

ゴム材料の精密構造解析

課題番号 2021BM0016, 実施日 2022/1/25

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

持続可能な開発目標 (SDGs) 達成に向けて、より安全性が高く低燃費性能に優れかつ環境負荷の少ない原材料を活用したタイヤの開発はますます重要となっている。特に安全性においては、初期性能を保証するだけでなくタイヤの使用に伴う経時変化を抑制し、性能を持続することは重要である。

タイヤ用ゴムは主成分であるゴム (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剤 (フィラー)、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に非常に不均一に分散し、非常に複雑な階層構造を形成している。ゴムの硫黄架橋は、ゴムを変形させても元に戻ることを可能とする。この硫黄架橋部分はゴムの内部構造の中で最も経年変化を受けやすく、性能を持続させたゴムの開発上、非常に重要な構造である。

X線・中性子小角散乱法は、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。このため、階層構造を有するゴムの内部構造を解析するのに適している。これまでの中性子小角散乱法による研究においては、ゴムを重水素化した良溶媒で膨潤させることで硫黄架橋粗密構造の解析が行われてきた。しかしながら、未だにその構造については未解明な部分も多い。我々は、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、J-PARC の BL15 大観などを活用し DNP-SANS 法のゴムへの適用を進めてきた [1]。DNP-SANS 法ではゴム中に常磁性ラジカルを導入し、さらに極低温・強磁場下でマイクロ波照射環境とすることで、ゴム中の含まれる水素核スピンを偏極し、ゴム中のポリマーの散乱長密度を変えることができる。これまで DNP-SANS 法においては高偏極度の達成に課題があったが、種々の検討により最近では世界最高レベルの偏極度を達成することに成功し、ゴムへの手法適用の目途が立ってきた [2]。そこで、本実験では、溶媒を含有するゴムにおける DNP-SANS 法の検討を行った。

2. Experiment

本実験では、フィラーを含まない硫黄架橋ゴムを重水素化トルエンで膨潤させ、水素核スピン偏極 (7T, 1.2K) 条件下での小角中性子散乱測定 (水素核スピン偏極コントラスト変調中性子小角散乱法) を行った。水素核スピン偏極コントラスト変調中性子小角散乱法では、コントラストを変えるために、水素核スピン偏極が必要である。そこで、水素核スピン偏極のための常磁性ラジカルとして TEMPO (2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル) を用いた。また、膨潤状態でのゴムの架橋粗密構造解析をするために、重水素化トルエンを用いてゴムを膨潤させた。ゴムに重水素化トルエンと電子スピンを導入した上で、試料をセットし、試料にマイクロ波を照射することにより電子スピンを水素核スピンへと偏極移動させることによって偏極を達成した。

3. Results

実験では、水素核スピン偏極 P_H をマイクロ波強度を変えることにより変調させ、ゴム中のポリマーの散乱長密度を変えた。本実験においては、溶媒を含むゴム系としては非常に高い水素核スピン偏極度、正偏極では $P_H = +81\%$ 、負偏極では $P_H = -75\%$ を達成することができた。実際の偏極度としては、入射中性子の偏極度 P_N および水素核スピンの偏極度 P_H の積 $P_H P_N$ で表すことができ、ここで、 $P_N = 0.93$ である。

図 1 に広角領域 ($q=0.54-0.61\text{\AA}^{-1}$) の平均強度の偏極度 $P_H P_N$ 依存性を示す。偏極度 $P_H P_N$ に依存し

て強度が単調減少することが分かる。広角領域の散乱の主な要因は非干渉性散乱によると考えられる、散乱断面積が偏極度 P_{HPN} に依存するため、偏極度 P_{HPN} に対して単調減少したと考えられる。本実験では、水素および重水素の散乱断面積の偏極度依存性、試料厚みによる多重散乱の影響を考慮し、非干渉性散乱強度を見積もった (図 1 実線)。その結果、負偏極では見積もりよりも過剰な散乱強度が存在することが分かった。これは、負偏極においてはポリマーと重水素化トルエンとのコントラストが非常に高く、広角側でも干渉性の散乱が強度に影響しているためだと考えられる。

図 2 にインコヒーレントの寄与を差し引いた中性子小角散乱強度を示す。 $P_{HPN} = -63.7\%$ では、無偏極に対して強度が約 3.5 倍となりコントラストが大きく上昇し、統計精度が上昇したことが分かる。従来の重水素化溶媒を用いたコントラストバリエーション法では、コントラスト変調の限界は用いる重水素化溶媒のコントラストに依存していたが、重水素化溶媒と DNP-SANS 法を併用することで、よりゴム中のポリマーと溶媒とのコントラスト差をつけることが可能となり、膨潤時のゴムの内部構造を詳細に調べることが可能となることが本実験により確かめられた。

今後さらなる解析を進め、より複雑な配合ゴムへ向けた解析手法の開発を行う。

References

- [1] Y. Noda, S. Koizumi, T. Masui, R. Mashita, H. Kizhimoto, D. Yamaguchi, T. Kumada, S. Takata, K. Ohishi, J. Suzuki, J. Appl. Cryst. (2016) 49, 2036-2045.
 [2] Y. Noda, T. Maeda, T. Oku, S. Koizumi, T. Masui, H. Kishimoto, Quantum Beam Sci. (2020) 4, 33

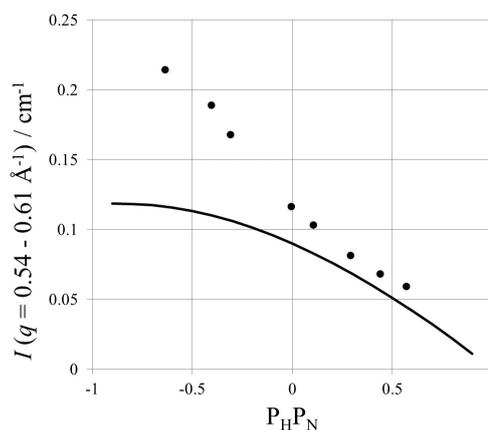


図 1. 広角領域 ($q=0.54-0.61\text{\AA}^{-1}$) の平均強度の偏極度 P_{HPN} 依存性と散乱断面積から計算されるインコヒーレント強度 (実線)

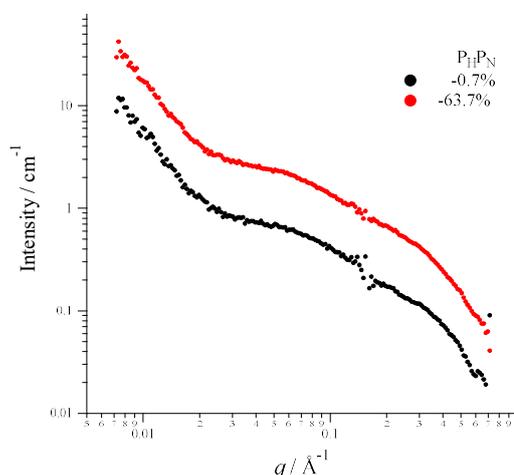


図 2. 中性子小角散乱の偏極度 P_{HPN} 依存性