

# タイヤ用ゴム材料の精密構造解析

課題番号 2022AM0002, 実施日 2022/5/13

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。ゴムの内部構造解析としては、X線小角散乱はフィラーの階層構造解析に用いられてきた。架橋構造に関してはゴムを重水素化した良溶媒で膨潤させ、中性子が軽水素と重水素間でコントラストが生じることを活用してポリマーと重水素化溶媒とのコントラスト差による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。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 [1]。これまで、DNP-SANS法のゴムへの適用においては高偏極度の達成に課題があった。このため、数十種類の材料のそれぞれを分離して構造を評価することは難しかった。最近、DNP-SANS実験装置の改良があり、ゴム系では世界最高レベルの偏極度を達成することに成功し、複数材料を含んだゴムの内部構造解析にDNP-SANS法を適用する目途が立ってきた [2]。そこで、本実験では、硫黄量が異なる硫黄架橋ゴムで架橋構造としてどのような違いが観察されるのかをDNP-SANS法を活用して調べることを目的とした。

## 2. Experiment

本実験では、異なる硫黄量で平衡膨潤での膨潤度を揃えた硫黄架橋ゴムを用いた。硫黄架橋ゴムはスチレンブタジエンゴム(SBR)に異なる硫黄を添加し促進剤を加えてロール練にて混合し、加硫を行った。ここで、硫黄量の異なるゴムとして2種を準備し、硫黄量0.5phrの硫黄加硫ゴムをサンプルA、硫黄量2.4phrの硫黄加硫ゴムをサンプルBとする。ここでphrはpart per hundred parts of rubberの略であり、ゴム重量100に対する硫黄の重量を意味する。動的核スピンの偏極のための前処理として、重水素化トルエンと常磁性ラジカルTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル）を導入した。試料は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の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、動的核スピンの偏極を起こした。水素核スピンの偏極度は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、水素核スピンの偏極度 $P_H$ を変えながら、中性子小角散乱を計測した。

## 3. Results

図1に重水素化トルエンで膨潤させた硫黄架橋ゴムの動的核スピンの偏極中性子小角散乱実験結果を示す。本実験試料では、水素核スピンの偏極度 $P_H$ で約60%を達成した。ここで無偏極である $P_H=0$ で

の中性子小角散乱曲線の強度をサンプル A と B について比較すると、 $q=0.1\text{nm}^{-1}$  付近でサンプル A の強度が高いのに対して、 $q=0.5\text{nm}^{-1}$  付近ではサンプル B に対して強度が低くなるという逆転現象が生じた。一方、水素核スピン偏極度  $P_H$  で約 60 % では、 $q=0.1\text{nm}^{-1}$  付近でサンプル A の強度が高いが  $q=0.5\text{nm}^{-1}$  付近での強度はサンプル A と B とで一致するという結果となった。ここで、 $q=0.1\text{nm}^{-1}$  付近は架橋粗密に由来する構造を反映し、 $q=0.5\text{nm}^{-1}$  付近は架橋の網目のメッシュサイズに対応する。従来の重水素化溶媒を用いた溶媒コントラストバリエーション法では、無偏極  $P_H = 0$  での変化は有意差であるかどうかの判断が難しい状況であったが、動的核スピン偏極中性子小角散乱法の特徴の一つである同一サンプルを用いてポリマーの散乱長密度を変えることが可能なことにより、こうしたわずかな変化に関する詳細な解析が可能となることが分かってきた。引き続き、今中性子小角散乱プロファイルの詳細について、解析・検討を進める。

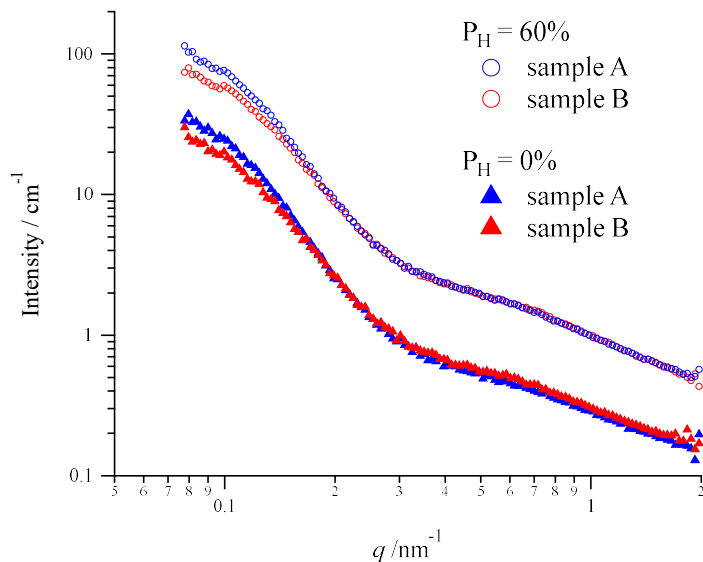


図 1. 中性子散乱長密度の偏極度依存性

## 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