

タイヤ用ゴムの分子鎖と充てん剤の動的非対称挙動に関する研究

Structure analyses on rubber-filler systems of vulcanized rubber

網野直也¹⁾ 鹿久保隆志¹⁾ 竹中幹人²⁾ 西辻祥太郎²⁾ 山口大輔³⁾

Naoya AMINO, Takashi KAKUBO, Mikihiro TAKENAKA, Shotaro NISHITSUJI, Daisuke YAMAGUCHI

¹⁾横浜ゴム株式会社 ²⁾京都大学大学院 ³⁾日本原子力研究開発機構

重水素化したトルエンとしていないトルエンの混合比を様々に変えたもので膨潤させたゴムの小角中性子散乱を測定を行ない、コントラスト変調法を用いることにより、サブマイクロスケールの不均質構造がゴム分子鎖だけでなく硫黄や ZnO の構造に由来するものであることがわかった。

キーワード：

小角中性子散乱、コントラスト変調法、ゴム、SBR、硫黄、酸化亜鉛、架橋、不均質構造

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。ゴムの架橋構造については、粘弾性などにより調べられているが、構造を直接観察した例はない。そこで、ゴムを膨潤させる事により、高分子ゲルに観測される網目構造に相当する散乱を観測する事によって、ゴムの架橋構造を明らかにする事を目指した。高分子ゲルの場合においては、架橋剤により架橋された網目構造が存在しており、高分子ゲルを膨潤させている溶媒と高分子の散乱のコントラストによる散乱が現れる。そのため、網目構造由来の散乱関数のみが観測され、散乱を直接解析する事で、網目の構造を明らかにする事ができる。

2007B 期は、SBR/硫黄系を重水素化ヘキサミンに膨潤させて小角中性子散乱により測定を行なった。その結果、ネットワークの架橋網目構造に伴う Ornstein-Zemike 型の散乱と架橋密度の不均一性に伴う Debye-Bueche 型の散乱に加えて、サブマイクロスケールの特徴的な長さを持つ不均一構造に由来する散乱が観測された¹⁾。そこで、今期の実験では、この不均一構造が何に由来するものかを調べるために、重水素化したトルエンとしていないトルエンの混合比を様々に変えたもので膨潤させたゴムの小角中性子散乱測定を行ない、コントラスト変調法による解析を実施することとした。

2. 方法

試料は、SBR/硫黄/ZnO / stearic Acid / Accelerator (TBBS) = 100/1.5/3/1/1.5 で混合し、厚さ1mmのシート状にしたものを用いた。作成したサンプルを、重水素化トルエン(d-tol)/トルエン(h-tol)を様々な比率(d-tol/h-tol=96/4, 70/30, 50/50, 30/70, 4/96)で混合した溶媒を用いて、溶媒と試料のコントラストを変化させた。ゴムは各溶媒に半日浸して平衡な膨潤状態とさせた後、石英セルに溶媒と一緒に装填し、SANS-J-II において小角中性子散乱の測定を行った。中性子の波長 λ は6.5Å、サンプル-ディテクター間距離は2m および10mとした。さらに、より小角側の散乱を測定するために、集光した中性子入射光と2次元フォトマルチプライヤーをディテクターとして用いた f-SANS 測定も行った。測定時間は、2m、10m および f-SANS でそれぞれ1800s,1200s および3600sとした。測定は室温で行った。測定されたデータは透過率補正、空セルの散乱の補正などを行い、AI を標準サンプルとして絶対強度に補正した。補正されたデータに対して円環平均を行い、解析を行った。

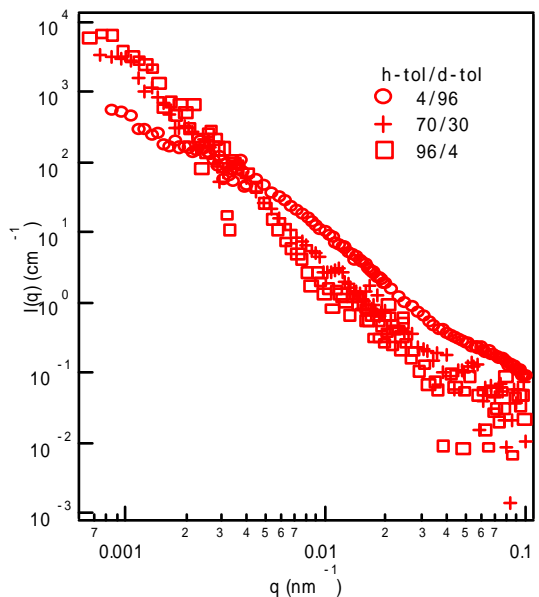


Figure 1 I(q) vs q for swollen SBR at various mixed solvent

3. 研究成果

Fig.1 に d-tol と h-tol を様々な比率で混合した溶媒に膨潤されたゴムの散乱を示す。どの散乱においてもネ

ネットワークの架橋網目構造に伴う散乱、架橋密度の不均一性に伴う散乱およびサブミクロンスケールの不均一構造の散乱が観測された。

4. 結論・考察

溶媒のコントラストを変化させるだけで散乱の波数 q 依存性が大きく異なってくる事が観測された。これは、ゴムからの散乱は網目構造と溶媒から生じる散乱だけでなく、他の成分の散乱が含まれているためと考えられる。d-to1 の分率が増加するにつれて、 $q > 0.05 \text{ nm}^{-1}$ における網目に由来する散乱および網目の不均一構造に由来する散乱は増加するが、小角側のサブミクロンスケールの不均一構造に由来する散乱は減少している事が観測された。これは、サブミクロンスケールの不均一構造が高分子鎖の不均一性のみ由来するものではない事を示唆している。ここで、d-to1 が減少するとともに散乱が増加しているという事は、d-to1 と同様に散乱長の大きい硫黄または ZnO がこのサブミクロンスケールの不均一構造に寄与していると考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- 1) 竹中幹人、西辻祥太郎、網野直也、石川泰弘、山口大輔、橋本竹治、小泉智：日本ゴム協会創立 80 周年記念年次大会(2008. 5.21-22 東京) 研究発表講演会講演要旨集 p.97