

小角中性子散乱法を用いた架橋ゴムのネットワーク構造の解析

Analysis of network structure of crosslinked rubber by SANS.

網野 直也¹⁾

Naoya AMINO

西辻 祥太郎²⁾

Shotaro NISHITSUJI

中西 洋平³⁾

Yohei NAKANISHI

¹⁾横浜ゴム ²⁾山形大学 ²⁾京都大学

(概要)

小角中性子散乱法(SANS)を用いて架橋ゴムの分子鎖由来の散乱を観測し、ゴムのネットワーク構造を評価する手法を検討した。小角中性子散乱は日本原子力研究開発機構のJRR-3Mに設置されたSANS-Jにおいて行った。重水素化スチレンと重水素化ブタジエンを重合した重水素化スチレンブタジエンゴム(d-SBR)と通常のSBR(h-SBR)を50:50の比率でブレンドして架橋した試料を作成し、SANS測定を実施した。d-SBRのブレンドにより分子鎖由来の散乱を得ることができた。さらに、この試料を伸長した状態でSANS測定を実施し、分子鎖が配向する様子を観測した。また、d-SBRとh-SBRのブレンド比率を変量したカーボンブラック(CB)配合試料を用いて、所謂コントラスト変調SANS測定を実施し、CB由来の散乱と分子鎖のゆらぎ由来の散乱の分離を試みた。

キーワード:

スチレンブタジエンゴム、SANS、コントラスト変調、カーボンブラック、架橋

1. 目的

持続可能な社会の実現のために、タイヤにおいても車両の低燃費化への貢献のみならず、省資源化やライフサイクル全体での環境負荷低減が求められている。特に省資源化に向けた耐摩耗性、耐劣化性の向上は急務であるが、現状では十分な解決策が見出されていない。タイヤ用のゴムは、カーボンブラックやシリカなどを補強剤として充てんし、更に分子鎖が架橋された架橋充てんゴムである。ゴム中の補強充てん剤の分散状態や階層構造とゴムのエネルギーロスとの関係は、超小角X線散乱法などを用いた研究¹⁾によって明らかになっているが、架橋構造を含めたゴム分子鎖の挙動は不明な点が多い。そこで、重水素化スチレンと重水素化ブタジエンを共重合したd-SBRを利用したSANS法によってゴム分子鎖の散乱を捉え、特にカーボンブラックと分子鎖の散乱を分離する手法やゴム伸長時の分子鎖の挙動を測定する手法の開発を目的とした。

2. 方法

ここでは、2種類の実験を行った。一つは、d-SBRとh-SBRを50:50の比率でブレンドしてパーオキサイドで架橋した試料を作成し、SANS測定を実施した。試料を手動式の一軸延伸ホルダーにセットして未伸長の状態と30%伸長した状態でSANS測定を実施した。SANS測定は、カメラ長を2mと10mとしてPinhole-SANSを測定した。水素と重水素の散乱長の違いを利用し、d-SBRとh-SBRのコントラスト差による分子鎖のゆらぎの散乱を観察することを目的とし、伸長によって分子鎖が配向する様子が観察されることを期待した。

もう一つは、d-SBRとh-SBRのブレンド比率を100:0、75:25、50:50、25:75、0:100と変量し、それぞれにCBを30 phr配合しパーオキサイドで架橋した試料を用いて、Pinhole-SANS(カメラ長を2m、10m)とFocusing-SANS(カメラ長10m)を測定した。d-SBRとh-SBRのブレンドにより分子鎖のゆらぎの散乱を観察することは一つ目の実験と同じ狙いであるが、ブレンド比を変量し散乱コントラストを変調することによってCBの散乱と区別することを期待した。

3. 結果及び考察

図1に、未伸長時と30%伸長時の架橋d-SBR/h-SBRブレンドの散乱曲線を示した。尚、非干渉性散乱の補正は行っていない。また、図2に観測されたPinhole-SANS(カメラ長10m)の2次元散乱パターンを

示した。図1の散乱曲線においては、波数 $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークが観測されており、架橋網目に由来するものと推定された。図2では、30%伸長後の散乱パターンの変化はほとんどないが、わずかに上下方向(伸長軸方向)に伸びているように見える。今後は、伸長方向と水平方向の散乱強度の比較を実施し、伸長による分子ゆらぎの変化を確認する予定である。今回の実験では、伸長ひずみを大きくするとゴムが切断してしまい、これ以上の伸長比での散乱測定ができなかった。高伸長可能なゴム試料の作成も今後の課題である。

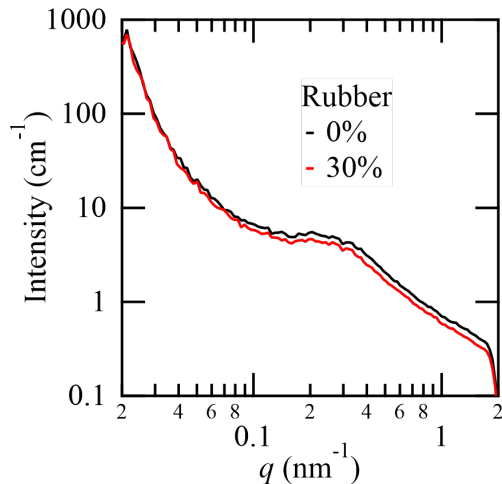


図1 d-SBR/h-SBR ブレンド架橋ゴムの散乱曲線
— 未伸長、— 30%伸長時

図3に、CBを30 phr配合したd-SBR/h-SBRブレンド架橋ゴムの散乱曲線を示した。尚、非干渉性散乱の補正は行っていない。d-SBR/h-SBRブレンド比率によって散乱曲線が大きく変化しており、d-SBR、h-SBR、CBの散乱コントラストが変化していることがわかる。 $q = 0.1 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークがカーボンブラック凝集体に由来するものと考えられるが、分子鎖由来の散乱も観測されていると考えられるため、今後、両者を分離する詳細な解析を実施する予定である。

今回の実験では、d-SBRとh-SBRのブレンドによっ

て、分子鎖のゆらぎの散乱の観測が可能であること、さらに、コントラスト変調を行うことによって、CBが添加されたゴムの各構造因子を分離可能であることが確認できた。

4. 引用(参照)文献等

- 1) Tadanori Koga, Takeji Hashimoto, Mikihiro Takenaka, et. al, *Macromolecules*, 41, 453-464(2008)

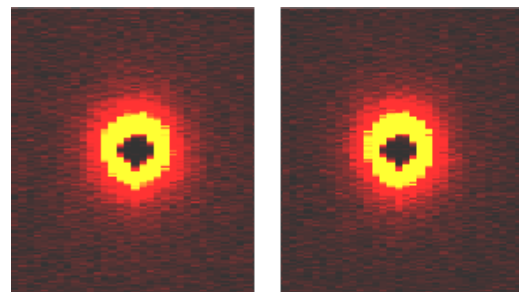


図2 d-SBR/h-SBR ブレンド架橋ゴムの2次元散乱パターン(カメラ距離:10 m).
(左)未伸長時、(右)30%伸長時

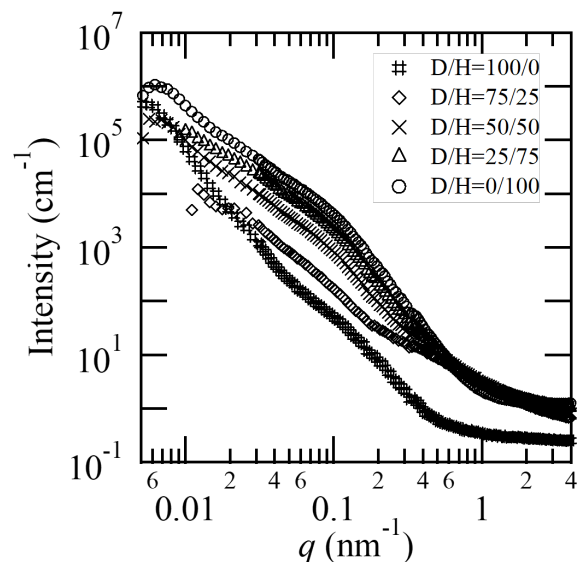


図2 CB配合 d-SBR/h-SBR ブレンド架橋ゴムの散乱曲線.