Ltd., 2-1 Oiwa, Hiratsuka, Kanagawa, 254-8601, Japan ³Advanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, Tokai, Ibaraki 319-1195, Japan)

*E-mail: takenaka@alloy.polym.kyoto-u.ac.jp

The polymer layers adsorbed on carbon black (CB) aggregates in rubber/CB systems have been investigated with contrast variation small-angle neutron scattering (SANS) method. Specimens were swollen by toluene/deuterated toluene solvents having various scattering length densities and their scattering intensities were measured with SANS. The contrast variation SANS for the specimens yielded partial scattering functions: the scattering function for polymer-polymer correlation $S_{pp}(q)$, the scattering function for CB-CB correlation $S_{cc}(q)$, and the scattering function for polymer-CB correlation $S_{pc}(q)$. The analyses of the partial scattering functions explored the existence of dense polymer layers around CB aggregates. Several characteristic parameters are estimated from the analyses, such as the size of aggregates, the thickness of layers, and the volume fractions of polymer of layers and matrix.

(Received on June 14, 2010)

(Accepted on September 21, 2010)

Key Words : Contrast Variation Small-angle Neutron Scattering, Rubber-filler System, Adsorption Layer, Carbon Black, Partial Scattering Function

1. 緒 言

ゴム充てん系の高性能化において、充てん剤の凝集構造とともに充てん剤とポリマーの界面領域の構造の解明およびその性能との相関を明らかにすることは、タイヤの開発研究における重要な課題である¹⁾。我々は、これまで中性子・X線散乱法を組み合わせることによって、ミクロンスケールからナノメートルオーダーまでの構造を測定することにより、ゴム充てん系の充てん剤の凝集構造を明らかにしてきた^{2,3)}。同様なアプローチを篠原らも超小角X線散乱法において行っている⁴⁾。これらの結果により、充てん剤が集まって10 nm オーダーの凝集体となり、その凝集体がマスマフラクトル構造を有するネットワーク構造を形成し、いわゆる階層構造を形成していることが明らかに

されている。この解明によって、充てん系の構造とその力学的挙動との関係をより明確にすることが可能になったと考えられる。しかし、力学的挙動はこれらの構造ばかりではなく、よりミクロな界面の構造にも影響される。

界面領域におけるゴムと充てん剤の接着性はゴム充てん系の力学的性質に大きな影響を及ぼす。しかしゴムがどのように充てん剤の表面に吸着しているかは、吸着した層もしていないマトリックスの部分もおなじゴムであり散乱のコントラストはないため、バルクの散乱からでは見出すことができない。この困難さを解決するために以前の報告において、我々はゴム/シリカ充てん系を散乱長密度の異なる溶媒に膨潤させ、コントラスト変調小角中性子法を用いて散乱の解析を行った^{5,6)}。その結果、シリカ表面において表面への強い吸着に伴う膨潤度の低い領域が存在することが見出され、ポリマー吸着層の厚みについて定量的に明らかにすることができた。

本報告においては、この小角中性子散乱におけるコントラスト変調法がカーボンブラック (CB) 充てん系においても界面構造の解析に有効な手段であることを明らかにする。

¹ 京都大学工学研究科高分子科学専攻
(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

² 横浜ゴム(株)タイヤ材料設計部
(〒254-8601 平塚市追分2-1)

³ 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター
(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4)

2. 実 験

2.1 試料

本研究では、CB充てん系のゴム成分としてスチレンブタジエンランダム共重合ゴム (SBR,Nipol1502) を用いた。SBRの分子特性を Table 1 に示した。SBR/CB/酸化亜鉛/ステアリン酸を、それぞれ100/50/3/1の割合で配合し、1.7Lのパンバリミキサーを用いて5分間混合してマスターバッチを得た。この時、放出時のゴムの温度が150℃になるように、ミキサーのローター回転数を調整した。続いて2軸ロール混練機を用いて得られたマスターバッチに加硫促進剤と硫黄を、SBR100重量部に対してそれぞれ1.5重量部ずつ添加した。CBは N339ブラックを用いた。加硫促進剤として、*N-tert-butyl* -2-benzothiazyl sulfenamide (TBBS) を用いた。こうして得られた未加硫ゴムを、160℃で50分間プレス加硫し、厚さ1mmのシート状にした。作成したサンプルを、重水素化トルエン (d-tol) とトルエン (h-tol) を様々な体積分率 (d-tol/h-tol = 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100) で混合した溶媒に半日浸すことにより平衡な膨潤状態に達成させた後、石英セルに溶媒と一緒に装てんして、小角中性子散乱 (SANS) の測定に用いた。

2.2 SANS 測定

SANS測定は日本原子力研究所のJRR-3Mに設置された集光型偏極中性子超小角散乱装置 (SANS-J-II) において行った⁷⁾。サンプル-ディテクター間距離は測定できる波数 q 領域を広げるために2.5 mおよび10 mの2種類を用いた。用いた波長は $\lambda = 0.65$ nm であり、測定 q 領域は $0.04 < q < 0.7$ nm⁻¹ となった。測定時間は2.5 mおよび10 mでそれぞれ1800 sおよび600 sであった。測定はすべて室温で行った。測定されたデータは円環平均後、透過率補正、空セルの散乱の補正を行った後、アルミの散乱を用いて絶対強度に変換した。さらに、incoherent scatteringの補正も行った。

2.3 コントラスト変調小角中性子法

我々は、遠藤らによって開発されたコントラスト変調法によって各成分の構造解析を試みた⁸⁻¹⁰⁾。前項でも述べた様に、吸着層はバルクの散乱からでは見出すことができない。しかし、ゴム充てん系を溶媒で膨潤させることによって、もしゴムが充てん剤表面に強く吸着している場合には、

吸着度の分膨潤度が下がる。よって、吸着層と吸着されていない架橋ゴムのマトリックス層との間に膨潤度の差によって散乱のコントラストが生じる。このコントラストの差を用いて吸着層の存在の有無を散乱実験から明らかにすることができる。

しかし、系がゴム・CB・溶媒の3成分となるため、散乱のコントラストの空間分布と構造の空間分布の分離が非常に困難になる。この困難さを解決するために、SANS法を用いる。SANS法においては、HをDに置き換えることにより化学的性質をほとんど変えることなく中性子に対しての散乱に対するコントラストを変化させることができる¹⁰⁾。よって、膨潤溶媒に重水素化溶媒と非重水素化溶媒の混合系を用いてその混合比を変えて散乱を測定することにより、散乱の溶媒の散乱長密度依存性を明らかにすることができる。この依存性を解析することによって、コントラストの空間分布と構造の空間分布の分離を行うことができ、吸着層の構造解析を容易にすることができる。この方法をコントラスト変調小角中性子散乱法という。実際の解析方法に関しては以下の項において示す。

3. 結 果 と 考 察

3.1 SANS プロファイルの d-tol 分率依存性

Figure 1 に d-tol と h-tol を様々な比率で混合した溶媒によって膨潤されたCB充てん系の小角散乱の強度 $I(q)$ を示す。d-tol と h-tol の混合比により溶媒の散乱長密度を変化させると散乱関数の波数 q 依存性が変化することが観測される。 q は次式の様に定義される。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) \quad (1)$$

ここで、 θ は散乱角である。この q 依存性の溶媒混合比による変化は、ゴム成分の膨潤度に空間不均一性があるこ

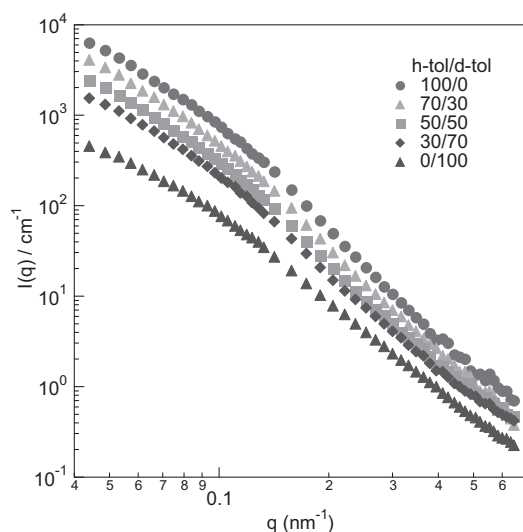


Figure 1 Scattering profiles for SBR-CB system swollen by various composition of d-tol/h-tol. Composition are indicated in the Figure.

Table 1 Characterization of SBR

Polymers	Mw	Mw/Mn	w _{PS} (%) ^a	Vinyl content (%) ^b
SBR	5.0 × 10 ⁵	3.4	23.5	15

^a Weight fraction of styrene content

^b Vinyl content in butadiene sequence

と、すなわちCB粒子周りの領域とマトリックス部分では膨潤度が異なり、吸着層が存在することを示唆する。

3.2 コントラスト変調法による部分散乱関数の計算

この系において加硫促進剤と硫黄の分率はゴム成分・CB・溶媒よりも非常に少ないため、この系はゴム成分・CB・溶媒の3成分系とみなすことができる。よってこの系の散乱関数 $I(q)$ は

$$I(q) = (a_p - a_s)^2 S_{PP}(q) + (a_p - a_s)(a_c - a_s) S_{PC}(q) + (a_c - a_s)^2 S_{CC}(q) \quad (2)$$

で表される⁵⁶⁾。(2)式において、 a_i は i 成分 ($i = P$:SBR, C :CB, S :トルエン)の散乱長密度である。 $S_{PP}(q)$, $S_{CC}(q)$ はそれぞれSBR, CBの自己相関に伴う散乱関数、一方 $S_{PC}(q)$ はSBR-CB間のcross-correlationに伴う部分散乱関数であり、これらは次式で定義される。

$$S_{ij}(q) = \frac{1}{V} \iint (\delta\phi_i(\vec{r}) \delta\phi_j(\vec{r}')) \exp[i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3)$$

(3)式において、 V は入射光の照射体積、 $\delta\phi_i(\vec{r})$ は成分 i の場所 $\vec{r}$ における体積分率の平均値からのゆらぎである。 $\Delta a_i = a_i - a_s$ として Δa_i を i (P or C)とトルエンの散乱長密度の差(コントラスト)と定義し(2)式を行列で書き表すと

$$I(q) = \begin{pmatrix} \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。各成分の散乱長密度をTable 2に示す。d-tolとh-tolの混合比を変化させて a_s の異なる条件で n 個の散乱測定を行うと、波数 q における散乱関数ベクトル $[I_1(q), I_2(q), \dots, I_n(q)]$ は

$$\begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ \vdots \\ I_n(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} \quad (5)$$

となる。原理的には S_{ij} を求めるためには3種類の異なる散乱長密度のトルエンを用いて実験を行い、各々 q において3元の連立1次方程式を解けばよい。すなわち、

$$\begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ I_3(q) \end{pmatrix} \quad (6)$$

Table 2 Scattering length density of each component used in this study

	toluene	d-toluene	SBR	CB
a_i (cm^{-2})	9.41×10^9	5.66×10^{10}	7.33×10^9	6.07×10^{10}

として、コントラストのマトリックスの逆行列を散乱のマトリックスにかければよい。しかし、実験データには誤差が含まれているため、この方法では精度良く S_{ij} を求めることができない。そこでデータ点を増やして特異値分解法により疑似逆行列を求めて S_{ij} を求めること、すなわち、トルエンの散乱長密度を変化させて行った n ($n > 3$)個の実験より求められる散乱関数のベクトル $[I_1(q), I_2(q), \dots, I_n(q)]$ と疑似逆行列の積より部分散乱関数を求めることにより精度よく部分散乱関数を求めることができる。

$$\begin{pmatrix} S_{PP}(q) \\ S_{PC}(q) \\ S_{CC}(q) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Delta a_p^2 & \Delta a_p \Delta a_c & \Delta a_c^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} I_1(q) \\ I_2(q) \\ \vdots \\ I_n(q) \end{pmatrix} \quad (7)$$

Figure 2はFigure 1の散乱関数より特異値分解法を用いて求められた部分散乱関数である。もし吸着層が存在せずに溶媒が均一にSBR相に存在する場合には

$$S_{PC}(q) = -\phi_p S_{CC}(q), S_{PP}(q) = \phi_p^2 S_{CC}(q) \quad (8)$$

となる。ここで ϕ_p はSBR (+トルエン)相におけるSBRの体積分率である。 $S_{CC}(q)$ はCB粒子の構造関数となるので必ず正であり、よって吸着層がない場合には $S_{PC}(q)$ が負になると同時に $-S_{PC}(q)$, $S_{CC}(q)$, $S_{PP}(q)$ の形が部分散乱関数対波数の両対数プロットにおいて同じ形にならなくてはならない。実験結果においてはFigure 2に示す様に $S_{PC}(q)$ は負になっている。しかし、Figure 3の両対数プロットに示すように $S_{PP}(q)$, $-S_{PC}(q)$, $S_{CC}(q)$ の q 依存性は小角側で異なっており、溶媒が均一にSBR相を膨潤していないことを示している。この小角側の q 依存性の違いはSBRの吸着層が存在することによる効果がcross-correlationの項(ターム)に現れていると考えられる。この傾向は、以前の報告におけるシリカ充てん系の結果と同様

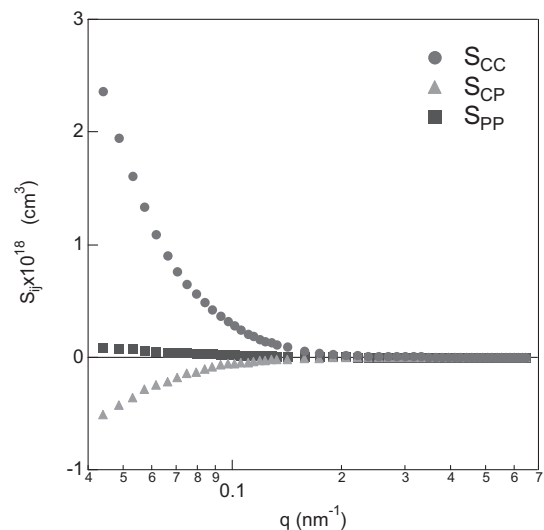


Figure 2 Partial scattering function of SBR-CB systems obtained from scattering profiles from Fig.1.

である。

3.3 部分散乱関数の解析による吸着層の解明

部分散乱関数より吸着層の解明を行うために、シリカ充てん系の解析を行った場合と同様にCB粒子の周りにSBRの吸着層が存在しているモデル (Figure 4) を考えて部分散乱関数を導くことにした。CBの凝集構造 (領域 α) にSBRの体積分率 ϕ_l の吸着層が (領域 β) 存在し、その周りを体積分率 ϕ_m のマトリックス (領域 γ) が存在する考えると部分散乱関数は以下の様に表される^{5,6,12)}。

$$S_{CC}(q) = F_{\alpha}(q)^2 \quad (9)$$

$$S_{PC}(q) = (\phi_l - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) F_{\alpha}(q) - \phi_l F_{\alpha}(q)^2 \quad (10)$$

$$S_{PP}(q) = [(\phi_l - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) - \phi_l F_{\alpha}(q)]^2 \quad (11)$$

ここで、 $F_{\alpha}(q)$ は領域 α の構造振幅すなわちCB粒子の凝集構造の構造振幅、 $F_{\alpha+\beta}(q)$ は領域 α と領域 β 全体の構造

振幅である。CB粒子の凝集構造のモデルとしては、滑らかな界面を持った慣性半径 $R_{g,\alpha}$ の構造をモデルとして用いた¹³⁻¹⁵⁾。 $S_{CC}(q) = S_{\alpha}(q) = |F_{\alpha}(q)|^2$ は

$$S_{\alpha}(q) = A \exp(-q^2 R_{g,\alpha}^2 / 3) + B \left[\left\{ \text{erf} \left(q R_{g,\alpha} / \sqrt{6} \right) \right\}^3 / q \right]^4 \quad (12)$$

で表される。ここで、 $R_{g,\alpha}$ は凝集構造の慣性半径を示す。またA, Bはそれぞれ

$$A = K V_C \quad (13)$$

$$B = 2\pi A S_C / V_C^2 \quad (14)$$

であり、 K, V_C, S_C はそれぞれ比例乗数、凝集体の体積、凝集体の表面積である。

また領域 α と領域 β を合わせた全体の構造に対しては、滑らかな界面を持ち、かつ界面領域に界面厚み σ が存在する慣性半径 $R_{g,l}$ の構造をモデルとして用いた¹³⁻¹⁵⁾。この構造の散乱関数 $S_{\alpha+\beta}(q) = |F_{\alpha+\beta}(q)|^2$ は

$$S_{\alpha+\beta}(q) = C \exp(-q^2 R_{g,l}^2 / 3) + D \left[\left\{ \text{erf} \left(q R_{g,l} / \sqrt{6} \right) \right\}^3 / q \right]^4 \exp(-\sigma^2 q^2) \quad (15)$$

で表される。ここで、 C, D はそれぞれ

$$C = K V_l \quad (16)$$

$$D = 2\pi C S_l / V_l^2 \quad (17)$$

であり、 V_l および S_l は領域 α と領域 β を合わせた全体の構造の体積および表面積である。上記の式を用いてフィッティングした結果がFigure 3の実線で示されている。結果は部分散乱関数をよく表しており、モデルの妥当性を示している。フィッティングによって求められた各パラメータの値をTable 3に示す。まず、領域 α の慣性半径 $R_{g,\alpha}$ から、CB粒子の凝集構造の大きさ41.4 nmが求められた。領域 α と領域 β を合わせた領域の慣性半径 $R_{g,l}$ がCBの相である領域 α の慣性半径 $R_{g,\alpha}$ よりも大きな値であり、かつ領域 β の高分子の体積分率 ϕ_l が領域 γ の高分子の体積分率 ϕ_m より大きいことがわかる。よってCBの周りには、

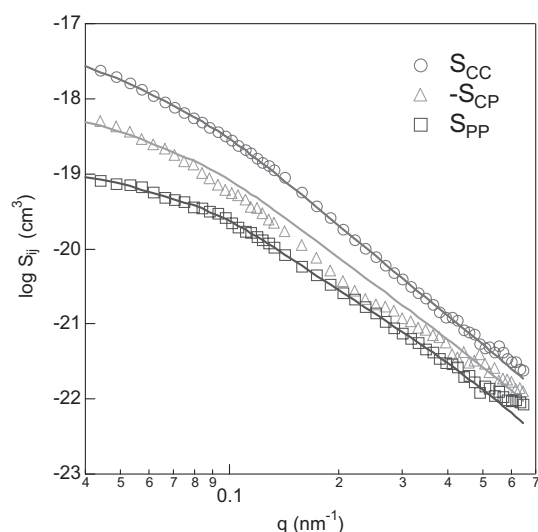


Figure 3 Partial scattering function of SBR-CB systems and their fitting results with model functions (solid lines) .

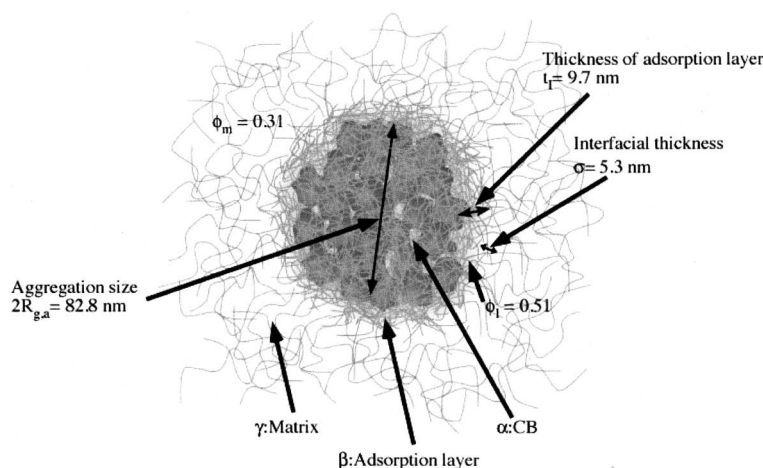


Figure 4 Schematic graph of the model of SBR-CB system swollen by solvent.

Table 3 Characteristic parameters yielded from fitting

$R_{g,a}$ (nm)	$R_{g,l}$ (nm)	t_l (nm)	ϕ_m	ϕ_l
41.4	51.1	9.7	0.32	0.51
A	B	C	D	σ (nm)
6.47×10^{-18}	3.28×10^{-27}	3.01×10^{-18}	5.77×10^{-27}	5.30

ゴムの吸着層があることが明らかになった。吸着層の厚みは $R_{g,l}$ と $R_{g,a}$ の差より9.7 nmと求められた。さらに界面厚み $\sigma = 5.7$ nmが得られたことより領域 β と領域 β の間に高分子の濃度勾配が存在していることが明らかになった。

以上の結果を以前の研究で測定されたシリカ充てん系と比較してみる。シリカ充てん系の吸着層の厚みは5.3 nmであり、CB充てん系よりも薄い。また、シリカの凝集構造（慣性半径32.7nm）はCBの凝集構造より小さくなっている。もちろんシランカップリング剤の違いやCBの種類によって大きく異なるとも考えられるので一概にはいえないが、CB系のほうが厚い吸着層になり、また凝集構造も大きくなると考えられる。

4. ま と め

カーボンブラック充てん系を重水素化トルエン／トルエン混合系による散乱長密度の異なる溶媒に膨潤させ、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いてカーボンブラック充てん系におけるカーボンブラック凝集体表面におけるゴムの吸着層の存在を定量的に明らかにすることを試みた。その結果、カーボンブラックの表面において10 nm程度の吸着層が存在することが明らかになった。また、CB粒子の凝集構造なども明らかにすることができた。今後はCBの種類などによる吸着層の違いなどを明らかにしてゆきたい。

References

- 1) Nippon Gomu Kyokai Ed.; “Shimban Gomu Gijutsu no Kiso ”, Nippon Gomu Kyokai, Tokyo (2005)
- 2) Koga, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Nakamura, M.; Hashimoto, T.: *Langmuir*, **21**, 11409 (2005)
- 3) Koga, T.; Hashimoto, T.; Takenaka, M.; Aizawa, K.; Amino, N.; Nakamura, M.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.: *Macromolecules*, **41**, 453 (2008)
- 4) Shinohara, Y.; Kishimoto, H.; Inoue, K.; Suzuki, Y.; Takeuchi, A.; Uesugi, K.; Yagi, N.; Muraoka, K.; Mizoguchi, T.; Amemiya, Y.: *J.Appl.Cryst.*, **40**, s397 (2007)
- 5) Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Amino, N.; Ishikawa, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.: *Macromolecules*, **42**, 308 (2009)
- 6) Takenaka, M.; Nishitsuji, S.; Amino, N.; Ishikawa, Y.; Yamaguchi, D.; Koizumi, S.; Hashimoto, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 334 (2008)
- 7) Koizumi, S.; Iwase, H.; Suzuki, J.; Oku, T.; Motokawa, R.; Sasao, H.; Tanaka, H.; Yamaguchi, D.; Shimizu, H. M.; Hashimoto, T.: *J. Appl. Cryst.*, **40**, s474 (2007)
- 8) Endo, H.; Allgaier, J.; Gompfer, G.; Jakobs, B.; Monkenbusch, M.; Richter, D.; Sottmann, T.; Strey, R.: *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 102 (2000)
- 9) Endo, H.; Mihailescu, M.; Monkenbusch, M.; Allgaier, J.; Gompfer, G.; Richter, D.; Jakobs, B.; Sottmann, T.; Strey, R.; Grillo, I.: *J.Chem.Phys.*, **115**, 580 (2000)
- 10) Endo, H.; Schwahn, D.; Cölfen, H.: *J.Chem.Phys.*, **120**, 9410 (2004)
- 11) Miyazaki, S.; Endo, H.; Karino, T.; Haraguchi, K.; Shibayama, M.: *Macromolecules*, **40**, 4287 (2007)
- 12) Koubunshi Gakkai Ed.: “Shin Koubunshi Jikkengaku 6 Koubunshi no Kouzou (2)”, Kyoritsu- Shuppan, Tokyo (1997)
- 13) Beaucage, G.; Schaefer, D.W.: *J. Non-Crystal.Solids*, **172**, 797 (1994)
- 14) Beaucage, G.: *J.Appl.Cryst.*, **29**, 134 (1996)
- 15) Beaucage, G.: *J.Appl.Cryst.*, **28**, 717 (1995)

日本語表記参考文献

- 1) 日本ゴム協会編：新版ゴム技術の基礎（改訂版），日本ゴム協会（2005）
- 6) 竹中幹人，西辻祥太郎，網野直也，石川泰弘，山口大輔，小泉智，橋本竹治：日本ゴム協会誌，**81**, 334 (2008)
- 12) 新高分子実験学第6巻高分子の構造（2）共立出版，東京，第3章（1997）

*

*

*

*

*