

課題番号: 2006B0170

実施課題名: 超小角 X 線散乱によるゴムのカーボン補強の研究

実験責任者所属機関及び氏名: 豊田合成(株) 山腰哲平

使用ビームライン: BL20XU

実験結果:

【背景・目的】

カーボンブラック(CB)のゴムに対する補強性は広く知られており一般に実用されているにも関わらず、その補強機構は現在でも解明されていない。ゴム中に分散した CB がネットワーク様の構造を作って補強を行っていると考えられているが、その構造を可視化・解析できるようになったのは、近年の分析技術発展により、TEMトモグラフィー(TEMT または 3D-TEM)や放射光による超小角 X 線散乱(USAXS)といった手法が現れてからである^{1),2)}。

一般にゴム製品は、ポリマーにCBなどのフィラー、さらに加硫剤や老化防止剤など各種薬品を混練し、成形、加硫を経て製品となる。また、一口に混練や成形と言ってもその中には数段階あり、その中でCBのネットワーク構造がどのように変化していくのか明らかにすることは、基礎研究的にも興味深いだけでなく、製造現場へのフィードバックとしても非常に重要だと考えられる。

本課題では、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)にCBを配合した系についてUSAXS測定を試みた。EPDMは合成ゴムの中ではSBR、BRの次に生産量が多い。弊社においても使用量が多く、重要度の高い系である。本系でネットワーク構造解析を行っていくにあたって、USAXSの適用可否および測定条件の検討を行うことが目的である。

【実験】

CBはグレードによって補強性が異なるため、グレードを2種類(FEF および FT)用意した。また、硫黄架橋で通常配合される酸化亜鉛による散乱の影響を考え、酸化亜鉛を使わない過酸化合物架橋を行った。

EPDMポリマー(エチレン含量:60%, ジエン含量:8%)に各グレードのCBを0, 25, 50, 75 phr 配合、バンバリーミキサーによって混練、プレス加硫によってシートを作製した。

各試料についてUSAXS測定を行った。延伸時の構造変化の違いを調べるため、それぞれ0%, 50%, 100%延伸して測定した。

【結果および考察】

代表的な散乱パターンを図1に示した。これは配合量の異なる試料について未延伸の状態(0%)で測定したものである。左はFTグレードを25 phr 配合したもの(FT-25)、右は50 phr 配合したもの(FT-50)である。FT-25では等方的なパターンであるが、FT-50では弱い異方性が確認できる。また、同様の異方性は75 phr 配合したものでも確認できた(FEFグレードでも同様)。また、未延伸では、パターンの長軸方向は様々であるが、延伸すると延伸方向に一致するようになる(図2)。

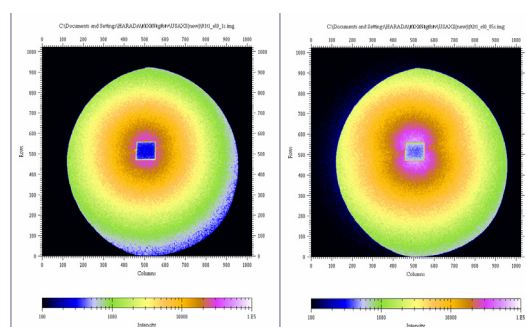


図1 未延伸状態での散乱パターン;
左)FT-25, 右)FT-50

異方性が生じた原因として、a)プレス加硫時の流動による配向、b)プレス加硫後の冷却時の残留応力(表面に沿う方向への張力)が考えられる。今後、未架橋の試料を測定するなどして、流れの影響と加硫プロセス残留応力の影響を分離した検証が必要と考えられる。

延伸によって、SBR にシリカ粒子(直径 500 nm)を配合した系では、延伸によって4点パターンが出現することが報告されているが²⁾、今回の結果においては確認できなかった。また、一部の試料については 200%まで延伸して測定しているが同様である。これは両者で構造変化の様子が異なることを示している。この原因については現在分かっていないが、ポリマー鎖とフィラーの相互作用が異なることによって、延伸したときのネットワーク構造の変形の仕方が異なっているということが可能性として挙げられる。

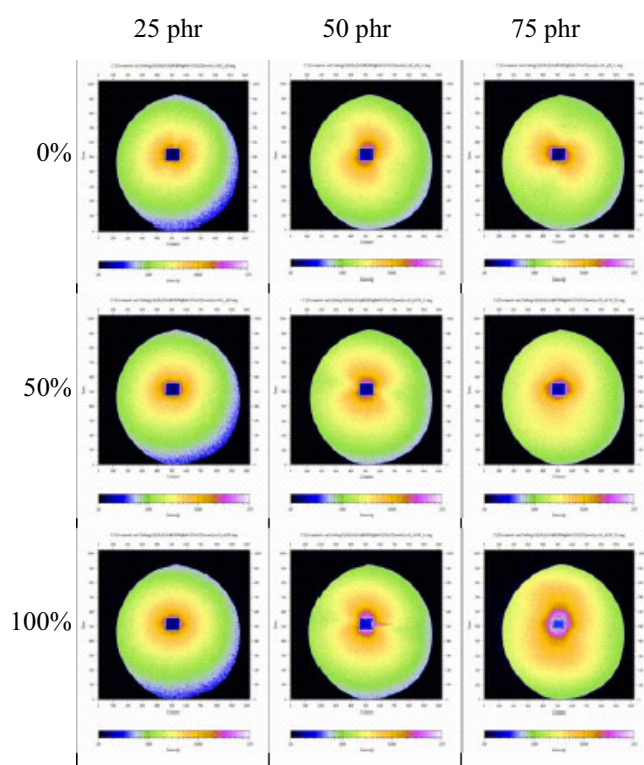


図2 延伸による散乱像の変化(FEF グレード)

【結論】

EPDMを用いた系においてもネットワーク構造の観測にUSAXS測定が適用可能であることが確認できた。製造プロセスが構造に影響を与えることが示唆され、また延伸による構造変化については、SBRの系と比べて4点パターンが現れないなど差異があることが分かった。現在、ネットワーク構造のフラクタル次元と濃度・組成の関係性について解析を行っているところであり、USAXSによってさらに検討していく。また同時に3D-TEMによってもネットワーク構造を観察しており、両手法で得られたフラクタル次元の比較も行っている。

【謝辞】

BL20XUにおけるUSAXS実験において、ビームラインご担当者JASRIの鈴木芳生様、竹内晃久様に多大なご指導・ご協力いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) S. Kohjiya, A. Katou, J. Shimanuki, T. Hasegawa and Y. Ikeda, Journal of Materials Science, 40, 2553 (2005)
- 2) Y. Shinohara, H. Kishimoto, and Y. Amemiya, SPring-8 Research Frontiers 2004, 88, (2005)