

## ゴムの不均質架橋構造に関する研究 (課題番号 2006B-A26)

Studies on crosslinking structure of vulcanized rubber

網野直也<sup>1)</sup> 石川泰弘<sup>1)</sup> 佐藤正樹<sup>1)</sup> 竹中幹人<sup>2)</sup> 西辻祥太郎<sup>2)</sup> 山口大輔<sup>3)</sup>

Naoya AMINO, Yasuhiro ISHIKAWA, Masaki SATO, Mikihito TAKENAKA, Shotaro NISHITSUJI, Daisuke YAMAGUCHI

<sup>1)</sup>横浜ゴム株式会社 <sup>2)</sup>京都大学大学院 <sup>3)</sup>日本原子力研究開発機構

硫黄で架橋したゴムをヘキサン/重水素化ヘキサンで膨潤させ小角中性子散乱を測定した。コントラストマッチング法により、硫黄あるいは酸化亜鉛とコントラストを合わせたところ、数十 nm サイズの硫黄の散乱が観測され、硫黄の不均質構造が確認された。

**キーワード**：小角中性子散乱、コントラストマッチング、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、架橋、硫黄

## 1. 目的

ゴムの架橋構造は、不均質構造であると考えられているが、その構造の詳細や不均質度合いについては十分に解明されていない。この不均質構造を制御することにより、ゴム製品の高強度化が可能になると考えられ、製品性能の向上や製品寿命の向上が期待できる。本研究では、硫黄架橋ゴムの架橋構造を小角中性子散乱法によって解析し、不均質構造形成メカニズムの推定および不均質構造制御手法を検討し、ゴム製品の高性能化につなげることを目的とする。

## 2. 方法

硫黄より架橋されたゴム材料の架橋構造の不均一性を明らかにするために、ゴム材料を溶媒に膨潤する事により、いわゆるゲル状態にすることによって、網目構造のゆらぎの相関を SANS-J の 2 次元小角中性子散乱法を用いて測定した。しかし、硫黄により架橋されたゴム材料は、架橋構造に由来するゆらぎだけでなくゴムに配合される分散が不十分な硫黄や酸化亜鉛の分布によるゆらぎも存在する。そこで、ゴムの膨潤に用いる溶媒を重水素化物とそうでないものとの混合溶媒を用いることにより、硫黄や酸化亜鉛にコントラストを合わせて、それぞれの構造に由来する散乱を分離し、加硫ゴムの構造を明らかにする。SANS-J の試料 - 検出器間距離を 2m および 10m として測定し、波数領域で  $0.03 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$  の範囲の散乱曲線を得た。

## 3. 研究成果

構成元素の散乱長から理論的に重水素化ヘキサン/非重水素化ヘキサンの混合比を計算し、硫黄あるいは酸化亜鉛の散乱長に合わせるよう溶媒比を調整した。この混合溶媒で膨潤させた架橋スチレン-ブタジエン共重合体ゴムの散乱関数を測定し比較した結果(図 1)、酸化亜鉛にコントラストを合わせた膨潤ゴムでは、波数  $q$  が  $0.05 \sim 0.2$  の範囲で直線領域が観測されたが、硫黄にコントラストを合わせたゴムでは観測されなかった。この直線領域は、過酸化物架橋のゴムでも観測されず、硫黄の粒子に由来する散乱と考えられた。すなわち、硫黄はゴム中に均一に微分散しているわけではなく、数十 nm の粒子がフラクタル的に分布していることがわかった。尚、散乱関数の直線領域の勾配は  $-1.4$  であった。

## 4. 結論・考察

硫黄で架橋したシリカ充填スチレン-ブタジエン共重合体ゴムでは、硫黄の粒子がフラクタル的に分布しており、架橋構造が不均質であることがわかった。従って、硫黄の分散性を高めることによって、ゴムをより均質にし、高強度のゴムが得られるものと考えられる。

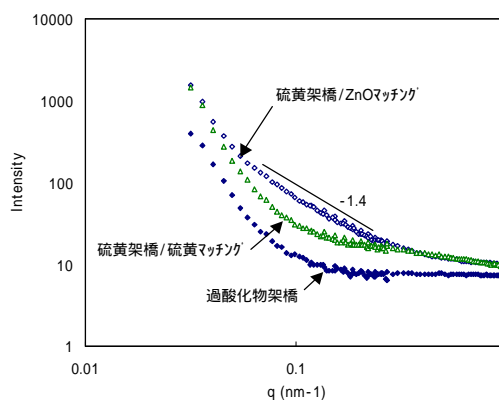


図 1. 各試料の小角中性子散乱曲線