

2019B1678

BL43IR

## ゴム中粒状物の赤外顕微分光マッピング測定 (2) IR Micro-Mapping Measurements of Particulates in Rubber (2)

丸山 隆之<sup>a</sup>, 池本 夕佳<sup>b</sup>  
Takayuki Maruyama<sup>a</sup>, Yuka Ikemoto<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社ブリヂストン, <sup>b</sup>高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Bridgestone Corporation, <sup>b</sup>Japan 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、最高 120°C までの昇温履歴を次第に温度を上げながら加えて都度変化の様子を調べた。検出に用いた化合物の吸収ピークにより、90°C 昇温履歴を繰り返し加えても粒内に小核形状で残った非拡散成分が、120°C 処理後にはほぼ消失する様子が観察された。一方で同粒状物の形態そのものについては変化が見られないことから、同粒状物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実証された。

**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：

新興国を中心に近年急速に拡大したモータリゼーション化は、自動車台数および消費されるタイヤ総量の増加を伴い、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っている。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。

特に有機系の異組成粒状物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 と小さい有機系微小粒状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粒状物の正確・定量的な分布把握が高輝度の放射光を用いることで可能になることを実証し、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示された。更に 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次第に流出拡散する様子を捉えることに成功し、前回の課題(2019A1615)ではその最高温度である 90°C 温度履歴を繰り返し与えることで、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。そこで今回は与える温度履歴を更に高温側にシフトすることで前回拡散しなかった成分まで変化が見られるか確認した。

### 実験：

試料は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の薄膜(厚み 1.5 μm 程度)を用いた。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、LINKAM 冷却加熱ステージにより 100°C から 120°C の温度履歴(保持時間 10 分)を次第に処理温度を上げながら加えていき、各温度履歴に伴う粒状物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 3×3 μm<sup>2</sup> 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  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算 200 scans で、X  $2.8\text{ }\mu\text{m}$  間隔/Y  $2.8\text{ }\mu\text{m}$  間隔でマッピング測定を実施した。

#### 結果および考察：

平均直径が  $5\text{--}7\text{ }\mu\text{m}$  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 ( $1522\text{--}1553\text{ cm}^{-1}$ ) の積分強度が処理温度を上げるに連れ変化の様子を図 1 に示す。注目する化合物は処理温度を上げるに従って濃度が低下し、最高温度の  $120^\circ\text{C}$  処理後にはほぼ消失する様子が観察された。一方で同粒状物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、粒状物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実証された。

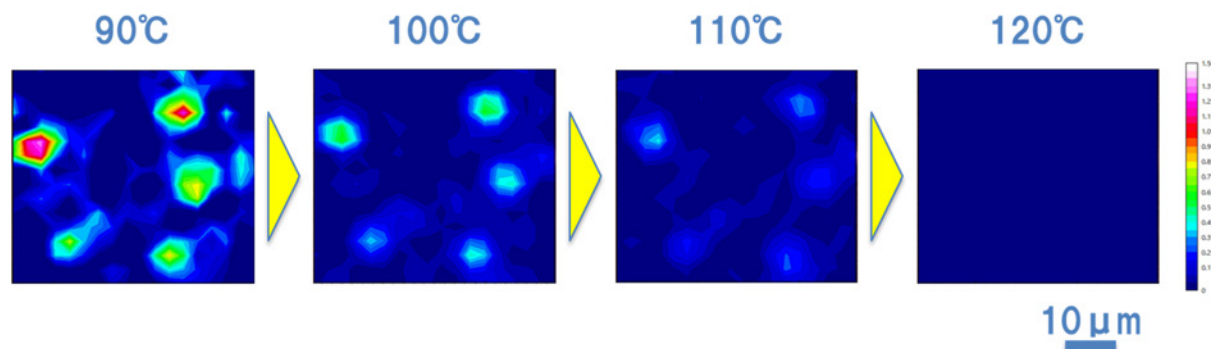


図 1. 処理温度を  $90^\circ\text{C}$  から  $120^\circ\text{C}$  まで昇温した際の粒状物内成分の分布変化

#### 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、最高  $120^\circ\text{C}$  までの昇温履歴を次第に温度を上げながら加えて都度変化の様子を調べた。検出に用いた化合物の吸収ピークにより、 $90^\circ\text{C}$  昇温履歴を繰り返し加えても粒内に小核形状で残った非拡散成分が、 $120^\circ\text{C}$  処理後にはほぼ消失する様子が観察された。一方で同粒状物の形態そのものについては変化が見られないことから、同粒状物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実証された。今後は上記粒状物の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きたい。