

# タイヤ用ゴム材料の精密構造解析(トライアルユース)

課題番号 2019BM0007, 実施日 2020/1/15

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 分析センター 増井 友美

## 1. Introduction

タイヤ用ゴムは主成分であるポリマーに、補強性を付与するカーボンブラックやシリカなどの充填材、ゴム弾性を発現するイオウ架橋剤など数十種類の材料から作られている。これらの材料はゴム中で不均一に分散し、非常に複雑な階層構造を形成している。加硫ゴム中の架橋構造は、ゴムの内部構造の中で経年変化を受けやすく、タイヤゴム性能を持続させる技術を開発する上で重要となる。

この架橋構造を調査するために、ゴムを重水素化溶媒で膨潤させて、架橋によって生じるポリマー濃度の粗密構造を解析することで行われてきた。しかしながら、未だに膨潤によって生じるポリマーの濃度粗密構造がどのようなプロセスによって変化するのかは未解明な部分が多く、架橋構造の制御が難しいのが現状である。その原因の一つとして、膨潤時のポリマー濃度粗密構造を作り出す原因の一つであるゴム中の硫黄濃度の評価の難しさにある。そこで本研究課題では、近年開発された動的核スピン偏極中性子小角散乱法 (DNP SANS 法) を用い、ゴム材料中の硫黄の濃度粗密を測定することを目的として実施した。小角散乱法では、照射体積にわたって平均化された構造を数桁に渡り解析することが可能であるが、硫黄はゴム中の主成分であるポリマーと散乱長密度が近い情報を得ることが困難である。一方、動的核スピン偏極法ではポリマーのコントラストを変えることができるため、硫黄濃度粗密の評価が可能となることが期待される。そこで、本研究では、硫黄濃度粗密評価の基礎検討として、硫黄濃度違いでのゴムを準備し、その差を DNP-SANS 法により評価できるか検討を行った。

## 2. Experiment

スチレンブタジエンゴム(SBR)を異なる2種類の硫黄添加量(1.6phr、4.8phr)を混合し、加硫処理を行った。得られた2種類の硫黄架橋ゴムに対して、動的核スピン偏極のための前処理として、蒸気浸透法により常磁性ラジカル TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル) をドーブし、中性子小角散乱実験の直前まで $-80^{\circ}\text{C}$ で保管した。作製した試料を DNP 実験用の試料スティックへと取り付け、速やかに動的核スピン偏極装置の試料チャンバー内に設置した。試料チャンバーは液体ヘリウム(4.2K)で満たされており、減圧することで1.2Kの極低温環境とした。また、超電導マグネットにより7Tの磁場を印加した。この条件で、マイクロ波を照射することで、動的核スピン偏極を起こした。水素核スピン偏極度は NMR 計測によって決定した。マイクロ波周波数を調整することで、水素核スピン偏極度  $P_H$  を変えながら、中性子小角散乱を計測した。

## 3. Results

図1に硫黄架橋ゴムについて、その組成から算出される散乱長密度の偏極度  $P_H P_N$  の依存性を示す。ここで  $P_N$  は中性子の偏極度であり、本実験においては  $P_N = -0.93$  である。また、 $P_H$  は水素核スピン偏極度である。

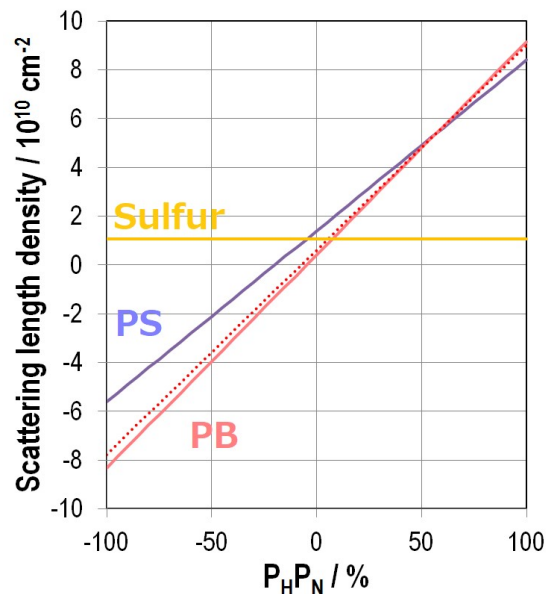


図1. 中性子散乱長密度の偏極度依存性

PS および PB は、それぞれポリスチレン、ポリブタジエンを示し、SBR の散乱長密度を点線で示す。

図 2 に 4.8phr の硫黄を添加した硫黄加硫ゴムの結果を示す。マイクロ波の照射によって、水素核スピン偏極度  $P_H = +30\%$  および  $P_H = -30\%$  を達成した。図に示すように、水素核スピン偏極度  $P_H$  の変化により散乱プロファイルが顕著に変化した。図 3 に 1.6phr の硫黄を添加した試料についての中性子小角散乱プロファイルの結果を示す。この試料ではより高い水素核スピン偏極度  $P_H = -62\%$  を達成することができた。図 1 より水素核スピン偏極度が 0% 付近では、硫黄・SBR 間のコントラスト差が小さいのに対し、高偏極になるにつれてコントラスト差が顕著に増大する。一方、PS と PB のコントラストは、水素核スピン偏極度 60% 付近で消失する。この条件においては硫黄由来の散乱が支配的に観測されると予測されるため、硫黄観測に適した条件として、水素核スピン偏極度を  $-62\%$  に調整し、長時間の計測を実施した ( $P_N = -0.93$  であるため、このとき、 $P_H P_N = 0.58$  となる)。中性子小角散乱プロファイルの詳細について、引き続き、解析・検討を進めている。

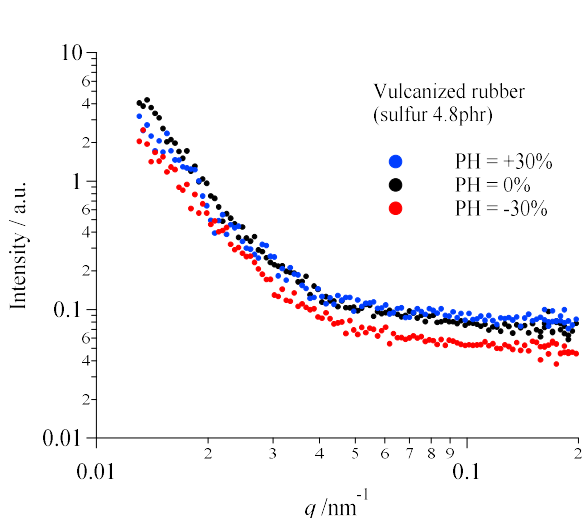


図 2. 中性子小角散乱プロファイル  
(硫黄架橋ゴム、4.8phr 硫黄添加)

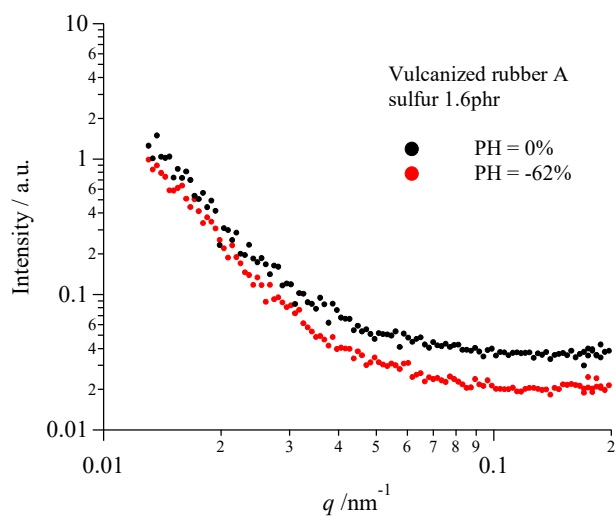


図 3. 中性子小角散乱プロファイル  
(硫黄架橋ゴム、1.6phr 硫黄添加)