

# 小角中性子散乱法を用いた硫黄架橋ゴムの不均一構造に関する研究

Studies on nonuniformity cross-linking structures  
of sulfur cured rubber using Small-angle neutron scattering

利用者 網野 直也<sup>1)</sup>、石川泰弘<sup>1)</sup>、竹中幹人<sup>2)</sup>、西辻祥太郎<sup>2)</sup>、山口大輔<sup>3)</sup>、小泉智<sup>3)</sup>  
Naoya AMINO, Yashihir ISHIKAWA, Mikihito TAKENAKA, Shotaro NISHITSUIJI, Daisuke YAMAGUCHI, Satoshi KOIZUMI

所属 <sup>1)</sup>横浜ゴム、<sup>2)</sup>京都大学、<sup>3)</sup>原子力機構

キーワード コントラスト変調小角中性子散乱法、ゴム充てん系

## 1. 目的

ゴム充てん系の高性能化には様々な要素がある。その一つの大きな要素は充てん剤とポリマーの界面領域である充てん剤とポリマーの界面領域である。しかしゴムがどのように吸着しているかは、吸着した層もしていないマトリックスの部分もおなじゴムであり散乱のコントラストはないため、サンプルそのものの散乱からでは見出す事ができない。そこで、ゴム充てん系を溶媒で膨潤させることによって、その吸着状況を調べる事にした。

## 2. 方法

サンプルは、SBR/Silica(Nsipsil AQ)/ZnO/stearic Acid/シランカップリング剤/硫黄/Accelerator(TBBS)=100/55.8/3/1/4.5/1.5/1.5で混合し、厚さ1mmのシート状にして測定に用いた。作成したサンプルを、重水素化ヘキササン(d-hex)とヘキササン(h-hex)を様々な比率で交合した溶媒にゴムを半日浸す事により平行な膨潤状態に達成させた後、石英セルに溶媒と一緒に装填され、小角中性子散乱の測定を行った。小角中性子散乱は日本原子力研究所のJRR-3Mに設置されたSANS-Jにおいて行った。

## 3. 実験結果

部分散乱関数より吸着層の解明を行うために、シリカ粒子の周りにSBRの吸着層が存在しているモデルを考えて部分散乱関数を導く事にした。シリカの凝集構造(領域 $\alpha$ )にSBRの体積分率 $\phi$ の吸着層が(領域 $\beta$ )存在し、その周りを体積分率 $\phi_m$ のマトリックス(領域 $\gamma$ )が存在すると考えると部分散乱関数は以下の様に表される。

$$S_{SS}(q) = F_{\alpha}(q)^2 \quad (1)$$

$$S_{PS}(q) = (\phi - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) F_{\alpha}(q) - \phi F_{\alpha}(q)^2 \quad (2)$$

$$S_{PP}(q) = [(\phi_l - \phi_m) F_{\alpha+\beta}(q) - \phi_l F_{\alpha}(q)]^2 + S_{PP,th}(q) \quad (3)$$

ここで、 $F_{\alpha}(q)$ は領域 $\alpha$ の構造振幅すなわちシリカ粒子の凝集構造の構造振幅、 $F_{\alpha+\beta}(q)$ は領域 $\alpha$ と領域 $\beta$ 全体の構造振幅である。式(4)の右辺第二項は領域 $\gamma$ の架橋網目に由来する散乱であり、 $\xi$ が架橋点間距離に相当する。

$$S_{PP,th}(q) = S_{PP,th}(0) \left[ \exp\left(\frac{q^2 \xi^2}{21.03}\right) + 0.541 \left(\frac{\xi^2}{7.01}\right) \left[ \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{q\xi}{\sqrt{6 \cdot 7.01}}\right) \right\}^3 / q \right]^{5/3} \right] \quad (4)$$

シリカ粒子の凝集構造のモデルとしてupper-limitのあるマスマフラクタル構造を用いると、 $S_{SS}(q) \propto |F_{\alpha}(q)|^2$ は

$$S_{SS}(q) = A \exp(-q^2 R_{g,\alpha}^2/3) + B \left[ \left\{ \operatorname{erf}(qR_{g,\alpha}/\sqrt{6}) \right\}^3 / q \right]^{D_f} \times \exp(-q^2 R_{g,\alpha}^2/3) + C \exp(-q^2 R_{g,\alpha}^2/3) + D \left[ \left\{ \operatorname{erf}(qR_{g,\alpha}/\sqrt{6}) \right\}^3 / q \right]^4 \quad (5)$$

で表される。ここで、 $R_{g,\alpha}$ 、 $R_{g,\alpha}$ 、 $D_f$ はそれぞれシリカ粒子の慣性半径、凝集構造の慣性半径、凝集構造のマスマフラクタル次元を示す。 $A, B, C, D$ はそれぞれ

$$A = KV_{\alpha}, \quad B = (AD_f/R_{g,\alpha}^{D_f}) \cdot \Gamma(D_f/2), \quad C = KnV_{Si}, \quad D = 2\pi CS_{Si}/V_{Si}^2 \quad (6)$$

であり、 $K, V_{\alpha}, n, V_{Si}, S_{Si}$ はそれぞれ比例乗数、凝集体の体積、凝集体中のシリカ粒子の個数、シリカ粒子1個の体積、シリカ粒子1個の表面積である。また領域 $\alpha$ と領域 $\beta$ を合わせた全体の構造としては、滑らかな界面を持った慣性半径 $R_{g,l}$ の構造をモデルとして用いた。この構造の散乱関数 $S_{\alpha+\beta}(q) = |F_{\alpha+\beta}(q)|^2$ は

$$S_{\alpha+\beta}(q) = E \exp(-q^2 R_{g,l}^2/3) + G \left[ \left\{ \operatorname{erf}(qR_{g,l}/\sqrt{6}) \right\}^3 / q \right]^4 \quad (7)$$

で表される。ここで、 $E, G$ はそれぞれ

$$E = KV_l, \quad G = 2\pi ES_l/V_l^2 \quad (8)$$

であり、 $V_l$ は領域 $\alpha$ と領域 $\beta$ を合わせた全体の構造の体積である。上記の式を用いてフィッティングした結果が図1の実線で示されている。結果は部分散乱関数をよく表しており、モデルの妥当性を示している。

## 4. まとめ

よってシリカの周りには、シランカップリング剤によるシリカ粒子とゴムの吸着層がある事が明らかになった。フィッティングの結果より、吸着層の厚みは5.3 nmと求められた。他のパラメーターとして、シリカ粒子の凝集構造の大きさ32.7 nm、凝集構造のマスマフラクタル次元2.7、シリカ粒子の平均サイズ7.9 nmなどが求められた。さらに、マトリックスのゴム相の架橋点間分子量が $7.1 \times 10^3$  g/molも求められた。

## 5. 引用(参照)文献等

M. Takenaka, S. Nishitsuji, N. Amino, Y. Ishikawa, D. Yamaguchi, and S. Koizumi, *Macromolecules*, **42**, 308 (2009).

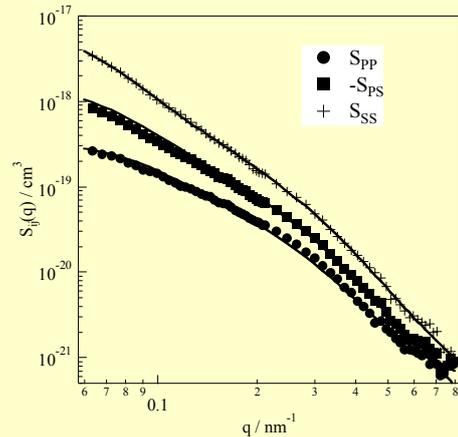


図1 コントラスト変調法により求められた部分散乱関数