

## X線光子相関法を用いたゴム中のシリカ粒子ダイナミクスの観察

物質系専攻 66141 前島 健人

指導教員：雨宮 慶幸（教授）

キーワード：X線光子相関法、小角X線散乱、フィラー充填ゴム

## はじめに

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのフィラーと呼ばれるナノ粒子を加えると、強度や弾性、耐摩耗性が向上することが経験的に知られている。この補強効果は100年以上前からタイヤをはじめとするゴム工業において広く用いられてきた。しかしこれらの補強効果の物理的起源は、未だに解明されていない。

シリカ充填ゴムでは、シランカップリング剤を用いてシリカとゴムを化学的に結合させるが、その有無によりゴム中でのシリカ凝集構造やゴム変形時の凝集構造変形機構が異なることが、これまでに時分割二次元極小角・小角X線散乱法の実験結果から示唆されている。しかしこれらのフィラー凝集構造の力学物性の周波数特性(時間特性)に関する知見はほとんど得られていない。

そこで、ゴム中でのシリカのダイナミクスを、X線光子相関法(X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)を用いて測定した。

従来のX線散乱を用いた物質の構造解析では、インコヒーレントなX線をプローブとして入射し、試料内の平均化された構造情報が得られる。これに対しコヒーレントな光源をプローブとして用いると、局所的な構造情報に対応したランダムな斑点状の散乱像(スペックルパターン)が現れる。XPCSはこのスペックル強度の時間変化を測定することで、これに対応する局所的な構造の時間変化、つまり運動の様子の観察をすることができる。プローブとして可視光のレーザーを用いた同様の手法である動的光散乱法は、すでに確立された技術として、コロイド溶液やゲル中の粒子の粒径分布・ダイナミクスの測定にと広く使われている。その応用としてX線をプローブに用いているXPCSは、高強度なX線光源が得られるようになった近年、可能になった新しい技術である。

動的光散乱は、試料中の粒子運動(変位)の情報から系内の粘弾性の時間応答特性を調べるマイクロレオロジーの手法の1つとしても用いられている[1]。従って、ゴム中でのフィラーのダイナミクスの観察を通して、エネルギー

ロス機構や補強効果に関する知見が得られる。我々はシンクロトロン放射光を用いてコヒーレントなX線ビームを作ることでの動的散乱をX線領域に応用し、可視光領域では不可能であった、不透明なフィラー充填ゴム系における粒子ダイナミクスの観察に成功した。本研究ではゴム中のシリカダイナミクスの、温度やシリカの種類、シランカップリング剤の有無による変化について調べた。

## 実験

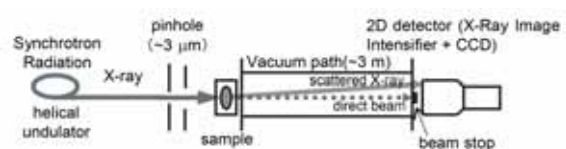


Fig. 1. Experimental setup for XPCS at BL40XU, SPring-8.

実験はSPring-8 BL40XUで行った[2]。実験配置の概要を図1に示す。X線のエネルギーは10.5 keVで、小角散乱像を露光時間73 ms、5 Hzで撮影して測定を行った。3 μmのピンホールでビームサイズを絞ることにより、測定に必要なコヒーレントなX線マイクロビームを生成した。光源は、準単色なX線が得られるヘリカルアンジュレータで、モノクロメータを用いる必要がないため、モノクロメータを使う場合の100倍以上のX線強度を得ることができ、マイクロビームによる高時間分割測定においても撮影に十分な試料照射強度を確保できる。

本研究では、カップリング剤の有無に着目した2種類のもの(試料1, 2)を用いた。試料はいずれもタイヤなどで一般に使われているスチレンブタジエンゴム(SBR)で、未加硫のものである。充填されているシリカの粒子の1次構造(単粒子)のサイズは13 nm程度で、その体積分率はいずれも5%である。試料1はシランカップリング剤を添加したものであり、試料2はカップリング剤を含まない。試料は温度制御ができるステージで一定温度に保ち、

30 ~ 150 の 30 おきの各温度について測定を行って、温度によるダイナミクスの違いを調べた。

### 結果と考察

検出器上のあるピクセルにおいて測定された散乱強度の揺らぎを、試料 1 の各温度について図 2 に示す。これより以下の(1)式を用いて、散乱強度の時間相関関数  $g^{(2)}(q, t)$  を算出した。

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I_p(q, t') I_p(q, t' + t) \rangle_{t', \text{pixel}}}{\langle I_p(q, t') \rangle_{t', \text{pixel}}^2} \quad (1)$$

$$= 1 + \beta(q) |g^{(1)}(q, t)|^2.$$

ここで  $q$  は散乱ベクトルの絶対値、 $I_p$  はあるピクセルにおける測定強度で、 $\langle \rangle_{t', \text{pixel}}$  は等しい  $q$  にあるピクセルおよび測定時刻  $t'$  による平均を意味する。また  $\beta(q)$  はコヒーレンス因子で、実験系によって決まる値である。

$g^{(2)}(q, t) - 1$  を 30 の場合について図 3 に示した。 $g^{(2)}(q, \tau) - 1$  の初期緩和 (初期値の 0.4 ~ 0.7 倍ぐらいまでの緩和) は、 $g^{(2)} - 1 \approx \beta \exp[-2(t/\tau)^p]$  ( $p \sim 2$ ) で表される Compressed exponential 型の関数で近似できることがわかった。この関数によるフィッティングによって、相関関数の緩和時間  $\tau$  を求めた。図 4 は  $\tau$  の、散乱ベクトルの大きさ  $q$  及び温度への依存性を示したものである。図 5 からわかるようにシランカップリング剤を加えたゴムではシリカダイナミクスは顕著な温度依存性を示すのに対し、カップリング剤を加えなかったゴムではほとんど温度依存性はなかった。これは単独では動きにくいシリカ粒子がゴム分子と結合して揺らぐためと考えられる。

動的光散乱や XPCS の解析では、 $g^{(2)}(q, \tau)$  から(1)式を用いて規格化された 1 次の相関関数  $g^{(1)}(q, \tau)$  を求めることが多い。 $g^{(1)}(q, t)$  は、下の(2)式のような  $q$  の多項式を用いた表現によって粒子の平均 2 乗変位  $\langle \Delta r^2 \rangle$  と関係していることが知られている[3]。

$$|g^{(1)}(q, t)| = \exp \left[ -\frac{q^2}{6} \langle \Delta r^2(t) \rangle \right] \times \{ 1 + C_4(t)q^4 + C_6(t)q^6 + \dots \}. \quad (2)$$

そこで  $|g^{(1)}(q, t)|$  の  $q$  依存性から各相関時間  $t$  における平均 2 乗変位を、(2)式を用いたフィッティングによって見積もった (図 5) 得ら

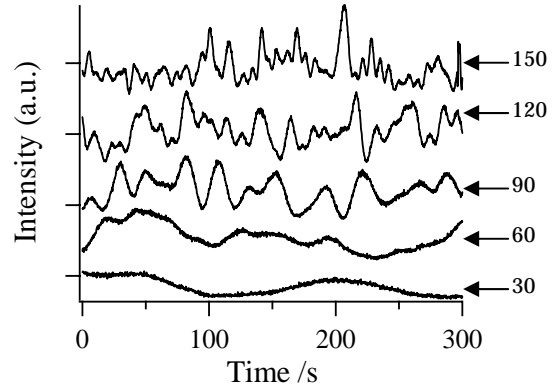


Fig. 2. Scattering intensity fluctuation of sample 1 at a pixel.

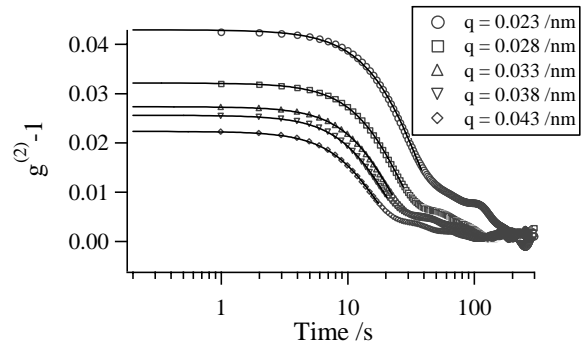


Fig. 3. The intensity correlation function of sample 1 at 30 . The lines are fits by compressed exponential function.

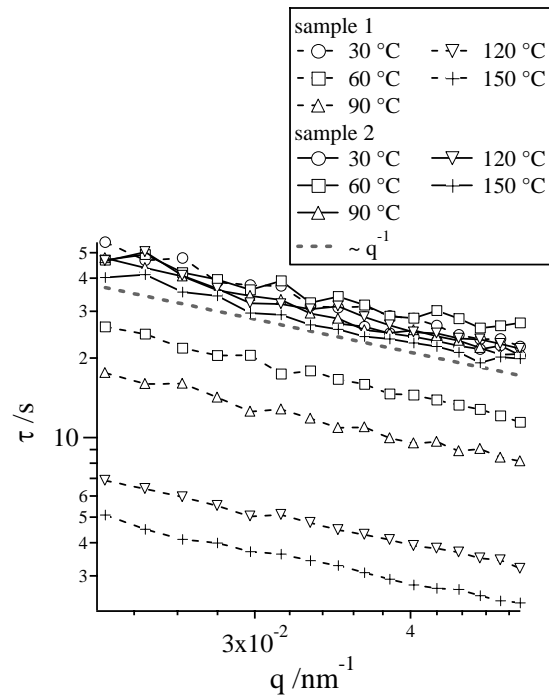


Fig. 4. The dependence of  $\tau$  on  $q$ .

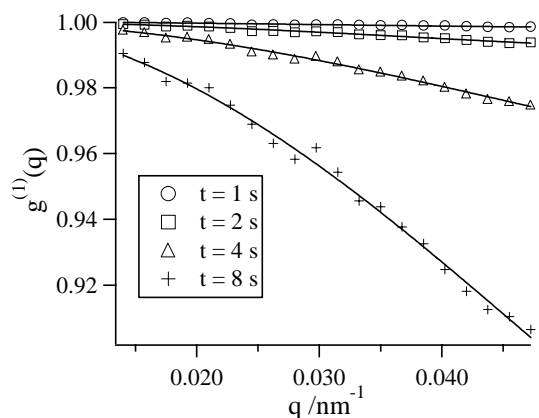


Fig. 5. Plots of the first order correlation function (of sample 1 at 30 °C) versus  $q$ . The lines are fits by eq. (2).

れた平均 2 乗変位を試料 1 について図 6 に示す。図 6 からわかるように初期の変位は時間の 2 乗に比例しており、この範囲では粒子はほとんど減速を受けない“Ballistic”な運動をしていることがわかった。これは相関関数が  $p \sim 2$  の compressed exp.型をしていたことに対応する。また平均 2 乗変位の  $t^2$  依存性から、粒子の平均速度を求めることができ、およそ数 ~ 数十 nm/s 程度であることがわかった。この速さスケールと、シリカの単粒子が  $k_B T$  で駆動されると仮定したときの熱平衡速度 ( $10^{-1} \sim 1$  m/s 程度) を比較することにより、ここでは粒子の熱揺らぎとは異なる、より遅いダイナミクスが観察されていることがわかった。

本研究で得られた compressed exp.型の相関関数がどのようなダイナミクスを反映しているかは現状ではまだ十分に解明できていないが、他の動的光散乱や XPCS の研究では、compressed exp.型の相関関数が、例えば系内でランダムにおきる、粒子同士の結合や崩壊などによる局所的な変形に関連している、という報告がある[4]。そのような研究では、これまで示したような定常的なダイナミクスの観察に加えて、系内の時間的にも不均一なダイナミクスを観察するため、Time resolved correlation と呼ばれる解析が行われている[5,6]。よって我々の系でも、この Time resolved correlation による散乱強度の解析・測定などを試すことで、詳しいダイナミクスの理解が可能であると考えられる。

また、問題点として実験中の X 線照射により、ゴム中のシリカ粒子が凝集したり、ゴムの

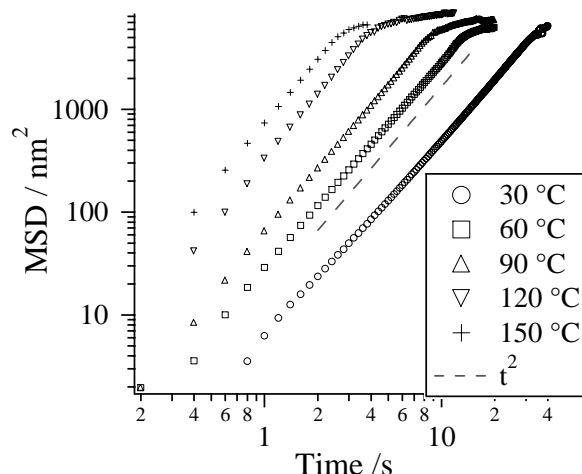


Fig. 6. The calculated mean square displacements of sample 1.

架橋によってシリカダイナミクスが遅くなったりすることが観察された。さらに、試料の経年劣化による実験の再現性悪化も見られた。よって試料調整時期や入射 X 線強度・測定時間など実験条件の検討・向上も今後の課題である。

### まとめ

X 線光子相関法を用いた、ゴム中におけるシリカ粒子の観察を行い、シランカップリング剤の添加がゴム中におけるシリカダイナミクスに大きな影響を与えることがわかった。

### 参考文献

- [1]木村康之: 液晶 **10**, 238 (2006).
- [2]Y. Shinohara *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L300 (2007).
- [3]G. J. Phillies, J. Chem. Phys. **122**, 224905 (2005).
- [4]L. Cipelletti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 2275 (2000).
- [5] A. Duri and L. Cipelletti, Europhys. Lett. **76**, 972 (2006).
- [6] V. Trappe *et al.* Phys. Rev. E **76**, 051404 (2007).

### 学会発表状況

- 第 20 回 日本放射光学会年会(2007 年 1 月)ポスター発表「X 線光子相関法によるシリカ充填ゴムのダイナミクス」
- 第 56 回 高分子討論会(2007 年 9 月)口頭発表「X 線光子相関法を用いたゴム中におけるシリカ粒子のダイナミクスの観察」