

2023BM0019 ゴム中におけるフィラー表面への添加剤の吸着構造分析

NOK 株式会社 渡邊 哲也

1. Introduction

■ 研究動向

フッ素ゴムは化学的に安定であるため、耐熱性・耐油性・耐薬品性などに優れている。そのため弊社では、自動車用のオイルシールをはじめとして様々なシール製品にフッ素ゴムを利用しており、この材料の重要性は極めて高い。フッ素ゴムに特定の添加剤を配合した場合、金属表面との摩擦力が低下することが判明しているが、その理由は明らかでない。弊社ではゴム中のフィラー表面に添加剤が吸着するためとの推定を立て、モデル実験による吸着量の分析などを行っている。また、先行研究として、シリカ表面に吸着したポリマー層の厚さを中性子小角散乱のコントラスト変調法により分析した事例がある

(Satoshi, Koizumi, et al. "Structure analyses of swollen rubber-filler systems by using contrast variation SANS." *Macromolecules* 42.1 (2009): 308-311.)。しかし、摩擦低減用の添加剤の、ゴム中における吸着状態を直接分析し、摩擦特性との関連を調査した事例はない。

■ 研究の位置付け

通常、摩擦を下げるには潤滑油に添加剤が加えられる。潤滑油ではなくゴムへの添加による摩擦特性の制御は新規な技術であり、そのメカニズムの解明も新しい試みである。

■ 現在の到達点

添加剤により摩擦特性が向上すること、また、モデル実験により溶液中で添加剤がフィラーに吸着することは確認できている。

■ 課題

添加剤がフィラー表面へ吸着することで相手材との摩擦を低減すると推定しているが、ゴム中における吸着状態を確認できていない。また添加剤の種類、吸着層の厚さや密度、摩擦特性の関係も不明である。

■ 短期的目的

フッ素ゴム中のフィラー表面への、添加剤の吸着の有無を確認する。添加剤あり・なしのサンプルについて、SANS 測定によりフィラー表面の吸着層を分析する。可能であれば、吸着層の厚さや密度を求め、添加剤の種類や摩擦特性との関連を調査する。

2. Experiment

■ サンプル

水準を以下に示す。

1. 摩擦低減用の添加剤なしのフッ素ゴム
2. 摩擦低減用の添加剤入りのフッ素ゴム 添加剤 A
3. 摩擦低減用の添加剤入りのフッ素ゴム 添加剤 B
4. 摩擦低減用の添加剤入りのフッ素ゴム 添加剤 C

プレス成型により厚さ 1mm のゴムシートを作製し、φ9 に切り出した。このシートをサンプルホルダー (φ20×0.5 mm) に固定し、良溶媒をホルダー内に注入した。溶媒として、アセトンおよび重水素化アセトンの比率を変えた混合溶媒を用いた。

■ 測定

- ・測定設備 : J-PARC MLF BL20 iMATERIA
- ・測定手法 : パルス中性子小角散乱
- ・ビーム出力 : 700kW (Q レンジ : 0.003 ~ 0.6 Å⁻¹、露光時間 : 約 20 分)

- ・測定温度 : 室温
- ・試料環境装置 : 小角散乱試料交換機の大気容器利用
- ・持ち込み装置の MLF 装置利用 : 小角散乱試料交換機の大気容器

3. Results

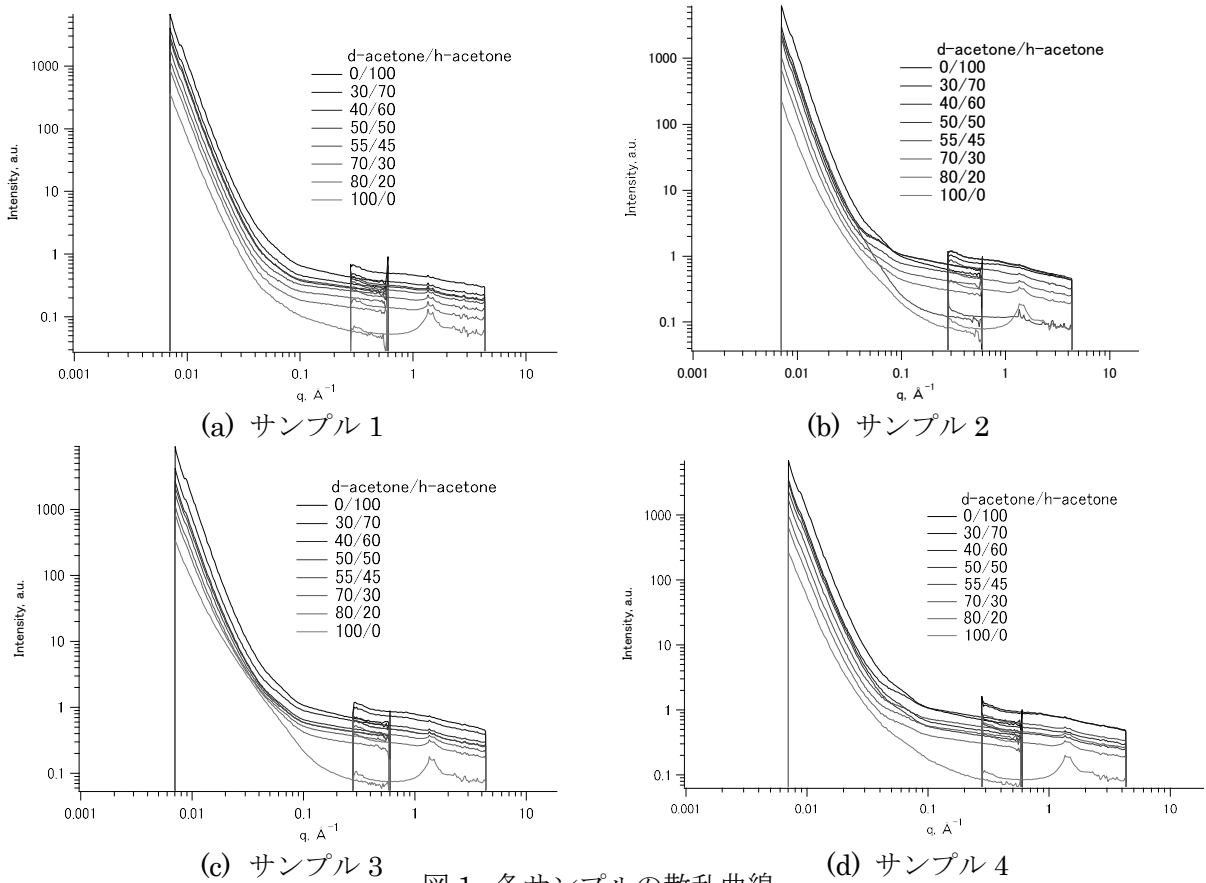


図 1. 各サンプルの散乱曲線

各サンプルについて、異なる重水素化比率での散乱曲線を図 1 に示す。全てのサンプルにおいて、重水素化比率が上がるにつれて散乱曲線が下に下がり、広角領域 ($1 \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$) のピークが大きくなった。重水素化比率の増加に伴い軽水素による非干渉性散乱が減少し、他の散乱由来のピークが見えやすくなったと考える。 $1 \sim 2 \text{ \AA}^{-1}$ のピークは、ゴム中に配合されているフィラー（酸化鉄）の結晶由来の可能性はある。また、サンプル 2~4 において、 $0.04 \sim 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ にサンプル 1 にはない変化が現れている。凝集体や酸化鉄表面の吸着層など、何らかの構造が検出されている可能性がある。さらに、添加剤がないサンプル 1 では、小角領域 ($0.007 \sim 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) の傾きは重水素化比率によらずほぼ一定であるのに対し、添加剤を加えたサンプル 2~4 では小角領域の傾きが重水素化比率とともに変化した。もしゴム成分の膨潤度に空間不均一性がない場合、重水素化比率が変化しても散乱光の q 依存性は変化しないはずである。ゆえに、 q 依存性の変化はゴム成分の膨潤度に空間不均一性があることを示唆している。一つの可能性として、酸化鉄表面における吸着層の形成を考えている。

4. Conclusion

添加剤が配合されているサンプル 2~4 の散乱曲線では、サンプル 1 にはない変化が現れた。酸化鉄表面への吸着構造が検出された可能性がある。今回のデータから部分散乱関数を求め、吸着構造のモデルから求めた理論式を用いてフィッティングを試みる。フィッティングが成功すれば吸着層の厚さを求められるため、これと摩擦特性との関連を確認する。