

2018B1579

BL43IR

ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定（４） 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た。検出に用いた吸収ピークは 150°Cの加熱により消散するが、90°Cまでの加熱では粒状物粒内で徐々に濃度低下し粒状物粒外のゴム部分で増加したことから、同吸収ピークの消散は同吸収ピークを含む化合物の粒状物粒外への物質移動である可能性が示唆された。

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：

著者はこれまで汎用の顕微赤外分光装置ではゴム中からの浸出成分（ブリード）が妨害して困難だった小径粒状物粒子の正確・定量的な分布把握が高強度の放射光を用いることで可能になることを実証し、前回の課題（2018A1541）ではこの粒状物粒子はそれまで主成分と考えてきた化合物の吸収ピークが消失しても粒子形態が変化しないことから、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[1]。そこで今回は同化合物が粒状物粒内から完全には消失しない程度の緩やかな温度履歴を段階的に加えることで同化合物の濃度分布が変化を始める温度領域をより明確化するとともにその変化する過程を更に詳細に調べることを目的として実験した。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 1.5 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-100°C、60°Cおよび90°Cの順でそれぞれの温度に一定時間保持したのち室温に戻す温度履歴を加え、室温に戻すたびに BL43IR ビームラインに装備の赤外顕微分光装置を用いて透過配置のマッピング測定を実施することで、各温度履歴に伴う粒状物粒子周辺での赤外吸収成分の濃度分布変化を比較検討した。各温度での保持時間は-100°Cで2時間、60°Cおよび90°Cで10分とした。昇降温速度は-100°Cから室温への昇温が2°C/分で、それ以外は全て1°C/分で実施した。測定では5×5 μm²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200scanで、(X: 2.9 μm/Y: 2.9 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：

有機系粒状物を含む領域と含まない領域に対する典型的なIRスペクトルについては前回の課題（2018A1541）で報告した[1]。粒状物を含む領域のスペクトルは含まない領域よりメチレン基由来の赤外吸収ピーク（2700-3000 cm⁻¹）が高強度なことから同粒状物は有機物主体であることが示唆され、1522-1553 cm⁻¹には粒状物に含まない領域や添加剤を含めた原材料のスペクトルには認められない特徴的なシングルピークを示す。平均直径が5-7 μm程度の有機系粒状物について、この特

微的な赤外吸収ピーク ($1522-1553\text{ cm}^{-1}$) の積分強度が昇温履歴 (60°C 、 90°C) を加えるに従って粒状物粒内では徐々に低下する一方で粒状物粒外のゴム部分で増加していく様子が観察された (図 1)。これは昇温により同ピークを含む化合物が異物内部から異物の外 (ゴム中) へ流出拡散する様子を捉えたものと考えられる。従って前回課題で検出に用いた化合物の吸収ピークが 150°C の加熱により消散して見えた理由については、化学反応等による構造変化というよりは粒状物粒外への物質移動である可能性が高いと思われる。一方で同粒状物粒子の形態については同化合物の流出にも拘わらず観察全体を通して変化が見られなかった (図 2)。このことから、粒状物粒子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であることが改めて確認された。

なお観察した粒状物は前述のようにメチレン基由来の吸収が強く透光性も高いことから (図 2) 有機系のマトリックスを主とした粒状物と考えているが、透光性を妨げない程度に微小な無機物質が内在する可能性は残される。透過電子顕微鏡を用いた更に高倍率の内部構造観察なども実施して今回の赤外顕微分光マッピング測定の結果を総合的に考察すればこうした可能性も今後検証が期待される。

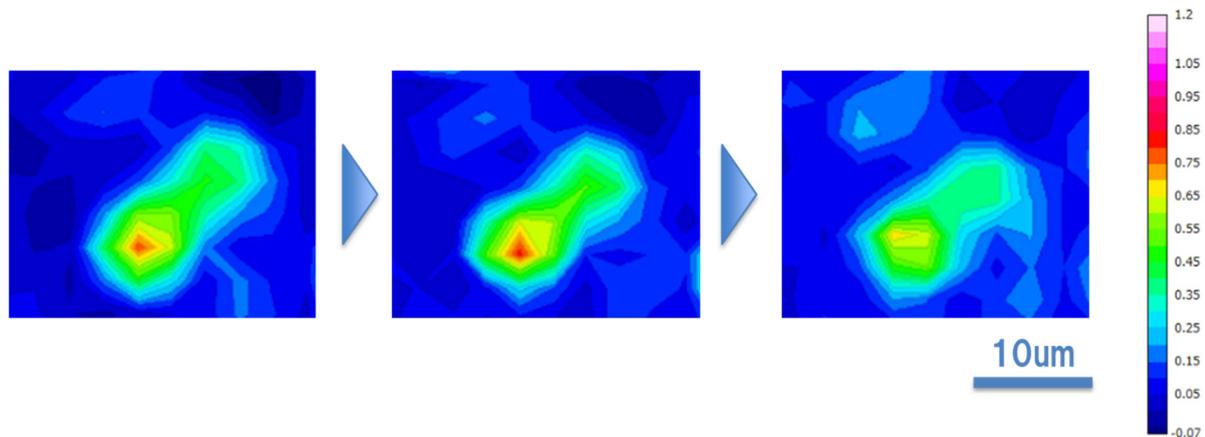


図 1 各温度履歴 (左から順に -100°C 、 60°C 、 90°C) を加えた後の($1522 - 1533\text{ cm}^{-1}$)積分強度のマッピング像。

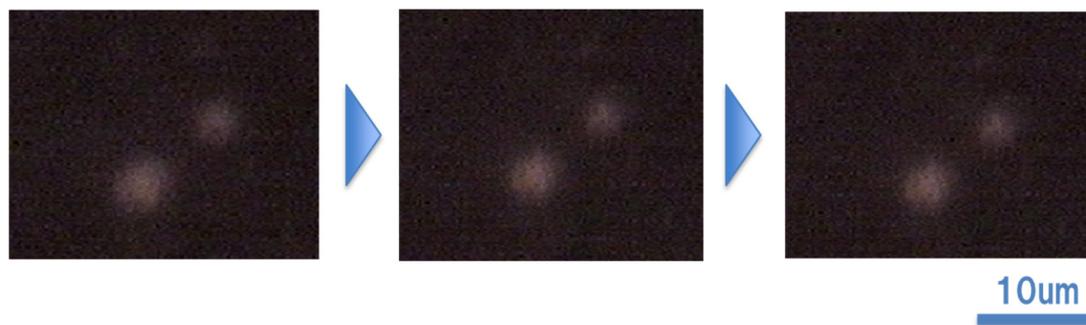


図 2 各温度履歴 (左から順に -100°C 、 60°C 、 90°C) を加えた後の透過光学顕微鏡像。

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、 -100°C 、 60°C および 90°C の温度履歴を順に加えながらマッピング像を比較した。検出に用いた吸収ピークは 90°C までの加熱では粒状物粒内で保持温度の上昇に伴い徐々に濃度低下し粒状物粒外のゴム部分で増加したことから、同吸収ピークの消散は同吸収ピークを含む化合物の粒状物粒外への物質移動である可能性が示唆された。引続き低温側も含めて与える温度履歴と成分濃縮・拡散の関係性を確定し粒状物発生と上記化合物の因果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, **12**(3), 147 (2024).
[2] 登阪雅聡、丸山隆之、日本ゴム協会誌, **90**, 359 (2017).

(Received: March 28, 2024; Accepted: May 9, 2024; Published: August 30, 2024)