

2015B1637

BL19B2

## 加振状態下での小角 X 線散乱その場観察によるフィラー凝集構造変化と ゴムの振動伝達特性との相関

### In-situ SAXS Study on Relationship between Structure Change of Aggregates of Fillers in Rubber Materials under Vibration State

高松 成亮<sup>a</sup>, 矢島 高志<sup>a</sup>, 山本 勝宏<sup>b</sup>Shigeaki Takamatsu<sup>a</sup>, Takashi Yajima<sup>a</sup>, Katsuhiro Yamamoto<sup>b</sup><sup>a</sup>住友理工株式会社, <sup>b</sup>名古屋工業大学<sup>a</sup>Sumitomo Riko Co. Ltd, <sup>b</sup>Nagoya Institute of Technology

カーボンブラック (CB) で補強されたゴムの粘弾性特性に対する CB の分散構造の影響を調査した。CB と混練した架橋ゴム (以下ゴムと省略) において、ブタジエンゴム (BR) 末端に官能基を導入した変性 BR (XBR) をブレンドすることで歪振幅増大に伴う貯蔵弾性率の低下が抑制されていることが確認されている。このメカニズムを解明するため、CB 補強ゴムに微振幅加振 (0.05–1.3%) を与え、加振状態での CB 分散状態で BL19B2 において超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定を行った。得られたデータの解析では、加振方向 ( $\theta_{\parallel}$ ) と加振に対して垂直方向 ( $\theta_{\perp}$ ) に分けて、静的な状態の散乱プロファイルとの比較を行った。その結果、XBR を配合したゴムの  $\theta_{\parallel}$  方向における  $q = 0.005\text{--}0.01\text{ nm}^{-1}$  において、散乱強度が上昇し、 $q = 0.01\text{ nm}^{-1}$  より大きい領域では、散乱強度が減少した。一方、 $\theta_{\perp}$  方向では全体的に散乱強度の低下が確認された。XBR を配合していないものは、 $\theta_{\parallel}$ 、 $\theta_{\perp}$  方向ともに散乱強度の上昇が認められなかった。以上の結果より、歪振幅増大による貯蔵弾性率の低下抑制に対して  $q = 0.005\text{--}0.01\text{ nm}^{-1}$  における加振方向での CB 分散構造変化に着目することが重要であることがわかった。

キーワード： ゴム (rubber), 補強材 (reinforcing material), 静的ばね定数 (static spring constant), 動的弾性率 (dynamic modulus), ペイン効果 (Payne effect)

#### 背景と研究目的：

カーボンブラック (CB)、シリカ等の補強材 (フィラー) を配合することにより補強されたゴムは、自動車、産業用機器におけるタイヤ、防振ゴム製品に用いられている。しかし、補強材配合ゴムにおいて、補強材の充填量が増すほど、微振幅領域 (0.05%) から振幅が大きくなるに従い貯蔵弾性率が低下する現象があらわれる (ペイン効果<sup>[1])。この現象はゴム内部で補強材が形成する凝集体ネットワーク構造が崩れることによるものと一般的に考えられている。しかし、実際に実験的に捉えた例はほとんど報告されていない。</sup>

今回、我々は放射光利用計測技術の持つ時間分解能の高さを利用し、ゴムの加振状態における CB 分散状態を捉えることにより、ゴムの貯蔵弾性率に及ぼす CB 分散状態の影響を明らかにすることを目的に実験を行った。過去に、SPring-8 BL19B2 でゴム材料の小角・超小角 X 線散乱実験を実施し、散乱強度プロファイル ( $I(q)$ ) の  $q$  依存性  $I(q) \propto q^{-a}$  のべき指数より、質量フラクタル次元  $a$  (以下「べき乗の値」) を解析することで、ゴム中の CB 凝集体ネットワーク構造が伸長 (5–50%) により大きく変形するゴムほど貯蔵弾性率の歪依存性が小さい傾向を確認してきた<sup>[2,3]</sup>。この結果を踏まえ、今回は防振ゴムやタイヤの実使用領域に近い微振幅歪 (0.05–5%) をゴムに与え、同時に超小角 X 線散乱測定を行うことで補強材である CB の分散状態と特性との関係を調査した。

#### 実験：

原料ゴムとしてイソプレンゴム、ブタジエンゴム (BR) 末端に官能基を導入した変性 BR (XBR) を使用した。原料ゴム中への CB の混練は、密閉式混練機 (容量 2400 ml) を用いて行った。架橋剤の混練は 8 インチロールで実施した。加硫は、熱板温度 160°C のプレスにてプレス圧 15 MPa で 20 分間行った。実験に用いた CB は、ASTM の分類で高耐摩耗性とされる HAF (High Abrasion Furnace) 級 CB、中補強性とされる SRF (Semi Reinforcing Furnace) 級 CB である。実験に用いたゴ

ム試料の内容及び CB のコロイダル特性に関しては、表 1 にまとめた。実験に用いた試料の CB 配合量、CB 混練時間について予備実験を行った。CB 配合量は、粘弾性試験結果より、ポリマー 100 グラム当量に対して 50 グラム当量未満の配合では歪振幅に対する貯蔵弾性率の変化が小さいことから、CB 配合量 50 グラム当量のゴムで実験を実施した。また、混練時間に関しては、1 分と 6 分の混合時間違いでゴムを作製して粘弾性測定試験を実施した結果、6 分練りのゴムの方がゴム物性の動倍率が良化していたことから、6 分練りのゴムで実験を実施した。

得られた 2 mm 厚のゴムシートを物性測定ならびに超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定に用いた。USAXS 測定は SPring-8 の BL19B2 で実施し、X 線エネルギーは 18 keV、入射光サイズが約 200  $\mu\text{m}$ 、カメラ長 41.3 m、散乱ベクトル  $q$  のレンジは 0.005–0.04  $\text{nm}^{-1}$ 、ダイレクトビームストッパー径は 3 mm とした。カメラ長の較正はコラーゲン試料の回折ピークを測定して行った。検出器は PILATUS 2M を使用した。加振しながらの USAXS 測定における露光時間に関しては、1~5 分の間に設定して実験を行っており、今回実施した 100 Hz の加振における振動 1 周期に対して十分に長い時間となっている。また、静的状態で USAXS 測定を行う場合、伸長前後のゴムを測定する場合には、露光時間を 5 分としている。

ゴムの加振装置は、BL19B2 の第 2 実験ハッチ内に設置した (図 1)。測定ゴム試料 (縦 30 mm  $\times$  横 5 mm  $\times$  厚み 2 mm) を取り付けた後、100 Hz で歪を 0.05%、0.5%、1.3% で加振し、同時にビームを試料部分に照射し USAXS 測定を実施した。今回、加振時間を 1、2、4、5 分と変え、その間露光し続ける USAXS 測定を行ったが、散乱プロファイルに差異は確認できなかった。そのため、それ以上の長時間加振の測定は行わず、5 分の加振条件を基本として測定を実施した。測定により取得した散乱強度の二次元データは、加振方向に垂直方向 (二次元散乱パターンの赤道方向) を方位角  $\theta = 0^\circ$  として、加振方向 ( $-135^\circ \leq \theta \leq -45^\circ$ ,  $45^\circ \leq \theta \leq 135^\circ$ ,  $\theta_{//}$ ) と加振方向に対して垂直方向 ( $-45^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ ,  $135^\circ \leq \theta \leq 225^\circ$ ,  $\theta_{\perp}$ ) に分けて平均化 (扇形平均) し、一次元プロファイル化した後、静的状態で測定した散乱強度に対して加振状態での散乱強度増減率を比較することで、静的状態と加振状態での CB 分散状態の違いを評価した。伸長前後のゴムを USAXS 測定する際は、伸長治具にセットした未伸長のゴムを USAXS 測定した後、そのゴム試料を 50% 伸長し、続けてゴムが伸長された状態のまま測定を実施した。なお、測定試料は、伸長方向が実験ハッチ床面と水平になる様にセットしている。取得した散乱強度の二次元データは、伸長方向 (二次元散乱パターンの赤道方向) を方位角  $\theta = 0^\circ$  として、 $-45^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ ,  $135^\circ \leq \theta \leq 225^\circ$  で一次元プロファイル化している。

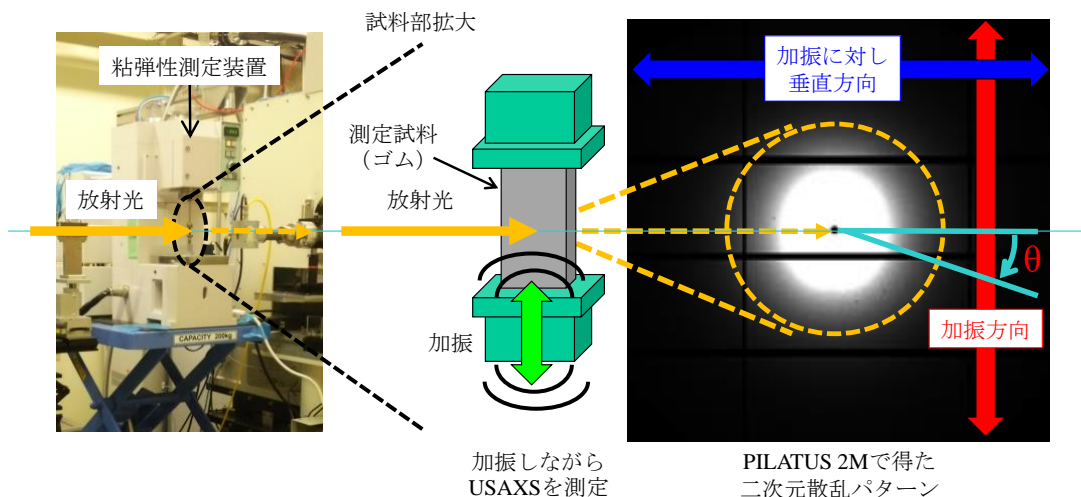


図 1 測定装置の概要と二次元散乱パターンの一次元プロファイル化方向

結果および考察 :

今回の実験に用いた表 1 の各ゴムをマイクロトームにより面出し、CB の分散状態を観察するため、その表面を位相像モード AFM (Atomic Force Microscope) により観察した (図 2)。HAF 級 CB と、SRF 級 CB を用いたゴムでの分散状態の差は明確に判断できるが、XBR が CB の分散に与える影響は明確にすることができなかった。そのため、USAXS 測定により各ゴムの散乱プロファイルを取得し、解析により CB の分散状態を調べた結果を表 1 にまとめた。表 1 の  $R_g$  は粒子の慣性半径を表し、 $R$  は粒子が球状であることを仮定した場合の半径であり、 $R = R_g(5/3)^{0.5}$  の関係

がある。 $R_g$  及び  $R$  は、各試料について行った USAXS 測定から得られる試料中の平均構造を代表する値である。静的状態のゴム試料で測定した散乱プロファイル(図 3)を Unified-Guinier Power Law<sup>4)</sup>を用いてフィッティングを行った。散乱プロファイルの解析結果から、HAF においては直径 129 nm 程度の二次粒子を形成していることと、SRF 試料には直径 271 nm 程度の二次粒子が存在していることがわかった。また、SRF 試料に XBR を配合したゴムにおいても直径 245 nm 程度の二次粒子が存在していることがわかり、静的な USAXS 測定では XBR を配合することで二次粒子径の減少が確認できた。さらに、小角側の散乱強度もそれぞれ増大していることから CB がより高次の構造を形成していることが伺える。

表 1 に示したゴム特性として併記した動的弾性率と静的ばね定数の比の違いは、静的状態 USAXS 測定した CB 分散状態から説明することは難しい。更に、CB を SRF 級 CB として、XBR の配合有無が異なるゴム(表 2)で伸長前後での USAXS 測定を行うと、XBR を配合したゴムは、凝集体ネットワーク構造に由来する  $q$  が  $0.01 \text{ nm}^{-1}$  よりも小さい領域での散乱プロファイルの変化が大きく(図 4)、べき乗の値の変化が大きくなることが確認されている(表 2)。これは、XBR と CB との密着性が高くなることで、凝集構造が分断し難くなり、ポリマーの変形に CB の凝集構造が追従していることを示唆していると考えられる。

表 1 カーボンブラック (CB) 特性とゴム中の CB 分散状態ならびにゴム特性

ポリマー	CB 種	コロイダル特性		USAXS		動的弾性率(100 Hz*0.05%)/ 静的ばね定数(15 Hz*4.5%)
		粒子径 (nm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	$R_g$ (nm)	$2R$ (nm)	
イソプレン	HAF 級 CB	28	83	50	129	1.78
イソプレン	SRF 級 CB	80	30	105	271	1.49
イソプレン +XBR	SRF 級 CB	80	30	95	245	1.20

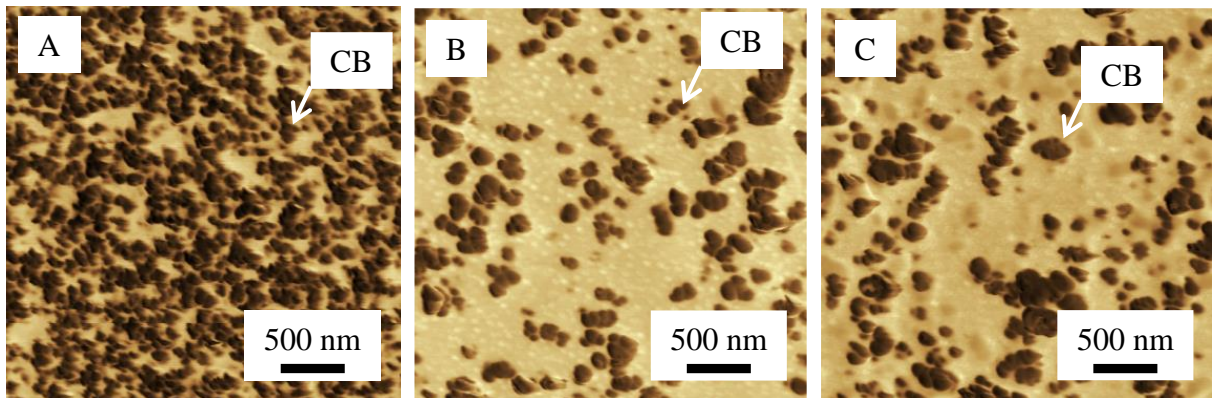


図 2 位相像モード AFM で実験に用いたゴムの CB の分散状態を観察した結果

- A : ポリマーがイソプレン、CB が HAF 級 CB のゴム
- B : ポリマーがイソプレン、CB が SRF 級 CB のゴム
- C : ポリマーがイソプレン+XBR、CB が SRF 級 CB のゴム

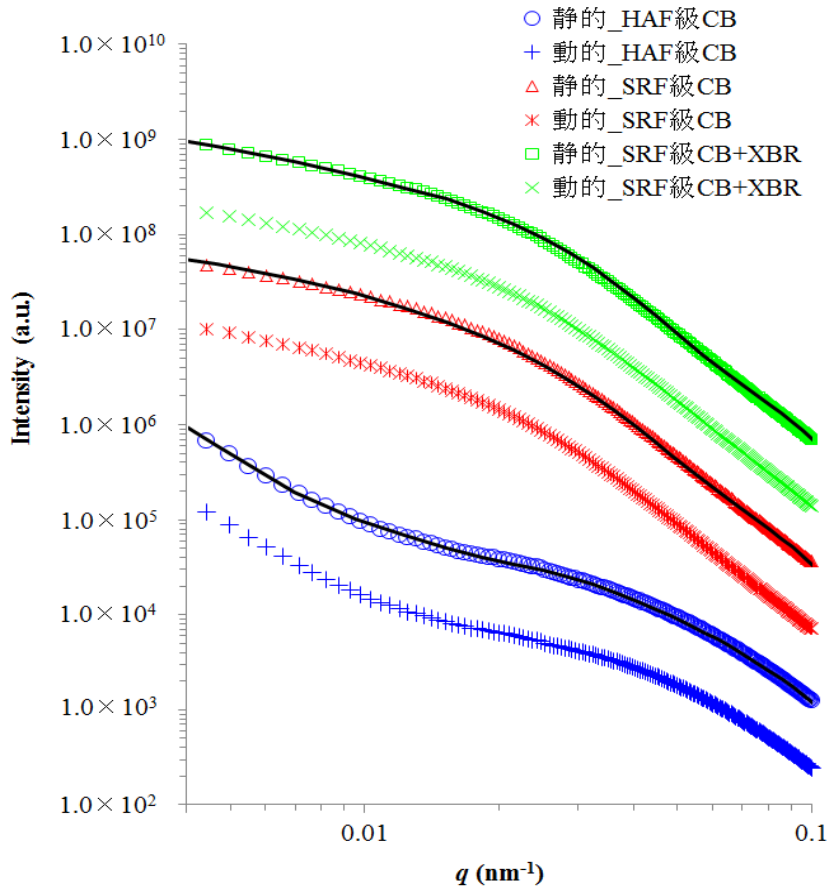


図3 静的・動的（加振）状態のUSAXS 散乱プロファイル  
 静的は未加振の状態、動的は 100 Hz で歪が 1.3%加振時のプロファイル、  
 黒の実線は Unified-Guinier Power Law による計算プロファイルを表す。

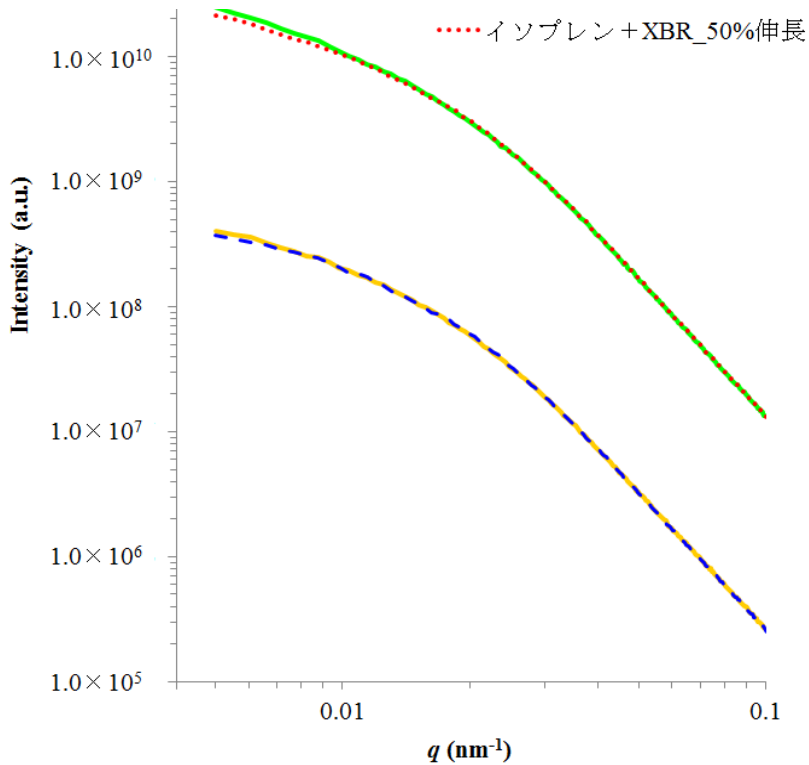


図4 未伸長時と伸長時のUSAXS 散乱プロファイル

表 2 変性 BR (XBR) 有無による伸長時におけるべき乗の値の変化

ポリマー	CB 種	未伸長時のべき乗の値	50%伸長時のべき乗の値	未伸長時から 50%伸長時に変化したべき乗の値
イソプレン	SRF 級 CB	2.1	2.0	-0.1
イソプレン +XBR	SRF 級 CB	2.0	1.8	-0.2

次に、CB 種違い及び XBR を配合した試料の 15 Hz での貯蔵弾性率の歪依存性について図 5 に示す。XBR を配合したゴムが最も貯蔵弾性率の歪依存性が小さいことがわかる。

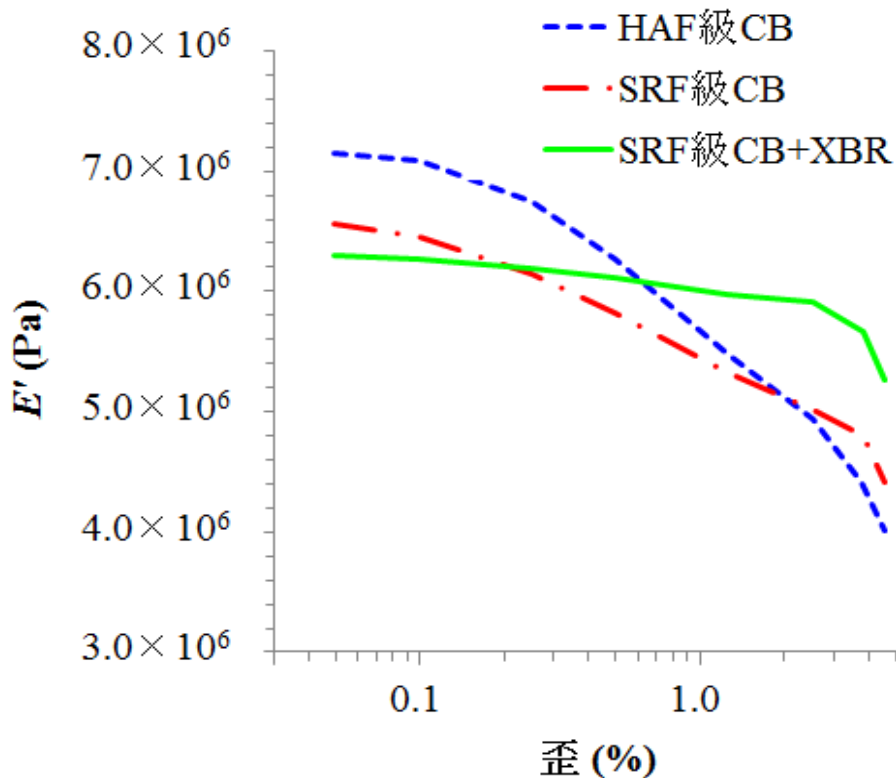


図 5 CB 種違い及び XBR を配合した試料の 15 Hz で測定した貯蔵弾性率の測定結果

加振状態での USAXS 測定を実施すると、静的状態と加振状態で散乱プロファイルの強度変化が確認でき、 $([\text{加振状態の散乱強度}] - [\text{静的状態の散乱強度}]) / [\text{静的状態の散乱強度}] \times 100$  を強度増減率として計算した。 $\theta_{//}$ 方向での静的状態と加振状態の散乱プロファイルの強度変化率を確認すると、貯蔵弾性率の歪依存性が大きい HAF 級 CB を用いたゴムは、 $q \leq 0.01 \text{ nm}^{-1}$ での CB の凝集体ネットワーク構造に起因する部位の散乱強度増減率が大きく減少した (図 6a)。それに対し、貯蔵弾性率の歪依存性の小さい XBR を用いたゴムは、 $\theta_{//}$ 方向における  $q \leq 0.01 \text{ nm}^{-1}$ の強度増減率がプラス方向になっていた (図 6a)。一方、 $\theta_{\perp}$ 方向においては、XBR を用いたゴムは  $q \leq 0.01 \text{ nm}^{-1}$ の強度増減率は変化しないが、高  $q$  領域の強度増減率はマイナスとなる。他の試料の  $\theta_{\perp}$ 方向の強度増減率は、マイナス方向になる傾向にある (図 6b)。XBR を用いたゴムと、他のゴム試料との強度増減傾向の違いに関しては、 $\theta_{//}$ 方向、 $\theta_{\perp}$ 方向共に、図 6a、図 6b において破線 (水色) で表した  $q = 0.01 \text{ nm}^{-1}$  近傍で現れる。

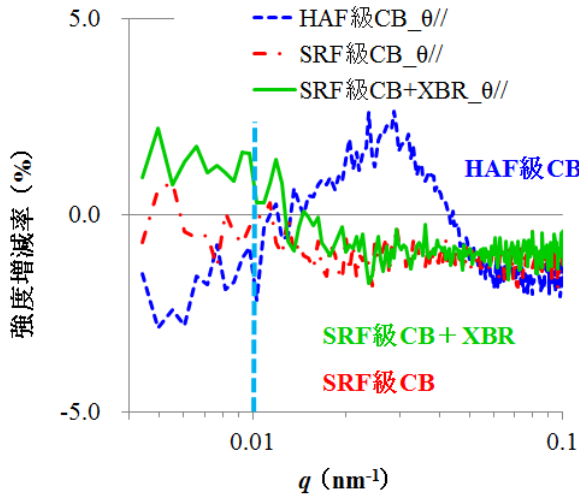


図 6a 100 Hz、歪 1.3%の振動における  $\theta_{//}$  方向での散乱プロファイルの強度増減率

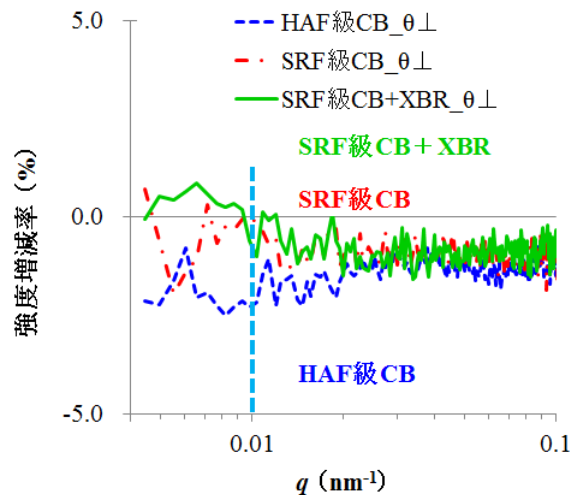


図 6b 100 Hz、歪 1.3%の振動における  $\theta_{\perp}$  方向での散乱プロファイルの強度増減率

架橋ゴムの粘弾性特性に及ぼす CB 分散状態の影響について調査した。動倍率、貯蔵弾性率の歪依存性の異なる架橋ゴムの静的状態での CB 分散状態を走査型プローブ顕微鏡観察や SPring-8 BL19B2 における試料が静的状態での USAXS 測定では差異が認められなかった。しかし、架橋ゴムに粘弾性測定機により微振幅加振を与え、静的状態との散乱強度の差を比較することで微振幅領域における振幅の増加に伴う貯蔵弾性率低下現象（ペイン効果）に影響する CB 分散状態変化を示唆する結果を得た。ゴム試料を静的状態で測定した USAXS データでは、Porod 領域の散乱強度の  $q$  依存性では SRF 試料における XBR 配合の有無での差は認められていない。しかし、貯蔵弾性率の歪依存性の小さい XBR を配合した SRF 試料では、加振状態で USAXS 測定を行った場合、 $\theta_{//}$  方向で  $q \leq 0.01 \text{ nm}^{-1}$  領域で強度増減率が増加し、 $q \geq 0.01 \text{ nm}^{-1}$  では減少した。

この結果より、ゴムに微振幅加振を与えた時に加振方向と同方向 ( $\theta_{//}$ ) での  $q \leq 0.01 \text{ nm}^{-1}$  における CB 二次粒子が形成する高次構造が静的状態と比較して、変化しないもしくは高次構造を形成する二次凝集体量が増加する方が、歪振幅の増加による貯蔵弾性率の低下が抑制されていると推察される。これは、歪振幅増加による CB 二次凝集体が形成する高次構造の分断が起こりやすくなるのが要因と考えられる。

今後の課題：

今回の測定では、小角側で  $q$  が  $5.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  付近までの領域において、静的状態と加振状態での散乱プロファイルの強度増減率を調べたところ、加振により CB の凝集体ネットワーク構造が崩れる現象が確認できた。この強度増減率のプロットにおいては、 $q$  が  $5.0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$  よりも小さい領域でも強度変化を生じることが予想され、更に大きな凝集体ネットワーク構造が変化している可能性がある。そのため、加振による CB の凝集構造変化全体を解明するためには、 $q$  がより小さい領域での USAXS 測定の必要があると考えている。

参考文献：

[1] A. R. Payne, *Rubber Plast. Age*, **111**, 963 (1961).  
 [2] 2011A1745, 平成 23 年度 SPring-8 重点産業利用課題成果報告書.  
 [3] 2011B1950, SPring-8 利用研究成果集, **1**(2), 59 (2013).  
 [4] G. Beaucage, *J. Appl. Cryst.*, **28**, 717 (1995).

©JASRI

(Received: March 18, 2016; )