

動的核スピン偏極 SANS 法によるゴム材料中の低分子オリゴマー成分の分散状態の解析

東ソー株式会社 内田良樹・由里貴史, 名古屋工業大学 山本勝宏

1. Introduction

ゴム材料分野（主にタイヤ）では、その幅広い空間スケールでの階層構造解析を行うために、大型放射光研究施設や大強度陽子加速器施設を利用した研究が進められてきており、多くの研究グループから数多くの成果が報告されている。ゴム材料は一般に高分子、架橋剤、架橋促進剤、補強剤など多成分系であること、またゴムが有する様々な不均一構造が解析を困難にしている。ゴムの補強としては一般に、カーボンブラック（CB）やシリカ粒子が添加されており、さらに補強効果を最大にするための添加粒子界面と高分子の界面の結合性や界面構造が重要であるとの観点からそれらに着目した研究が現在進行中である。このような、一連の研究の中で、我々は、独自に開発する石油成分からのオリゴマー（比較的分子量の重合体：分子量数百～数千の低分子量成分）を添加することによるゴムの改質に着目した研究を進めている。オリゴマー添加によるゴムのバルクとしての特性改変と、フィラーの分散性の向上が達成され、広い周波数領域でタイヤゴムとしての性能を発揮できるゴム材料開発を目指している。つまりゴムへの添加剤としてのオリゴマーは、ゴムへの相溶化で、粘着性や柔軟性の付与が可能となる。一般的に、オリゴマー添加によるゴムの改質効果は、バルク物性として粘弾性試験で評価しているのみである。しかし、他の配合物の影響により、ゴムの内部構造が変化するため、粘弾性は純粋なオリゴマーによる効果を観測できていないのが現状である。そもそもオリゴマーがどのような分散状態であるのかさえ、わかっていない。よって、ゴム中（本研究ではスチレンブタジエンゴム SBR）におけるオリゴマーの挙動を解明することが課題となる。ゴム材料分野において従来から、石油成分由来のオリゴマーはゴムの改質に利用されているが、オリゴマーのゴムとの相溶性をナノスケールで観測した事例はほとんどない。しかし、オリゴマーのゴムとの相溶性は、ゴム物性改質メカニズムのキーとなる重要な挙動であり、それをナノスケールで定性・定量することにより、今後の材料開発において大きな進歩が期待できる。最終的には、我々の開発するゴム改質メカニズムの解析を基に、新たなオリゴマーを開発し、エコタイヤ（燃費向上による CO₂ の発生量削減）などのゴム改質用途において、性能向上に繋がりたいと考えている。

2. Experiment

ゴム材料には SBR ゴムを用い、石油系樹脂であるオリゴマー（dOG）には重水素化スチレンと重水素化していない芳香族モノマーの共重合による重水素化オリゴマーを合成し SBR と dOG のブレンド系したゴムを調製する。dOG の配合量は 30phr*と実材料で用いる量に近いところを設定した。（*phr：ゴム重量 100 に対する配合剤の重量）

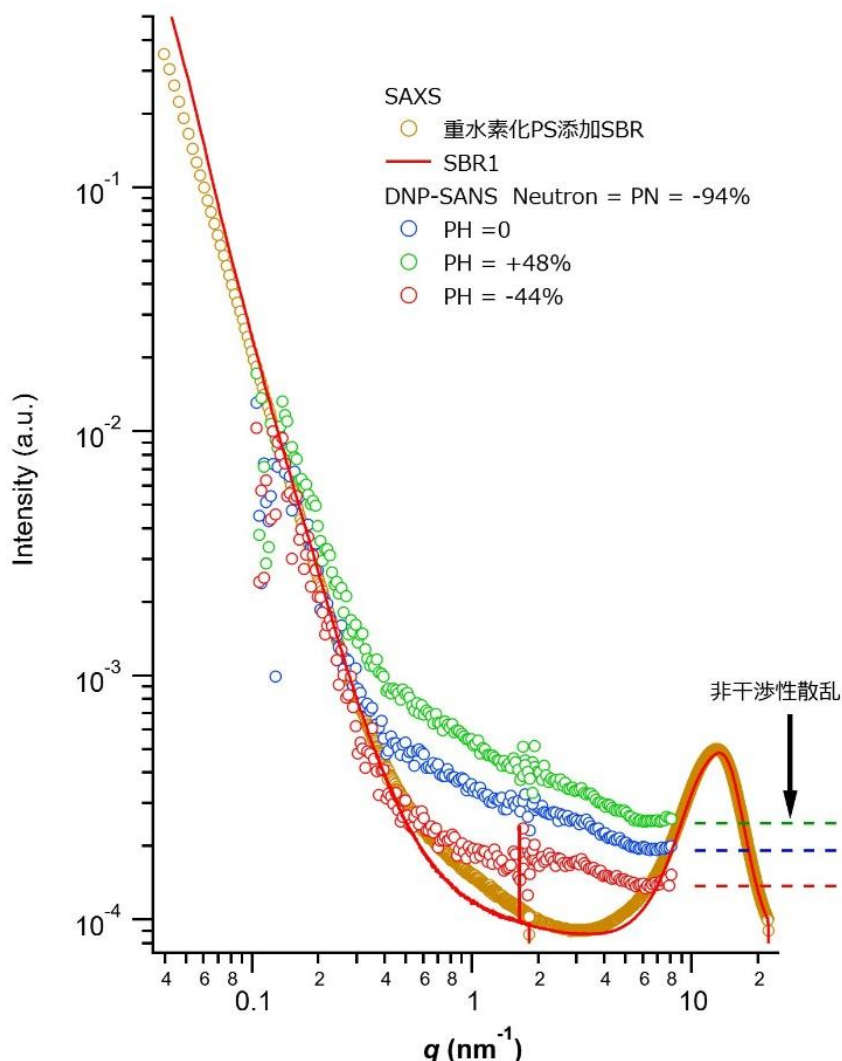
配合ゴムに TEMPO（電子スピン）を昇華法（40°C）によってドーピングした試料を準備した（ドーピング量は約 300mM と高めの条件）。動的核スピン偏極（DNP）-中性子散乱（SANS）測定は静磁場強度 7T、温度 1 K、最終的に約-44%から 48%の水素核スピン偏極率で SANS 測定を行った。

3. Results

-図に DNP-SANS 結果を示す。併せて、同一試料からの SAXS 測定結果も示す。中性子のスピン偏極率 P_N は-94%であり、本実験における水素核スピンの偏極率 P_H を-44%、0、48%の 3 条件で SANS 測定を行った。トータルの偏極率 P_T は、 P_N と P_H の積で表され、 $P_T = +0.41$ 、0、-0.41（それぞれスピン偏

極率の順)となる。試料は、マトリックスのゴム成分が水素化物であり、添加したオリゴマー成分が部分重水素化物である。したがって、 P_T が正の時、マトリックスの水素核の SLD が大きくなる。一方 P_T が負の時、マトリックスの SLD が小さくなることとなる。同時に、非干渉性散乱も偏極率 P_T に依存し、 P_T が正に大きくなると非干渉性散乱は小さくなることとなる。

図を見ると、まず SAXS プロファイルでは、単独の SBR とオリゴマーを分散させた試料では、 $0.4 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ の範囲にわずかに余剰散乱が見られる。マトリックスの SBR と dOG は相溶するものの数 nm スケールの濃度 (SLD) 不均一性が表れている。しかし SBR と dOG 間の X 線散乱能のコントラストが小さいことによりその差は非常に小さく観測されている。一方、SANS では dOG と SBR 間での SLD コントラストが大きいことから余剰散乱は SAXS に比べ大きく観測された。さらに、 P_H が負 (P_T が正) の時、非干渉性散乱は下がるものも、SLD コントラストの減少により余剰散乱は小さくなり、 P_H が正 (P_T が負) の時、散乱強度が増大し、濃度揺らぎが顕著に観測できていることが確認できた。さらにデータを定量的 (非干渉性成分の定量見積、さらに非干渉性散乱を除いた SANS プロファイルの解析) に解析し、不均一性について議論を進めていく。



4. Conclusion

SBR に石油系樹脂であるオリゴマーモデルとして重水素化スチレンと重水素化していない芳香族モノマーの共重合体 (重水素化オリゴマー-dOG) を添加した試料を用いて、動的核スピン偏極 SANS 測定により dOG の SBR 中における分散性 (不均一性) に関して評価するための予備検討ができた。スピン偏極により水素核の SLD を変化させることができ、より精度の高い解析へ向けたデータを取得できたと考えている。電子スピン (TEMPO) 濃度が高すぎた感もあり、水素核スピン偏極度が 40-50%程度にとどまってしまった可能性もあり、濃度調整に注意を払う必要もある。