

2019A1615

BL43IR

ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定 (5) IR Micro-Mapping Measurements of Particulates in Rubber

丸山 隆之^a, 池本 夕佳^b
Takayuki Maruyama^a, Yuka Ikemoto^b

^a株式会社ブリヂストン, ^b高輝度光科学研究センター
^aBridgestone Corporation, ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute

汎用の顕微赤外分光装置で評価が困難な成分滲出(ブリード)性ゴム中の有機系微小粒状物を、放射光を用いた透過法配置マッピング測定により検出し、90°C昇温履歴を繰り返し加える度に変化する様子を調べた。検出に用いた化合物の吸収ピークにより、初回の90°C昇温履歴を加えたのちには注目する化合物が粒状物粒外まで多量に拡散するが、2回目の昇温履歴後には粒状物粒内に僅かに残るのみとなり、更に3回目の昇温履歴を加えてもそれ以上変化しない様子が観察された。このことから同化合物は粒状物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、90°Cでは容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆された。

キーワード： ゴム、赤外顕微分光、マッピング

背景と研究目的：

著者はこれまで汎用の顕微赤外分光装置ではゴム中からの浸出成分(ブリード)が妨害して困難だった小径粒状物粒子の正確・定量的な分布把握が高強度の放射光を用いることで可能になることを実証した。ここで見出された微小粒状物については先行課題以外に同種のもが知られていたか文献等も調査中だが、今後粒状物種の同異を確定する根拠データの取得を真のゴールとして引続き放射光顕微赤外分光により観察系の温度依存性を検討する方針を立てた。前回の課題(2018B1579)では同化合物が粒状物粒内から完全には消失しない程度の緩やかな温度履歴(-100°C~90°C)を段階的に加えたところ同成分が昇温履歴により異物から次第に流出拡散する様子を捉えるところまで進んだ[1]。しかし各温度で加えた履歴は1回のみのため、拡散系の時間依存性の把握については未解決である。そこで今回の課題では前回加えた最高温度である90°C温度履歴を繰り返し与えることで前回得られた昇温による成分拡散現象の更に明確な検証と詳細把握を目的として実験した。

実験：

試料はカーボンブラックを充填し汎用の加硫条件により加硫された[2]タイヤ用イソプレン系ゴムの薄膜(厚み 1.5 μm 程度)を用いた。BL43IR ビームラインに装備の赤外顕微分光装置を用いて、ゴム薄膜に含まれる有機系粒状物粒子を対象に、室温から1°C/分で90°Cに昇温し10分間保持したのち1°C/分で室温に戻して透過配置のマッピング測定を実施するサイクルを3回繰り返し、各温度履歴に伴う異物粒子周辺での赤外吸収成分の濃度分布変化を比較検討した。測定では5×5 μm²のアパーチャーで絞った放射光による高強度の赤外光を36倍の対物レンズを通し試料に照射した。測定条件としては分光分解能4 cm⁻¹、積算200scanで、(X: 2.8 μm/Y: 2.8 μm)間隔でマッピング測定した(波数範囲1500-3000 cm⁻¹)。

結果および考察：

平均直径が5-7 μm程度の有機系粒状物粒子について特徴的な赤外吸収ピーク(1522-1553 cm⁻¹)の積分強度が90°C昇温履歴を加える度に変化する様子を図1に示す。初回の90°C昇温履歴を加えたのちには注目する化合物が粒状物粒外まで多量に拡散するが、2回目の昇温履歴後には粒状物粒内に僅かに残るのみとなり、更に3回目の昇温履歴を加えてもそれ以上変化しない様子が観察された。このことから同化合物は粒状物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、90°Cでは容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆された。一方で同粒状物粒子の

形態については同化合物の流出にも拘わらず観察全体を通して変化が見られないことから (図2)、粒状物粒子は同吸収ピークを含む化合物の固形物ではなく、同化合物が消失しても形態が変わらない構造物であることが改めて確認された。すなわち温度履歴を加える以前には、この構造物の内部に前述のコアシェル構造体が包含されるような拡散性化合物の分布構造が想定される (図3)。なお今回のマッピング間隔 (2.8 μm) はコアの大きさを議論するには分解能として不十分なため、図3ではコアの大きさを温度履歴に依らず一定と仮定した。

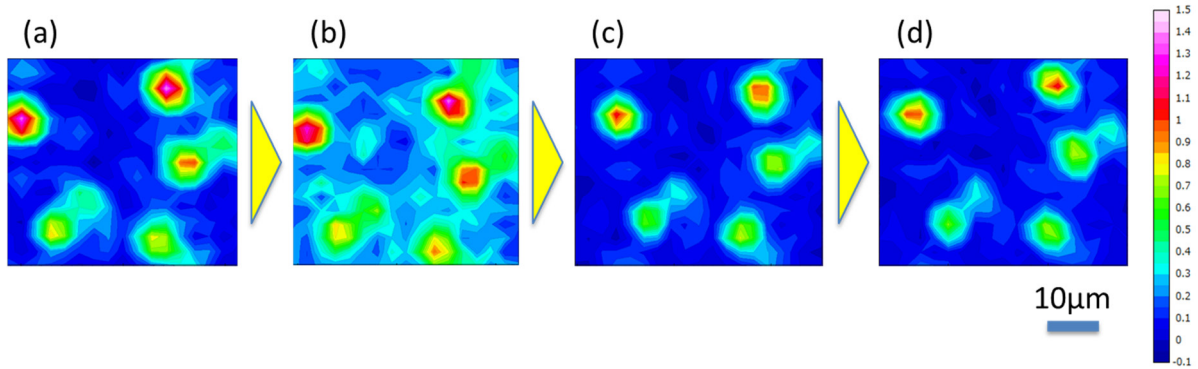


図1 90°C昇温履歴の繰り返し加えた後の(1522 - 1533 cm^{-1})積分強度のマッピング像。(a)は昇温履歴を加える前で(b)、(c)、(d)はそれぞれ昇温履歴を1-3回加えた後に対応する。

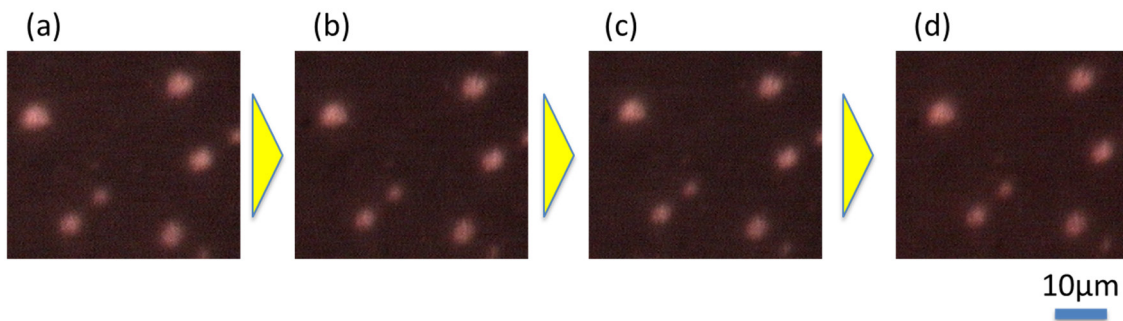


図2 90°C昇温履歴の繰り返し加えた後の透過光学顕微鏡像。(a)は昇温履歴を加える前で(b)、(c)、(d)はそれぞれ昇温履歴を1-3回加えた後に対応する。

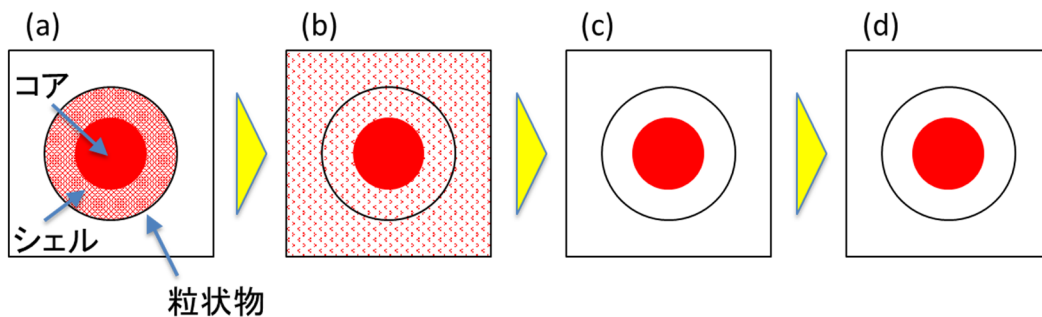


図3 図1の結果を模式的に説明する図。(a)は昇温履歴を加える前で(b)、(c)、(d)はそれぞれ昇温履歴を1-3回加えた後に対応する。

前回の課題（2018A1579）では「90 °Cで赤外吸収を有する物質は拡散する」という推論を得た[1]。拡散現象は温度と時間の関数で示されるが駆動力は拡散成分の濃度勾配であり、粒状物内で最大濃度の領域（コア）が温度履歴の繰り返し（拡散時間の延長）に対し定常濃度に達したのち拡散が止まるように見える現象は、この系が単一成分の単純な温度拡散現象として説明できないことを示している。今後 90°Cより高温側の挙動まで更に詳細に調べることでこうした特異な温度場依存性が一層明らかになると期待される。

まとめ：

有機系微小粒状物を、放射光を用いた透過法配置マッピング測定により検出し、90°C昇温履歴を繰り返し加える度に変化する様子を調べた。検出に用いた化合物の吸収ピークにより、初回の90°C昇温履歴を加えたのちには注目する化合物が粒状物粒外まで多量に拡散するが、2回目の昇温履歴後には粒状物粒内に僅かに残るのみとなり、更に3回目の昇温履歴を加えてもそれ以上変化しない様子が観察された。このことから同化合物は粒状物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、90°Cでは容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆された。引き続き与える温度履歴を更に高温側にシフトすることで今回拡散しなかった成分まで変化が見られるか確認し、粒状物発生と上記化合物の因果関係をより詳細に解析していきたい。

参考文献

- [1] 丸山隆之、池本夕佳、SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **12**, 211 (2024).
- [2] 登阪雅聡、丸山隆之、日本ゴム協会誌, **90**, 359 (2017).

(Received: March 28, 2024; Accepted: May 9, 2024; Published: August 30, 2024)