

## 時間分解小角 X 線散乱と粘弾性の同時測定による繰り返し歪み下でのシリカ充填ゴムの構造解析

物質系専攻 学籍番号 : 47-146031 服部祥多  
指導教官 : 雨宮慶幸(教授)

キーワード : 一軸延伸, 時間分解小角 X 線散乱, ナノ粒子充填ゴム, フィラー凝集構造

### 1, 研究背景と目的

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのナノ粒子を添加すると物性が変化することが知られている。これを補強効果と呼び、1900年頃からこの効果を生かしカーボンブラックが添加されたゴムがタイヤに使われている。

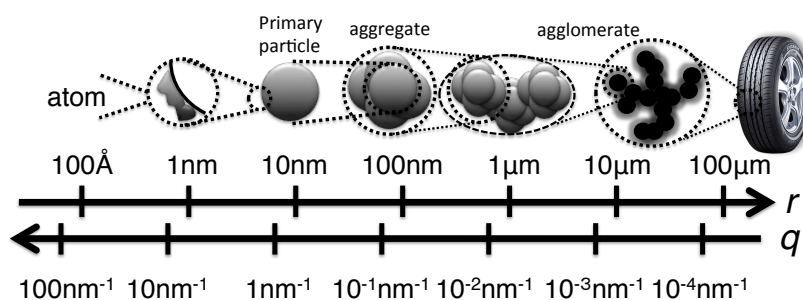


図1 カーボンブラックの階層的凝集体構造のモデル

現在までに補強効果の機構解明のために様々な研究が行われているが、未だ明確になっていない。効果の制御によってタイヤの更なる性能上昇が望まれるが、そのためには機構解明は必須である。透過型電子顕微鏡(TEM)によってゴム内部のナノ粒子は階層的な凝集構造を持っていることが知られている(図1)。しかし、試料を薄く加工する必要がある点や動的な測定に向かない点がある。TEMの他にミクロな機構解明のアプローチとしてX線を用いた凝集構造の測定がある。電子顕微鏡と異なり歪みを印加した動的な測定が可能であり、運転時の物性や変化を測定することができる。散乱像からは添加したナノ粒子による一次粒子や凝集体、凝集塊の平均化された情報を得ることができる。私達は住友ゴム工業との共同研究でミクロな分子構造とマクロな物性の相関を考えるために小角X線散乱法(SAXS)によるナノ粒子からの散乱と同時に試料の粘弾性の測定を行っている。過去の実験でナノ粒子充填ゴムに大きな歪みを印加することでSAXS像が変化することがわかっている(図2)[1]。燃費、グリップ性能は微小歪み印加時の粘弾性の周波数依存性と相関がある。本実験では燃費、グリップ性能の視点から微小歪みを正弦的に印加した場合の散乱像を測定し像の変化の有無、どのように変化したのかを解析した。また、粘弾性も同時測定を行い双方の結果を比較した。

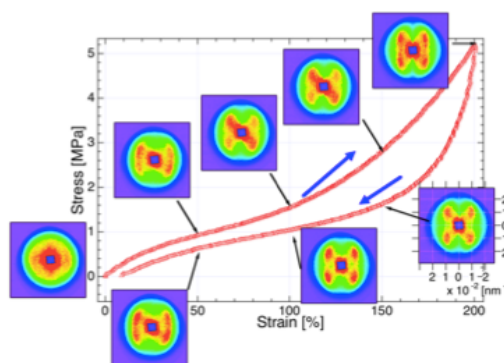


図2 シリカ充填スチレンブタジエンゴムの応力-歪み曲線と小角 X 線散乱像の同時測定[1]

## 2、実験方法

実験は SPring-8 の BL08B2 で行った。X 線のエネルギーは 8 keV、エネルギー分解能は  $\Delta E/E$  は  $10^{-4}$  である。実験ハッチへ入射してきた放射光は延伸装置にセットした試料に照射する。試料は延伸装置によって正弦波状の繰り返し歪みが与えら

れている。試料の粘弾性スペクトルを延伸装置 (Rheogel E-4000, UBM) で、試料からの散乱 X 線を検出器 (PILATUS 100K, DECTRIS) で記録した。印加した歪みと散乱像の対応を測定するために測定装置と検出器を同期した。歪み量は 0.2%、歪み周波数は 0.1 Hz、1 Hz、10 Hz、測定温度は 0 °C、25 °C、50 °C とした。この歪みに対してパルスジェネレーターからのパルスを外部トリガーとして特

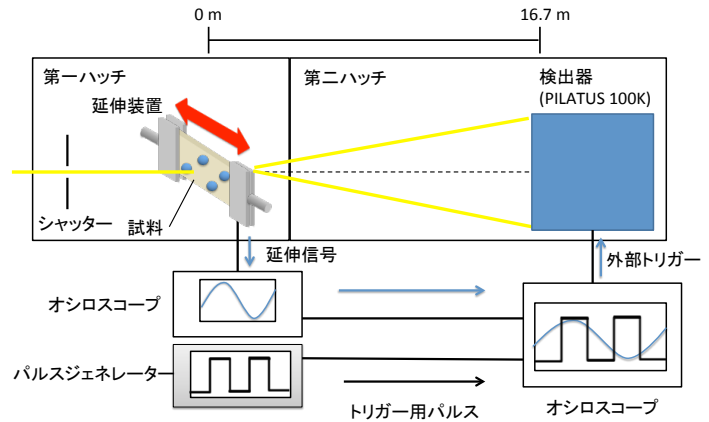


図 3 実験セットアップの模式図

定の位相を測定するように検出器に送った。これにより正弦的な歪みの各位相での散乱像を得ることができた。試料はスチレンブタジエンゴム(SBR)を硫黄で架橋し、シリカナノ粒子を充填したものを使用した。架橋剤とナノ粒子とシランカップリング剤を加え混合および加熱し、厚さ約 0.5 mm のシート状に成形した。シリカには多分散非球状シリカ粒子(Ultrasil VN3, Evonik Industries)を使用した。カップリング剤による変化を測定するために Si266、NXT、カップリング剤未使用の 3 種類を用意した。またシリカ体積分率での変化を測定するために上記の配合でシリカ体積分率を 5%、10%、20%、30% に変えた計 12 種類の試料を用意した。

## 3、結果と考察

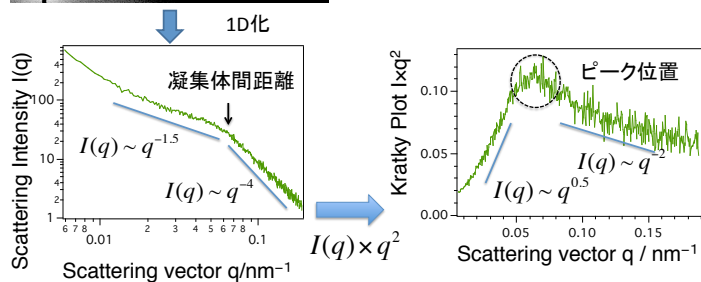
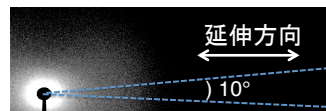


図 4 散乱像の 1 次元化と Kratky Plot

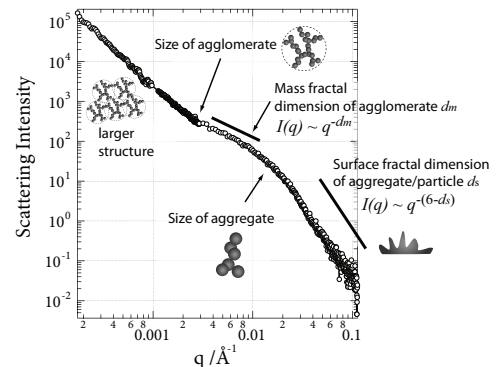


図 5 散乱強度のナノ粒子階層構造のスケール[2]

実験で得た 2 次元散乱像の延伸方向を切り取り同一距離のピクセルデータを積算することで延伸方向一次元散乱強度を作成した(図 4)。左下に示すようなショルダーを持つ強度になった。強度はナノ粒子凝集体のスケール情報を持つことが知られている[2]。ショルダーより低角側は凝集塊のサイズ、ショルダーより広角側では凝集体のサイズ、ショルダーは凝集体間距離をそれぞれ示している[2]。散乱強度に対して KratkyPlot を用いることで粒子間距離をピークとして測定することができる。求めたピ

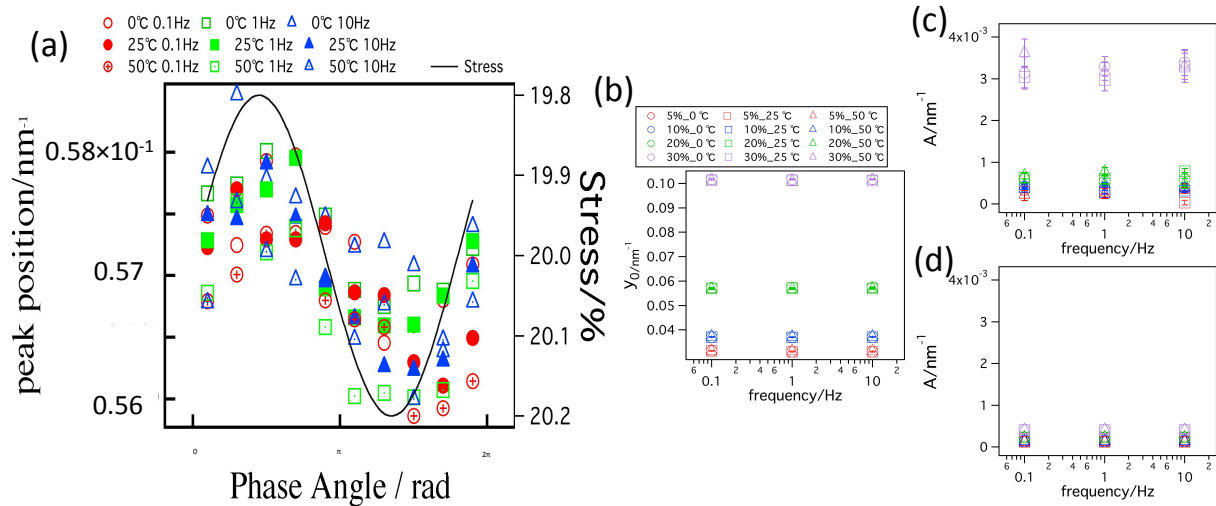


図 6 ピーク位置の正弦波でのフィッティング結果

a: ピーク位置変化 b: 切片 c: 振幅 d: 均一分散を仮定した際の振幅

ピーク位置を各位相毎にグラフにまとめた結果正弦的な応答が観測された(図 6a)。図 6a はシリカ 20% 充填、カップリング剤未使用の結果を例に載せた。このピーク位置の変化を正弦波で切片、振幅、位相差をフィッティングした。図 6b、c はカップリング剤未使用なデータのフィッティング結果を温度別に載せている。図 6b は切片であり、静的な場合でのシリカ凝集体間距離を示している。充填したシリカの体積分率が上昇するにつれ、ピーク位置の値も全体的に大きくなっている。これは充填量の増加に伴い凝集体の間隔が狭まっているからだと考えられる。図 6c は振幅のフィッティング結果で歪みに対して最大どの程度凝集体間距離が変化したかを表している。対して、図 6d は図 6b のスケールで均一に分散していると仮定した場合、歪み 0.2% を受けてどの程度振幅があるべきかを計算した結果である。結果 c と比べて全体的に値が小さく、シリカ体積分率 30% の試料に置いては 1 桁程度小さい。以上から位相差は粘弾性と異なる挙動を示し、振幅からシリカナノ粒子は一軸延伸において小さく動いていることがわかった。位相差に関しては、温度-周波数換算則[3]から予想されるものとは異なる結果が観察された。位相差から考えられるナノ粒子の様子や他の試料についての詳細は本文で述べる。

#### 4.まとめ

本実験では SPring-8 の BL08B2 において時間分解小角 X 線散乱と粘弾性のシリカ充填ゴムのシリカ構造の同時測定を行うことでシリカ凝集体の歪み下での振る舞いを調べた。位相差は粘弾性と散乱像で異なった挙動を示し、シリカの歪みに対する振幅から均一分散時より小さく凝集体が運動していることがわかった。今後の取り組みとしては他の一次分子や凝集塊についても同様な測定を行い、歪みの応答や位相差を導くことでシリカナノ粒子の運動の様子を更に追求できると考えている。

[1] Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya: *J. Appl. Cryst* **40**, s397-s401 (2007)

[2] 篠原佑也, 東京大学, 新領域創成科学研究科, 博士論文, 2011.

[3] 日本レオロジー学会編、講座レオロジー、高分子刊行会、1992