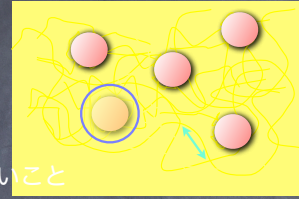


小角中性子散乱法による 膨潤ゴムの不均一構造 の構造解析

京大院工 竹中幹人・西辻祥太郎
横浜ゴム 網野直也・石川泰弘
日本原子力機構 山口大輔・小泉智

ゴム充填系の構造



シリカ

ポリマー

知りたいこと

バルクの散乱

シリカの分散構造 ○

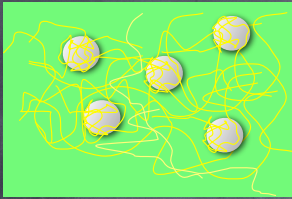
ポリマーネットワークの構造 ×

架橋点間分子量

シリカーポリマー間の構造 ×

ポリマーの吸着 など

目的

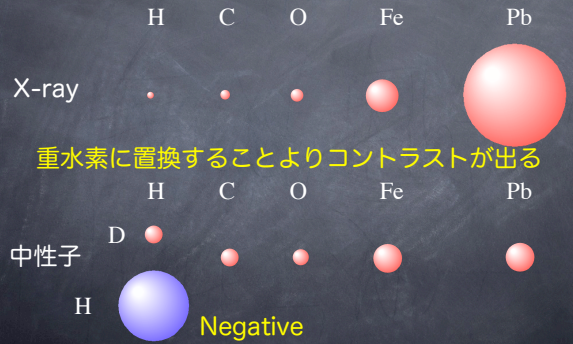


溶媒に膨潤したゴムー
シリカ充填系の構造を
小角中性子散乱
(SANS)により測定

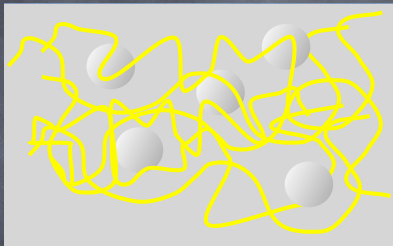
コントラスト変調法

- シリカの分散構造
- ポリマーネットワークの構造
- シリカーポリマー間の構造

中性子とX線の散乱能



ゴム充填系の構造



シリカ

ポリマー

ヘキサン

$C_6D_{14} + C_6H_{14}$

試料・SBR-シリカ/ヘキサン

SBR-シリカ充填系		溶媒混合比
原料	wt	d-hexane/h-hexane (vol/vol)
SBR	100.0	100/0
Silica(NSIpsil AQ)	55.8	80/20
ZnO	3.0	70/30
Stearic Acid	1.0	55/45
シランカップリング剤	4.5	40/60
硫黄	1.5	30/70
TBBS	1.5	

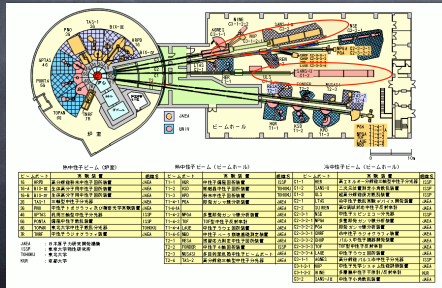
SBR-シリカ充填系を溶媒に膨潤

↓
SANSにより測定

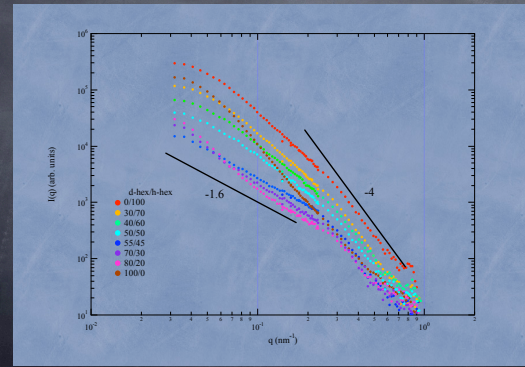
小角中性子散乱

中性子を線源とする散乱法

日本原子力研究機構, JRR-3M



SANSの結果



散乱関数 $I(q)$ から各成分の構造関数を求める

$$I(q) = (a_P - a_H)^2 S_{PP}(q) + a_H^2 S_{HH}(q) + 2a_P a_H S_{PH}(q) + a_S^2 S_{SS}(q) + 2a_P a_S S_{PS}(q) + 2a_H a_S S_{HS}(q)$$

- a_P : 単位体積あたりのポリマーの散乱能
- a_S : 単位体積あたりのシリカの散乱能
- a_H : 単位体積あたりのヘキサンの散乱能
- $S_{PP}(q)$: ポリマーの構造関数
- $S_{SS}(q)$: シリカの構造関数
- $S_{SH}(q)$: ポリマーとシリカの相関による構造関数

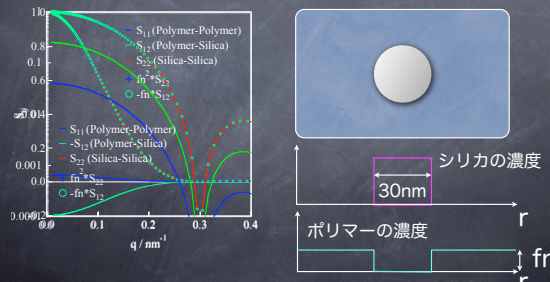
$$\begin{aligned} I_1(q) &= \alpha_1 S_{PP}(q) + \beta_1 S_{PS}(q) + \gamma_1 S_{SS}(q) \\ I_2(q) &= \alpha_2 S_{PP}(q) + \beta_2 S_{PS}(q) + \gamma_2 S_{SS}(q) \\ I_3(q) &= \alpha_3 S_{PP}(q) + \beta_3 S_{PS}(q) + \gamma_3 S_{SS}(q) \end{aligned}$$

式の数が3つの場合は連立方程式を解く
3つ以上n場合は特異値分解法で解く

S_{ij} と構造の関係

シリカ粒子表面のポリマー層に関する情報

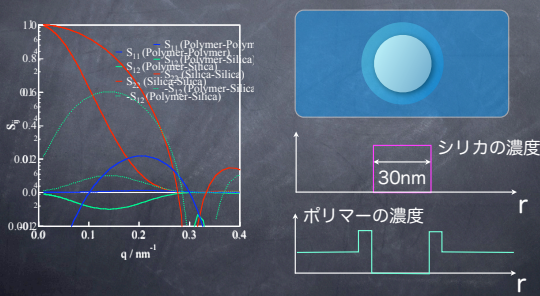
(i) シリカ表面のポリマー層が存在しない場合



S_{ij} と構造の関係

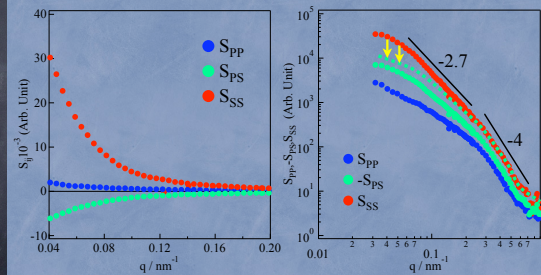
シリカ粒子表面のポリマー層に関する情報

(ii) シリカ表面のポリマー層が存在する場合

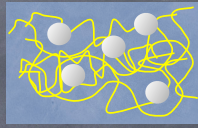
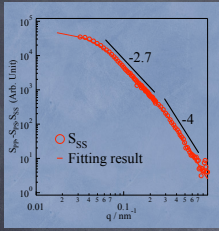


膨潤ゴムの S_{ij}

ポリマー層の存在を示唆



S_{SS}の解析・・・シリカの分散



13.6nm
 マスフラクタル次元
 D=2.7

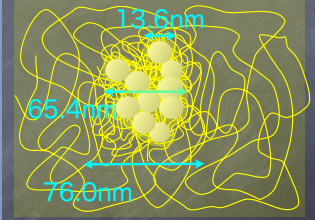
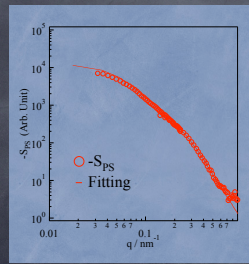


シリカの
 凝集構造
 シリカ球
 の構造

$$S_{SS}(q) = A \exp(-q^2 R_{SS}^2 / 3) + B \left[\frac{c \int (q R_{SS} / \sqrt{6})^3 / q^3 \times \exp(-q^2 R_{SS}^2 / 3)}{+ C \exp(-q^2 R_{SS}^2 / 3) + D \left[\frac{c \int (q R_{SS} / \sqrt{6})^3 / q^3 \right]} \right]$$

S_{PS}の解析・・・ポリマー層

マトリックス中のポリマー
 の体積分率0.32

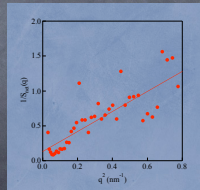
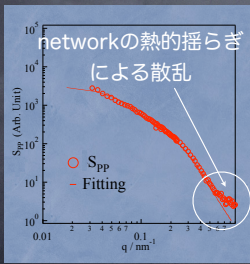


ポリマー層の厚み
 を仮定してFitting

レイヤーのポリマーの
 体積分率0.61
 膨潤実験から求められる
 ポリマーの体積分率 0.32

S_{PP}の解析・・・ポリマーネットワーク

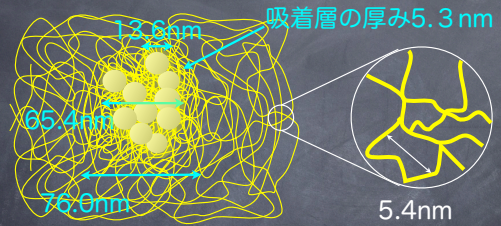
S_{PP}: S_{SS}とS_{PS}より計算



$$S_{PP,Exp} - S_{PP,calc} = S(0) / (1 + q^2 \xi^2)$$

$\xi = 5.4\text{nm}$
 架橋点間分子量:7130

膨潤ゴムの構造



シリカの分散構造・・・66nmの凝集体の存在
 ポリマーネットワークの構造・・・架橋点間分子量:7100
 シリカ-ポリマー間の構造・・・凝集体周辺3.5nmポリマー層