

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滲出(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た。検出に用いた化合物の吸収ピークは150°Cの加熱により消散するが、90°Cまでの加熱では異物粒内で徐々に濃度低下し異物粒外のゴム部分で増加したことから、同化合物ピークの消散は化学構造変化より異物粒外への物質移動である可能性が示唆され、異物成因の推測に重要な手掛かりが得られた。

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。

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、前回の課題(2018A1541)ではこの異物粒子はそれまで主成分と考えてきた化合物が異物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に実体として存在する構造物であることを見出した。そこで今回は同化合物が異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する過程を更に詳細に調べた。

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、-100°C、60°Cおよび90°Cの順でそれぞれ温度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5×5 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。

- ・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回、X 2.9 μm 間隔/Y 2.9 μm 間隔でマッピング測定

結果および考察：

平均直径が 5–7 μm 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 ($1522\text{--}1553\text{ cm}^{-1}$) の積分強度が昇温履歴を加えるに従って異物粒内では徐々に低下する一方で異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異物粒外への物質移動である可能性が高いと思われる。一方で同異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。

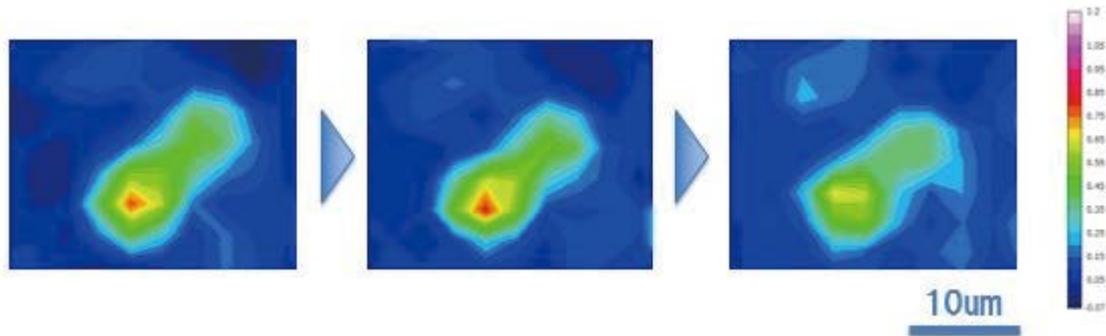


図 1. 昇温履歴 (60–90°C) による異物内成分の拡散

今後の課題：

今後は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異物発生と上記化合物の因果関係を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。