

## コントラスト変調小角中性子散乱法を用いたタイヤ用ゴムの 分子内相分離構造と力学特性との相関に関する研究

Studies on correlation between physical properties and  
Intramolecular phase separation structure of tire compounds  
using contrast variation SANS.

清水 克典<sup>1)</sup> 網野 直也<sup>1)</sup> 西辻 祥太郎<sup>2)</sup> 中西 洋平<sup>3)</sup> 竹中 幹人<sup>3)</sup>  
Shimizu KATSUNORI Naoya AMINO Shotaro NISHITSUJI Yohei NAKANISHI Mikhito TAKENAKA  
<sup>1)</sup>横浜ゴム <sup>2)</sup>山形大学 <sup>3)</sup>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。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。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、カーボンブラック

### 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<sup>1)</sup>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の開発を目的とした。

### 2. 方法

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 10 phr 配合し硫黄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 10 m) 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目的とし、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、CB を 10 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。そこでコントラスト変調法を用いて構造の分離を行った。

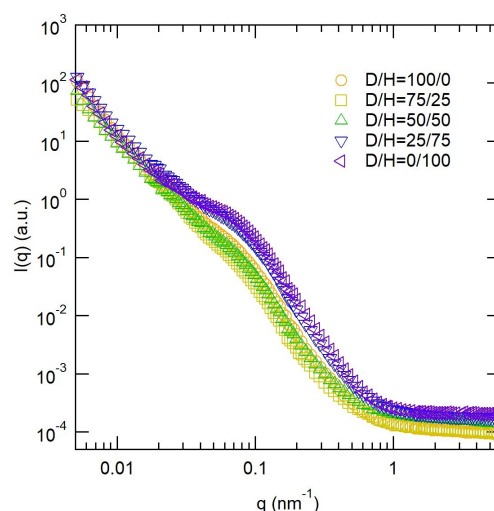


図1 CB配合d-SBR/h-SBRブレンド架橋ゴムの散乱曲線。

この系をゴム成分・CB・ZnOの3成分系として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。3成分系の散乱関数  $I(q)$  は

$$I(q) = (a_c - a_z)^2 S_{cc}(q) + (a_c - a_z)(a_s - a_z) S_{cs}(q) + (a_s - a_z)^2 S_{ss}(q) \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 $a_i$  は  $i$  成分 ( $i=C:CB, S:SBR, Z:ZnO$ ) の散乱長密度、 $S_{ii}$  は部分散乱関数である。

図2に計算した部分散乱関数を示す。 $S_{cc}$  と  $S_{ss}$  はそれぞれCB、SBRの自己相関に伴う散乱関数、 $S_{cs}$  はCB-SBR間のcross-correlationに伴う散乱関数である。 $S_{cc}$  を見ると  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  付近にカーボンブラックの凝集体由来のピークが明確に観察され、分離前より小角側へシフトした。これはSBRやZnの散乱によって構造観察が阻害されていたことを示している。 $S_{ss}$  を見ると  $q=0.1 \text{ nm}^{-1}$  に  $S_{cc}$  と同様のピークが観察された。これは2つの理由が考えられる。1つ目はCBとSBRがうまく分離できずに計算上残ってしまった場合、2つ目はSBRのゆらぎが観察できている場合である。どちらも明確な根拠は無いため、今後明らかにしていきたいと考えている。

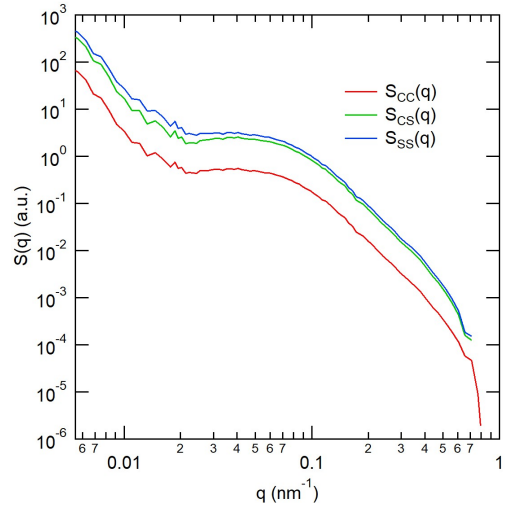


図2 部分散乱関数

#### 4. 引用(参照)文献等

- 1) Tadanori Koga, Takeji Hashimoto, Mikihiro Takenaka, et.al, *Macromolecules*, 41, 453-464(2008)
- 2) Endo, Hitoshi, *Phys. Rev. Lett.*, 85, 102(2000)