

ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定 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)ブリヂストン, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aBridgestone Co., ^bJASRI

汎用の顕微赤外分光装置で評価が困難な成分渗出(ブリード)性ゴム中の有機系微小異物を、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、90°C 昇温履歴を繰り返し加える度に変化する様子を調べた。検出に用いた化合物の吸収ピークにより、初回の90°C 昇温履歴を加えたのちには注目する化合物が異物粒外まで多量に拡散するが、2 回目の昇温履歴後には異物粒内に僅かに残るのみとなり、更に3 回目の昇温履歴を加えてもそれ以上変化しない様子が観察された。このことから同化合物は異物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、90°C では容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆され、異物成因の推定に重要な手がかりが得られた。

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：

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し性能制御につなげ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。

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異物粒子の正確・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、前々回の課題(2018A1541)ではこの小径異物に種々の温度履歴(-100–150°C)を加え主成分分布の変化を確認することで成因推定を試みた。その結果異物粒子はそれまで主成分と考えてきた化合物が粒子外へ拡散消失しても形態が変化しないことから、同化合物の含有有無によらず実体として存在する構造物であることが実証された。更に前回の課題(2018B1579)では同化合物が異物中から完全には消失しない程度の緩やかな温度履歴(-100–90°C)を段階的に加えたところ同成分が昇温履歴により異物から次第に流出拡散する様子を捉えることに成功した。そこで今回の課題では前回加えた最高温度である 90°C 温度履歴を繰り返し与えることで前回得られた昇温による成分拡散現象の更に明確な検証と詳細把握を目指した。

実験：

- ・ 試料名：カーボンブラックを充填し加硫されたタイヤ用イソプレン系ゴム
- ・ 実験方法

BL43IR ビームラインに装備の赤外顕微分光装置を用いて、ゴム薄膜(厚み 1.5 μm 程度)に含まれる有機系異物粒子を対象に、90°C に昇温し 10 分間保持したのち室温に戻して透過配置のマッピング測定を実施するサイクルを 3 回繰り返し、各温度履歴に伴う異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。測定では $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 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。

- ・ 使用装置：HYPERION (BL43IR)、LINKAM 冷却加熱ステージ
- ・ 実験測定条件：分光分解能 4 cm^{-1} 、積算 200 scan、X $2.8 \mu\text{m}$ 間隔/Y $2.8 \mu\text{m}$ 間隔でマッピング測定

結果および考察：

平均直径が $5\text{--}7 \mu\text{m}$ 程度の有機系異物粒子について、特徴的な赤外吸収ピーク ($1522\text{--}1553 \text{ cm}^{-1}$) の積分強度が 90°C 昇温履歴を加える度に変化する様子を図 1 に示す。初回の 90°C 昇温履歴を加えたのちには注目する化合物が異物粒外まで多量に拡散するが、2 回目の昇温履歴後には異物粒内に僅かに残るのみとなり、更に 3 回目の昇温履歴を加えてもそれ以上変化しない様子が観察された。このことから同化合物は異物粒外まで容易に拡散・変化する成分が、 90°C では容易に拡散しない成分の核を包むようなコアシェル構造を有することが示唆された。一方で同異物粒子の形態そのものについては同化合物の顕著な分布変化にも拘わらず観察全体を通して変化が見られず、異物粒子は同化合物の含有有無によらず実体として存在する構造物であることが改めて確認された。

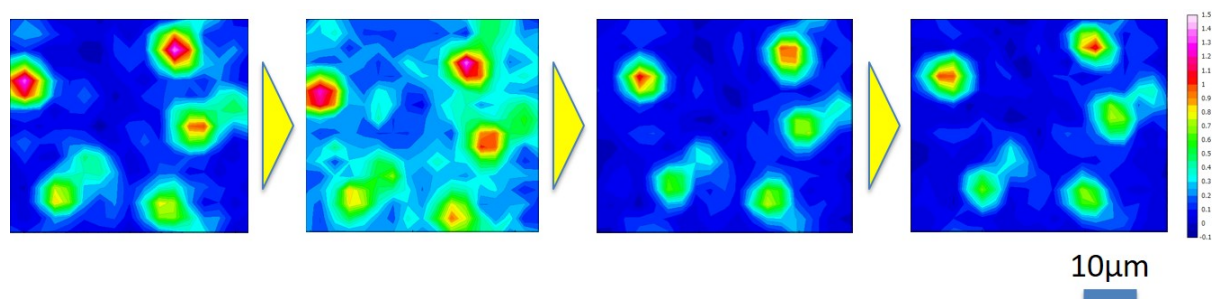


図 1. 90°C 昇温履歴の繰り返しによる異物内成分の分布変化

今後の課題：

今後は与える温度履歴を更に高温側にシフトすることで今回拡散しなかった成分まで変化が見られるか確認し、異物発生と上記化合物の因果関係を更に明確にすることでゴム性能の改善指針につなげていく予定。