

散乱法によるゴム材料の階層構造の研究

京都大学 化学研究所 竹中 幹人



竹中幹人氏

一般に使われているゴム材料は、多成分系で不均一構造を有し、かつ階層構造を形成する。そこで、この「散乱法によるゴム材料の階層構造の研究」においてはX線および中性子の散乱法を用いて、幅広い長さスケールにわたる階層構造を観測し、階層構造とゴム材料の物性との相関を解明することを試みている。

1) ゴム充填系の階層構造の解明

広角X線散乱法、小角X線散乱法、超小角X線散乱法、超小角中性子散乱法などの各種散乱法を組み合わせることによって、長さのスケールでミクロンからナノメートルオーダーまでの5桁以上の範囲にわたって、ゴム充填系の構造を観測した。その結果、ゴム充填系の階層構造を形成していること、その階層構造では、シリカ、カーボンブラックは単体で分散することなく、10 nmオーダーの凝集体を形成し、それらがゴム中でマスマフラクタル構造を形成することを明らかにした。

また、ゴム充填系において一定の剪断速度でひずみの振幅を変化させて測定すると動的弾性率がひずみの振幅の増大と共に大きく減少するペイン効果と構造との相関を明らかにした。ひずみと階層構造の相関について明らかにするために、ゴム充填系の周期大変形の下での時分割散乱測定を行い、歪みと構造の相関を調べた。その結果、このゴム充填系の変形において延伸方向に正の相関を見いだした。その結果より、ゴム充填系において凝集体のネットワークの破壊などが起きていることを明らかにし、ペイン効果と構造との相関を明らかにした。さらに、ゴム中への充填剤の剪断引加下での分散過程に関しても時分割超小角X線散乱法により凝集体の分散過程を明らかにした。

2) コントラスト変調中性子散乱法による充填剤界面におけるゴム吸着層および架橋ネットワーク不均一性の可視化

ゴム／充填系における充填剤表面におけるゴムの吸着層は、ゴム充填系の力学物性に大きく影響を与える構造である。しかし、その観測の困難さからゴム吸着層の構造はそれまで定量的に観測されてなかった。同君は、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いるこ

とによって、定量的に吸着層の厚みを求めることに成功した。またそのみならず、シリカ粒子の凝集構造、マトリックスのゴム相の架橋点間分子量なども明らかにすることに成功した。この方法を用いて、充填剤の違いやシランカップリング剤の有無によるゴム吸着層の違いを明らかにして、ゴム吸着層と力学物性との相関を明らかにした。また、この方法を硫黄架橋のゴムに対して応用し、酸化亜鉛が架橋構造に与える影響についても解明を行った。

3) 異常小角X散乱 (ASAXS) 法によるゴム充填系の多成分階層構造の解明

硫黄とZnOで加硫したポリスチレンランブタジエン (SBR) ゴム／カーボンブラック (CB) 系の階層構造をZn吸収端近傍での異常小角X線散乱 (ASAXS) を用いて明らかにした。CB充填系における物性は、CBが形成する階層構造に強く依存するため、階層構造の解析は重要な課題である。しかし、一般的に使用されている硫黄とZnOで加硫したSBR/CB系では、Znの強い散乱コントラストがX線散乱を用いたCBの階層構造の定量分析を妨げているため、その階層構造は十分に調べられていない。そこで、ASAXS法を用いてZnの散乱強度への影響を排除し、SBR/CB系におけるCBの構造因子を求めた。CBの体積分率をゼロに外挿することにより、CB凝集体の粒子構造因子を推定することができ、CB凝集体は密接にパックされたCB一次粒子から構成されていることがわかった。また、ZnOの大粒子や10 nmオーダーのZnSの粒子の存在も見いだした。