

# ゴム材料の内部構造解析

課題番号 2021AM0004, 実施日 2021/5/21

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター 増井 友美

## 1. Introduction

タイヤ用ゴムは主成分であるポリマーに、補強性を付与するカーボンブラックやシリカなどの充填材、ゴム弾性を発現するイオウ架橋剤など数十種類の材料から作られている。これらの材料はゴム中で不均一に分散し、非常に複雑な階層構造を形成している。加硫ゴム中の硫黄架橋構造は、ゴムの内部構造の中で経年変化を受けやすく、タイヤゴム性能を持続させる技術を開発する上で重要となる。

これまでに架橋構造解析においては、ゴムを良溶媒である重水素化溶媒で膨潤させて、ゴム中のポリマーの膨潤度の違いによって生じるポリマー濃度の粗密を解析することで行われてきた。しかしながら、未だに膨潤によって生じるポリマーの濃度粗密構造が加硫過程どのようなプロセスによって生じるかは未解明な部分が多く、架橋構造の制御が難しいのが現状である。その原因の一つとして、膨潤時のポリマー濃度粗密構造を作り出す原因の一つであるゴム中の硫黄濃度の評価の難しさにある。そこで本研究課題では、近年開発された動的核スピン偏極中性子小角散乱法 (DNP SANS 法) を用い、ゴム材料中の硫黄の濃度粗密を測定することを目的として実施した。小角 X 線・中性子散乱法では、照射体積にわたって平均化された構造を数桁に渡り解析することが可能であり、ゴム中のフィラーの階層構造解析に用いられてきた。一方では、ゴム中の硫黄は中性子散乱法では、ゴム中の主成分であるポリマーと散乱長密度が近いためコントラストが付きにくく、情報を得ることが困難である。そこで、ポリマーのコントラストを大きく変えることができる動的な水素核スピン偏極法を用いて、ゴム中の硫黄濃度粗密の評価が可能であるかどうかの検討を行った。前回の実験では、高偏極度の達成に課題があったため、本実験では試料準備方法を検討し実験を行った。

## 2. Experiment

実験試料として硫黄架橋ゴムを用いた。ポリマーとしてスチレンブタジエンゴム (SBR) を用い、SBR に硫黄を 1.6phr 添加し、加硫促進剤を加えて加硫を行った。得られた硫黄架橋ゴムに対して、動的核スピン偏極のための前処理として、蒸気浸透法により常磁性ラジカル TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシド) をドープし、中性子小角散乱実験の直前まで  $-80^{\circ}\text{C}$  で保管した。作製した試料を DNP 実験用の試料スティックへと取り付け、速やかに動的な水素核スピン偏極装置の試料チャンバー内に設置した。試料チャンバーは液体ヘリウム ( $4.2\text{K}$ ) で満たされており、減圧することで  $1.2\text{K}$  の極低温環境とした。また、超電導マグネットにより  $7\text{T}$  の磁場を印加した。この条件で、マイクロ波を照射することで、動的な水素核スピン偏極を起こした。水素核スピン偏極度は NMR 計測によって決定した。マイクロ波周波数を調整することで、水素核スピン偏極度  $P_H$  を変えながら、中性子小角散乱を計測した。

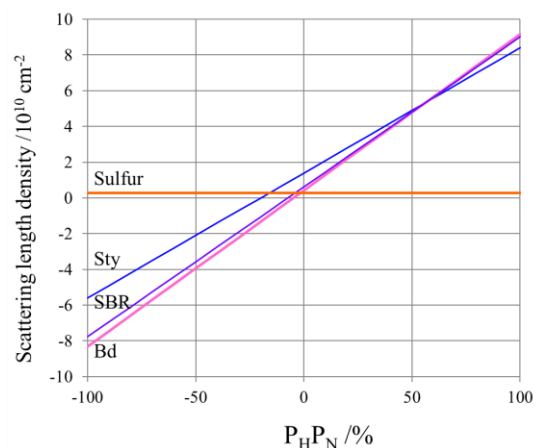


図 1. 中性子散乱長密度の偏極度依存性

### 3. Results

図 1 に硫黄架橋ゴムについて、その組成から算出される各組成の散乱長密度の偏極度  $P_{HPN}$  の依存性を示す。ここで  $P_N$  は中性子の偏極度であり、本実験においては  $P_N = -0.93$  である。また、 $P_H$  は水素核スピン偏極度である。Sty および Bd は、それぞれスチレン ( $C_4H_8$ )、ブタジエン ( $C_4H_6$ ) を示し、SBR の散乱長密度は SBR に含まれるスチレン重量分率を用いて得た。本実験では水素核スピン偏極度  $P_H$  として  $P_H = 90\%$  を達成し、世界最高レベルといった偏極度を達成することに成功し、このとき、中性子の偏極度を考慮した偏極度  $P_{HPN}$  では 85% に相当する。この偏極度  $P_{HPN} = 85\%$  では、SBR 中のスチレンとブタジエンのコントラストはほぼ一致することから、ゴム中で散乱に寄与するのは硫黄のみとなる。

偏極度  $P_{HPN} = 85\%$  で得られた散乱曲線に関して、小角側の散乱強度を  $q^{3.5}$  で記述し、さらに広角側の散乱強度を非干渉性の散乱強度に因るとして足し合わせると散乱曲線は二つの散乱強度では記述することができずに  $q=0.03 \text{ \AA}^{-1}$  付近で過剰な散乱強度を持つことが分かった。ここで、先に述べたようにこの偏極度  $P_{HPN} = 85\%$  で散乱に寄与するのは硫黄のみであり、硫黄に由来する過剰散乱だと考えられる。そこで、この過剰な散乱成分を Debye-Bueche 型の散乱関数  $A_{DB}/(1+q^2\xi^2)^2$  でモデルフィットを行った。ここで  $A_{DB}$  は散乱強度の前係数、 $\xi$  は相関長であり、フィッティングの結果、 $\xi=14 \text{ \AA}$  で過剰散乱をよく記述できることが分かり、硫黄由来の構造として界面がシャープな  $14 \text{ \AA}$  の構造が存在することが示唆された。今回の実験データは統計が不足していることもあり、他の手法含めて得られた構造の妥当性については検討を行う。