

バルクゴム中の分子鎖の広がり 外部歪依存性の測定

利用者 今瀬 肇¹、荒井宏一²

所属 ¹茨城県企画部、²住友ゴム工業株式会社

（目的）

本研究は、当社の主力製品原材料である汎用ゴム（NR(IR), SBR, BR）のバルク状態における1本の分子鎖の広がり（慣性半径、 R_g ）を、無歪状態、延伸下、延伸を解き放った後の緩和状態において測定することを目的とする。今回のトライアルコースでは第1段階として、3種のゴムの無歪状態での測定をおこなった。無歪状態、延伸下、緩和状態でのゴム分子の広がりや挙動の理解は、ゴム配合材料の機能発現において最も重要かつ根本的な知見と考えられる。近年の社会情勢や環境に対する世の中の大きな変化に応じて、タイヤには従来からの走行特性や燃費の向上に加えて、原材料についても脱石油資源等の要請も出てきている。その中で、ゴムの幅広い種類について分子レベルでの基本的な科学的知見がこれまで以上に重要になりつつあり、分子情報をバルクで観察できる中性子実験に対する期待は大きい。高分子の一分子鎖の広がり、光散乱法等で求めることができるが、試料が希薄溶液状態でなければ求められない。ゴムの物性が発現する真の状態であるゴム固体中の一分子鎖の広がりを測定できるのは、現時点では中性子散乱法のみが可能である。この度の我々の実験のように、重水素化したポリマー（あるいは通常水素体ポリマー）を数パーセント以下の希薄濃度でブレンドしたバルク中での分子鎖1本の広がりの測定は、中性子散乱を高分子へ応用する代表的かつ歴史的な実験としてこれまでなされて来ているが、種々のゴムにおけるデータの公表は少ない。本研究では、中性子小角散乱法で得られた散乱曲線を、指数式 + OZ(Ornstein-Zernike)式で解析を行った。

（実験）

試料として、PB（ポリブタジエン）、PI（ポリイソブレン）、SBRの、通常水素体（H）及び、重水素体（D）をリビングアニオン重合により合成した。表1に、GPCで求めた分子量、分子量分布を示す。中性子小角散乱実験は、文部科学省委託事業であるH20年度中性子利用技術移転推進プログラムに沿って、茨城県東海村の日本原子力機構、原子力科学研究所内原子炉JRR-3に設置された、小角散乱測定装置SANS-Jを用いた。測定試料は、表中のD-体/H-体のブレンド比を、99/1, 93/3, 95/5, 75/25, 50/50, 10/90, 5/95と7通りに変え、溶媒キャストしたものをを用いた。いずれも、純ゴム未加硫状態である。中性子波長は、6.5 Å、検出器の距離は10m、2.5mの二通り、測定時間は各試料とも30分~1時間とした。

表-1.

	PB		PI		SBR	
	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn	Mn	Mw/Mn
D-	88100	1.03	167000	1.05	80300	1.03
H-	76800	1.03	89000	1.04	90600	1.03

（結果と解析）

散乱理論によると、散乱強度 $I(q)$ はDまたはHの体積分率を x とすると、 $I(q) \propto x(1-x)$ の関係がある。図1に、PBについて、H-体の体積分率 x とし、 $\log q = -2$ 付近の散乱強度 I をプロットした。図中赤線は散乱理論に基づくフィッティングであり、D/H組成を変えた今回の実験試料は、理論どおり組成に応じた散乱強度を与えていることがわかる。PI, SBRについても同様のプロットを行い、ほぼ理論どおりの組成・散乱強度の関係を得た。図2に、PI(D/H=97/3)の試料の中性子小角散乱曲線を示した。横軸は散乱ベクトル q （入射線と散乱線のベクトル差）、縦軸は散乱強度である。散乱体の大きさ d と q はブラッグ式より、 $q = 2/d$ の関係にあり、 q が小さいほどより大きな散乱構造の情報を与える。図中の白丸が測定データ、赤線はポリマー分子鎖の慣性半径 (R_g) を含む理論モデルを仮定した時の、モデル式によるカーブフィッティングである。

（モデル式：指数式 + Ornstein-Zernike式）

$$I(q) = A \times q^{-D} + \frac{C}{1 + q^2 \xi^2}$$

ほぼすべての試料について、右図と同様な極めて精度の良いフィッティング結果が得られた。各試料について求められた R_g を表2に示す。D/H比が99/1, 5/95等のどちらかに偏っている場合、HまたはDポリマーがほぼ一分子状に孤立しており、 R_g 値が一分子状の広がりに近い値を与えると考えられる。

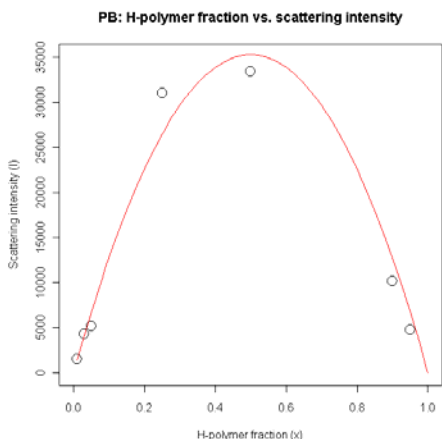


図1. PBの散乱強度とH体組成成分率

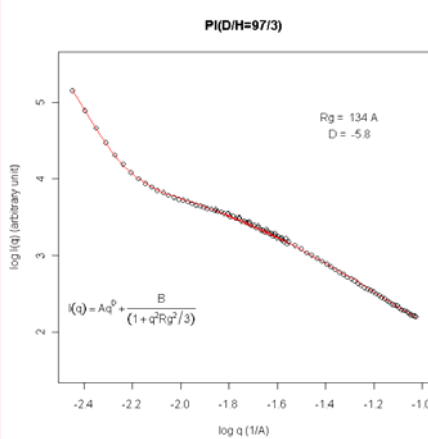


図2. 散乱データの指数式 + OZ式によるカーブフィッティング

表2. 指数式 + OZフィッティングにより求めた、分子鎖1本の慣性半径 (R_g)

R_g (単位: Å) (モデル式: 指数式 + Ornstein-Zernike式)

D/H	99/1	97/3	95/5	75/25	50/50	10/90	5/95
PB	120	142	146	194	222	138	119
PI	108	134	140	157	222	151	144
SBR		143	148	167	162	114	103

（結論と今後の方向）

この度の実験で、D/Hブレンド比を偏らせた試料を用いることにより、中性子小角散乱法でゴム固体中の一分子鎖の広がり R_g を求めることができた。今後は、試料を加硫した場合、さらに延伸した場合の測定を行い、加硫や外部変形に伴いゴム固体内部で一分子がどのように変形していくのかを定量的に解析していく予定である。

「バルクゴム中の分子鎖の広がりと外部歪依存性の測定（ ）」

利用者 今瀬 肇¹、荒井宏一²、岸本浩通²、金子房恵²
 所属 ¹茨城県企画部、²住友ゴム工業㈱

1. はじめに（背景、目的等）

無歪状態、延伸下、緩和状態でのゴム分子の広がりや挙動の理解は、ゴム材料の機能発現において最も重要かつ根本的な知見を与えると考えられる。近年の社会情勢や環境に対する世の中の大きな変化に応じて、タイヤには走行特性や燃費のより一層の向上が強く求められている。その中で、ゴムの固体状態における分子レベルでの基本的な科学的知見がこれまで以上に重要であり、分子情報をバルクで観察できる中性子実験に対する期待は大きい。高分子の一分子鎖の広がり、光散乱法等で求めることができるが、試料が希薄溶液状態でしか測定ができない。それに対し、中性子小角散乱法（SANS）はゴムの物性が発現する真の状態であるゴム固体中の一分子鎖の広がりを測定が可能である。トライアルコース上期では、汎用ゴム（IR, SBR, PB）における未加硫ゴムのバルク状態での中性子小角散乱測定を行い、1分子鎖の広がりを求めた。今回、ポリブタジエン（PB）ゴムについて、未加硫ゴム、加硫ゴムにおける1本の分子鎖の広がり（慣性半径、 R_g ）を、無歪状態、延伸下、延伸を解き放った後の緩和状態において求めることを目的とした。

2. 実験

実験に用いたポリブタジエンゴム（PB）は、重水素体（d）及び通常水素体（h）共にリビングアニオン重合により合成した。GPCで求めた数平均分子量は、（d体）97000、（h体）102000であり、共に $M_w/M_n = 1.05$ 前後であった。試料は、d体/h体=93/3の比でブレンドしたゴムを用いた。加硫ゴムシートは、イオウ1部、促進剤1部を加え、オープンロールを用いてシート状に作製し、150 30分でプレス加硫を行うことで得た。SANS測定はJRR-3 SANS-J川にて行った。中性子波長は6.5 Å、カメラ長は10m、2.5m、測定時間は各試料とも30分～1時間の条件下でSANS測定を行った。未加硫ゴムは、クオーツセルを用いSANS測定を行った。加硫ゴムは5cm x 2cm x 1mmの短冊状の試料を歪ゲージ付一軸延伸装置に取り付け、伸張率 = 0、1、2で固定し、さらに = 1、0と元に戻した状態でSANS測定を行った。

3. 結果と解析

図1に、未加硫ゴム及び加硫ゴムの中性子小角散乱曲線を示す。横軸は散乱ベクトルの絶対値 q 、縦軸は散乱強度である。面間隔 d と q はブラッグ式より、 $q = 2/d$ の関係にあり、 q が小さいほど大きな散乱構造の情報を与える。未加硫ゴムは低 q 側がフラットな散乱曲線となったが、加硫ゴムは低 q 側に立ち上がりが見られた。図中の赤線はポリマー1分子鎖の慣性半径（ R_g ）を含む理論モデルを仮定した時の、モデル式によるカーブフィッティングである。未加硫ゴムは、Ornstein-Zernike式、加硫ゴムは、指数式 + Ornstein-Zernike式（下式）で解析を行った。フィッティングにより得られた R_g は、それぞれ未加硫ゴム：195 Å、加硫ゴム：185 Åであった。

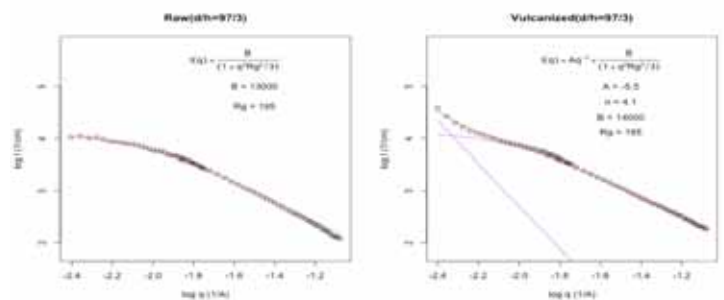


図1. (左)未加硫ゴム、(右)加硫ゴムの小角散乱曲線（赤線：理論式によるフィッティング）

$$I(q) = A \times q^{-D} + \frac{C}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{ここで、} \xi^2 \approx R_g^2 / 3)$$

ガウス鎖として計算した1分子鎖の広がり112 Åである。次に図2に、加硫ゴムについて、伸張率 = 0、2で一軸方向に延伸した場合の散乱パターンを示す。ゴムを伸張すると、分子鎖は伸張方向に引伸ばされ、伸張と垂直方向に縮むと考えられる。実際、伸張により散乱パターンに異方性がみられた。

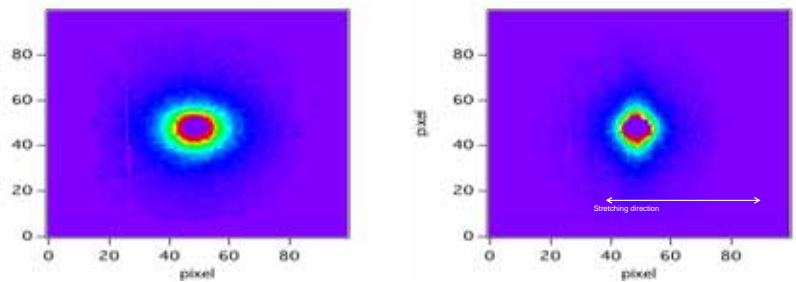


図2. 延伸状態下での加硫ゴムの散乱パターン、(左) = 0、(右) = 2

4. まとめ

未加硫ゴムと加硫ゴムの散乱曲線から得られた慣性半径 R_g は190 Å前後で、ほぼ同程度の大きさであった。1分子鎖の広がり、加硫によって余り変わらないと考えられる。また加硫ゴムの低 q 側の立ち上がりは、加硫剤などの影響によるものと推定される。高分子固体中の分子鎖の広がり、ガウス鎖で表されると報告されているが、我々の試料はガウス鎖理論よりも広がった状態であることが確認された。一方、加硫ゴムは延伸により、1分子鎖も伸張方向に配向することが実験的に確かめることができた。今後、より詳細な解析を進める。