

# 博士論文

論文題目

放射光 X 線と中性子を用いたゴムの時空間階層構造の研究

氏 名 岸本 浩通

# 目次

---

<b>第 1 章 序論</b>	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	2
1.3 本論文の構成	2
<b>第 2 章 ゴムの補強効果と時空間構造解析</b>	4
2.1 ゴムの粘弾性と補強効果	4
2.2 ゴム中に形成された時空間階層構造	7
2.3 放射光 X 線と中性子線の応用	8
<b>第 3 章 ゴム中のシリカ階層構造解析と力学物性</b>	11
3.1 二次元極小角／小角 X 線散乱法（2D-USAXS/SAXS）による	
延伸過程のシリカ階層構造変化と力学物性	11
3.1.1 2D-USAXS/SAXS の原理	12
3.1.2 2D-USAXS/SAXS 装置・実験	15
3.1.3 試料	18
3.1.4 結果と考察	19
3.1.5 結論	28
3.1.6 References	29
3.2 変性ポリマー中のシリカ階層構造と低燃費タイヤ用ゴムの開発	30
3.2.1 変性ポリマー	30
3.2.2 2D-USAXS/SAXS 実験	30
3.2.3 シミュレーション実験	31
3.2.4 試料	33
3.2.5 結果と考察	34
3.2.6 2D-USAXS の小角分解能向上検討結果と考察	39
3.2.7 結論	42
3.2.8 References	43

---

---

3.3 フィラー三次元構造とミクロ領域におけるゴムの変形可視化	44
3.3.1 結像型 Zernike 位相コントラスト CT 法の原理・装置	45
3.3.2 実験	51
3.3.3 試料	54
3.3.4 結果と考察	55
3.3.5 結論	60
3.3.6 References	61
<b>第4章 フィラー／界面ポリマーの構造ダイナミクス研究</b>	62
4.1 X線光子相關分光法（XPCS）を用いた	
フィラーダイナミクスへのシリカ界面ポリマーの影響	62
4.1.1 XPCS の原理	62
4.1.2 XPCS-DXT 装置・実験	67
4.1.3 試料	68
4.1.4 XPCS 結果と考察	69
4.1.5 DXT 結果と考察	71
4.1.6 結論	74
4.1.7 References	75
4.2 中性子準弾性散乱（QENS）を用いた	
シリカ界面ポリマーのダイナミクス研究	76
4.2.1 QENS の原理	76
4.2.2 QENS 装置・実験	78
4.2.3 試料	79
4.2.4 結果と考察	79
4.2.5 結論	87
4.2.6 References	88
4.3 中性子小角散乱（SANS）と中性子スピニエコー法（NSE）を 用いたカーボン界面ポリマーの構造ダイナミクスの研究	89
4.3.1 SANS と NSE の原理	89
4.3.2 SANS と NSE 装置・実験	94
4.3.3 試料	95
4.3.4 結果と考察	97
4.3.5 結論	101

---

---

4.3.6 References	102
<b>第5章 硫黄架橋における触媒機構と構造解析へのXAFS研究</b>	103
5.1 XAFS原理	104
5.2 亜鉛K-edge XAFS法を用いた酸化亜鉛の加硫触媒機構解析	110
5.2.1 亜鉛K-edge XAFS実験・分子軌道計算	112
5.2.2 試料	114
5.2.3 結果と考察	114
5.2.4 結論	123
5.2.5 References	124
5.3 硫黄K-edge XAFS法の開発と硫黄架橋構造解析	125
5.3.1 硫黄K-edgeにおけるXAFS測定の目的	126
5.3.2 試料	126
5.3.3 実験	127
5.3.4 回折格子分光器での硫黄K-edge測定検討	129
5.3.5 二結晶分光器での硫黄K-edge XAFS測定検討	130
5.3.6 硫黄架橋ゴムの硫黄K-edge XAFS測定結果	136
5.3.7 結論	138
5.3.8 References	139
<b>第6章 総括と今後の展望</b>	140
<b>第7章 謝辞</b>	144
<b>Appendix I.</b> 論文リスト	146
<b>Appendix II.</b> 学会・講演発表リスト	148
<b>Appendix III.</b> 利用施設・実験リスト	153

---

## 第1章 序論

### 1.1 研究の背景

天然ゴムの発見以来、ゴム産業は目覚ましく発展し、今や産業をはじめ我々の生活には欠かせない材料となっている。ゴム材料は、天然ゴムや合成ゴムなどのポリマーに、補強材（フィラー）であるカーボンブラックやシリカ、ゴム弾性をあたえる架橋剤、加えてゴム材料に機能を持たせるために各種添加剤が配合された非常に複雑な系である。これまでゴム材料が示す物理特性を解明するために多くの研究がなされてきたが、複雑系であるが故に未だ十分に分かっていない。近年、生産されるゴム原材料の多くを消費するタイヤ分野において環境・資源・安全性の観点から大きな変革が求められている。

従来は、自動車の安全性を重視しウェットグリップ性能が高くパンクやバーストしないタイヤが求められ Fig. 1-1-1 に示すようなトレッドパターンやタイヤの構造に関する研究が中心となってきた。その一方で、地球環境への配慮から、運輸部門のエネルギー消費のうち約 80 % を占める自動車の低燃費化が近年強く求められるようになってきた。2008 年北海道 G8 洞爺湖サミットにおいて IEA (国際エネルギー機関) より、現状で自動車の燃費に与える要因のうち約 20% を占めるタイヤ転がり抵抗を減らした低燃費タイヤの普及促進が提言された。グリップ性能とタイヤ転がり抵抗は、ゴムが変形した際のエネルギーロスに関係し、一方を向上させると片方が低下するという背反性能を示す。したがって、これらの性能を高度に両立させる技術を開発するには、ゴム材料中の構造、構造と物性の関係を理解し制御する必要がある。前述した通り、ゴム材料は複雑系であるため、従来の解析手法ではゴム中の複雑な構造と機能を十分に理解することは困難である。

近年、放射光 X 線光源および中性子線光源の発展、それらに関連する計測技術の発展により、これまでの分析方法では不可能であった複雑な構造の解析が可能となってきており、様々な基礎研究や産業課題に対して利用が進んできている。

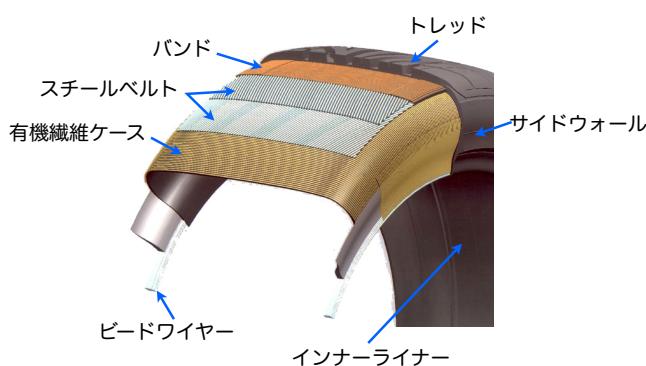


Fig. 1-1-1 タイヤ構造図

## 1.2 研究の目的

本研究は、ゴム材料分野への応用が進みつつある放射光 X 線および中性子線の優れた特徴を活かした応用研究を行い、これまで未解明であったゴムの時空間階層構造を研究し、ゴム材料を高機能化させるための知見を得ることを目的とする。具体的には、ゴム材料を構成する 3 つの視点から研究を進めた。

- i) ゴム中のフィラーが形成する階層構造と力学物性
- ii) フィラー・フィラー界面ポリマーの構造ダイナミクス
- iii) 架橋反応機構と架橋構造

## 1.3 本論文の構成

本研究は、放射光 X 線および中性子線を用いて、フィラー充填ゴム中に形成された数桁の広い時空間スケールでの構造・ダイナミクスの研究を行い、ゴムの時空間階層構造と力学物性・補強効果について知見を得ることを目的とする。

第2章では、ゴムの粘弾性と補強効果についての基本的な内容について述べ、ゴム中に形成された時空間階層構造とタイヤ用ゴムにおける性能要求について説明し、放射光 X 線と中性子線の応用について述べる。

第3章では、ゴム中に形成された広い空間スケールにわたるシリカ階層構造と力学物性を解明するため、SPring-8 の高輝度 X 線を利用して開発した時分割 2 次元極小角／小角 X 線散乱法（2D-USAXS/SAXS）の概要と延伸過程におけるシリカ凝集構造変化の解析から応力発現機構について検討した結果について述べる。また、低燃費タイヤ用ゴムを開発するために、変性ポリマー中のシリカ階層構造を 2D-USAXS/SAXS 法により解析し、コンピュータシミュレーションの活用からシリカ凝集構造によるエネルギー発生の起源、および、変性ポリマーがシリカ凝集構造の変化に与える影響について述べる。さらに、広い空間スケールの構造解析を実施するために 2D-USAXS 法の小角分解能の向上を検討する。最後に、逆空間情報である 2D-USAXS/SAXS 法に対し実空間情報が得られる X 線イメージング法を検討し、相補的利用による広い空間スケールにわたるゴム中のフィラー階層構造研究の可能性を検討した内容を述べる。

第4章では、ゴムの機能と直接関係するダイナミクスについて研究を行い、構造ダイナミクスの重要性について迫る。X 線光子相關分光法（XPCS）および回折 X 線追跡法（DXT）により、ゴム中のフィラーダイナミクスの研究から、フィラー界面ポリマーの影響とフィラーの並進・回転運動について検討する。また、J-PARC のパルス中性子を用いた準弾性散乱法（QENS）により X 線では調べることが困難なシリカ界面ポリマーダイナミクについて検討し、シリカ充填によるポリマーの局所運動に対する緩和時間と活性化エネルギーへの影響について述べる。また、中性子小角散乱法（SANS）および中性子スピニエコー法（NSE）を用い、カーボンブラック表面に吸着したバウンドラバーの構造について定量的に解析した内容を述べる。

第5章では、ゴムの強度や粘弾性特性に大きく関係する硫黄架橋の反応における酸化亜鉛の触媒

機構を解明するために、SPring-8 を利用した亜鉛  $K$  吸収端における時分割 X 線吸収微細構造 (QXAFS) の研究から得られた反応機構について述べる。さらに、これまでほとんど解明されていないポリマー間を橋架けする硫黄架橋分布を調査するために、硫黄  $K$  吸収端における XAFS、特に EXAFS 解析を行うための技術開発を行った内容について述べる。

第 6 章では、総括と今後の展望について述べる。

## 第2章 ゴム補強効果と時空間階層構造

### 2.1 ゴムの粘弾性と補強効果

ゴムをはじめとする高分子物質の力学挙動は、外力を受けたときに分子鎖が瞬間に自由に形を変えられることによるエントロピー弾性と、形を変えるときの周囲との摩擦によって発生する抵抗(粘性)との釣合いで決まる。この、ほどよく弾性的でほどよく粘性的な性質が高分子物質の特徴であり、それによって金属やセラミックとは異なる機能性材料になり得たともいえる。このため変形と力の関係が時間によらない平衡論で記述できる純弾性とは異なり、粘弾性には変形と力の間に、粘性に起因する時間の遅れが生じることを考慮した、非平衡の概念が必要になる。

粘弾性を説明するには、外力に応じて瞬時に伸縮する弾性を表すバネと、時間的にゆっくりひずみが変化する粘性に対応したダッシュポットを組み合わせたモデルがよく用いられる。これらを直列につないだマクスウェルモデルでは、ゴムに与えたひずみを一定に保って応力が時間的に減少する応力緩和の現象を記述するのに適している。一方で、並列につないだフォークトモデルでは、ゴムに与えた応力を一定に保ってひずみが時間的に大きくなるクリープという現象を記述するのに適している。しかし、マクスウェルモデルでクリープを、フォークトモデルで応力緩和を記述するのは難しく、クリープの後に瞬時に応力をとり除くクリープ回復のようなより複雑な現象では、バネとダッシュポットをより高次に組み合わせた複雑なモデルでなければ、うまく論ずることはできない。

#### <ゴム粘弾性の動的応答>

正弦波などの時間とともに周期的に変化する応力またはひずみに対する動的な挙動を考える。周波数  $\omega$  の刺激に対する応答は、タイヤなどの高分子機能材料の物性を考える上で非常に重要である。ここでは、 $\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t}$  で表される応力を加える場合を考える。ひずみを  $\gamma$  とする。理想弾性体の動的応答理想弾性体ではフックの法則が成り立つので、弾性率  $E$  をバネ定数と考えて、

$$\sigma = E\gamma \quad (2.1.1)$$

となる。よってひずみ  $\gamma$  およびひずみ速度  $\dot{\gamma} (= d\gamma/dt)$  は、それぞれ

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\sigma}{E} = \frac{\sigma_0}{E} e^{i\omega t} \\ \dot{\gamma} &= i\omega \frac{\sigma_0}{E} e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

で与えられる。 $\gamma$  と  $\sigma$  は同位相であり、 $\dot{\gamma}$  は  $\sigma$  より  $90^\circ$  位相が進んでいる。よって応力とひずみの間に遅れがなく、変形によるエネルギー損失はないことを意味する。理想粘性体の動的応答理想粘性体ではニュートンの粘性法則が成り立ち、

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.1.3)$$

$$\gamma = -i \frac{\sigma_0}{\eta \omega} e^{i\omega t}$$

となり、 $\sigma$ と $\dot{\gamma}$ は同位相であるが、 $\gamma$ は $\sigma$ より $90^\circ$ だけ位相が遅れるので、エネルギーを系内に貯めることができず、外界から得たエネルギーはすべて熱として散逸される。ただし $\eta$ は粘性係数である。粘弾性体の動的応答 $\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t}$ の変形を加えた時の応力を $\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)}$ とする。前述のマクスウェルモデルを用いてこの現象を記述しようとすると、マクスウェルモデルに応力 $\sigma$ を与えたときスプリングとダッシュボットに生ずる応力は等しいので、それぞれの伸びを $x_1, x_2$ として

$$\sigma = Ex_1 = \eta \frac{dx_2}{dt} \quad (2.1.4)$$

これらの伸び $x_1, x_2$ の和でひずみ $\gamma$ が表されるとすると、マクスウェルモデルの釣合いの式は

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.1.5)$$

で表される。この式に周期関数で与えられる $\gamma$ と $\sigma$ の式を代入すると

$$i\omega\gamma = \left( \frac{i\omega}{E} + \frac{1}{\eta} \right) \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \quad (2.1.6)$$

これを解くと、

$$\sigma = \frac{1}{1 - i/\omega t} E \gamma_0 e^{i\omega t} = \left( \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) E \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.1.7)$$

となる。ここで $\tau = \eta/E$ である。よって粘弾性体では応力とひずみの比 $(\sigma/\gamma)$ で定義される“弾性率”が複素数で与えられる。これを $E^* = E' + iE''$ とすると実部 $E'$ および虚部 $E''$ はそれぞれ

$$E' = \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.1.8)$$

$$E'' = \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

で表される。 $E^*$ は複素弾性率、 $E'$ と $E''$ はそれぞれ貯蔵弾性率、損失弾性率と呼ばれる。ここで、

$$\sigma = |E^*| \gamma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \quad (2.1.9)$$

と表せる。これは粘弾性体に動的ひずみを与えたときの応力応答が、ひずみと振動数は同じであるが、位相が $\delta$ 進んでいることを表しており、この位相差は

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.1.10)$$

となる。この $\tan \delta$ は力学的損失正接と呼ばれ、エネルギー損失の指標として用いられている。理想弾性体では $\delta = 0$ 、理想粘性体では $\delta = \pi/2$ 、粘弾性体ではその間をとる。

※ タイヤ分野の場合、10 Hzでの動的粘弾性測定において、転がり抵抗はタイヤ転動時の温度である30 °C – 70°Cの  $\tan \delta$  を、ウェットグリップ性能は –20 °C – 0 °Cの  $\tan \delta$  をエネルギーロスの指標としてよく使う。

#### <ゴムの補強効果>

いくつかの素材を組み合わせたり混合したりすることによって、単体よりも優れた性質を持たせる手法を補強という。この補強効果は、複合成分の性質、充填材の形状、混合形態、充填量や、2相間の界面特性など多くの要因に依存しているため、これらの要因を制御することによって、望みの機能に近い特性を持った補強材料を得ることもできる。補強理論の原点は、球状剛体粒子を分散したときの懸濁液の粘度変化に関するAINシュタインの式[38]

$$\eta = \eta_0(1 + k_E\phi) \quad (2.1.11)$$

である。これは粘度  $\eta_0$  の分散媒に粒子を体積分率  $\phi$ だけ混合すると、懸濁液の粘度が  $\eta$  に増大することを意味しており、ここで  $k_E$  は粒子の形状によって変わる因子で球形の時、 $k_E = 2.5$  である。AINシュタインの式は、流体中に粒子を入れると粒子にはせん断力がかかるため、これが流体の層流を攪拌するという考え方をもとにしている。AINシュタインの式がごく希薄な溶液にしか適用できないのに対し、Guth-Goldはもっと高濃度の懸濁液まで扱える以下の式を提案した[39]。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (2.1.12)$$

これは濃度が高くなることで粒子同士が相互作用を持つようになり、互いに反転する付加的な攪乱が生じ、 $\phi^2$ に比例する2次効果が起きるというものである。

ここまで考え方は、流体の粘度と、変形によって体積がほとんど変化しないゴムのせん断弾性率が、同じ概念で捉えられることから、弾性率でも同様の議論ができる。つまり、エラストマーの充填系、未充填系のせん断弾性率を  $G, G_0$  とすると、 $\eta/\eta_0 = G/G_0$  が成り立つと考えて良い。Smallwood はこの考えを最初に取り入れ、AINシュタインの式から

$$G = G_0(1 + 2.5\phi) \quad (2.1.13)$$

の式を提案した。Guthは次いで

$$G = G_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (2.1.14)$$

さらに充填剤の形状を考慮して

$$G = G_0(1 + 0.67f\phi + 1.62f^2\phi^2) \quad (2.1.15)$$

を提案した。ここで形状係数  $f$  は（長さ／幅）で定義され、式(2.1.15)は  $f \gg 1$  で成立し、球状の場合は式(2.1.14)に従う。

これまでの理論では弾性率は、充填材の体積分率  $\phi$ のみにより、大きさには無関係と捉えられている。しかし実際には粒子が小さくなるほど、表面積が増加し粒子表面が分散媒の吸着によって変化すること、粒子が凝集する傾向があることから、粘度や弾性率が増加する。

また、この理論では粒子とマトリックスの完全接着が前提となっていて、接着不良がある場合、非接着粒子が空孔となり充填率の増加によりかえって弾性率が下がることが導かれている。しかし、一般にはどのような非接着粒子も、粒子界面にファンデルワールス力によりかなりのせん断力が発現するため、多くの場合充填系の弾性率は、接着性が悪くても充填量が増えれば増加することが知られている。

## 2.2 ゴム中に形成された時空間階層構造

2.1 節で述べたように、ゴムの主原料は骨格となるポリマーにフィラー、架橋剤そして添加剤などが加えられた複雑系である。Fig. 2-2-1 にゴム中に形成された時空間階層構造スケールとタイヤ性能の関係（半経験的）を示す。

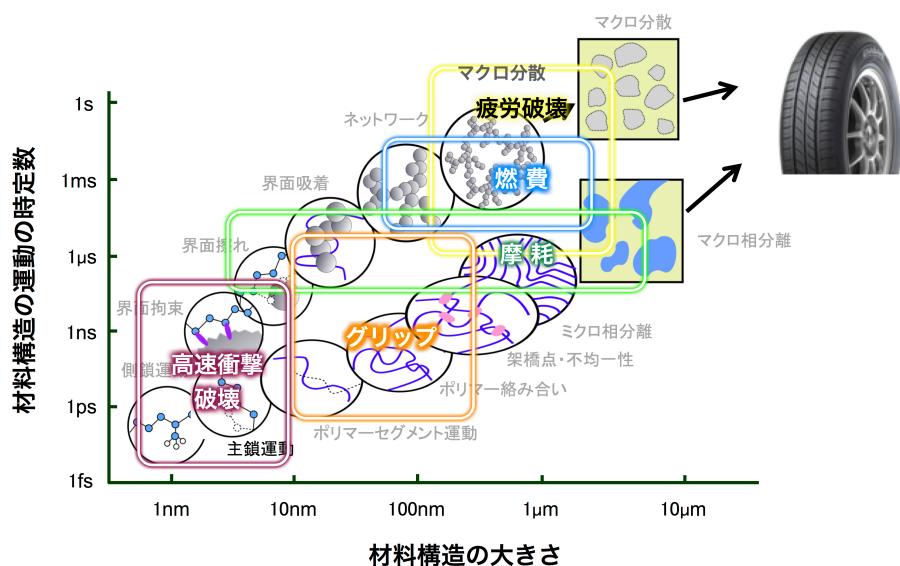


Fig. 2-2-1 ゴム中に形成された時空間階層構造スケールとタイヤ性能の関係

このように、ゴム中に配合された素材はそれぞれ階層構造を形成し、お互いに相互作用することでタイヤ用ゴムとしての機能を発現していると考えられる。

これまでのタイヤ用材料研究は、各構造とタイヤ性能との相関解析から行われてきた。しかし、材料開発技術の飽和に伴い、材料構造解析だけではタイヤ性能を向上させることは難しくなっている。空間スケールのみに着目すると数桁にわたる広い空間スケールでの構造解析手法はない。仮に構造解析ができたとしても例えば、摩耗・燃費・疲労破壊（摩耗など）は空間スケールが重なっており、材料構造研究だけではどの構造がこれら性能と関係しているのか不明確であり、非常に多くの試行錯誤を繰り返した研究が必要となってしまう。一方、時間スケールでは、各素材がどのような時間スケールで運動し機能しているのか明確にできると考えられる。しかし、こ

これまで実験的にダイナミクスを観測する手法は限られており、分子動力学シミュレーションをはじめとするコンピュータシミュレーションでの理解が進められてきた。しかし、コンピュータの計算規模の制限から短い時定数でのダイナミクスの研究に限られ、ゴム材料のように複雑な系ではフィラー／ポリマー界面における複雑な現象の検証が困難である。また、仮定を置いた計算しかできなかつたため、実験を再現する詳細なメカニズムまで踏み込んだ研究は難しいのが現状である。

### 2.3 放射光 X 線と中性子線の応用

1970年代に高エネルギー原子核実験のために使用されてきた蓄積リングを周回する荷電粒子からのシンクロトロン放射光を X 線光源として用いると、それまで利用されてきた X 線源と比べると強力で多くの用途に利用可能であることが認識された。実際に、従来の X 線源に比べはるかに優れた X 線源であることが示されており、世界中で X 線発生専用光源としてシンクロトロン施設が建設されている。なかでも、SPring-8 などの挿入光源を有する第3世代放射光は、実験室の X 線光源よりも  $10^{12}$  倍程度輝度の高い光源となっている。また、任意の X 線エネルギーを選択して利用することができるため、X 線吸収分光、X 線散乱（異常分散 X 線散乱）、X 線イメージング、蛍光 X 線分析、核共鳴 X 線散乱など幅広い分析が可能となっている。一方、中性子はこれまで原子炉の核分裂によって取り出され各種分析に用いられてきた。加速器研究の発展により J-PARC などでは、荷電粒子を加速させターゲット（水銀など）に照射することによってパルス中性子を得ることが可能であり、これまでの中性子実験に比べると短時間かつ高精度な実験が可能となってきている。X 線と中性子線は相補的な関係にあるといわれてきた。その理由は

#### i) X 線の場合 (Fig. 2-3-1)

X 線と試料の相互作用は電子に由来し、X 線散乱断面積は原子に含まれる電子数（原子番号）に比例する。

#### ii) 中性子線の場合 (Fig. 2-3-2)

中性子と試料の相互作用は原子核であり、多種類の共鳴状態を経由するために原子により不規則に変化する。

から分かるように、X 線と中性子線では試料と異なる相互作用をするためである。例えば、X 線では Co と Ni は原子番号が隣りであるため見分けることが困難であるが、中性子では散乱断面積が異なるため見分けることが比較的容易にできる。

このような性質をゴムに応用した場合、X 線ではゴム中に存在する比較的電子密度の大きいフィラー（カーボンブラックやシリカなど）の構造解析に威力を發揮する。中性子では、X 線では得ることが困難なポリマー情報を得ることが可能となる。また、第3世代放射光 X 線の特徴であるコヒーレント X 線を用いれば、X 線非弾性散乱と同じくダイナミクスの研究が可能となる。一方、中性子線は高分子の運動と中性子線のエネルギーがほぼ同程度であることから、高分子ダイナミクスの研究には最適であるといえる。

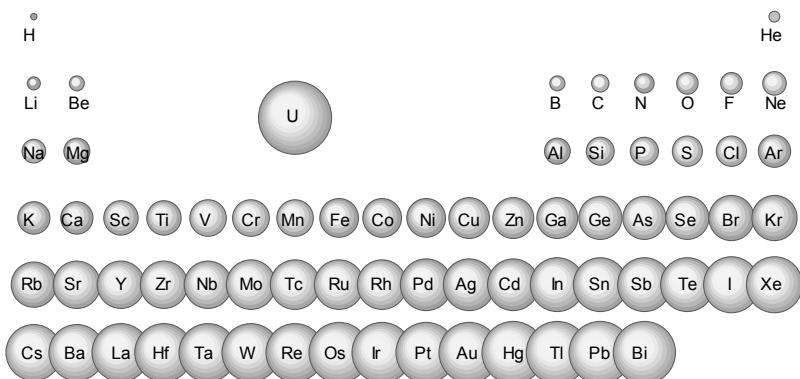


Fig. 2-3-1 X 線散乱断面積の原子番号依存性[3]

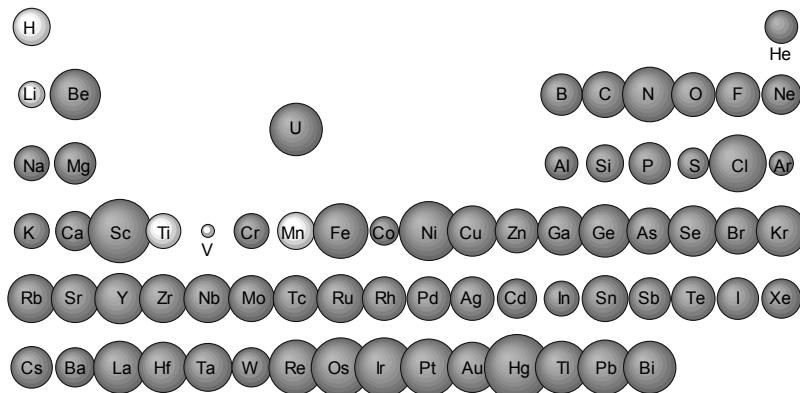


Fig. 2-3-2 中性子散乱断面積の原子番号依存性[3]

特に、SPring-8 や J-PARC を利用することで、Fig. 2-3-3 に示す広い時空間スケールにわたる構造ダイナミクス研究が可能となる。

本論文では、放射光 X 線と中性子線をゴム材料に応用し、広い時空間スケールにおける構造ダイナミクス研究を実施した。

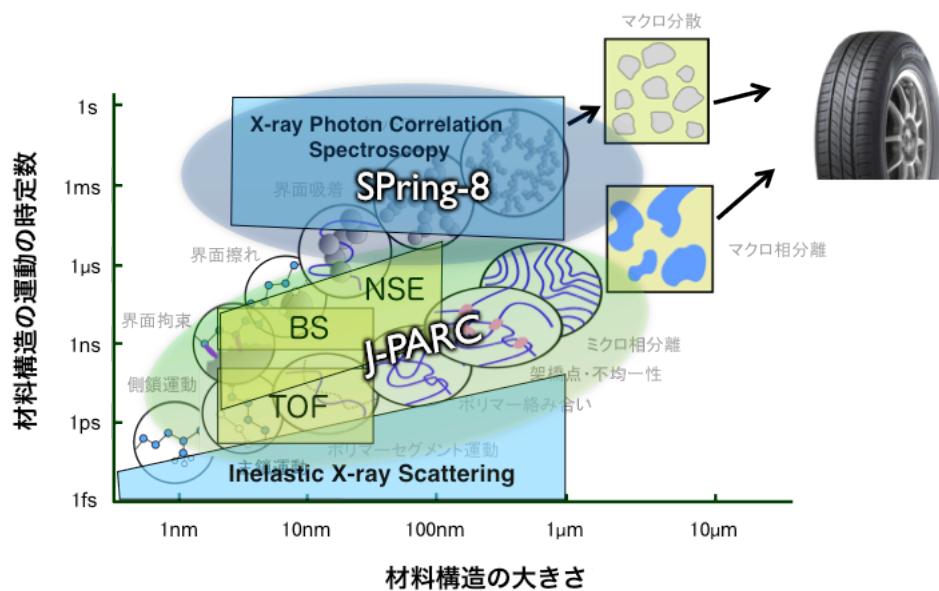


Fig. 2-3-3 時空間階層構造分析

### 第3章 ゴム中のシリカ階層構造解析と力学物性

#### 3.1 二次元極小角／小角X線散乱法（2D-USAXS/SAXS）による延伸過程のシリカ階層構造の変化と力学物性

カーボンブラックやシリカなどのフィラーを配合したゴムは、強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスが増大する『補強効果』を示す。第1章で述べたように、タイヤにおいて相反する低燃費性能とグリップ性能の両方を向上させる技術の開発が強く求められる。これまで非常に多くの実験やシミュレーションを通じた研究が行われてきたが、補強効果の起源は十分に分かっていない[1-16]。

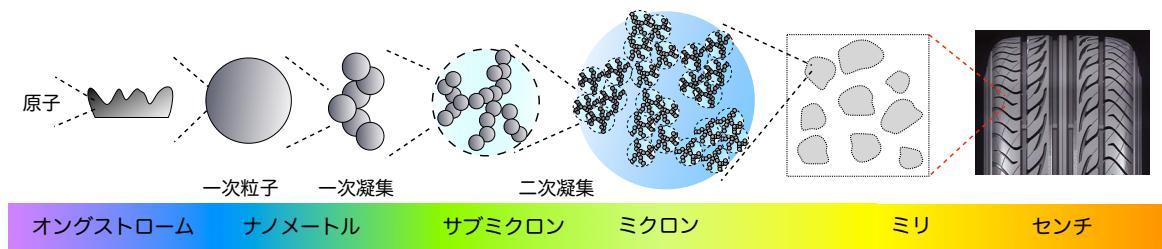


Fig. 3-1-1 ゴム中に形成されたフィラーの階層的なネットワーク構造

補強効果はフィラーの種類や体積分率に依存している。透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）や電気抵抗率測定から、Fig. 3-1-1 に示すようなゴム中で階層的なネットワークの形成に関係していると考えられてきた。ここで階層的なネットワーク構造とは、フィラーの1次粒子が集まって形成された1次凝集構造、1次凝集構造が集まり形成された2次凝集構造、そして2次凝集構造がさらに繋がり階層的に構造を形成していることを意味している。ゴム中のフィラー階層構造は、1 nm – 数  $\mu\text{m}$  におよぶ広い空間スケールで形成されており、ゴムが変形した際のフィラー階層構造変化と力学特性との関係は補強効果の起源を解明する上で非常に重要となる[12-13]。近年発展してきたTEMトモグラフィー（TEM Tomography: TEMT）は、通常得ることができないゴム中のフィラー3次元構造を観察することが可能であり、コンピュータシミュレーションの初期構造モデル作製など広く応用されている。しかし、TEMTではサンプルの厚み制限により局所情報しか得られないため、マクロスコピックな力学物性と関係付けることが難しいという問題がある。

一方、逆空間情報を与える小角X線散乱法（Small-angle X-ray Scattering: SAXS）、極小角X線散乱法（Ultra-small-angle X-ray Scattering: USAXS）や中性子小角散乱法（Small-angle Neutron Scattering: SANS）は、広い空間スケールにおける平均的な構造情報が得られるため、フィラー階層構造とマクロな力学物性の研究を行う上で有用な手法となる。特に放射光X線を利用したUSAXS/SAXS法は、ゴムを変形させながら *in-situ* 測定が可能である。フィラー階層構造からの散乱パターンは、各階層構造がオーバーラップしているため解析が難しくなる。各階層からの散乱を分離するために、G. Beaucageが提案したUnified Approachやリバースモンテカルロ法（Reverse Monte Carlo: RMC）により研究が行われている。Unified Approachは、サイズ情報を与えるギニエ関数と各階層からの表面／

質量フラクタル次元を与える指数則が交互に繋がったモデルとして解析される[10, 14, 15, 17, 18]。しかし、Unified Approach ではフィラーの空間配置を決定することはできない。一方、RMC 法は、空間に粒子を配置しランダムに粒子を動かしながら散乱データ（正確には散乱データから求まる構造因子（Structure Factor:  $S(q)$ ））に一致するまで計算を繰り返すことで、実空間における粒子の配置モデルを構築することができる手法である[10, 19]。しかし、粒度分布を有するフィラーの場合、散乱強度  $I(q)$  から  $S(q)$  を求めることが困難なことも多く、実用的に RMC 解析が困難な場合もある。

ゴム中に形成された広い空間スケールにわたる階層構造を散乱法により解析するためには、Bragg's law から明らかのように非常に小角側の散乱強度を計測する必要がある。これまで実験室系では Bonse-Hart カメラが用いられてきた[20, 21]。Bonse-Hart カメラの特徴として極小角散乱データの取得が可能であるが、アナライザー結晶を用いる必要があるため静的な状態での測定しかできない。また、1 次元散乱強度曲線しか得られないため、異方的な散乱を与える試料の場合、計測時間が長くなる[11, 22, 23]。一方、ピンホールカメラを用いた 2 次元散乱測定は、異方的な構造情報が得られるという利点がある[1, 4, 11, 23]。

そこで本研究では、SPring-8 の高輝度 X 線の特徴を活かし、BL20XU および BL40B2 を用いて[24, 25]、ゴムを 1 軸伸張させながら内部のフィラー階層構造変化の解析が可能な時分割 2D-USAXS/SAXS 法を用いて研究を行った。

### 3.1.1 2D-USAXS/SAXS の原理

< SAXS の原理 > [30]

Fig. 3-1-2 に示すように散乱体に X 線が入射した場合を考える。古典的に考えれば、物質中の電子は X 線によって振り動かされ、それ自身が新たな波源となって散乱 X 線を生じる。入射 X 線から角度  $2\theta$  のところで観察すると、散乱体中のあらゆる場所で発生した X 線の重ね合わせを観察することになる。 $\mathbf{r}$ だけ離れた 2 点を通る X 線の間には光路差があり、その位相差は  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}$  で与えられる。ここで  $\mathbf{q}$  は散乱ベクトルと呼ばれる量で、入射 X 線と散乱 X 線の波数ベクトル  $\mathbf{k}_i$ ,  $\mathbf{k}_s$  の差で定義される。

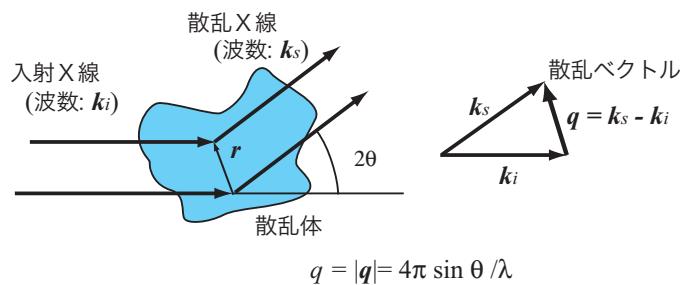


Fig. 3-1-2 X 線散乱の概要 [30]

したがって、電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の試料からの散乱X線の振幅 $F(\mathbf{q})$ は、位相差を考慮にいれて各散乱波を加え合わせて、

$$F(\mathbf{q}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.1)$$

で与えられる。実際に観測される量は、散乱X線の振幅ではなく強度であるため、単位体積あたりの散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、

$$I(\mathbf{q}) = \frac{F(\mathbf{q})F^*(\mathbf{q})}{V} \quad (3.1.2)$$

で与えられる。これらの2式と、Debye, Buecheによって導入された単位体積あたりの電子密度分布の自己相関関数

$$\gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_V \rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \frac{1}{V} P(\mathbf{r}) \quad (3.1.2)$$

を用いると（ $P(\mathbf{r})$ は結晶構造解析におけるPatterson関数と同じ）、散乱強度は相関関数のフーリエ変換として、

$$I(\mathbf{q}) = \int_V \gamma(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.3)$$

と書ける。

#### <Guinier近似（散乱体の大きさ）>

試料のおおまかな大きさについて知りたいときには、Guinier近似がよく使われる。いま、溶媒に対する散乱体の電子密度差が均一( $\Delta\rho$ )であるとして、その体積を $V$ とする。また、Debye因子 $\sin qr/q\mathbf{r}$ を級数展開すると、 $1 - \mathbf{q}^2 \mathbf{r}^2 / 3! + \mathbf{q}^4 \mathbf{r}^4 / 5! + \dots$ である。したがって、1つの粒子による散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、

$$I(\mathbf{q}) = (\Delta\rho V)^2 \left\{ 1 - \frac{\mathbf{q}^2 \overline{\mathbf{r}^2}}{3!} + \frac{\mathbf{q}^4 \overline{\mathbf{r}^4}}{5!} - \dots \right\} \quad (3.1.4)$$

$$\overline{\mathbf{r}^n} = \frac{1}{V} \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) r^n dr \quad (3.1.5)$$

と書ける。慣性半径 $R_g$ を用いると

$$\overline{\mathbf{r}^2} = \overline{(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)^2} = \mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 = 2R_g^2 \quad (3.1.6)$$

であるから

$$I(\mathbf{q}) = (\Delta\rho V)^2 \left[ 1 - \frac{(\mathbf{q} R_g)^2}{3} \right] \simeq (\Delta\rho V)^2 \exp\left(-\frac{(\mathbf{q} R_g)^2}{3}\right) \quad (3.1.7)$$

と書ける。これをGuinier近似という。

## &lt;粒子間干渉効果&gt;

試料が希薄な場合には、散乱強度は各粒子からの散乱強度の和として表されるが、粒子の濃度が高い場合や凝集している場合など、粒子間の干渉効果が無視できないとき、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は粒子の形状に起因する形状因子 (Form Factor:  $F(\mathbf{q})$ ) と、粒子の配置に起因する構造因子 (Structure Factor:  $S(\mathbf{q})$ ) と分けて考える必要がある。今、 $N$  個の粒子からなる系を考え  $i$  番目の粒子の中心座標を  $\mathbf{r}_i$  で表し、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \mathbf{u}$  とすると、散乱強度  $I(\mathbf{q})$  は、

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \frac{1}{V} \left( \left( \sum_{i=1}^N -e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i} \int \rho(\mathbf{u}) e^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} \right) \times \left( \sum_{j=1}^N -e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \int \rho(\mathbf{v}) e^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}} d\mathbf{v} \right) \right) \\ &= \frac{N}{V} \left( \left( \iint \rho(\mathbf{u}) \rho(\mathbf{v}) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{u}-\mathbf{v})} d\mathbf{u} d\mathbf{v} \right) \times \left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \right) \right) \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

となる。但し、積分範囲は粒子内であり、平均は粒子の方位についてとっている。第2式において、前半の項は粒子内の電子密度の自己相関関数であり、形状因子に対応する。後半の項は、粒子の配置に起因する項であり、構造因子に対応している。粒子が単分散で等方的であれば、上の式は形状因子と構造因子の積  $I(\mathbf{q}) = AF(\mathbf{q})S(\mathbf{q})$  として書くことができる。一般に形状因子と構造因子を分離することは難しい。

## &lt;フラクタル構造&gt;

ナノ材料などでは構造階層性があるためにフラクタル性を示す物質も多く、フラクタル次元などのパラメータも小角散乱から評価することができる。質量フラクタル次元と表面フラクタル次元が SAXS で解析されることが多い。質量フラクタル次元が  $d$  ( $1 < d < 3$ ) の系では、質量  $M(\mathbf{r})$  は

$$M(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^d \quad (3.1.9)$$

と表されるから、試料に異方性がない時の相関関数は

$$\gamma(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{d-3} \quad (3.1.10)$$

となり、散乱強度として

$$I(\mathbf{q}) \propto \frac{1}{\mathbf{q}} \int_0^\infty \mathbf{r}^{d-2} \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.1.11)$$

が得られる。ところで、このようなフラクタル性は、あるサイズスケール  $a < r < R$  の範囲でのみ成立する。したがって、上記積分を単純に実行することはできないが、 $1/R < q < 1/a$  の範囲で

$$I(\mathbf{q}) \propto \mathbf{q}^{-d} \quad (3.1.12)$$

という指数則が成立する。一方、表面フラクタル次元  $d_s$  を用いると、表面積  $S(\mathbf{r})$  は、

$$S(\mathbf{r}) \propto \mathbf{r}^{2-d_s} \quad (3.1.13)$$

となる。 $d_s$ は平滑な表面のときには2となり、粗くなると3に近づいていく。 $r$ と $q$ は反比例の関係にあるので、

$$S(r) \propto r^{2-d_s} \propto q^{-(2-d_s)} \quad (3.1.14)$$

これをPorod則 ( $I(q) \propto S q^{-4}$ )に代入すると

$$I(q) \propto q^{-(6-d_s)} \quad (3.1.15)$$

が得られる。

### 3.1.2 2D-USAXS/SAXS 装置・実験

主な2D-USAXS/SAXS実験における条件をTable 3-1-1に示し、詳細を以下に述べる。

Table 3-1-1

Method	Beamline	X-ray energy	Camera length	$q$ -range	Detector
2D-USAXS	BL20XU	23 keV	160.5 m	$1.9 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$	6-inch XRII-CCD
2D-SAXS	BL40B2	8 keV	3 m	$2 \times 10^{-2} - 0.1 \text{ \AA}^{-1}$	RAPID (2D-PSPC)

#### <2D-USAXS装置>

2D-USAXS実験は、SPring-8 BL20XUにて実施した。本ビームラインでは、カメラ長を約160.5mにすることができるため、ミクロンオーダーまでの小角散乱実験が可能となる。Fig. 3-1-3にセットアップ図を示す。

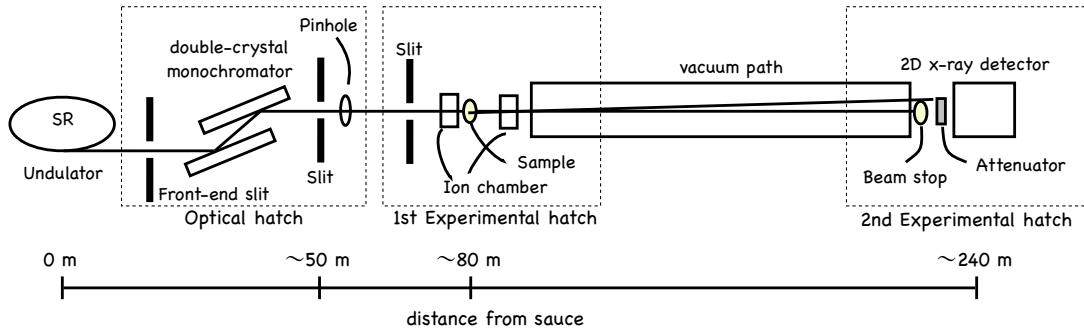


Fig. 3-1-3 2D-USAXS用の実験セットアップ図

X線エネルギーは、Si 111を用いた二結晶分光器により23keVに単色化した。第1ハッチにゴム延伸装置（株式会社ユービーエム製 Rheogel-S1000）を設置し、X線透過率測定用に試料前後にイオンチェンバーを設置した。



Fig. 3-1-4 ゴム延伸装置の写真

時分割 2D-USAXS 測定を行うために、第 1 ハッチから約 160.5 m 離れた第 2 ハッチ内に Fig. 3-1-5 に示す浜松ホトニクス製ゲート電源付 6-inch XRII-CCD (X-ray Image Intensifier, X-ray CCD detector: C4880-40) 二次元検出器を設置した[26]。

XRII-CCD 検出器前に直径約 3 mm の鉛製ビームストップを設置した。後述のように XRII-CCD はフィラー充填ゴムからの散乱像を測定するにはダイナミックレンジが不足している。そこで XRII-CCD 検出器のダイナミックレンジの不足を補完するために、ビームストップと二次元検出器の間に Al 製減衰板（直径：約 30 mm、厚み：約 4 mm）を挿入した (Fig. 3-1-6)。さらに、二次元検出器面上の X 線ビームの広がりによる Smearing (ぼけ) を防ぐために、光学ハッチ最下流に設置されているピンホールを用いて光学系の最適化を行った。

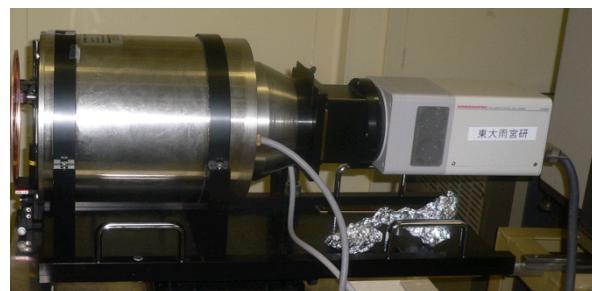


Fig. 3-1-5 6-inch X-ray Image Intensifier + X-ray CCD Detector (XRII-CCD)



Fig. 3-1-6 Kapton フィルム上にマウントした Al 製減衰板

## &lt;2D-SAXS 装置&gt;

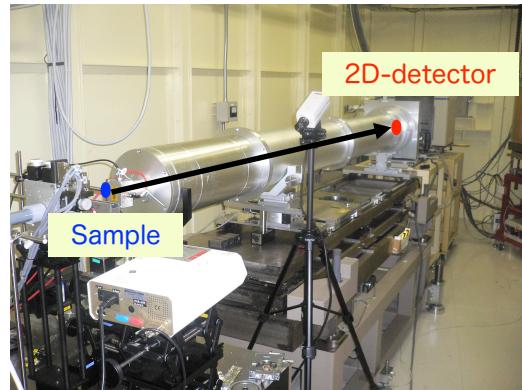


Fig. 3-1-7 2D-SAXS 用実験配置@BL40B2

2D-SAXS 実験は、SPring-8 BL40B2 にて実施した。実験配置を Fig. 3-1-7 に示す。X 線エネルギーは Si 111 反射を用いた二結晶分光器により 8 keV に単色化した。カメラ長は約 3 m とした。時分割 2D-SAXS 測定を行うために、Fig. 3-1-7 に示す二次元位置敏感型検出器（two-dimensional Position Sensitive Proportional Detector: 2D-PSPC）である RAPID（Refined ADC per Input Detector）を用いた。RAPID に用いたガスは、Xe (20 %) · Ar (64 %) · CO<sub>2</sub> (16 %) である[27]。



Fig. 3-1-7 RAPID 検出器（二次元 PSPC）

## &lt;2D-USAXS/SAXS と延伸測定との同時計測実験&gt;

時分割 2D-USAXS/SAXS と延伸測定との同時計測条件は、ゴム延伸速度を 120 mm/min、露光時間 0.5 s、測定間隔を 1 s とし、ゴムが破断するまでの延伸過程を測定した。

### 3.1.3 試料

ポリマーは、SBR(日本ゼオン製 SBR1502: スチレン量 (23.5 wt%)、ブタジエン量 (76.5 wt%))を用いた。シリカおよびシランカップリング剤 (CA) は、それぞれデクッサ製 Ultrasil VN3 および Si69 を用いた。詳細な配合内容を Table に示す。

Table 3-1-2

	SBR-1	SBR-2
SBR	100	100
Silica	54.5	54.5
Si69*		4.36
Stearic acid	2	2
Sulfur	1	1
TBBS**	1.5	1.5

\* bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide

\*\* *N*-tert-butylbenzotiazole-2-sulphenamide

これらをインターナルミキサーに投入し、試料温度が 150 °C になるまで混合した。得られたゴムを 60 °C で温調した金属製 2 本ロールに通し、厚み 2 mm のシート状に整形加工した。その後、加熱プレス機を用いて 170 °C で 12 min 加硫させた。

### 3.1.4 結果と考察

<2D-USAXS 条件検討結果>

フィラー充填ゴムからの散乱像測定に足るダイナミックレンジを XRII-CCD が有しているか確認するために、Imaging Plate (IP) の測定結果との比較を行った。Fig. 3-1-8 に平均粒径  $1 \mu\text{m}$  の真球状単分散粒径シリカ（日本触媒製 KE-P100）の USAXS 測定結果を示す。

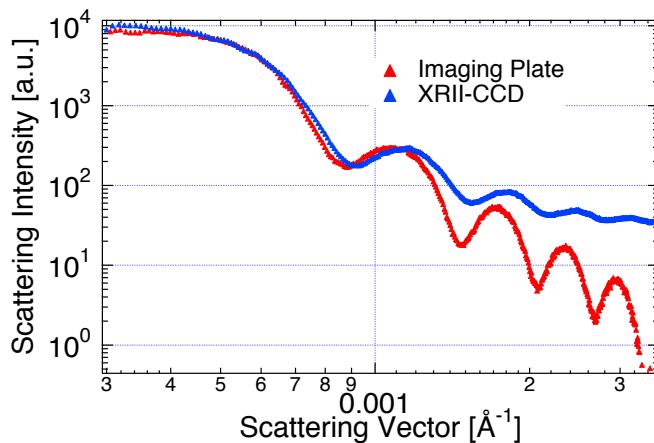


Fig. 3-1-8 Imaging Plate と XRII-CCD との比較結果

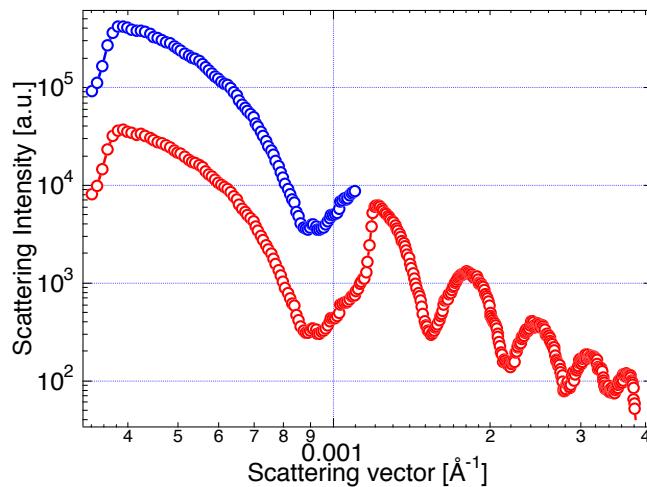


Fig. 3-1-9 Al 製減衰板の補正前後の散乱強度曲線の比較。(○)補正前, (○)補正後。

XRII-CCD のダイナミックレンジは IP に比べ狭いため定量的解析が困難であることが分かる。そこで、ビームストップと XRII-CCD 検出器の間に 23 keV の X 線に対し透過率  $T = 0.087$  となるように、Fig. 3-1-6 に示したような Al 製減衰板を挿入した（直径：約 30 mm、厚み：約 4 mm）。得られたデータから減衰板部分を補正することで、シリカからの X 線散乱強度を測定するに足るダイナミックレンジが得られた。

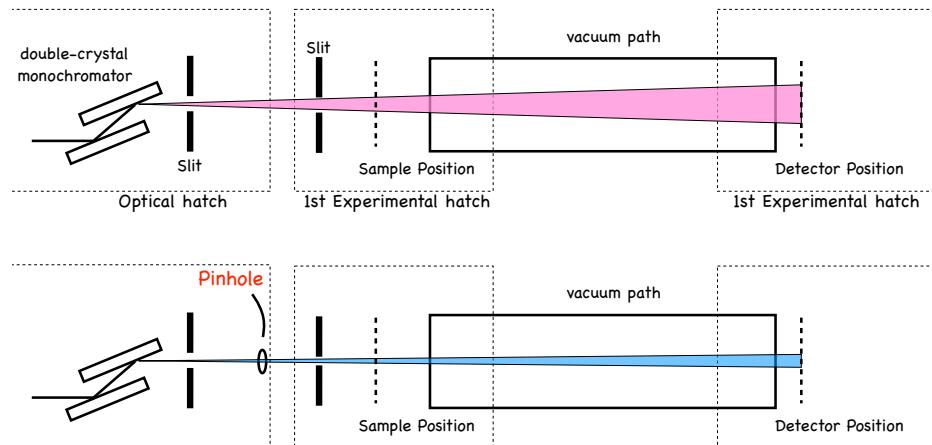


Fig. 3-1-10 光学ハッチ内ピンホールの有無による X 線ビームの  
広がりのイメージ; (上) ピンホール無し, (下) ピンホール有り

通常の小角散乱実験の配置では、ビームの発散による散乱像の Smearing を低減するために、検出器面上に X 線を集光する。しかし BL20XU には X 線集光ミラーなどを設置することが困難であり、X 線光源の発散角に対応して、試料から約 160.5 m 離れた検出器面上では X 線ビームが広がり二次元散乱像が Smearing する。そこで、光学ハッチの最下流に設置されたピンホールを用いて、Fig3-1-10 に示すように擬似光源を形成することで X 線ビームの広がりが抑えられないか光学系の最適化検討を行った。Fig. 3-1-11 にピンホールを挿入していない状態における試料位置および検出器面位置での X 線ビーム形状を測定した結果を示す。

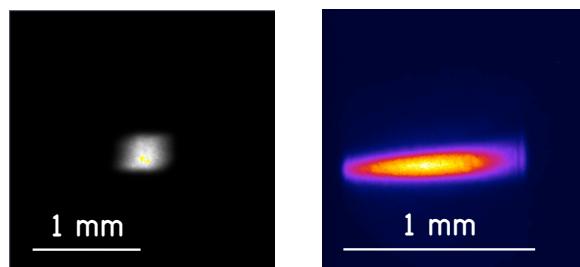


Fig. 3-1-11 ピンホール無しでの X 線ビーム形状測定結果;

(左) 試料位置, (右) 検出器位置

試料位置では約 0.5 mm 程度の X 線ビームサイズであるが、検出器面位置では横方向に X 線ビームが広がっていることが分かる。Fig. 3-1-12 にピンホールのサイズを変えた場合の検出器面位置での X 線ビーム形状を測定した結果を示す。その結果、ピンホールサイズ  $\phi = 50 \mu\text{m}$  にすると横方向の X 線ビームの発散が抑えられることが分かった。さらに  $\phi = 20 \mu\text{m}$  までピンホールサイズを小さくした場合は、Fraunhofer 回折の影響により逆に X 線ビームサイズが大きくなることが分かった。これより、ピンホールサイズは  $\phi = 50 \mu\text{m}$  が最適であることが分かった。

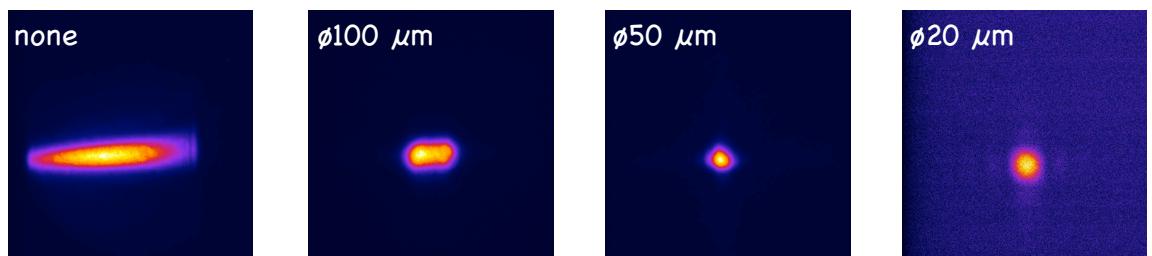


Fig. 3-1-12 ピンホールサイズを変えた時の検出器位置での X 線ビーム形状測定結果

## &lt;延伸過程のシリカ階層構造変化と力学物性の解析結果&gt;

SBR-1(CA 無)と SBR-2(CA 有)の引張物性結果を Fig. 3-1-13 に示す。延伸率  $\varepsilon = 10\%$  以下の線形領域における弾性率は SBR-1 よりも SBR-2 の方が小さい。これは、Payne 効果として知られるように、シランカップリング剤によりシリカの分散性が向上した結果と考えられる。一方、75% 以上では SBR-2 の方の応力が大きく、破断点伸びが小さい結果となっている。これは、シリカ／ポリマー間がカップリング剤によって化学結合することに起因していると考えられる。延伸前の状態の TEM 観察結果を Fig. 3-1-14 に示すが、粒径約 13 nm のシリカがネットワーク的な凝集構造を形成していることが推定されるが、Payne 効果を説明できる明瞭な両者のシリカ凝集構造の違いは分からなかった。

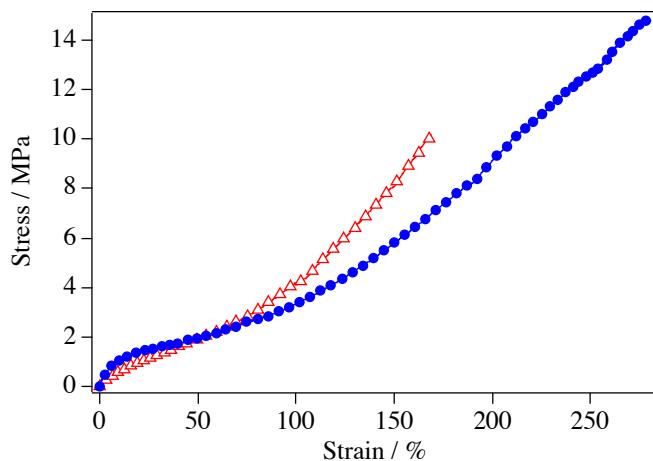


Fig. 3-1-13 引張物性測定結果; (●) SBR-1, (△) SBR-2

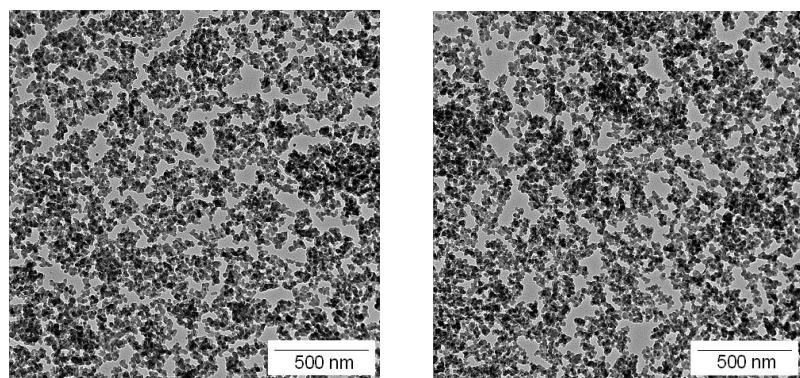


Fig. 3-1-14 TEM 観察結果, (左): SBR-1, (右): SBR-2

Fig. 3-1-15 に SBR-1 を  $\varepsilon = 200\%$  延伸させた時の 2D-USAXS/SAXS データから、延伸方向に対して垂直と平行方向に 1 次元化した X 線散乱強度曲線を示す。X 線散乱強度曲線における変曲点は、Fig. 3-1-1 に示すゴム中のシリカ階層構造における 1 次粒子 ( $Rg_{sph}$ )、1 次凝集 ( $Rg_r$ ) および 2 次凝集構造体 ( $Rg_l$ ) のサイズ（慣性半径）に関係し、直線領域は質量フラクタル  $d_m$  あるいは表面フラクタル  $d_s$  を示す。

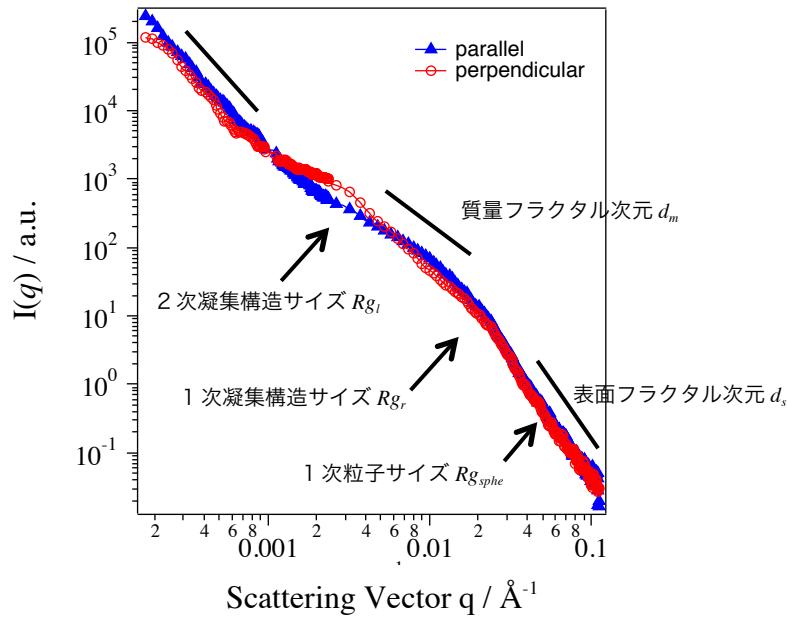


Fig. 3-1-15  $\varepsilon = 200\%$  延伸した SBR-1 の X 線散乱強度曲線;  
(○) 延伸方向に対し垂直,(▲) 延伸方向に対して平行

シリカ階層構造を解析するために、G. Beaucage が提案したギニエ領域とフラクタル指数が交互に繋がった階層構造モデルを仮定した Unified Approach を用いて解析を行った。

$$I(\mathbf{q}) \approx \sum_{i=1}^n \left( G_i \exp(-\mathbf{q}^2 Rg_i^2) + B_i \exp(-\mathbf{q}^2 Rg_{i+1}^2/3) \times \left\{ \left[ \text{erf}(\mathbf{q} k Rg / \sqrt{6}) \right]^3 / \mathbf{q} \right\}^{p_i} \right) \quad (3.1.16)$$

ここで、 $Rg$  は慣性半径、 $P_i$  はフラクタル指数を示す。フィッティングの結果、垂直と平行方向の両方とも 1 次凝集体の慣性半径  $Rg_r = 10\text{ nm}$  であり 1 次凝集構造は等方的であると考えられる。1 次凝集体を球と近似した場合、

$$D_r = 2\sqrt{5/3} Rg \quad (3.1.17)$$

が成り立つ。 $D_r$  は 1 次凝集体を球とした時の直径である。このとき、 $D_r \approx 25.6\text{ nm}$  でありシリカの 1 次粒径（直径）が TEM 観察の結果から  $D_{sph} \approx 13\text{ nm}$  であることから、1 次凝集体は Fig. 3-1-16 に示すように 1 次粒子が数個集まつた構造であることが推察された。また、1 次凝集体のフラクタル次元は  $d_s \approx 4$  であることから表面フラクタルでありシリカ粒子が密に詰まることでスムース

な界面を形成していると考えられる。二次凝集構造  $Rg_l$  は Fig. 3-1-15 から垂直と平行方向で異なり、それぞれ  $Rg_{l\perp} \approx 28 \text{ nm}$ 、 $Rg_{l\parallel} = 53 \text{ nm}$  であり Fig. 3-1-16 に示すような橢円体であると考えられた。

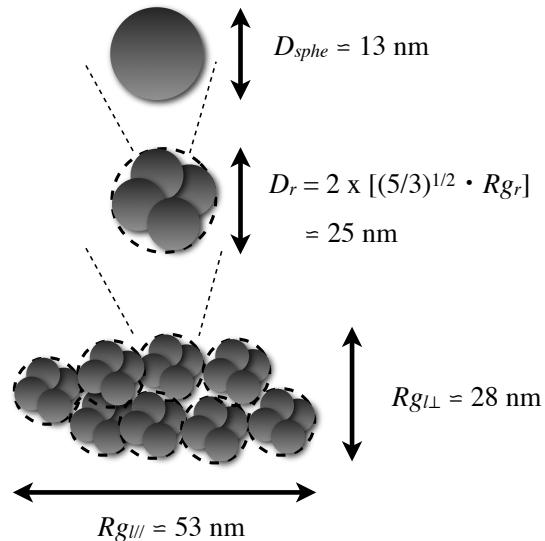


Fig. 3-1-16  $\varepsilon = 200\%$  延伸した SBR-1 のシリカ階層構造イメージ

そこで、前述方法を用いて SBR-1 と SBR-2 の延伸過程における 1 次凝集体の慣性半径  $Rg_r$  变化を調査した。その結果を Fig. 3-1-17 に示す。延伸過程において 1 次凝集体のサイズ変化はほとんどしないことから、1 次凝集体が延伸によって破壊されたり変形したりしないことが分かった。つまり、微小変形領域の力学特性には関係していると考えられるが、延伸過程における引張物性変化とは関係が少ないと考えられる。

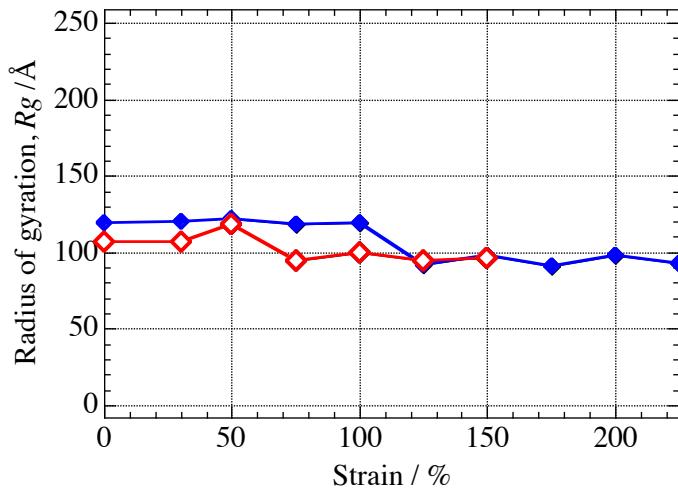


Fig. 3-1-17 延伸過程における 1 次凝集構造の慣性半径  $Rg_r$  の変化; (◆) SBR-1, (◇) SBR-2

次に、SBR-1 と SBR-2 の延伸過程における 2 次凝集体  $Rg_{l\perp}$ （垂直方法）と  $Rg_{l\parallel}$ （平行方法）の変化について調査した。その結果を、Fig. 3-1-18 に示す。

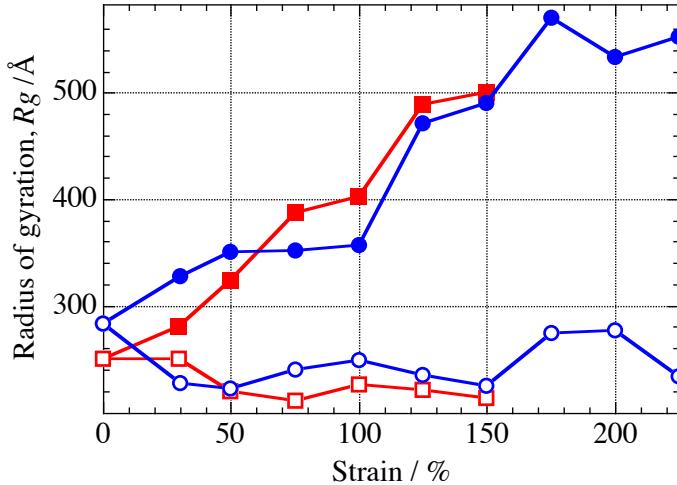


Fig. 3-1-18 延伸過程における 2 次凝集体の慣性半径  $Rg_l$  の変化;  
 (○) SBR-1 の垂直方法, (●) SBR-1 の平行方向,  
 (□): SBR-2 の垂直方向, (■) SBR-2 の平行方向

SBR-1 および SBR-2 ともに  $Rg_{l\perp}$  は減少傾向を示し、 $Rg_{l\parallel}$  は増加傾向を示した。これは、橢円体状で存在する 2 次凝集構造の長径方向が延伸方向に傾くことを示していると考えられる。2 次凝集構造変化を平均的に捉えるために、 $Rg_{\perp}$  および  $Rg_{\parallel}$  から 2 次凝集体体積に変換した結果を Fig. 3-1-19 に示す。

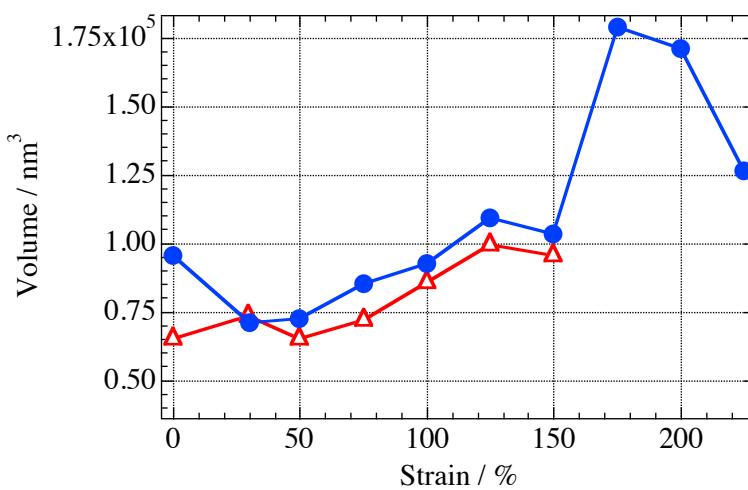


Fig. 3-1-19 2 次凝集構造の体積変化; (●) SBR-1, (△) SBR-2

延伸前 ( $\varepsilon = 0\%$ ) では、シランカップリング剤が配合されていない SBR-1 の方が 2 次凝集構造の体積が大きい結果となった。これは、シランカップリング剤が配合されていないために、シリカ

の分散性が悪く 2 次凝集体が大きくなっていることを示していると考えられる。一方、延伸率  $\varepsilon = 30\%$  では SBR-1 は体積が大きく低下している。これは、2 次凝集構造が弱い結合で形成されており、延伸によって破壊されたことを示している。Fig. 3-1-20 に示した延伸過程における弾性率測定結果と比較すると、 $\varepsilon = 10\%$  以下では 2 次凝集構造が大きい SBR-1 の方が弾性率が高いが、それ以上の延伸率では凝集構造が破壊され急激に弾性率が低下している。これは前述した Payne 効果を示しており、Payne 効果は 2 次凝集構造と密接に関係していることを示していると考えられる。

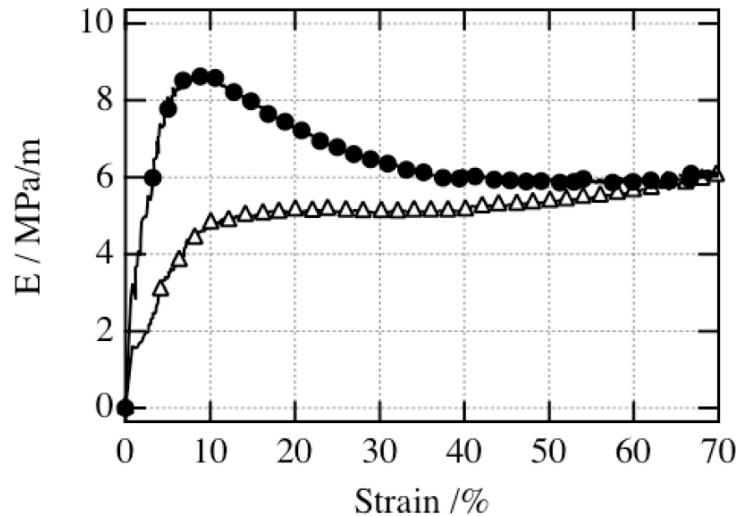


Fig. 3-1-20 延伸過程における弾性率変化; (●) SBR-1, (△) SBR-2

この 2 次凝集構造の変化と弾性率の関係を考えるために、次のように考えた。フィラー充填ゴム中のフィラーの総重量を  $M$ 、2 次凝集構造の個数を  $N$  とし、1 つの 2 次凝集構造の質量フラクタル次元、実効サイズ、実効体積をそれぞれ  $d_m$ 、 $r$ 、 $v$  とする。このとき、2 次凝集構造中のフィラーアー成分の質量を  $m$  とすると、質量フラクタル次元の定義から、

$$m \sim r^{d_m} \quad (3.1.18)$$

と書ける。一方、定義から

$$m = \frac{M}{N} \quad (3.1.19)$$

$$v \sim r^3 \quad (3.1.20)$$

となる。式(3.1.18) と式(3.1.20)より

$$v \sim m^{3/d_m} \sim \left(\frac{M}{N}\right)^{3/d_m} \quad (3.1.21)$$

と書ける。フィラー充填ゴム全体の実効的なフィラー成分の体積、つまりオクルードラバー[28, 29]も含んだ体積  $V$  は次のように書ける。

$$V = Nv \sim M^{\frac{3}{d_m}} N^{1-\frac{3}{d_m}} \quad (3.1.22)$$

式(3.1.22)について  $d_m = 3, 2.5, 2$  の時の  $V$  と  $N$  の関係を Fig. 3-1-21 に示す。

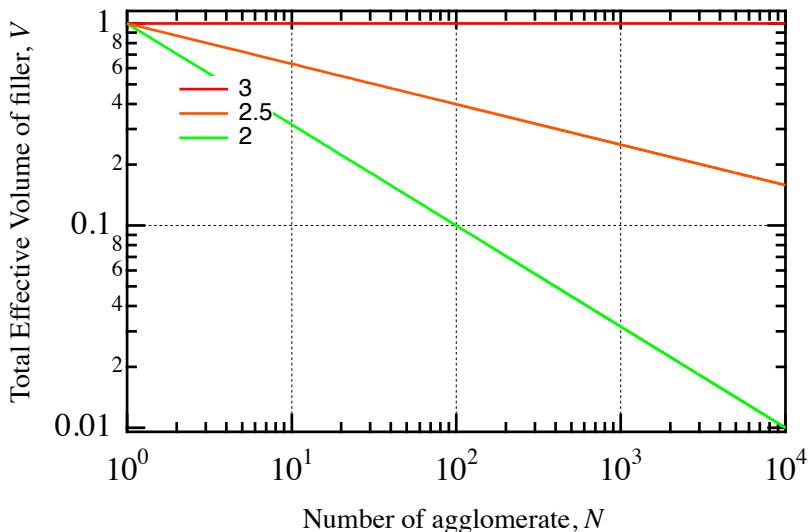


Fig. 3-1-21 フィラー有効体積  $V$  と 2 次凝集構造数  $N$  の  $d_m$  依存性

質量フラクタル次元が小さくなるにつれ、フィラーの実効体積が 2 次凝集構造の数の増加と共にどんどん減っていく様子が分かる。これは、フィラーの分散状態が不十分であるとオクルードドラバーを含む実効的体積が大きくなってしまうことを表している。

$$G = G_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (3.1.22)$$

つまり、上記の Guth-Gold 式に  $\phi$  の代わりに  $V$  とすると、2 次凝集サイズが大きいと弾性率が上昇することを定性的に示している。今、USAXS/SAXS 解析からシリカ 2 次凝集構造の質量フラクタル次元は  $d_m \approx 2$  である。したがって、2 次凝集構造の破壊に伴って、ゴム中の実効的なフィラーの体積は減少する。つまり、Fig. 3-1-19 に示す延伸初期における SBR-1 の弾性率低下は、2 次凝集構造が破壊すると式(3.1.22)より有効体積が大きく減少することに起因すると考えることができる。

延伸率  $\varepsilon = 30 - 50\%$  の間では Fig. 3-1-19 に示すように 2 次凝集サイズはほとんど変化しない。一方、Fig. 3-1-18においては、延伸方向に対して垂直方向の大きさは小さくなり、平行方向の大きさが大きくなっている。これは、2 次凝集構造が等方的ではなく、延伸方向に凝集構造の長軸が配向していることを示していると考えられた。

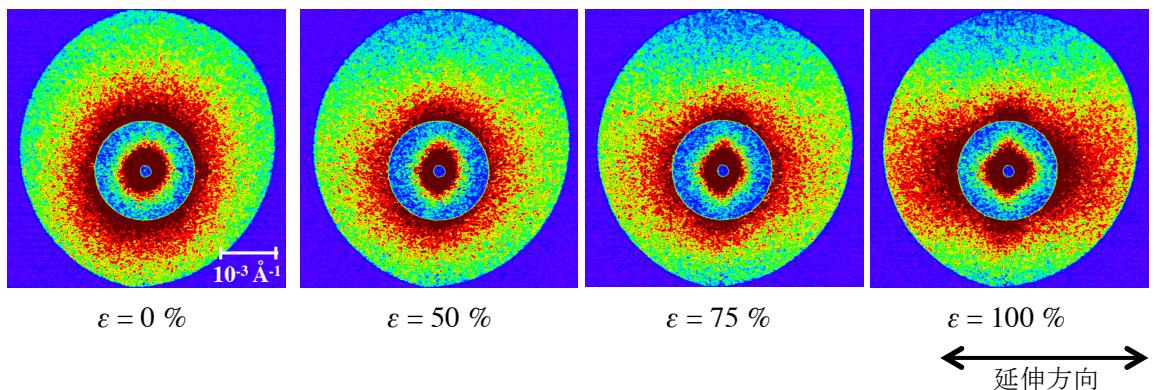


Fig. 3-1-22 延伸過程における SBR-2 の 2D-USAXS 像変化

延伸率  $\varepsilon = 50 - 100\%$  の間では、Fig. 3-1-19 および Fig. 3-1-20 に示すように大きさの変化が小さく応力変化も少ない。この領域における 2D-USAXS 像を Fig. 3-1-22 に示す。

この延伸率では 2 次凝集体の体積変化は僅かであるが、2D-USAXS 像は延伸方向に不均一性が増加している。これは、2 次凝集体間のマトリックスゴム部分が選択的に延伸変形していることに起因すると考えられる。

延伸率  $\varepsilon > 100\%$  では、2 次凝集構造の体積は破断するまで急激に増加している。これは、2 次凝集体間のマトリックスゴムが変形できなくなり、2 次凝集構造体に歪みが集中し 2 次凝集構造体自体が変形し抗力を発現していることを表していると考えられた。

### 3.1.5 結論

得られた結果から推定された延伸過程におけるシリカ階層構造変化を Fig. 3-1-23 に示す。

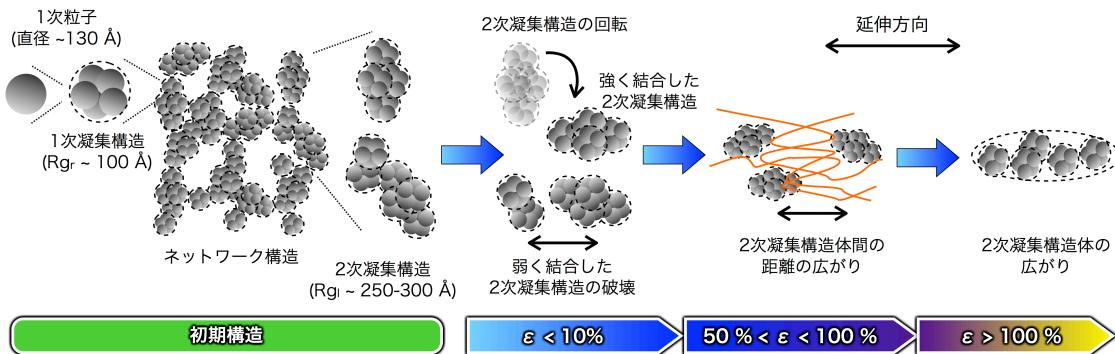


Fig. 3-1-23 延伸過程におけるシリカ階層構造変化のモデル

延伸率  $\varepsilon < 10\%$  では、2次凝集構造が延伸方向に回転し、弱く結合した2次凝集構造が破壊される。2次凝集構造の質量フラクタル次元が  $d_m \approx 2$  であることから、オクルードラバーが存在していると考えられる。この延伸率では2次凝集構造の  $d_m$  がほとんど変化しないことから、2次凝集構造が破壊され小さくなると、オクルードラバーを含む2次凝集体の有効体積が大きく低下し弾性率が減少することが分かった。これは、Payne効果の起源と推定された。延伸率  $50\% < \varepsilon < 100\%$  では、2次凝集構造体間の距離が広がるだけであり、応力変化は僅かに増加するのみである。延伸率  $\varepsilon > 100\%$  では、2次凝集構造に歪みが集中し、2次凝集構造自体が変形し強い抗力が発現するために応力が増大することが推定された。

このように、シリカ充填ゴムの引張物性と延伸過程におけるシリカ階層構造変化について、時分割2D-USAXS/SAXS解析により実施した結果、シリカ充填ゴムにおける補強効果の起源の一部を解明することができた。

### 3.1.6 References

- [1] G. Belina *Macromol. Symp.* **200**, 121 (2003).
- [2] A. Botti et al.. *J. Chem. Phys.* **124**, 5 (2006).
- [3] T. A. Witten, et al.. *J. Phys. II* **3**, 367 (1993).
- [4] F. Ehrburger-Dolle, et al., *Langmuir* **17**, 329 (2001).
- [5] G. Heinrich and M. Kluppel, "Recent Advances in the Theory of Filler Networking in Elastomers" in *Filled Elastomers Drug Delivery Systems* (Advances in Polymer Science 160), Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2002, p. 1-44.
- [6] G. Heinrich, et al., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 195 (2002).
- [7] J. Oberdisse, *Macromolecules* **35**, 9441 (2002).
- [8] J. Oberdisse, *Soft Matter* **2**, 29 (2006).
- [9] J. Oberdisse and B. Deme, *Macromolecules* **35**, 4397 (2002).
- [10] J. Oberdisse, et al., *Soft Matter* **3**, 476 (2007).
- [11] J. Oberdisse, et al., *Comput. Theor. Polym. Sci.* **10**, 207 (2000).
- [12] M. Kluppel, "The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales" in *Filler-Reinforced Elastomers Scanning Force Microscopy* (Advances in Polymer Science 164) ,Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2003, p. 1-86.
- [13] D. J. Kohls, et al., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 183 (2002).
- [14] T. Koga, et al., *Langmuir* **21**, 11409 (2005).
- [15] D. W. Schaefer, et al., *J. Appl. Crystallogr.* **33**, 587 (2000).
- [16] J. E. Mark, et al., *Polymer* **46**, 8894 (2005).
- [17] G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 717 (1995).
- [18] G. Beaucage, *J. Appl. Crystallogr.* **29**, 134 (1996).
- [19] R. L. McGreevy, *J. Phys.-Condens. Matter* **13**, R877 (2001).
- [20] U. Bonse and M. Hart, *Appl. Phys. Lett.* **7**, 238 (1965).
- [21] U. Bonse and M. Hart, *Z. Phys.* **189**, 151 (1966).
- [22] J. Ilavsky et al., *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1660 (2002).
- [23] Y. Rharbi et al., *Europhysics Lett.* **46**, 472 (1999).
- [24] N. Yagi and K. Inoue, *J. Appl. Crystallogr.* **36**, 783 (2003).
- [25] Y. Shinohara et al.. *J. Appl. Crystallogr.* **40**, S397 (2007).
- [26] Y. Amemiya et al.. *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 2290 (1995).
- [27] R. A. Lewis et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **392**, 32 (1997).
- [28] A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **47**, 411 (1974).
- [29] A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* **51**, 437 (1978).
- [30] 雨宮慶幸, 篠原佑也, 放射光, **19**, 338 (2006).

## 3.2 変性ポリマー中のシリカ階層構造と低燃費タイヤ用ゴムの開発

### 3.2.1 変性ポリマー

近年、地球環境への配慮から低燃費タイヤの開発が強く求められている。2008年北海道G8洞爺湖サミットにおいてIEA（国際エネルギー機関）から、タイヤ転がり抵抗が車の燃費に与える影響は約20%であり、低燃費タイヤの普及促進が必要との提言が成された。日本においては、国土交通省・経済産業省により「低燃費タイヤ等普及促進協議会」が発足し、各社独自に評価していったタイヤ燃費性能とグリップ性能を同一規格で評価し表示するラベリング制度が実施され、同様にアメリカ・ヨーロッパ・韓国でも同様のシステムが実施されつつある。

過去のタイヤ開発は、車の安全性を重視するためにグリップ性能を上げるための技術開発が主なものであった。ところが、1990年代に低燃費性能とグリップ性能を向上させる技術として、従来のカーボンブラック配合からシリカ（カップリング剤を含む）配合技術に開発目的が変遷した。近年、前述の背景によりさらなる低燃費化が求められるようになり、シリカと直接反応／相互作用する変性基を導入した変性ポリマーが用いられるようになってきた。変性ポリマーを用いるとシリカの分散性が向上し、タイヤ転動時の変形によるヒステリシスロス（エネルギーが熱に変換される）が抑制されることが経験的に分かっていたが、市場からの強い要求に対しさらなる低燃費化技術の開発が求められている。本課題を解決するには、ゴム中に形成されたシリカ階層構造において低燃費性能に関係する構造要因を特定し、その構造を制御する必要がある。

本研究では、各種変性ポリマーを用いたシリカ配合ゴム中のシリカ階層構造をUSAXS/SAXS法から解析し、低燃費性に関係するシリカ階層構造の特定を実施した。さらに、コンピュータシミュレーションにより変性ポリマー種とシリカ凝集構造との関係に関する解析を行った。

### 3.2.2 2D-USAXS/SAXS 実験

＜変性ポリマー中のシリカ階層構造解析＞

前節と同様にSPring-8にて2D-USAXS/SAXS実験を実施した。2D-USAXS測定はBL20XUで行った。また、2D-SAXS測定はBL03XU（フロンティアソフトマター産学連合ビームライン：FSBL）で実施し、2次元検出器はDECTRIS製2次元固体半導体検出器PILATUS 100Kを使用した。

＜2D-USAXSの小角分解能向上検討＞

変性ポリマーのシリカ階層構造に与える影響を解明する上で、より広い階層構造に関する情報を得るために、BL20XU 2D-USAXSの小角分解能の向上の検討を実施した。実験セットアップをFig. 3-2-1に示す。BL20XUの第1ハッチ内の最上流に高調波をカットするためにシグマ光機

Pyrex 製ミラー（表面粗さ: 波長  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$  において  $\lambda/10$ ）を挿入し、ミラーからの寄生散乱を除去するためにミラーライン下流にスリットを設置した。X 線エネルギーは、従来の 23 keV から 8 keV にした。この時の試料位置における X 線ビームサイズは FWHM で 0.1 mm (H) × 0.1 mm (W)、検出器位置における X 線ビームサイズは 0.78 (H) × 0.782 mm (W) である。2 次元検出器は IP (Imaging Plate) を用い、小角分解能を検証するために銅製メッシュ (Gilder Grids 製 G2000H: ピッチ間隔(12.5  $\mu\text{m}$ )、線幅(5  $\mu\text{m}$ )) を用いて実験を行った[1]。

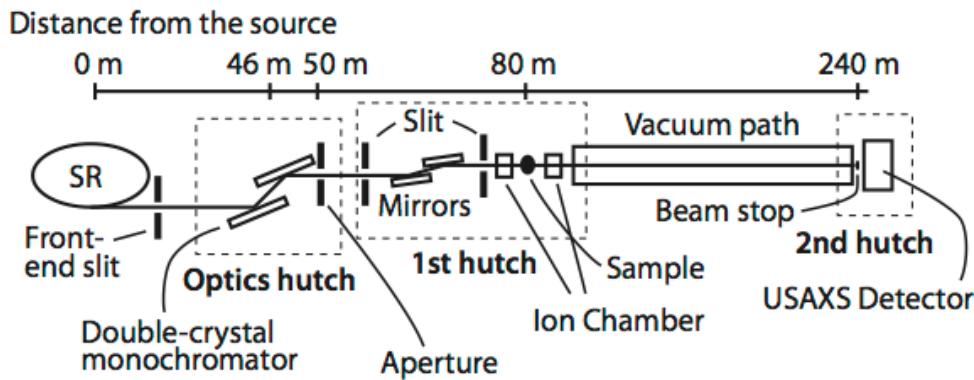


Fig. 3-2-1 2D-USAXS, BL20XU での 2D-USAXS 実験セットアップ図 [1]

### 3.2.3 シミュレーション実験

ゴムは複雑系であり、広い時空間スケールにわたり階層構造を形成している。そのため、現在のスーパーコンピュータを用いても全ての現象を計算することは困難である。

そこで、Fig. 3-2-2 に示すように各時空間スケールでの特徴を捉えたシミュレーション研究が必要となる。本研究では、大規模有限要素法 (Large-scale Finite Element Method: FEM) および散逸粒子分子動力学法 (Dissipative Particle Dynamics: DPD) を用いた。



Fig. 3-2-2 各時空間スケールにおける計算シミュレーション法

## &lt;大規模 FEM 計算&gt;

分子鎖網目理論は、ゴム弾性応答を記述するために発展し[2]、連続体としての高分子材料は分子間の化学結合により分けられる接合点において連結された鎖がランダムに配向した網目構造を有するということに基づいている。本計算では、構成式として網目モデルの中で最も広範囲な変形モードに適用できるとされる Aruuda および Boyce によって提案された 8 鎖モデルを用いた[3]。さらに、非ガウス鎖理論に基づいた非圧縮性、分子鎖の絡み点数の変化を許容する非アフィンモデルを適用しゴムのヒステリシスの再現、そして、分子鎖モデルに管模型に基づく粘性抵抗を導入し[4]、ゴムの粘弾性構成式とした[5]。

FE モデルは、TEM 测定により得られたシリカ 3 次元配置を用い、六面体要素で作成した。シリカ表面は滑らかになるように数 1000 万要素分割を行った。このモデルに対し、ポリマー相とフィラー相にそれぞれ非線形粘弾性特性と弾性特性を定義し、系全体に対して引張変形を与える FEM シミュレーションを実施した。

## &lt;DPD シミュレーション&gt;[6, 7]

DPD シミュレーションは、経済産業省のプロジェクトで作られたソフトマテリアル総合シミュレータである OCTA[14]を用いて実施した。用いたポテンシャルを、式(3.2.1)と式(3.2.2)に示す。

$$U_{bond}(r) = \frac{1}{2}Cr^2 \quad (3.2.1)$$

$$U_{nonbond}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2}a_{ij}r_c \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right)^2 & r < r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (3.2.2)$$

ここで、 $C$  はバネ定数 ( $C = 4$ )、 $r_c$  はカットオフ長 ( $r_c = 1.0$ )、 $a_{ij}$  は斥力パラメータである。鎖長は 50 ビーズとし 1024 本の高分子鎖を用いた。また、シリカ粒子の数は 100 個とした。

### 3.2.4 試料

変性ポリマーは独自に重合し、シリカ配合した際に転がり抵抗が大きく変化する変性 SBR（スチレン-ブタジエンゴム）を用いた。シリカおよびシランカップリング剤（CA）は、それぞれデクッサ製 Ultrasil VN3 および Si69 を用いた。詳細な配合内容を Table に示す。

Table 3-2-1

	SiF-A	SiF-B	SiF-C
Polymer A	100		
Polymer B		100	
Polymer C			100
Silica	70	70	70
Si266*	5.6	5.6	5.6
Stearic acid	3	3	3
Sulfur	1.5	1.5	1.5
TBBS**	1.5	1.5	1.5

\* bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfide

\*\* N-tert-butylbenzotiazole-2-sulphenamide

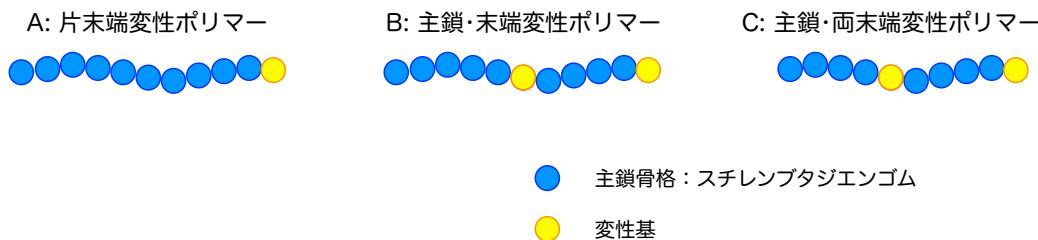


Fig. 3-2-3 変性ポリマーのイメージ図

これらをインターナルミキサーに投入し、試料温度が 150 °C になるまで混合した。得られたゴムを 60 °C で温調した金属製 2 本ロールに通し、厚み 2 mm のシート状に整形加工した。その後、加熱プレス機を用いて 170 °C で 12 min 加硫させた。

### 3.2.5 結果と考察

#### <2D-USAXS/SAXS 結果>

試料 SiF-A、SiF-B、SiF-C の転がり抵抗の指数（SiF-A を 100 とし数字が少ないほど転がり抵抗が低いことを指す）を Table 3-2-2 に、TEM 観察結果の代表的な像を Fig. 3-2-4 に示す。TEM の観察から、サブミクロンオーダーでのシリカ濃度揺らぎと思われるモルフォロジーらしき像が観察され、特に低燃費性能が最も良い SiF-C が凝集しているように見える。しかし、これらは測定位置に対する依存性が大きいため定量的な議論を行うことができなかった。

Table 3-2-2

	SiF-A	SiF-B	SiF-C
転がり抵抗 (index)	100	95.4	83.7

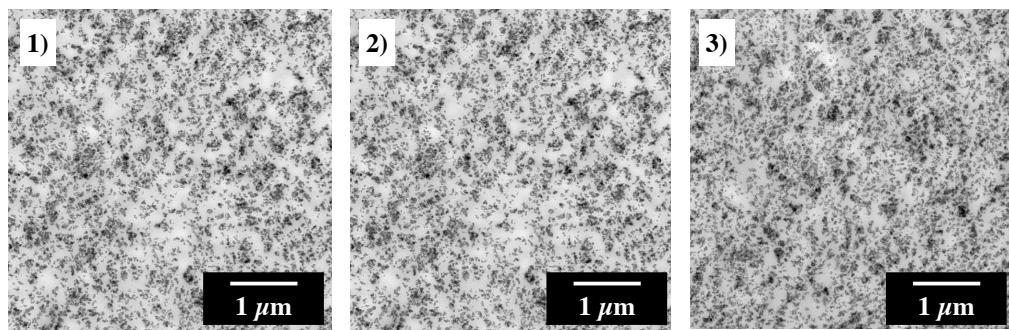


Fig. 3-2-4 各種変性ポリマー中のシリカの TEM 写真; 1) SiF-A, 2) SiF-B, 3) SiF-C

次に、2D-USAXS/SAXS 測定を行い、1 次元化した X 線散乱強度曲線を Fig. 3-2-5 に示す。変性ポリマーの種類を変えた場合、 $q > 0.04 \text{ nm}^{-1}$  の領域では変化がほとんど見られない。これは、変性ポリマー種を変えても 1 次および 2 次凝集構造体は変化しないことを意味しており、低燃費性とは関係が少ないと考えられる。一方、 $q < 0.04 \text{ nm}^{-1}$  の領域は、僅かに試料間で差が見られる。

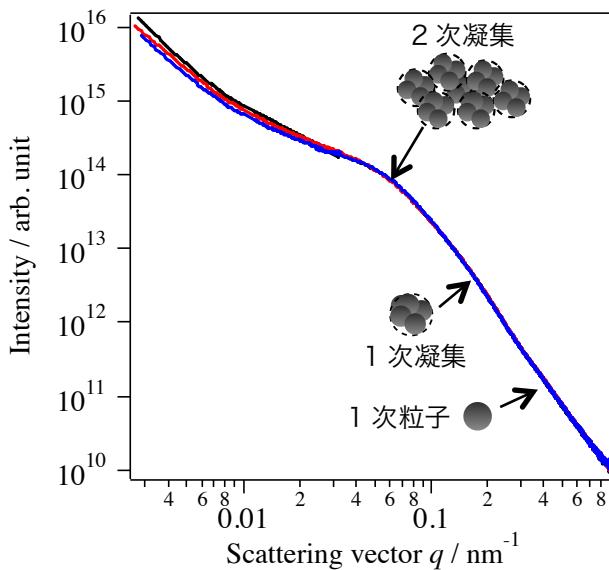


Fig. 3-2-5 1次元 USAXS/SAXS 散乱曲線; (黒線) SiF-A, (赤線) SiF-B, (青線) SiF-C

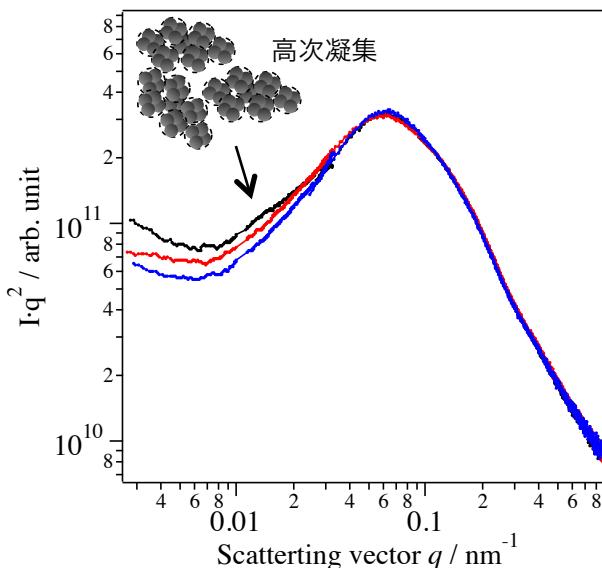


Fig. 3-2-6 Kratky Plot の結果; (黒線) SiF-A, (赤線) SiF-B, (青線) SiF-C

そこで、詳細に解析するために、X線散乱強度  $I(q)$  に散乱ベクトル  $q^2$  を掛けた Kratky Plot を行った。その結果を Fig. 3-2-6 に示す。Kratky プロットの結果から  $q = 0.01 - 0.03$  nm $^{-1}$  付近に散乱曲線に違いが見られた。これは、シリカの高次凝集構造の存在を示唆していると考えられ、 $qd = 2\pi$  ( $d$ : 面間隔) の関係からその大きさは約 300 - 500 nm と推定された。また、試料間での  $q$  の変化は少なく、X線散乱強度が大きく変化していることから、変性ポリマー種類によって高次凝集構造の量が変化していることが考えられた。そこで、高次凝集構造が存在するとし、その相対量を求めるために Unified Approach を用いて解析を実施した。Unified Approach を実施するにあたり、各凝集構造体中のシリカ濃度は一定であると仮定した。その結果を Fig. 3-2-7 に示す。その結果、高次

凝集構造の相対量と転がり抵抗には強い相関関係があり、シリカ階層構造のうち高次凝集構造の存在が低燃費性能の悪化の原因であることが推定された。

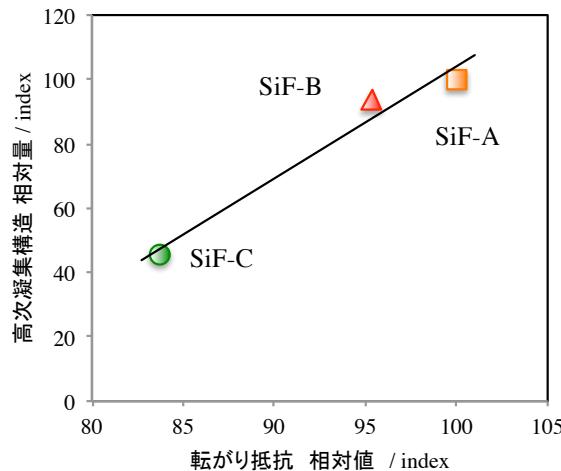


Fig. 3-2-7 高次凝集構造の相対量と転がり抵抗の関係

#### <大規模 FEM 解析結果>

2D-USAXS/SAXS 解析から 300 - 500 nm サイズの高次凝集構造が低燃費性能と関係していることが示唆された。そこで、高次凝集構造がマトリックスゴムの変形にどのように影響しエネルギーロスさせているのか大規模 FEM により検討した。高次凝集サイズの影響を調査するために、1 辺約 1 μm サイズをモデル化した。試料 SiF-A および SiF-C の変形前後の結果を、それぞれ Fig. 3-2-8(a)および Fig. 3-2-8(b)に示す。

SiF-A は、シリカ粒子の濃度揺らぎが存在し、変形させた際にゴムの変形量が多い部分と少ない部分が明らかに存在する。赤点線で囲んだその大きさは数 100 nm 程度であり、これは高次凝集構造に由来すると推定される。また、シリカ粒子が凝集している箇所のゴムは歪みが集中していることが分かる。一方、SiF-C では、シリカ粒子が SiF-A に比べると比較的に均一に分散し、歪みが系内に分散されていることが分かった。これより、シリカ粒子が不均一に分散し高次凝集構造を形成すると、その部分に歪み集中が発生し変形によるヒステリシスロスが増大し低燃費性能を悪化させていることが推定された。

高次凝集構造の生成機構について、ゴムへのシリカ分散プロセスから考察した。ゴムにシリカを分散させるには、通常インターナルミキサーや金属製ロールを用いて剪断場で混練することにより行われる。混練におけるエネルギーは一定としており、Polymer A - C は分子量および粘度を揃えているため剪断場におけるシリカの分散状態は同じになるはずである。しかし、ポリマーに変性基が導入されることにより、混連中にポリマー中の変性基がシリカと反応し結合することで、

シリカに対する剪断力や熱平衡状態でのシリカ分散性が変化することが考えられる。そこで、次に示す DPD シミュレーションを行い、熱平衡状態におけるシリカ分散性を評価した。

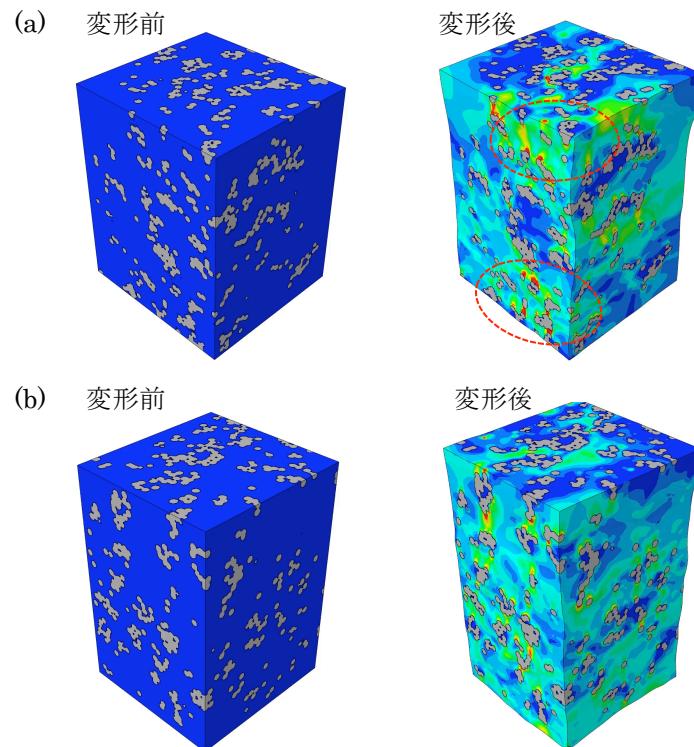


Fig. 3-2-8 歪み 50%における大規模 FEM 計算結果(歪み分布); (a) SiF-A, (b) SiF-C

#### <DPD シミュレーション結果>

熱平衡状態におけるシリカの分散性に与える変性ポリマーの影響を調査するために、変性ポリマーをモデル化し Fig. 3-2-9 に示す DPD シミュレーションを実施した。

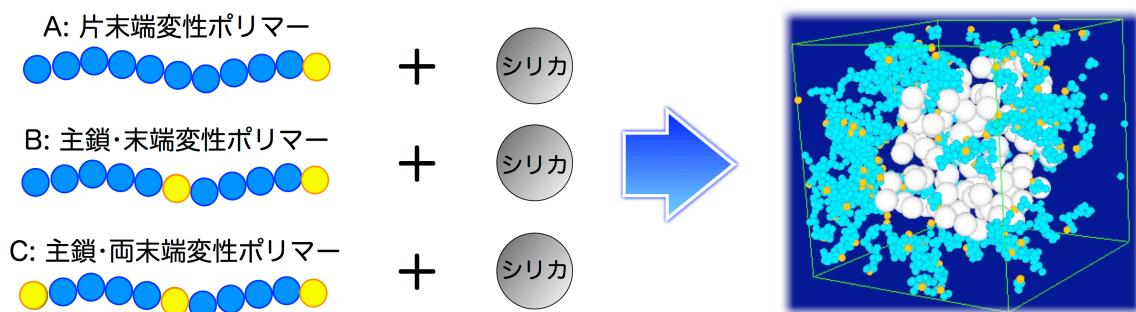


Fig. 3-2-9 DPD シミュレーション

DPD シミュレーションでは、ソフトポテンシャルを用いているため、ポリマーのすり抜けやシリカ粒子同士の重なりを許すという欠点を有しているが、他のシミュレーション（例えば、粗視化分子力学法など）に比べて比較的短時間で熱平衡状態を計算することが可能となる。また、DPD シミュレーションでのシリカ分散性を評価するために、シリカ粒子の動径分布関数  $g(r)$  を算出した。計算にて得られた  $g(r)$  を Fig. 3-2-10 に示す。

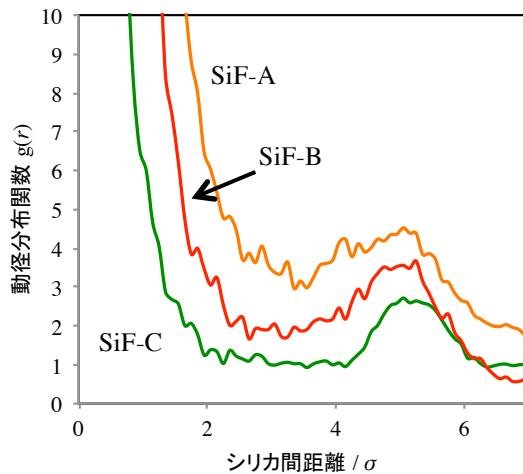


Fig. 3-2-10 DPD シミュレーションにおける動径分布関数  $g(r)$  評価結果

ここで  $\sigma$  は DPD における単位長さであり、シリカ直径を  $5\sigma$  としている。シリカ間距離  $5\sigma$  のピークはシリカの直径に対応しており、 $g(r)$  の高さは隣接するシリカ粒子の数に対応しているため、 $5\sigma$  における  $g(r)$  の高さによりシリカ分散性が評価できるとした。その結果、低燃費性能が向上する変性ポリマーほど  $5\sigma$  における  $g(r)$  が減少することから、シリカの分散性が向上することが分かった。そこで、転がり抵抗と  $g(r)$  の関係をプロットした結果を Fig. 3-2-11 に示す。

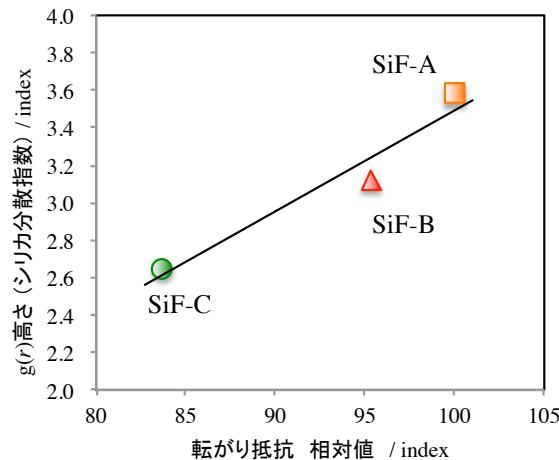


Fig. 3-2-11 動径分布関数  $G(r)$  と転がり抵抗の関係

その結果、 $g(r)$ の高さと転がり抵抗に強い相関があることが分かった。このメカニズムとして、1つは巨視的にはポリマー中に変性基を導入することにより $\chi$ パラメータが変わることが考えられる。もう1つは、微視的には変性基とシリカが結合することによりシリカ-シリカ間へのポリマーが侵入しシリカ分散が向上することと、変性基の位置と数によりシリカ界面でのポリマーの状態数が変化するエントロピー的な効果によるものと推定された。

### 3.2.6 2D-USAXS の小角分解能の向上検討結果と考察

ゴム中のシリカは広い空間スケールで階層構造を形成している。前述した変性ポリマー中でシリカは 300 - 500 nm 程度の高次凝集構造が存在することが明らかとなったが、Fig. 3-2-5 に示す X 線散乱強度曲線は low- $q$  側に立ち上がりを示すため、さらに大きな凝集構造を形成している可能性を示唆している。

SPring-8 BL20XU での 2D-USAXS 実験は、これまで X 線エネルギー 23 keV を用いてきた。その理由は、通常 SAXS 測定でよく用いられる X 線エネルギー 8 keV で実験した場合、二結晶分光器 (Si 111) からの高調波の強度が高く 2D-USAXS 測定ができないためである。そこで、BL20XU の第1ハッチに Pyrex 製のミラーを設置することで高調波を除去した 8 keV 実験が行えないか検討を行った。

まず、本ミラーの 8 keV における X 線反射率測定を実施した。その結果を Fig. 3-2-12(a) に示す。その結果、ミラーの臨界角は 3.39 mrad であることが分かった。そこで、ミラー角度を 3.39 mrad に固定し X 線反射率のエネルギー依存性を測定した結果を Fig. 3-2-12(b) に示す。この結果より、X 線エネルギーを 8 keV にした際の高調波 24 keV の X 線強度を  $10^{-6}$  以下にできることが分かった。

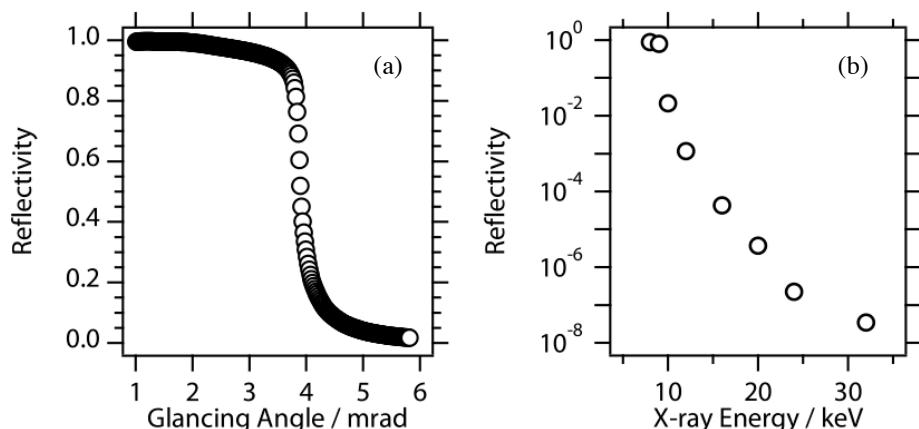


Fig. 3-2-12 ミラーの反射率測定結果; (a)反射率の角度依存性, (b)2 つのミラー角度を 3.39 mrad に固定した際のミラーの反射率のエネルギー依存性 [1]

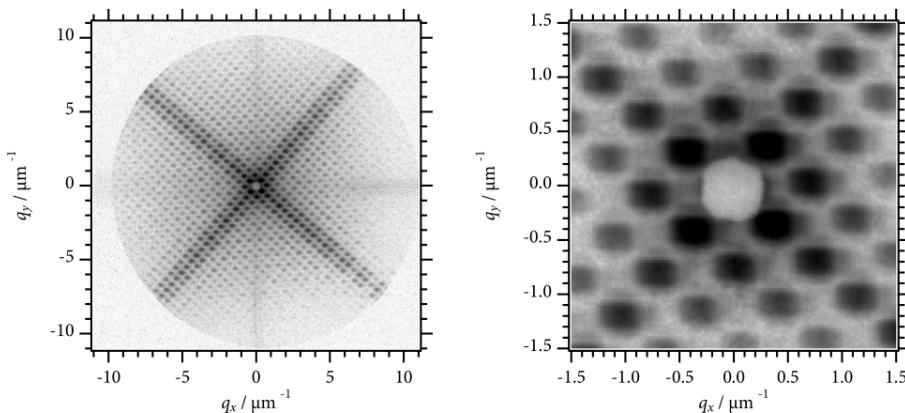


Fig. 3-2-13 銅製メッシュからの 2D-USAXS 像（右は拡大像）[1]

次に、小角分解能を検証するために銅製メッシュを測定した結果を Fig. 3-2-13 に示す。このクロスパターンは、メッシュの穴における形状因子 (Form Factor:  $F(q)$ ) に起因する。ビームストップ周囲にメッシュからの 1 次回折が観測され、最大で 21 次回折まで観測することができた。この結果から、 $q$  領域として  $0.25 \mu\text{m}^{-1} - 10 \mu\text{m}^{-1}$  が測定可能ということが分かった。また、回折スポットは少しブロードになり、FWHM で  $0.83 \text{ mm (H)} \times 0.75 \text{ mm (W)}$  であった。この原因は 2 つ考えられる。1 つ目は、光学ハッチ最下流に設置したピン

ホールのサイズと X 線ビームサイズの影響である。これまでの 23 keV における 2D-USAXS の研究において示したように[11]、検出器位置における X 線ビームサイズは、ピンホールからの回折が影響するためピンホールサイズに大きく依存する。2 つ目は、試料位置での空間コヒーレンスあるいは X 線ビームサイズの影響である。周期構造  $\Delta q$  からの回折ピークの FWHM はコヒーレント X 線ビーム中の周期数  $N$  と関係し、式(3.2.3)で示されるラウエ関数によって計算される。

$$\Delta q = 0.88 \times 2\pi / (N \times d) \quad (3.2.3)$$

ここで  $d$  は周期構造のピッチである。今回の場合、メッシュからのスポットの FWHM は X 線ビームの FWHM よりも大きく、スポットの FWHM は X 線ビームサイズとラウエ関数による広がりの寄与を分離することができる。スポットのブロード化は、この 2 つの寄与の二乗平均の平方根として表現できるという想定に基づいて、コヒーレント散乱が起こる最大の空間コヒーレント長は、 $0.84 \times 10^2 \mu\text{m (H)} \times 1.0 \times 10^2 \mu\text{m (W)}$  と見積もられる。この値は、ピンホールサイズ、X 線波長、ピンホール-試料間距離から評価される空間コヒーレンス長  $93 \mu\text{m}$  とよく一致する。また、その値は X 線ビームサイズと等しい。前述結果から、試料位置における X 線ビームはほとんどコヒーレントであり、X 線ビームサイズを小さくすることは、測定可能な  $q$  と  $\Delta q$  の両方を最小にするために必要となる。

次に、シリカ（デグッサ製 VN3）を充填したゴムの USAXS 測定した結果を Fig. 3-2-14 に示す。ここでは、BL20XU での 23 keV における USAXS 実験と BL03XU での 8 keV における SAXS 実験結果を連結している。その結果、 $2.5 \times 10^{-4} - 1.0 \text{ nm}^{-1}$  までの広い空間スケールの計測が可能である

ことが分かった。8 keV 実験における X 線強度揺らぎは、このセッティングでのコヒーレント X 線によるスペックルに起因するものである[9]。スペックルは 23 keV のセッティングでも観測されたが[8]、2 次元散乱パターンを円環平均した 1 次元散乱強度曲線では X 線強度揺らぎはほとんど観測されない。その理由は、23 keV における空間コヒーレンスが  $30 \mu\text{m}$  であり試料位置での X 線ビームサイズよりも小さいので、スペックルがぼやけコントラストが落ちるためである。

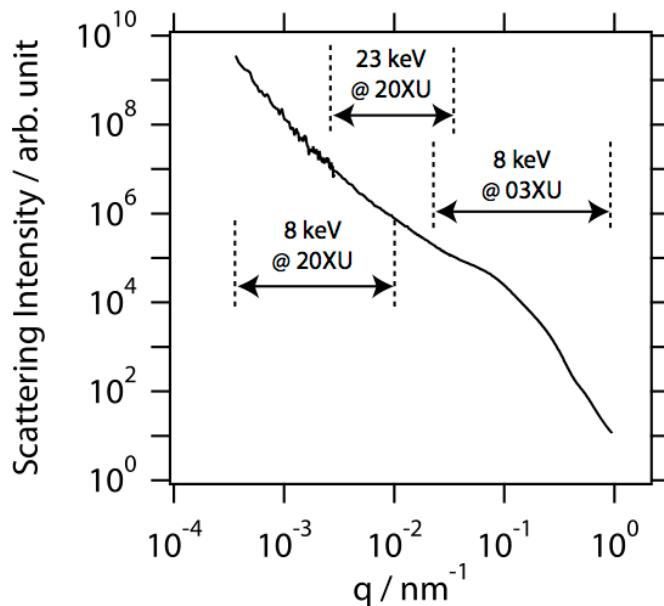


Fig. 3-2-14 8keV, 23keV 2D-USAXS および 2D-SAXS データを 1 次元化し接続した結果

今回検討した 8 keV でのセッティングにおける  $q$  領域では、Rayleigh-Gans (RG) 近似の限界範囲に相当する。RG 近似の適用範囲は、光散乱法に対して多くの議論がなされている[10-12]。一方、SAXS においては数報の論文以外ほとんど議論されていない[13]。微分散乱断面積に対する RG 近似は次の 2 つの仮定が必要となる。1 つは、粒子表面からの反射は無視できる、言い換えると屈折率 1 からの偏差が  $\delta \ll 1$  であるということである。この条件は、このエネルギー領域の X 線に対して成立する。もう 1 つは、 $ka\delta \ll 1$  であることである。ここで、 $k$  は X 線の波数、 $a$  は粒子半径である。 $\delta$  は  $10^{-6}$  オーダーで  $k$  は  $40.8 \text{ nm}^{-1}$  である今回のケースにおいて、 $a \ll 24.5 \mu\text{m}$  を観測しているので低電子密度コントラストの試料（ソフトマターなど）に対して RG 近似は適用できる。しかし、フィラー粒子におけるほとんどの研究は、この  $q$  領域における高い階層構造のものが対象であり、凝集体の光散乱の研究のように RG 近似の適用範囲を研究することは今後非常に重要なこととなる。

今後、本手法を用いることで、より広い階層に渡ってゴム中で形成されたシリカ階層構造研究が可能になると考えられる。

### 3.2.7 結論

タイヤにおける低燃費性能を向上させる技術を開発するために、低燃費タイヤに用いられる変性ポリマー中のシリカ階層構造の研究を 2D-USAXS/SAXS を用いて実施した。その結果、タイヤ転がり抵抗を悪化させる因子は、300 – 500 nm サイズの高次凝集構造であり、その相対量と密接に関係していることが明らかとなった。また、シリカ 3 次元配置をモデル化し大規模 FEM により変形計算を行った結果、シリカ粒子の濃度揺らぎが存在すると濃度が高い部分に歪み集中することでヒステリシスロスを大きくしていることが考えられた。また、濃度揺らぎの大きさが数 100 nm 程度であることから、2D-USAXS/SAXS 解析から明らかとなった高次凝集構造に対応することが推定された。さらに DPD シミュレーションを行い熱平衡状態におけるシリカ分散性を評価した結果、巨視的にはポリマー中に変性基を導入することにより  $\chi$  パラメータが変わることと、もう 1 つは、微視的には変性基とシリカが結合することによりシリカ-シリカ間へのポリマー侵入によるシリカ分散が向上することに加え、変性基の位置と数によりシリカ界面でのポリマーの状態数が変化するエントロピー的な効果によるものと推定した。しかし、これらメカニズムをさらに詳細に検討するには、モデルを緻密化し長時間における緩和計算が必要になるため、継続的な研究が必要と思われる。

また、変性ポリマー中におけるシリカ階層構造において、2D-USAXS/SAXS から 300 – 500 nm の高次凝集構造よりも大きな構造が存在することを示唆している。この研究を行うには、2D-USAXS 法の小角分解能を向上させる必要があった。本研究で小角分解能の向上検討を行った結果、BL20XU に高調波除去ミラーを設置した 8 keV 実験を行うことで、 $5 \times 10^{-4} – 1.0 \text{ nm}^{-1}$ までの広い空間スケールでの構造研究が可能であることが分かった。今後、フィラー充填ゴムに適用し、ゴム中のシリカ階層構造と力学物性の関係について理解を深めたいと考える。

### 3.2.8 References

- [1] H. Kishimoto, et al., *J. Synchrotron Rad.*, **21** (2014) in Press.
- [2] W. Kuhn, F. Grun, *Kolloidzeitschrift*, **101**, 248-271 (1942).
- [3] E. M. Arruda & M. C. Boyce, *J. Mech. Phys. Solids*, **41**, 2, 389-412 (1993).
- [4] J. S. Bergström & M. C. Boyce, *J. Mech. Phys. Solids*, **46**, 5, 931-954 (1998).
- [5] Y. Tomita, et al., *Inter. J. Mech. Sci.*, **50**, 856-868 (2008).
- [6] R. D. Groot and P. B. Warren, *J. Chem. Phys.*, **107**, 4423 (1997).
- [7] R. D. Groot and T. J. Madden, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8713 (1998).
- [8] Y. Shinohara, et al., *J. Appl. Cryst.* **40**, S397-S401 (2007).
- [9] M. Sutton, et al., *Nature*, **352**, 608-610 (1991).
- [10] M. Kerker, et al., *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 758-759 (1963).
- [11] P. W. Barber & D.-S. Wang, *Appl. Opt.* **17**, 797 (1978)..
- [12] Y. Zhao, & L. Ma. *Appl. Opt.* **48**, 591-597 (2009).
- [13] R. K. Smith, et al, *Astrophys. J.* **503**, 831-842. (1998).
- [14] [http://www.octa.jp/index\\_jp.html](http://www.octa.jp/index_jp.html)

### 3.3 フィラー三次元構造とミクロ領域におけるゴムの変形可視化

フィラー充填ゴムの補強効果の起源の理解は、高性能ゴムを開発するために重要である。補強効果は、前節で示したようにフィラーの三次元配置に関係し、ポリマーの空間的な不均一性と関係している。フィラーの空間配置は、粒径、凝集構造、表面自由エネルギーそしてフィラー／ポリマー間の相互作用に影響を受ける。補強効果とフィラー階層構造との関係を明らかにするためには、広い空間スケールにわたるフィラーの階層的な三次元構造とポリマーマトリックスの局所変形を調べることが重要となる。

前節で述べたように、2D-USAXS/SAXS の結果から、シリカの不均一な凝集構造の変化が、特徴的な機械特性や粘弾性特性に対して重要な役割をしていることが分かった[1, 2]。さらに詳細なシリカ凝集構造における補強効果を調べるには、逆空間情報だけではなく、実空間におけるシリカ三次元構造情報を明らかにし、フィラーの実空間配置に基づいたコンピューターシミュレーションの活用が有効と考えられる。そのためにも、実空間構造情報が得られる顕微鏡観察技術の発展が重要となる。

近年、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）や透過電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope: TEM）などの顕微鏡観察技術が、物質中の微細構造観察に非常によく用いられている。特に、三次元 TEM（TEM Tomography: TEMT）の技術発展は目覚ましく、ナノコンポジット材料の三次元観察に応用されている[3-5]。一方、X線顕微鏡も放射光 X 線の特徴を利用して技術発展している。X線顕微鏡の特長として、視野が広い且つナノレベルでの空間分解能を有し、TEM に比べ試料ダメージが少ない点が挙げられる[6, 7]。Nusser らは放射光 X 線を用いた X 線顕微鏡により SBR 中におけるシリカ粒子の観察を行っている[8]。この論文で報告されている X 線顕微鏡は、シリカ粒子の詳細な三次元配置を観察するのに十分な空間分解能は有していないが、ゴムに配合されたシリカ粒子のミクロンレベルにおける不均一構造の観察に成功している。X 線顕微鏡の空間分解能がさらに向上すれば、フィラーの階層的な三次元構造の可視化が可能となり、フィラー充填ゴムの補強効果を理解する上で重要なツールになることが期待される。

本研究では、高空間分解能を有する結像型 Zernike 位相コントラスト CT 法を用い、単分散粒径真球状シリカを配合したゴムの三次元構造の可視化検討、および、有限要素法（Finite Element Method: FEM）によるポリマーマトリックスの不均一変形の可視化を目的とした。

### 3.3.1 結像型 Zernike 位相コントラスト CT の原理・装置

レントゲンによる X 線の発見は 1895 年である。当時の X 線の本質は何も分かっていなかったので、未知の放射線として X 線と呼ばれるようになったと言われている。当時は、未だ屈折・回折・反射などを起こすことは知られておらず、後に知られるようになった。X 線の発見から数年も経たずに、医学診断と非破壊検査としての応用は瞬く間に広まった。しかし、現在においても X 線画像計測におけるコントラスト生成は、レントゲンの最初の実験から何も変わっていない。従来のコントラストは、X 線の吸収によるものである。骨などのように、生体組織に比べ比較的重元素で密度の高い物質は、X 線の吸収が大きく鮮明な画像コントラストをえることができる。しかし、軟組織の観察はコントラストが不十分なために不可能である。そこで、造影剤などが必要となり、各種目的に応じた造影剤が開発されている。従来の X 線画像計測の課題点は、造影剤の副作用である。そこで、吸収コントラストではなく、物質の密度差を感度よく計測するための手法として、医学利用を目的に位相コントラスト法の研究がなされている。そこで、生体組織と同等の密度“1 g/cm<sup>3</sup>”を有するゴム材料への適用可能性と位相コントラスト法が将来必須の技術になりえるのではないかと考え、ゴム材料への位相コントラスト法の応用を検討した。

X 線の複素屈折率  $n$  は、

$$\begin{aligned} n &= 1 - \delta - i\beta \\ \delta &= N_0(Z/A) \cdot \rho \cdot r_e \cdot \lambda^2 / 2\pi \\ \beta &= \mu\lambda / 4\pi \end{aligned} \quad (3.3.1)$$

で表される。ここで、 $N_0$  はアボガドロ数、 $Z$  は媒質を構成する元素の電荷（1 原子の全電子数）、 $A$  は質量数、 $\rho$  は媒質密度、 $r_e$  は古典電子半径 ( $= 2.82 \times 10^{-13}$  cm)、 $\lambda$  は X 線波長、 $\mu$  は X 線の線吸収係数である。多くの物質で  $Z/A \sim 0.5$  があるので、

$$\delta = 1.35 \times 10^{-6} \times \rho \times \lambda^2 \quad (3.3.2)$$

となる。 $1-\delta$  が屈折率の実数部であり、光の屈折や位相差に関係している。 $\beta$  は屈折率の虚数部に対応し、X 線の吸収や散乱による減衰に関係している。

可視光におけるガラスや水の屈折率は 1 より大きく、 $n = 1.5 - 2$  程度であるのに対し、X 線領域ではあらゆる媒質で  $n$  は真空の屈折率 ( $n = 1$ ) より僅かに小さく、殆ど 1 に近い。その為、普通の X 線計測や画像計測では巨視的な X 線の屈折があらわに観測されることはないと想定するに、X 線のレンズやプリズムは実現困難とされてきた。しかし、僅かであるが屈折率の差が被写体の密度に比例することから、透過 X 線の位相や屈折が被写体の内部構造を反映することになり、高感度な計測を行えば屈折や位相によるコントラストを見ることが可能である。軟 X 線領域（一般的に 2.4 keV 以下）では X 線吸収コントラスト法でも十分なコントラストが得られ恩恵は少ないが、硬 X 線領域では  $\delta$  が  $\beta$  より 2 – 3 衍大きいため、一般的に屈折や位相コントラストの方が吸収コントラストよりも高感度計測可能になることが期待できる。具体的に屈折率の実数部  $\delta$  を使って画像計測する方法として、

Table 3-3-1

1. X線ホログラフィー	試料を透過した波面を再構成する方法
2. Zernike 位相法	X線の干渉を用いて波面の歪みを強度に変換し直接観測する方法
3. Bonse-Hart 干渉法	Bonse-Hart型の干渉計を用いビームを2つに分け片方に試料を設置し参照波との位相のズレを検出する方法
4. 微分位相コントラスト	屈折によるX線ビームの偏向を計測する方法
5. Talbot 干渉法	検出面前に2つのグレーティングを設置し一方のグレーティングを走査し Talbot効果によるモアレ像を得て強度像に変換する方法
6. 屈折コントラスト法	物質界面を強調させて像を得る方法で二回線積分することで強度像を得る方法

などの方法がある (Table 3-3-1)。それぞれ、位相コントラストや屈折コントラストなど色々な呼び方がされているが、物理的には位相差の画像と散乱や屈折による透過ビームの偏向は互いにフーリエ変換の関係にあり、見方が違うだけで本質的に同じとされている。

## &lt; FZP 結像光学系での Zernike 位相子による位相コントラストの原理 &gt;

入射光の位相は変えるが、振幅（強度の平方根）は変えない物体を位相物体という。検出器は強度しか検出できないので、入射光の振幅（強度変化）は検出できても、位相変化に関する情報をとることは原理上不可能である。それに対して、位相変化を強度変化に変換することで、位相変化に関する情報を可能にする手法が、Zernike 位相差法である[6, 7, 9, 14]。Fig. 3-3-1 にコヒーレント照明における Zernike 位相差法の光学系を示す。

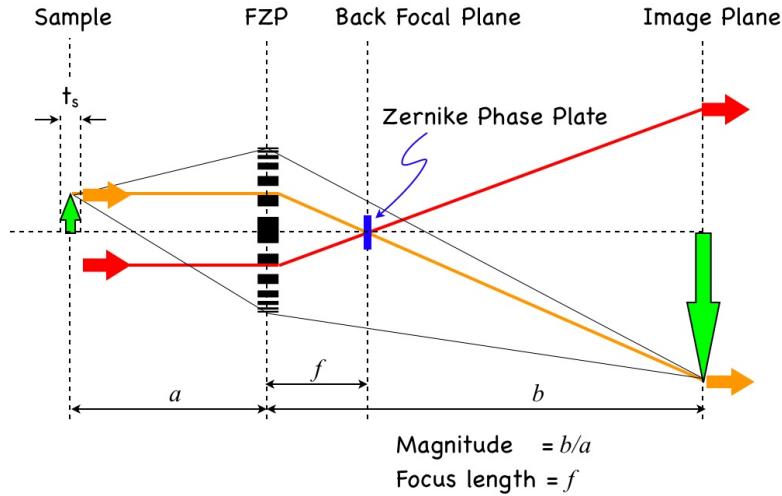


Fig. 3-3-1 コヒーレント照明における Zernike 位相差法の光学系

入射光の複素振幅を  $U$ , バックグラウンドの複素振幅を  $U_b$ , 試料透過後の複素振幅を  $U$ , 結像面における試料像およびバックグラウンド像の複素振幅を  $U'$ ,  $U_b'$ とする。また、試料厚みを  $t_s$ , 試料の複素屈折率  $n = 1 - \delta - i\beta$ , 入射光の波長を  $\lambda$  とすると、

$$\begin{aligned} U_b &= U_0 \cdot e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}t_s} \\ U &= U_0 \cdot e^{-i\frac{2\pi}{\lambda}(1-\delta_s-i\beta_s)t_s} = U_b \cdot e^{-\frac{\mu_s}{2}t_s} \cdot e^{i\phi_s} \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

となる。 $\mu_s$  ( $= 4\pi\beta/\lambda$ ) は試料の線吸収係数、 $\phi_s$  ( $= 2\pi\delta_s t_s/\lambda$ ) は試料によって生ずるバックグラウンドに対する位相変化である。光学の原理として良く知られているように、結像レンズの後側焦平面 (Back focal plane) には物体のフーリエスペクトルが生じる。Zernike 位相差法の原理は、後側焦平面に位相板を置き、0 次光 (0 次のスペクトル) にのみ位相変調を付与することで像面のコントラストを向上させることである。

$$U = U_b \cdot e^{-\frac{\mu_s}{2}t_s} \cdot (1 + e^{i\phi_s} - 1) \quad (3.3.4)$$

式(3.3.3)を式(3.3.4)に変形すると括弧内の第一次項の“1”が 0 次光を、第二項と第三項の“ $e^{i\phi_s} - 1$ ”が回折光を示している。結像面での複素振幅は、0 次光と回折光の複素振幅の和（全スペクトル）であるから、位相板の振幅透過関数を  $A = ae^{ia}$  ( $a$  と  $a$  は実数) として、位相板を 0 次光のみに作用させた時の結像面での複素振幅  $Ub'$ ,  $U'$ は、

$$\begin{aligned} U_b' &= U_b \cdot a e^{i\alpha} \\ U' &= U_b \cdot e^{-\frac{\mu_s}{2} t_s} \cdot (a e^{i\alpha} + e^{i\phi_s} - 1) \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

となる。強度は複素振幅の絶対値の二乗であるから、観測面における強度は

$$\begin{aligned} I'_b &= |U_b'|^2 = |U_0|^2 a^2 \\ I' &= |U'|^2 = |U_0| \cdot e^{-\mu_s t_s} [a^2 + 2\{1 - \cos\alpha - \cos\phi_s + \cos(\alpha - \phi_s)\}] \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

となる。 $\phi_s \ll 1$  の時は、式(3.36)は近似的に

$$I' = |U_0| \cdot e^{-\mu_s t_s} [a^2 + 2a\phi_s \sin\alpha] \quad (3.3.7)$$

となる。位相差法によって観測すると、物体による位相変化が強度変化に変換され、観測面の任意の点における強度は物体の対応する位置の位相変化  $\Phi_s$  に比例することになる。

#### <擬似ケーラー照明>

平行照明系における空間分解能を考える。空間分解能を上げるためにには、Fig. 3-3-2 に示すように試料からの大きな角度での散乱 X 線を対物素子で取り込まなければならない。

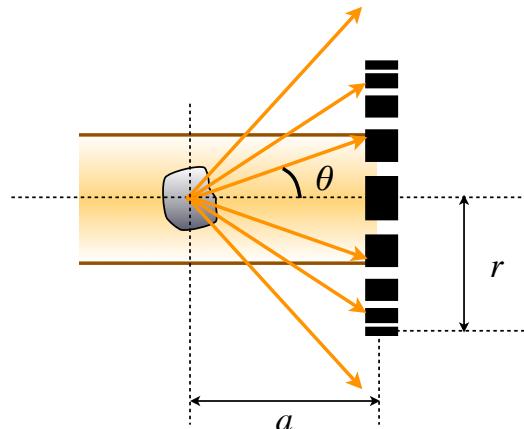


Fig. 3-3-2 平行照明系における対物素子への回折光の取り込み

微細構造を観察するためには、大きな角度の回折光を対物素子で取り込まなければならない。微細な構造情報が大きな回折角度の光に含まれることは、X 線回折におけるブレッガ条件と同じ理屈である。Fig. 3-3-2 に示すような平行照明を考える。今、直接光に対する回折光角度を  $\theta$  とすると、最大の回折角は  $\pm\theta$  であるから

$$\sin\theta = r/a \quad (3.3.8)$$

で表される。これに相当する周期構造  $d$  (回折限界 : 分解能に対応) は

$$d = \lambda / \sin\theta \quad (3.3.9)$$

となる。一般的に、レンズが取りめる回折光の角度を表すパラメータとして開口数 (N.A. : Numerical Aperture) が用いられる。

$$N.A. = n \cdot \sin\theta \quad (3.3.10)$$

$\theta$  は最大で取り込める回折光角度、 $n$  は屈折率である。これらの式を整理すると、分解能  $d$  は下記となる。

$$d = n \frac{\lambda}{N.A.} \quad (3.3.11)$$

平行照明系における変調伝達関数 (Modulation Transfer Function: MTF) を考える。回折限界は  $d = 1 / \sin\theta$  であるので、回折角  $\leq \theta$  の回折波は全て取り込まれる。すなわち、情報伝達が 100 % となる。回折角  $> \theta$  の回折波は全く取り込まれず、情報伝達は 0 % となる。平行照明系における MTF を Fig. 3-3-3 に示す。

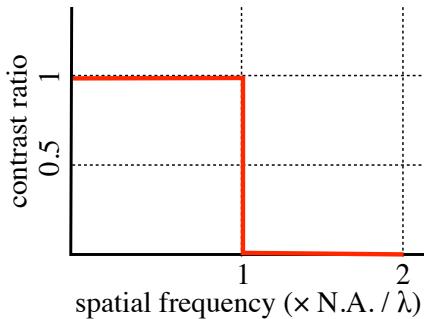


Fig. 3-3-3 平行照明系における MTF

次に擬似ケーラー照明系での MTF を考える。

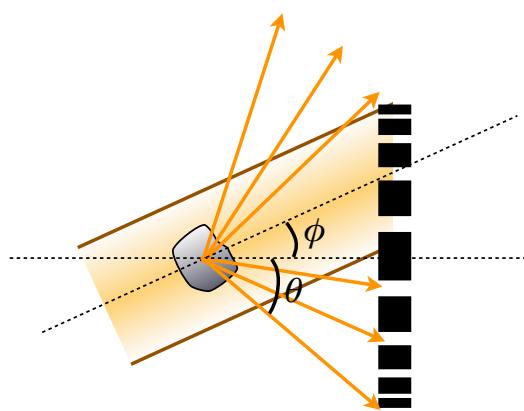


Fig. 3-3-4 擬似ケーラー照明系における対物素子への回折光の取り込み

Fig. 3-3-4 に示すように直接光と対物素子法線とのなす角を  $\phi$ 、散乱角と対物素子法線とのなす角を  $\theta$  とする。図からも分かるとおり、回折波の取り込まれる領域は、

$$\phi - \theta \leq \text{回折角} \leq \phi + \theta \quad (3.3.12)$$

となり、対物素子に取り込まれる回折光が多くなる。つまり、分解能が向上するということである。

ある。しかし、 $\theta-\phi \sim \theta+\phi$  に相当する空間周波数領域のコントラストは半減し Fig. 3-3-5 のようになる。

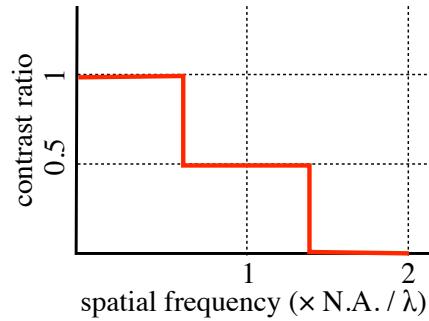


Fig. 3-3-5 擬似ケーラー照明系における MTF

### 3.3.2 実験

#### <X線顕微鏡・X線CT>

結像光学系を用いた擬似ケーラー照明透過X線顕微鏡（quasi Köhler-illumination Transmission X-ray Microscopy: KTXM）およびKTXMにZernike位相子を組み合わせたZPXM（Zernike-type Phase contrast X-ray Microscope: ZPXM）実験は、SPring-8 BL47XUビームラインにて行った。実験セットアップをFig. 3-3-6に示す。

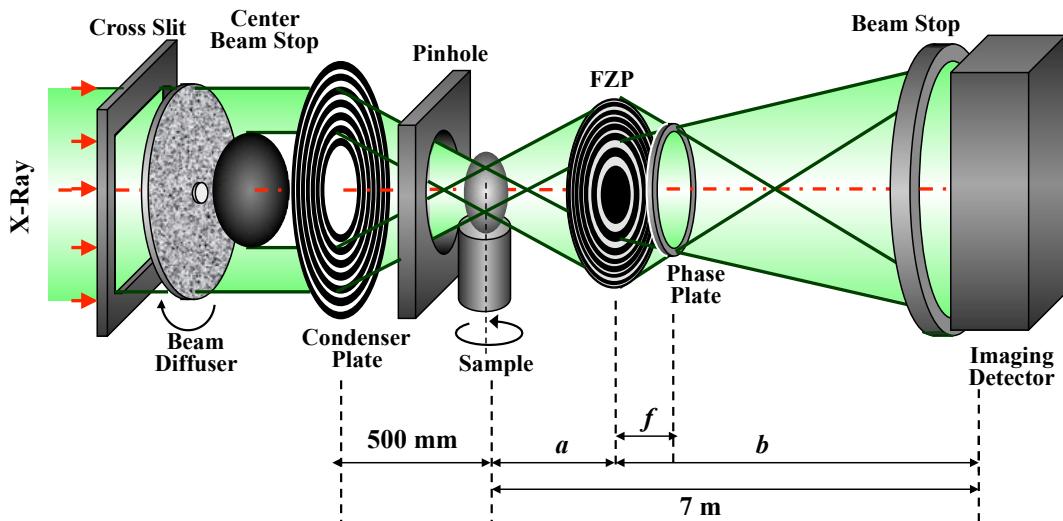


Fig. 3-3-6 KTXM, ZPXM の実験セットアップ図

X線はSi 111二結晶分光器により単色化し8keVとした。放射光の高いコヒーレントX線からのスペックル状ノイズにより画質が低下するので、X線のコヒーレントを落とすためのビームディフューザー（カーボン粉末製）を試料上流に設置し測定中常に回転させた。X線顕微鏡の光学系は、対物レンズとしてフレネルゾーンプレート（Fresnel Zone Plate: FZP）と、擬似ケーラー照明を形成するための円形コンデンサゾーンプレート（Circular Condenser Zone Plate: CCP）により構成した。CCPおよびFZPの光学顕微鏡写真をFig. 3-3-7に示す。

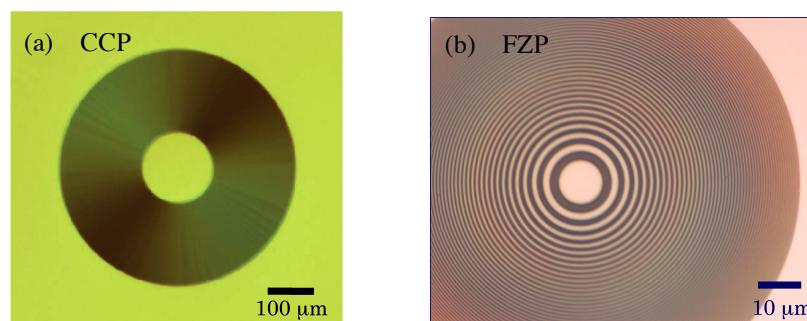


Fig. 3-3-7 (a) CCP, (b) FZP の光学顕微鏡写真

CCP は直径 500  $\mu\text{m}$ 、厚み 1  $\mu\text{m}$  および 200 nm の等間隔の輪幅で作製した。FZP は直径 150  $\mu\text{m}$ 、厚み 1  $\mu\text{m}$  および最外輪幅 100 nm で作製した。Zernike 位相子 (Zernike Phase Plate: ZPP) は、直径 500  $\mu\text{m}$ 、厚み 0.96  $\mu\text{m}$  および線幅 4  $\mu\text{m}$  のリング状パターンをタンタルで作製し、8 keV の X 線エネルギーで  $\lambda/4$  位相が遅れる仕様とした。CPP、FZP および ZPP は全てタンタルを用いた。CPP は試料上流に設置し、CPP および FZP にダイレクト光の入射を防ぐために、ディフューザーと CPP の間に鉛製のビームストップを設置した。CPP からの高次回折光を除去するために、CPP 下流にピンホールを設置した。FZP は試料の下流に設置し、FZP からのダイレクト光 (0 次光) の二次元検出器への入射を防ぐために、二次元検出器前にリング状のビームストップを設置した。FPP を Fig. 3-3-8 に示すように FZP の後焦点面に挿入した[9]。FPP を後焦点面に挿入することで、物体からの透過 X 線 (0 次光) の位相を遅らせ、物体からの散乱 X 線を検出器面上で干渉させることで位相コントラストを得た。

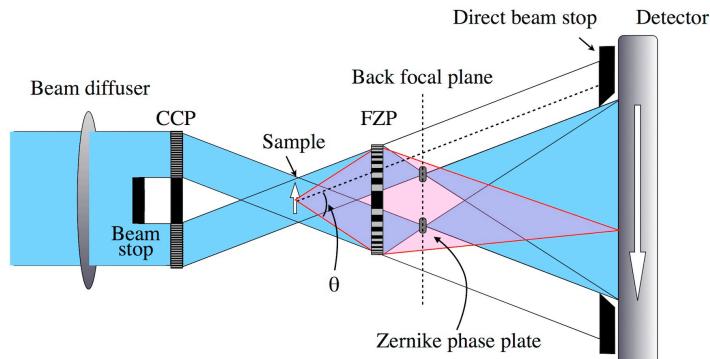


Fig. 3-3-8 ZPXM における透過 X 線と散乱 X 線の干渉

二次元検出器は、浜松ホトニクス製のビームモニターIIIに冷却型 X 線 CCD カメラ (C4880-41S) を組み合わせて使用した。写真を Fig. 3-3-9 に示す。蛍光面は粉末の P43 ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}: \text{Tb}^+$ ) で厚み 10  $\mu\text{m}$  である。CCD はインターライントランസファー型であり、有効画素数は 4000 x 2624 pixel、画素サイズは 5.9 x 5.9  $\mu\text{m}$  である。CCD 素子は -50°C に冷却した。

X 線投影像および X 線 CT 測定は、X 線 CCD カメラを 2 x 2 binning モードで画素数 1288 x 676 pixel として行った。CT 撮影は、試料を 0.1°ステップ毎に投影像を撮影し、合計 1800 投影像 (180° 分) を Back projection 法を用いて再構成を行った。

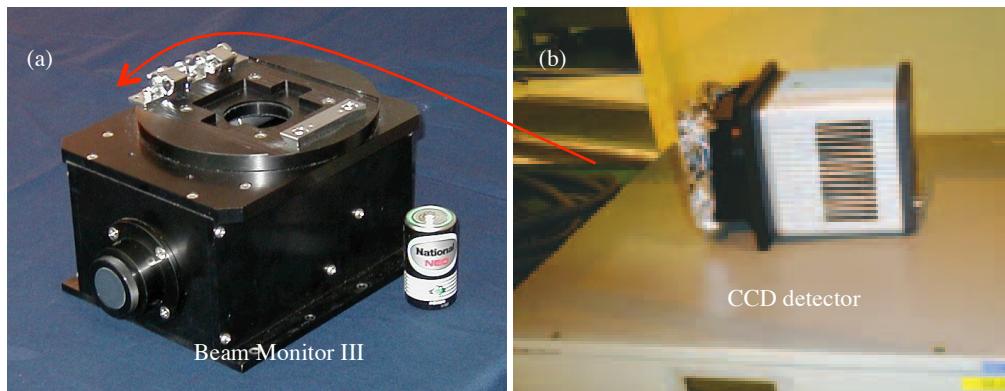


Fig. 3-3-9 二次元検出器; (a) ビームモニターIII, (b) X 線 CCD 検出器

#### <FEM シミュレーション>

シリカ充填ゴムにおける局所的なゴムの変形状態を可視化するために、FEM シミュレーションを用いた。FEM の構成方程式は、Arruda と Boyce によって提案された 8-chain モデルを用いた[10]。ポリマー鎖の緩和による粘弾性特性は、8-chain モデルに Bergström-Boyce が提案した粘性モデルの組み合わせで表現した[11, 12]。三次元 FE モデルは六面体で作製した。FEM シミュレーションサイズは、1 辺 6000 nm とし、75 %まで延伸した状態を計算した。

### 3.3.3 試料

ポリマーは、SBR（日本ゼオン製 SBR1502：スチレン量(23.5 wt%), ブタジエン量(76.5 wt%)）を用いた。シリカは、粒径分布が 10%以下である直径約 500 nm の単分散粒径真球状シリカ（日本触媒製 KE-P50）を用いた。ゴム中でシリカを分散させるために、シランカップリング剤（デグッサ製 Si69）を用いた。詳細な配合内容を Table 3-3-1 に示す。

これらをインターナルミキサーに投入し、試料温度が 150 °C になるまで混合した。得られたゴムを 60 °C で温調した金属製 2 本ロールに通し、厚み 2 mm のシート状に整形加工した。その後、加熱プレス機を用いて 170 °C で 12 min 加硫させた。得られた加硫ゴムをクライオミクロトームにて 50 (w) × 100 (D) × 1000 (H) μm に加工することで X 線顕微鏡用試料を得た。

Table 3-3-2

SBR	100
Silica (KE-P50)	50
Si69*	4
Stearic acid	2
Sulfur	1.5
TBBS**	1
DPG***	1

\* bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide

\*\* *N*-tert-butylbenzotiazole-2-sulphenamide

\*\*\* 1,3-Diphenylguanidine.

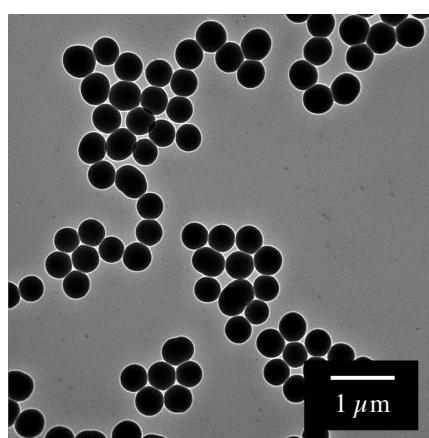


Fig. 3-3-10 単分散粒径真球状シリカ(KE-P50)の TEM 写真

### 3.3.4 結果と考察

#### <X線顕微鏡・X線CT>

Fig. 3-3-11 に KTXM によって得られたシリカ充填ゴムの X 線投影像を示す。Fig. 3-3-11 に示すように擬似ケーラー照明を用いた KTXM 法は、試料に対して均質に照明されていることが分かる。画像中の大きなコントラストの揺らぎは、試料厚みや厚み方向のシリカ粒子の濃度不均一性に由来する。前述したように擬似ケーラー照明を用いることで空間分解能は向上するがコントラストが悪く、投影像ではシリカ粒子を明瞭に観察することができていない。KTXM を用いて CT 撮影により得た再構成像を Fig. 3-3-12 に示す。

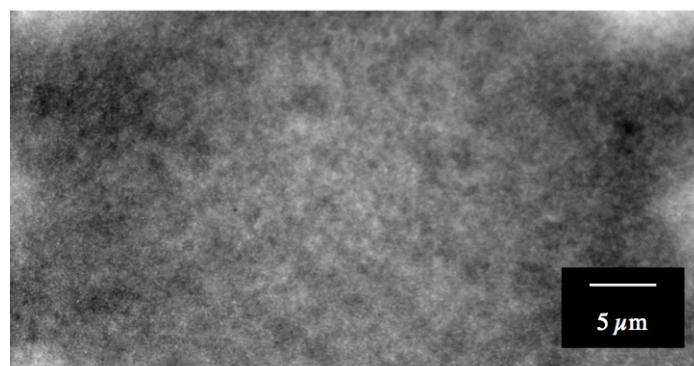


Fig. 3-3-11 KTXM により測定したシリカ充填ゴムの X 線投影像

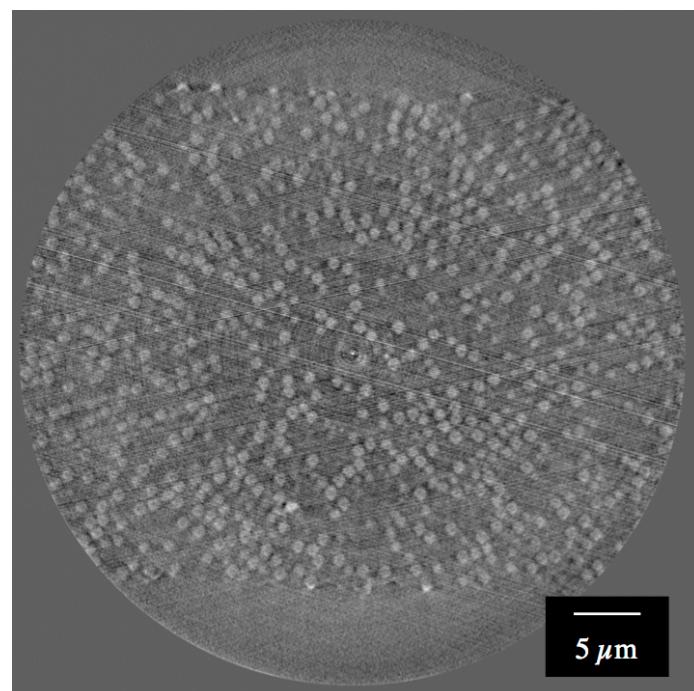


Fig. 3-3-12 KTXM の CT 撮影により得た再構成像

シリカ粒子の周囲は屈折の影響によりコントラストがエッジ強調されていることが分かる。しかし、ゴム中のシリカ粒子の三次元構造を決定するために十分なコントラストは得られていない。この原因は、シリカ粒子径が小さいため X 線吸収量が少ないことが原因と考えられた。

次に、Fig. 3-3-13 に ZPXM によって得られたシリカ充填ゴムの X 線投影像を示す。KTXM に比べ、シリカ粒子のコントラストが高く鮮明に観察できていることが分かる。また、CT 撮影により得た再構成像を Fig. 3-3-14 に示す。KTXM に比べ ZPXM で得た再構成像は、コントラストが高くシリカ粒子が鮮明に観察できている。

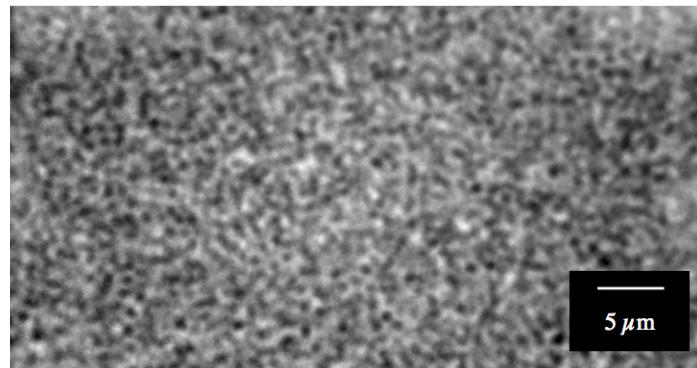


Fig. 3-3-13 ZPXM により測定したシリカ充填ゴムの X 線投影像

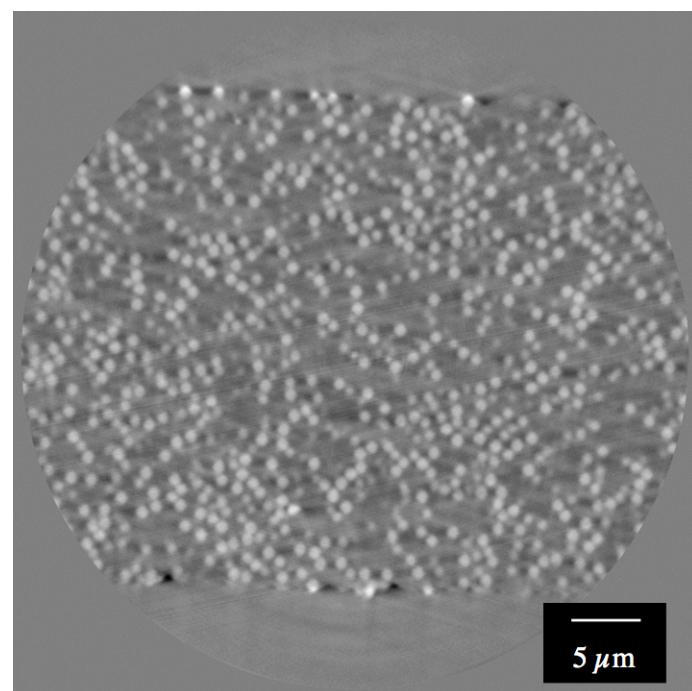


Fig. 3-3-14 ZPXM の CT 撮影により得た再構成像

KTXM および ZPXM の再構成像から粒子／ポリマー界面におけるコントラスト強度プロファイルおよびコントラスト強度プロファイルを微分した結果を Fig. 3-3-15 に示す。

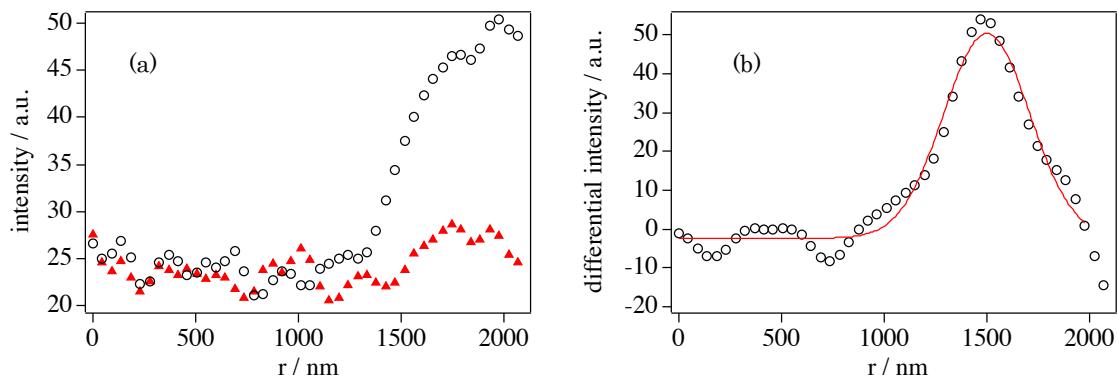


Fig. 3-3-15 (a) 再構成像から粒子/ポリマー界面における強度プロファイル ; ○: ZPXM, ▲: KTXM、(b) ZPXM の強度プロファイルの微分プロファイルとガウス関数によるフィッティング結果 (赤実線)

Fig. 3-3-15 (a)よりシリカ粒子とポリマーのコントラスト比は、KTXM に比べ ZPXM の方が 3 倍程度大きいことが分かる。さらに、Fig. 3-3-15 (b)に示すコントラスト強度プロファイルの微分曲線から得られた半値全幅（空間分解能）は、約 297.6 nm であった。KTXM および ZPXM の X 線投影像の空間分解能 120 nm に比べ低下していることが分かる。この空間分解能の低下は、CT 撮影中に回転ステージ軸が僅かに振動していることが原因と考えられる。

Fig. 3-3-14 に示すように ZPXM の再構成像において、シリカ粒子近傍にグレーな領域が見られる。これはクライオミクロトームで加工した際に発生したボイドに起因すると考えられるが、詳細には別途調査が必要である。次に、KTXM および ZPXM の再構成像を拡大した画像を Fig. 3-3-16 に示す。

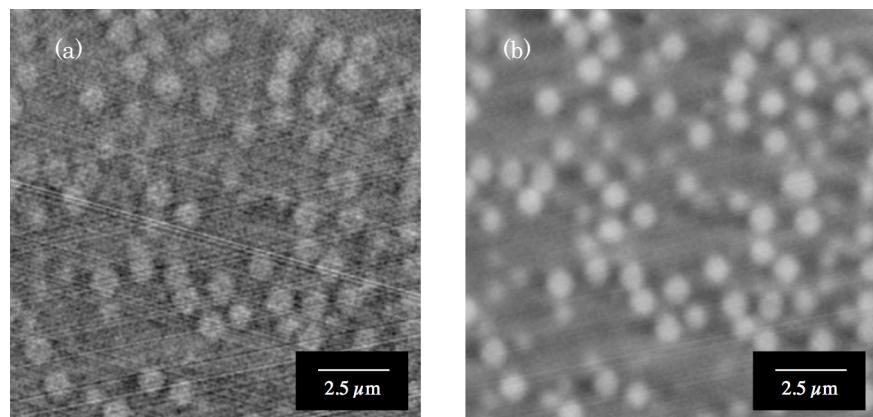


Fig. 3-3-16 再構成像の拡大図; (a) KTXM, (b) ZPXM