

量子ビームを利用した小角散乱法による 膨潤ゴムの架橋不均一性の評価

発表者：澤田 諭 (東京事業所高分子技術部)

共同研究者：前田 純平 (東京事業所高分子技術部)

近藤 寛朗 (東京事業所高分子技術部)

1. 背景及び目的

ゴムの架橋構造は一般に不均一であり (図 1)、この不均一性の制御によりゴム製品の高性能化、長寿命化が期待できる。架橋構造の評価について、従来は試験片の膨潤前後の質量変化等による平均的な情報を得るのが主であったが、良溶媒で膨潤させたゴムに対して散乱法を適用することで階層的架橋構造のそれぞれの階層に関する情報を定量的に評価可能である¹⁾。本研究では、測定対象に応じて量子ビーム (中性子・X 線) を使い分け、架橋ゴムの架橋構造の不均一性を評価した結果を報告する。第一に、中性子を利用した系として、タイヤ等で使用される炭化水素系ゴムであるスチレンブタジエンゴム (SBR) について、硫黄架橋構造を制御したゴムを作製し、試薬処理によって硫黄架橋を段階的に切断した。それらを重水素化溶媒で膨潤させ、小角中性子散乱 (SANS) 法を用いて不均一構造・網目構造の変化と物性との相関を評価した。第二に、放射光 X 線を利用した系として、高い化学的安定性から航空宇宙や半導体産業といった領域で使われるフッ素ゴム (FKM) を良溶媒で膨潤させ、小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて架橋時の温度・時間が架橋構造の不均一性及び物理的特性に与える影響を評価した。

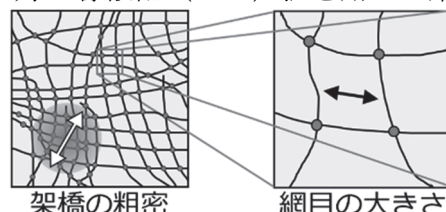


図1 ゴムの架橋の不均一構造

2. 実験

2.1 試料

原料ゴム及び配合剤を密閉型混練機及びオープンロールで混練した後、熱プレスすることで試料を作製した。試料の架橋密度は修正 Flory-Rehner 式²⁾を用いて算出した。

2.2 散乱測定

2.2.1 小角中性子散乱 (SANS) 測定

SANS 実験は実験用原子炉 JRR-3 SANS-J ビームライン³⁾にて実施した。段階的に硫黄架橋を切断した SBR 試料を良溶媒である重水素化トルエンによって膨潤させ、中性子散乱プロファイルを得た。

2.2.2 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定

SAXS 実験は大型放射光施設 SPring-8 の BL28XU⁴⁾にて実施した。FKM 試料を良溶媒である 2-ブタノンによって膨潤させ、X 線散乱プロファイルを得た。

2.3 引張試験

引張試験は JIS K6251 に基づき島津製作所製オートグラフ EZ-LX を用いて実施した。

3. 結果および考察

3.1 中性子散乱法による硫黄架橋 SBR の架橋不均一性の評価

表 1 に SBR 試料の配合及び各架橋密度 (CLD) を示す。160 °C で加硫した各ゴム試料のジスルフィド架橋 (-S-S-)、ポリスルフィド架橋 (-S_x-) を段階的に切断し、修正 Flory-Rehner 式を用いて算出した架橋密度 (CLD) から各スルフィド架橋の CLD を算出した。両試料の総架橋密度はほぼ同様で、SBR1 はモノスルフィド架橋が豊富、SBR2 はポリスルフィド架橋が豊富であった。

試料 SBR2 の SANS プロファイルを図 2 に示す。段階的なスルフィド架橋の切断によって散乱プロファイルが変化した。試料の不均一構造・網目構造に関する情報を得るため、散乱プロファイルを Debye-Bueche 関数及び Ornstein-Zernike 関数を含む式 (1) でフィッティングした。

$$I(q) = Iq^{-p} + \frac{I_{DB}}{(1 + q^2 l^2)^2} + \frac{I_{OZ}}{1 + q^2 \xi^2} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 q は $q = (4\pi/\lambda)\sin(2\theta/2)$ で表される散乱ベクトル (2θ は Bragg 角)、 p はべき乗項の指数、 l は Debye-Bueche 関数における相関長、 ξ は Ornstein-Zernike 関数における相関長、 I 、 I_{DB} 、 I_{OZ} はそれぞれの項の強度を示す。この系では、 l は架橋密度の高い領域のサイズを、 ξ は高分子鎖の網目サイズを反映する。各試料の SANS プロファイルのフィッティングによって得られた Debye-Bueche 関数の項を破線で、Ornstein-Zernike 関数の項を点線で図 2 に併せて示した。 q が $0.05 \leq q \leq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱の肩の位置はスルフィド架橋の切断によって段階的に高波数側にシフトし、相関長 l は小さくなったことから、架橋密度の高い領域のサイズは小さくなったことが示された。一方、Ornstein-Zernike 関数で記述される $0.3 \text{ nm}^{-1} \leq q$

表 1 SBR 試料の配合表及び架橋密度

Components	loading/ phr	
Sample	SBR1	SBR2
SBR	100	100
Zinc oxide	3.0	3.0
Stearic acid	1.0	1.0
Sulfur	—	2.0
Tetramethylthiuram disulfide	4.0	—
1,3-Diphenylguanidine	—	3.0
Monosulfide CLD / mol m ⁻³	120	5
Disulfide CLD / mol m ⁻³	20	40
Polysulfide CLD / mol m ⁻³	0	105
Total CLD / mol m ⁻³	140	150

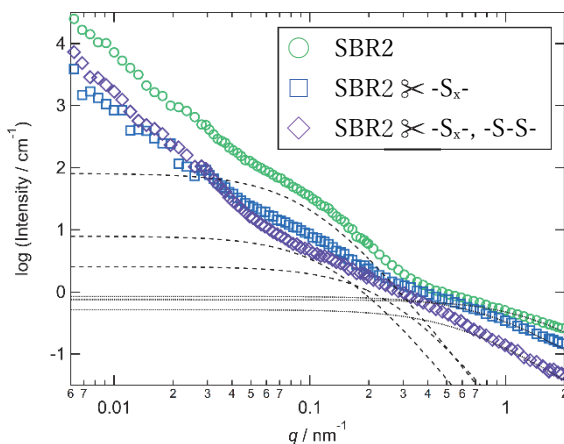


図 2 段階的にスルフィド架橋を切断した試料 SBR2 の SANS プロファイル

付近の散乱の肩の位置は低波数側にシフトし、相関長 ξ は大きくなったことから、網目サイズは大きくなったことが示された。段階的なスルフィド架橋の切断時のゴムの架橋構造の変化の傾向は、架橋密度の変化の傾向と一致した。

ゴム中の架橋の不均一構造および段階的なスルフィド架橋の切断の物理的特性への影響を確認するため、引張試験を実施した。図 3 に各 SBR 試料の引張曲線を示す。SBR1 について、架橋切断処理前後で引張特性にほぼ変化が無かった。一方、SBR2 については、ポ

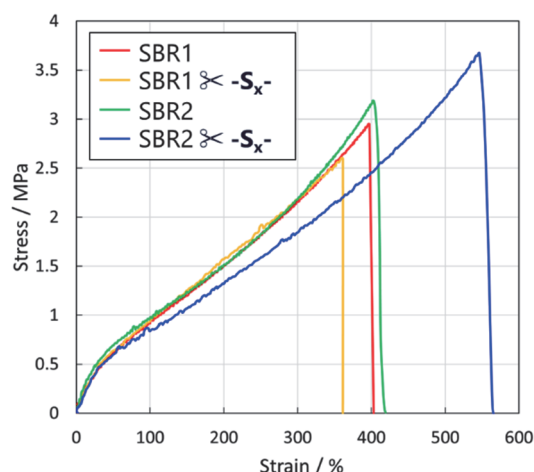


図 3 各 SBR 試料のポリスルフィド架橋切断前後の引張応力-ひずみ曲線

リスルフィド架橋切断によって破断応力・伸びが増大した。ポリスルフィド架橋切断によるゴムの架橋構造の不均一性の解消が引張特性向上の要因と推察した。応力が集中して破断の原因となる架橋密度の高い領域が、ポリスルフィド架橋切断によって減少したことで、よく伸び、破断応力の増大にもつながったと考えられる。

3.2 X 線散乱法による過酸化物架橋 FKM の架橋不均一性の評価

FKM 試料の配合は三元系 FKM/共架橋剤/過酸化物=100/2/1.5 とした。FKM 試料の架橋条件及び架橋密度を表 2 に示す。それぞれの一次加硫温度における加硫時間は、加硫度試験において最大トルクを示した時間とした。架橋密度は一次加硫温度が高くなるにつれ減少した。図 4 に一次加硫温度 150 °C で成形した FKM 試料の X 線散乱プロファイルを示す。小角領域の過剰散乱から、試料の架橋構造は階層的不均一性を有することが予想された。プロファイルを Guinier 関数及び Ornstein-Zernike 関数を含む式(2)でフィッティングした。

$$I(q) = I_G(0) \exp\left(-\frac{\Xi^2 q^2}{3}\right) + \frac{I_{OZ}(0)}{1 + \xi^2 q^2} \quad \dots \text{式(2)}$$

ここで、 Ξ は Guinier 関数における相関長、 ξ は Ornstein-Zernike 関数における相関長、 $I_{DB}(0)$ 、 $I_{OZ}(0)$ はそれぞれの項の強度を示す。この系では、 Ξ は架橋密度の高い領域のサイズを、 ξ は高分子鎖の網目サイズを反映する。

表 2 FKM 試料の架橋条件及び架橋密度

一次加硫温度/°C	一次加硫時間/min	二次加硫条件	架橋密度/mol m ⁻³
150	218	200°C × 24 h	382
160	78		361
170	10		336
180	3.2		323

X 線散乱プロファイルのフィッティングにより、式(2)の右辺第一項における架橋密度の高い領域のサイズ ξ と右辺第二項の網目サイズ ξ 及び各項の強度 ($I_G(0)$ 、 $I_{OZ}(0)$) を求めた。これらのパラメータの一次加硫温度依存性を図 5 に示す。過酸化化物架橋 FKM 成形時の一次加硫温度の違いは、架橋密度の高い領域のサイズ ξ 及び網目サイズ ξ に与える影響は小さいが、一次加硫温度が高くなるほど架橋密度の高い領域の量 $I_G(0)$ が減少した。同様に、引張試験の応力-ひずみ曲線から求め

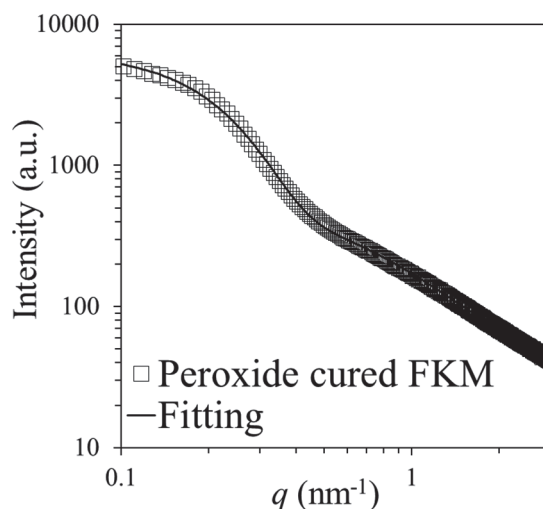


図 4 FKM 試料の SAXS プロファイル (一次加硫温度 150 °C)

た弾性率、モジュラスについても一次加硫温度が高くなるにつれて減少した。一次加硫条件が過酸化化物架橋 FKM の架橋構造の不均一性に影響を与え、ゴム物性は架橋密度の高い領域の量 $I_G(0)$ と相関することが示された。

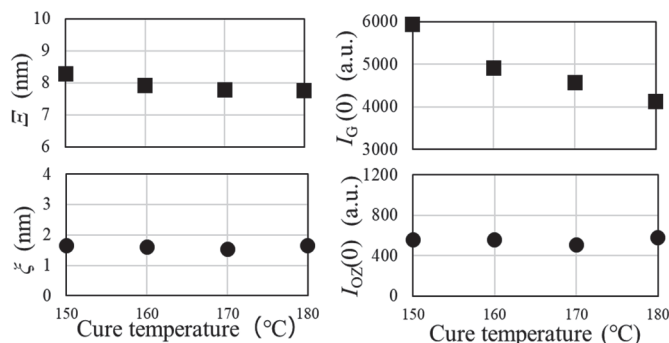


図 5 SAXS プロファイルのフィッティングより得られた FKM 試料の各パラメータの一次加硫温度依存性

4. 結言

炭化水素系ゴムである SBR に対しては SANS 法を、電子密度の高いヘテロ原子を含む FKM に対しては SAXS 法を適用して、架橋ゴムの架橋構造の不均一性を評価した。各試料のポリマー種によって架橋構造の不均一性を表現できる関数が異なり、また不均一性がゴムの物理的特性に影響を与えることを明らかにした。架橋構造の評価について、従来は試験片の膨潤前後の質量変化等による平均的な情報を得るのが主であったが、本手法では階層的架橋構造のそれぞれの階層に関する情報を得ることが可能である。配合、成形加工プロセス、劣化因子等が架橋ゴムの架橋構造に与える影響を膨潤 SANS・SAXS 法を用いて定量的に評価し、ゴムの物理的・化学的特性との相関を確かめることによって、架橋ゴムの高性能化、長寿命化へ寄与できると期待される。

5. 参考文献

- 1) Ikeda, Y. et al. *Macromolecules*. 2009, 42(7), 2741-2748.
- 2) Kraus, Gerard. *Rubber Chem. Technol.* 1957, 30(3), 928-951.
- 3) Kumada, T. et al. *J. Appl. Crystallogr.* 2023, 56(6), 1776-1783.
- 4) Tanida, H. et al. *J. Synchrotron Radiat.* 2014, 21(1), 268-272.