研究助成研究成果報告書　別紙

所属：京都大学化学研究所
氏名：中西 洋平
研究課題：先端量子ビーム分析に基づくフィラー充填ゴムの階層構造と力学特性との相関解明

1．研究の背景と方針

フィラー充填ゴムの補強機構を理解するには、フィラーの分散・凝集状態、ゴム／フィラー界面に形成される層、およびゴム網目構造を区別して評価する必要がある。本研究では、異なるシランカップリング剤を用いたシリカ充填 SBR を対象に、CV-SANS による階層構造解析と引張試験を実施した。また、高分子材料における界面構造と力学特性との関係を調べる関連研究として、走査型透過 X 線顕微鏡（STXM）による異種高分子接着界面の解析を行った。

2．CV-SANS によるシリカ充填 SBR の階層構造解析

シランカップリング剤として、アミノ基を有する en-APTAS と、メタクリレート基を有する TMSPMA を用いた。前者は本研究の条件ではゴム分子鎖との共有結合形成を主に意図しないシランであり、後者は過酸化物架橋時のラジカル反応への関与が期待されるシランである。粒径約 100 nm のシリカを 12 phr 含む SBR を調製し、それぞれ SBR-A および SBR-M とした。試料を重水素化ヘキサンと通常のヘキサンの混合溶媒で膨潤させ、溶媒組成を変えて小角中性子散乱測定を行った。得られた散乱強度をシリカ、ポリマー、および両者の相関に対応する部分散乱関数に分離し、モデル解析によって粒子分散、界面層および網目構造を評価した。SBR-A では、シリカ粒子の大部分が孤立して分散しており、粒子表面に明瞭なポリマー吸着層は検出されなかった。一方、SBR-M ではシリカ粒子が凝集しており、粒子表面にはポリマーとシランカップリング剤からなる混合界面層の存在が示された。モデル解析から、この混合界面層の厚みは約 1.1 nm と評価された。また、ポリマーの部分散乱関数からは網目構造の違いも認められた。以上より、シランカップリング剤の種類は、粒子分散だけでなく、界面層およびゴム網目構造にも影響することを明らかにした。

3．階層構造と力学特性との関係

引張試験から求めた初期弾性率は、SBR-A が 7.8 ± 0.8 MPa、SBR-M が 5.1 ± 0.5 MPa であり、SBR-M の方が低かった。一方、破断応力は SBR-A が 2.2 ± 0.3 MPa、SBR-M が 2.9 ± 0.4 MPa であり、SBR-M の方が高かった。CV-SANS による解析結果を踏まえると、SBR-M の低い初期弾性率については、相対的に大きな網目サイズが関与すると考えられる。一方、大変形領域における高い弾性率には、シリカの凝集構造と反応性シランを含む界面層を介した荷重伝達が寄与すると考察した。このように、シランカップリング剤による力学特性の変化を理解するには、分散性の良否だけでなく、界面層および網目構造を併せて評価することが重要である。本成果は Polymer 誌に掲載された。

4．関連成果としての STXM による高分子接着界面の解析

界面の構造と化学状態を実空間で評価する関連研究として、無水マレイン酸変性ポリエチレン（mPE）を接着層とするポリエチレン（PE）／ポリアミド 6（PA6）多層膜を対象に、STXM による解析を行った。炭素および酸素 K 吸収端近傍で取得した画像と吸収スペクトルを解析することで、mPE／PA6 界面における成分分布と混合界面層を評価した。その結果、mPE 中の無水マレイン酸濃度の増加に伴って混合界面層が厚くなり、その厚みと剥離強度との間に相関が認められた。さらに、酸素 K 吸収端のスペクトル解析では、バルク成

分のスペクトルの線形結合では再現できない吸収成分を界面で検出した。この成分は、無水マレイン酸基と PA6 末端アミノ基との反応によって生じるイミド種に帰属され、そのマッピングにより界面反応生成物の局在を可視化した。これにより、界面における成分混合と化学反応の両面から接着特性を検討するための知見を得た。本成果は Langmuir 誌に掲載された。

5. 研究成果の意義

本研究では、CV-SANS によってシリカ充填 SBR の粒子分散、界面層および網目構造を評価し、シランカップリング剤の種類による力学応答の違いと関連付けた。これにより、申請時に掲げたフィラー分散および界面構造と力学特性との相関解明を進めることができた。また、関連研究である STXM による接着界面解析では、組成分布と界面反応生成物の局在を可視化した。これらの成果は、高分子材料の物性を理解するうえで、内部構造と界面の化学状態を評価することの重要性を示すものである。