

2018A1541

BL43IR

ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定 (3) 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は一般に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(平均直径が7 μm 前後)が、放射光を用いた透過法配置のマッピング測定により極めて明瞭に検出できた。検出に用いた吸収ピークは温度履歴により消失したが粒子形態は変化しなかったことから、粒状物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と判明した。

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:

新興国を中心に急速に拡大したモータリゼーション化は今後も年率 4-6%で着実・継続的な進展が予想される。自動車台数の増加に伴い消費されるタイヤの総量も増加を続けるため、生産原材料の持続的確保や省エネルギーの観点から長寿命・低損失なタイヤのニーズは益々高まるものと予想される。こうしたニーズにタイヤ材料面から応えるためには、これまで見過ごされてきたゴム中の各種配合物の不分散や不均一構造、意図しない反応生成物(異物粒子)などを、放射光を用いてより正確かつ定量的に把握することが重要となる。

特に有機系の異物粒子についてはこれまで汎用の顕微赤外分光装置による検出が中心だったが、一般的な透過法の測定配置では空間分解能として 10 μm 程度が限界で、直径が平均で7 μm と小さい有機系異物については正確な分布状況の把握が困難だった。一方全反射法(ATR法)の測定配置ではより高分解能(5 μm 程度)の測定が可能だが、測定子をゴム表面に接触させる必要があるため、ゴム中からのブリードが生じて測定を妨害し検出できないケースが多かった。

先行課題(2017B1583)では高強度の放射光を用いることでこうした小径粒状物の透過法によるマッピング検出を初めて試みた。その結果、透過法によりゴム表面に非接触な状態で測定できることが確認でき、油分やワックス量などの配合詳細に制限されずに広くゴム一般を評価できる可能性が示された[1]。そこで今回の課題では小径粒状物の昇温による変化の有無を確認することで成因推定を試みた。今回観察している微小粒状物については、先行課題以外に同種のもの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としても今回の測定結果が有用なものと期待される。

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 μm 程度)を用いた。ゴム薄膜に含まれる有機系微小粒状物の環境温度による形態変化の有無を確認するため、他の粒状物から比較的距離をおいて孤立して見いだされた特定の粒状物に着目し、LINKAM 冷却加熱ステージにより室温から140 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して11分、-100 $^{\circ}\text{C}$ に降温して30分、更に150 $^{\circ}\text{C}$ に昇温して20分、各温度に保持したのちのそれぞれの形態を光学顕微鏡で観察したが、変化は見られなかった。その後室温まで降温し、BL43IR ビームラインに装備の赤外顕微分光装置 HYPERION を用いて、ゴム薄膜に含まれる有機系微小粒状物を対象に、透過配置でマッピング測定を実施し、上述の一連の温度履歴(昇降温速度は全て15 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$)を加える前のマッピング測定データと比較した。測定では5 \times 5 μm^2 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200 scansで、(X: 2.0 μm /Y: 2.1 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 $7\mu\text{m}$ 前後の有機系の微小粒状物について、温度履歴を加える前には特徴的な赤外吸収ピーク ($1522\text{--}1553\text{ cm}^{-1}$) の積分強度で明瞭にマッピング検出された (図 1-3)。しかし温度履歴を加えた後には同ピークが消失し検出不能となった (図 4)。ここで図 4 の横軸、縦軸の数値 (測定領域の絶対位置) が図 1 や図 3 と大きく異なるのは、熱履歴前後でサンプルを付け外したためである。同ピークが具体的にどのような成分に起因しているのか特定には至っていないものの、温度履歴により同ピークを含む成分が漏出あるいは他成分に化学変化したものと推定される。しかし同微小粒状物の形態については温度履歴の前後で変化がなかった。このことから微小粒状物は同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実証された。引き続き同ピークを含む化合物や反応物を探索することで同微小粒状物の発生機構を示唆する手がかりが得られるものと期待される。

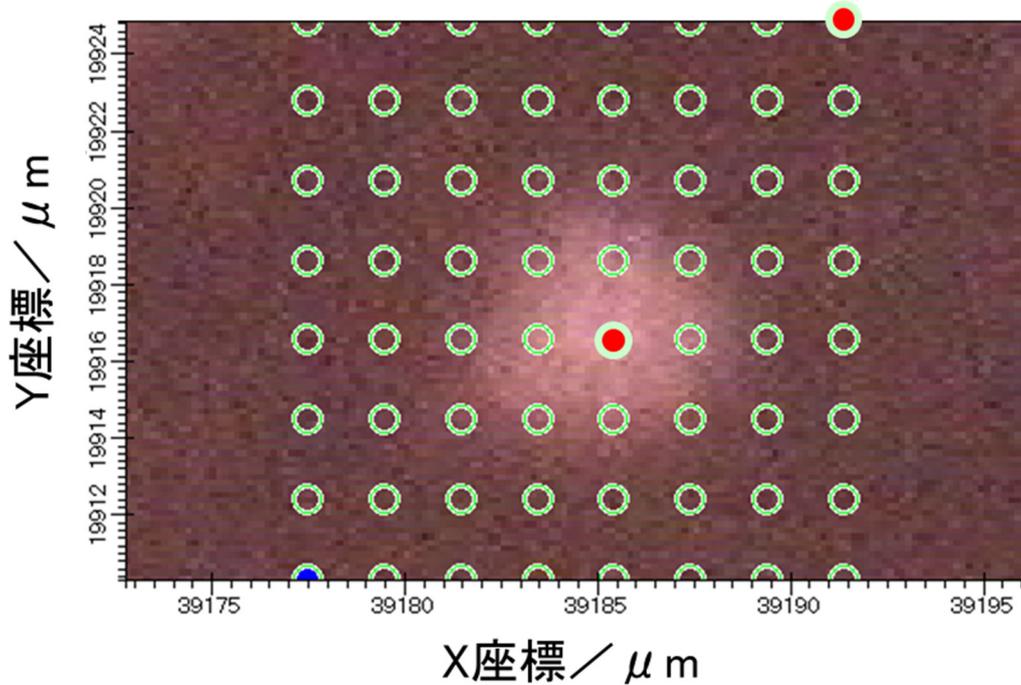


図 1. 温度履歴を加える前の微小粒状物の光学顕微鏡像と吸収スペクトルの測定点。

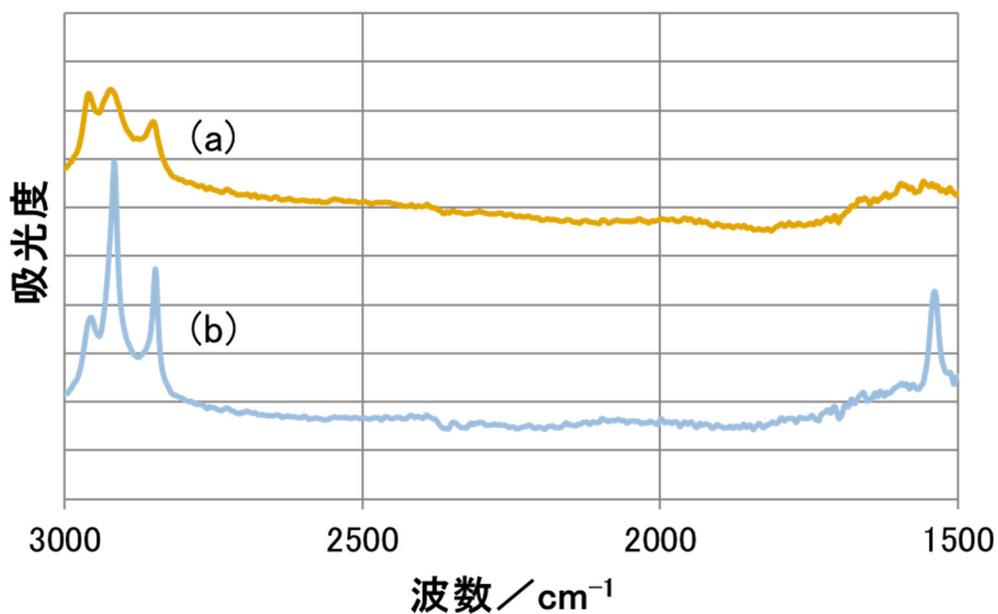


図 2. 図 1 の(a)ゴム (右上の赤丸) と(b)微小粒状物 (中央の赤丸) の各スペクトル。

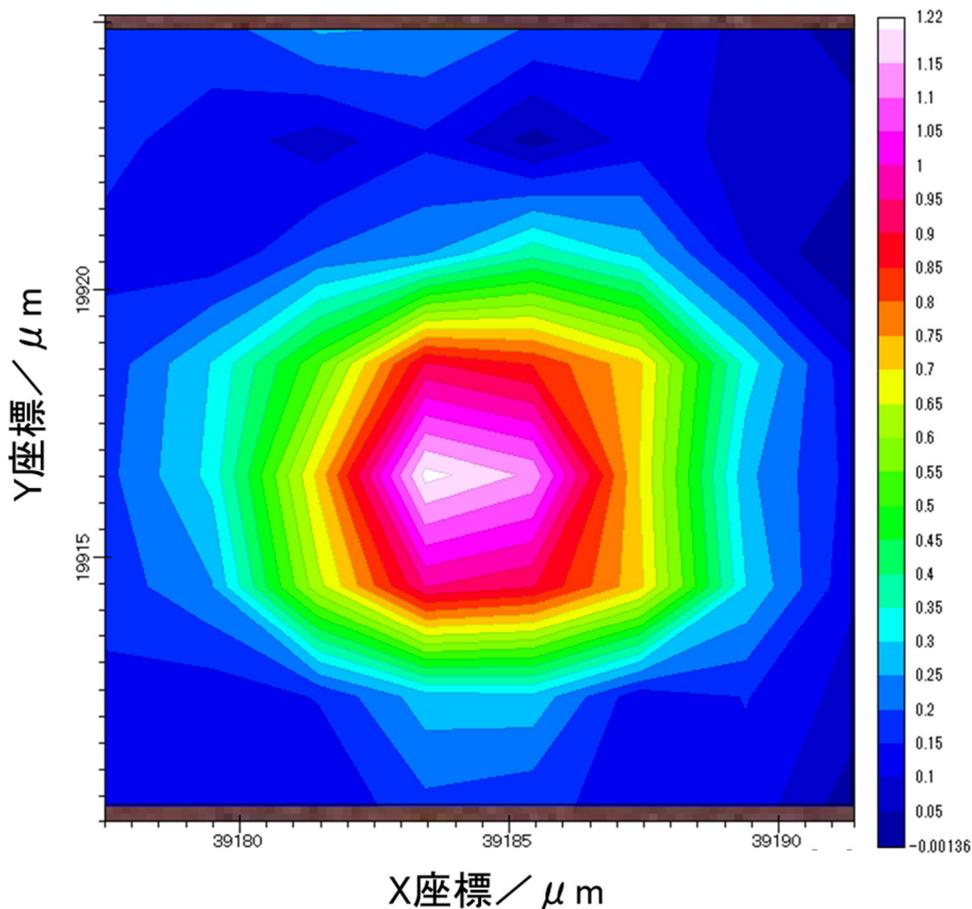


図 3. 温度履歴を加える前の(1522 - 1533 cm^{-1})積分強度のマッピング像。

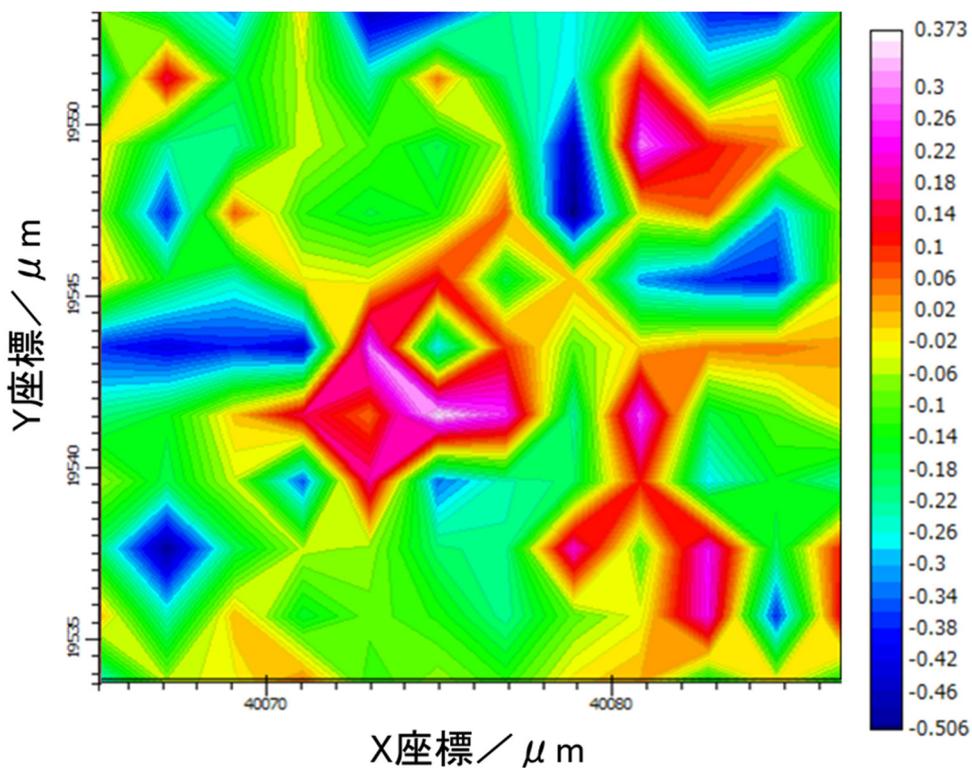


図 4. 温度履歴を加えた後の(1522 - 1533 cm^{-1})積分強度のマッピング像。

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、種々の温度履歴（-100–150 °C）を加える前後でマッピング像を比較した。温度履歴を加える前には特徴的な赤外吸収ピーク（1522–1553 cm^{-1} ）の積分強度で明瞭にマッピング検出されたが、温度履歴を加えた後には同ピークが消失し検出不能となった。しかし同微小粒子の形態については温度履歴の前後で変化がなかったことから、同微小粒子は同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実証された。引続き与える温度履歴と成分消失の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, **11**, 245 (2023).
- [2] 登阪雅聡, 丸山隆之, 日本ゴム協会誌, **90**, 359 (2017).

(Received: August 10, 2023; Accepted: January 26, 2024; Published: June 28, 2024)