

2012A1121

BL40XU

## X線光子相関分光法を用いたシリカ充填加硫ゴムの ダイナミクスに関する研究 Dynamics of Vulcanized Rubber Filled with Silica Studied by X-ray Photon Correlation Spectroscopy

篠原 佑也<sup>a</sup>, 岸本 浩通<sup>a,b</sup>, 雨宮 慶幸<sup>a</sup>  
Yuya Shinohara<sup>a</sup>, Hiroyuki Kishimoto<sup>b</sup>, Yoshiyuki Amemiya<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東京大学大学院新領域創成科学研究科, <sup>b</sup>住友ゴム工業株式会社

<sup>a</sup>Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, <sup>b</sup>Sumitomo Rubber Industries Ltd.

本研究では、加硫ゴム中でのシリカ粒子のダイナミクスを解明するために、X線光子相関分光測定を実施した。実験の結果、未加硫ゴムと比較してダイナミクスが極めて遅くなっていることが明らかになった。一方で未加硫ゴムにおいて観察されたように、ダイナミクスが試料の扱いに敏感であるため、より再現性のあるデータ取得に向けて、実験時の試料の取扱いを今後工夫していかなければならないことが明らかになった。

**キーワード：** X線光子相関分光法、加硫ゴム、ダイナミクス

### 背景と研究目的：

ゴムにカーボンブラックやシリカなどのナノ粒子を充填すると、破壊強度や粘弾性特性などの力学物性が向上する「補強効果」が観察される。この補強効果は、タイヤなどにゴムを用いる際になくしてはならないものとなっているが、その機構に関しては未解明な点が多い。我々のグループではこれまでに SPRING-8 BL20XU, BL40B2, BL03XU での時間分割 2 次元極小角・小角 X 線散乱<sup>[1]</sup>を用いたゴム延伸時のナノ粒子凝集構造変形過程の観察<sup>[2]</sup>や、BL47XU での X 線 CT を用いたナノ粒子凝集構造の 3 次元実空間配置の解明<sup>[3]</sup>などを実施し、ゴムの大幅変形時のナノ粒子凝集構造の変形や、力学物性との相関について明らかにしてきた。しかし、周波数依存する力学物性とナノ粒子充填との解明を明らかにするためには、ゴム中でのナノ粒子のダイナミクスに関する知見を得なければならない。

そこで、我々のグループではこれまで BL40XU において X 線光子相関分光法 (X-ray Photon Correlation Spectroscopy: XPCS)<sup>[4-6]</sup>を実施してきた。XPCS とはいわば X 線を用いた動的な光散乱である。実験的には (準) コヒーレントな X 線を生成し、それを用いて散乱像の時間分割測定を実施し、得られたスペックル像 (図 1) の強度相関から系のダイナミクスに関する知見を得る手法である。X 線を用いているため、ナノ粒子充填ゴムのような可視光に対しては不透明な試料に対しても適用することができ、また波長が短いためマイクロスケールの揺らぎを測定するのに適している。

これまでに我々は、主に未加硫ゴムにシリカやカーボンブラックなどのナノ粒子を充填した系を対象に研究を進めてきており<sup>[7]</sup>、例えばゴム練りからの経過時間でナノ粒子が示す Aging 挙動<sup>[8]</sup>や、加硫過程におけるナノ粒子ダイナミクス変化<sup>[9]</sup>を明らかにしてきた。

本研究では以上の背景をもとに、タイヤなどに実際に用いられるゴム材料の物性解明を目指して、シリカ充填加硫ゴムへと XPCS を適用した。

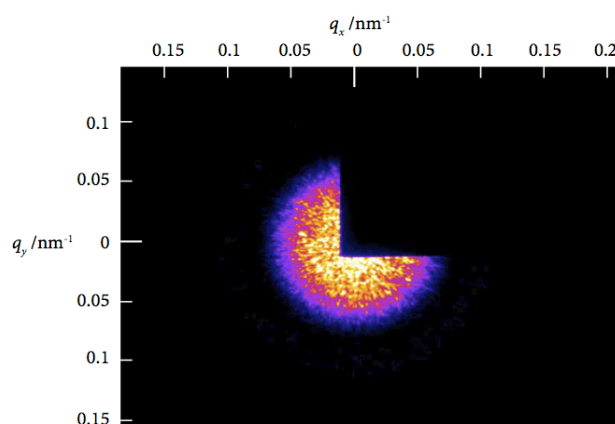


図 1 ナノ粒子充填ゴムからのスペックル像<sup>[11]</sup>

**実験：**

XPCS 実験は SPring-8 の BL40XU にて実施した。実験に関してはこれまで本グループで実施してきたもの<sup>[7]</sup>と同様に、ヘリカルアンジュレーターからの 10.5 keV の準単色 X 線を 5 ミクロン程度のピンホールに通して準コヒーレントな X 線を生成し、それを LINKAM 社製の温度制御ステージ中に設置した試料に照射し、小角散乱領域のスペックル像を 3 m 程度下流においた検出器で 0.1 Hz の読み出し間隔で時間分割測定した。検出器としては XPCS 用の Image Intensifier<sup>[10]</sup>と組み合わせた CCD 型 X 線検出器(C4880-80)を用いた。試料としてはシリカ粒子をスチレンブタジエンゴムに 5-30%程度の体積分率で練り込み、硫黄架橋したものをを用いた。実験時には試料温度を室温から 150°C の間で数点選び、測定を実施した。

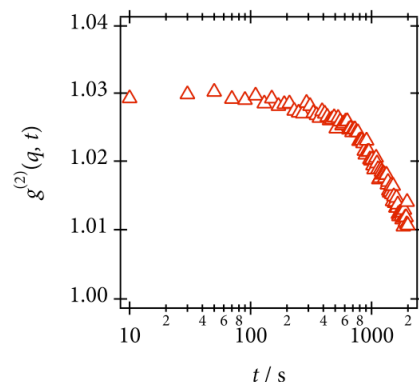


図 2 アンサンブル平均した時間相関関数

**結果および考察：**

図 2 にはシリカ充填スチレンブタジエンゴムの XPCS 実験で得られた強度相関関数を示す ( $q = 0.08 \text{ nm}^{-1}$ )。シリカの体積分率は 5%、試料の温度は 30°C であった。強度揺らぎの時間相関関数について方位角平均をとることで、実効的なアンサンブル平均を実施した。図から明らかなおおよそ 1000 秒程度の緩和を示す。これは未加硫ゴムで観察された数秒から数十秒のダイナミクス<sup>[7-9]</sup>と比較すると極めてゆっくりとしたものであり、ゴムが架橋したことによる影響だと考えられる。

一方で、よりダイナミクスの詳細については温度やナノ粒子の体積分率を系統的に制御した際の結果の比較が必要であるが、今回の実験では測定毎に観測される緩和時間が異なるなど、再現性のあるデータを得ることができなかった。これは、未加硫ゴムの XPCS と同様に、試料に僅かでも触れると系のダイナミクスが大きく変化してしまうことや、試料架橋からの経過時間による Aging などに関係していることが考えられる。XPCS の場合にはデータ量が膨大になるため、全てのデータをビームタイム中に処理して確認することができない。

したがって、どのデータもおおよそ 1000 秒程度のゆっくりとした緩和をしていることは生データから確認していたが、十分な定量性のある再現性の確認まではビームタイム中に実施することができなかった。

**今後の課題：**

前項で述べたように、今回のデータでは加硫により緩和時間が大幅に長くなることは明らかになったが、試料の種類や温度に対する依存性を明らかにするほどの再現性は得られなかった。未加硫ゴムの際と同様に、これに関しては試料の取扱を工夫することで克服できると考えている。2012B 期でも課題が採択されたので、今回の結果をもとにより試料の取扱を工夫することで、加硫ゴム中でのナノ粒子ダイナミクス解明を目指す。

**参考文献：**

- [1] Y. Shinohara, H. Kishimoto, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, N. Yagi, K. Muraoka, T. Mizoguchi, and Y. Amemiya, *Journal of Applied Crystallography*, **40**, s397-s401 (2007).
- [2] H. Kishimoto, Y. Shinohara, Y. Amemiya, K. Inoue, Y. Suzuki, A. Takeuchi, K. Uesugi, and N. Yagi, *Rubber Chemistry & Technology*, **81**, 541-551 (2008).
- [3] H. Kishimoto, M. Naito, Y. Shinohara, A. Takeuchi, K. Uesugi, Y. Suzuki, and Y. Amemiya, *Polymer Journal*, in press.
- [4] M. Sutton, *Comptes Rendus Physique*, **9**, 657-667 (2008).
- [5] R. L. Leheny, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **17**, 3-12 (2012).
- [6] 篠原佑也, 高分子, **60**, 178-181 (2011).
- [7] Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L300-L302 (2007).
- [8] Y. Shinohara, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Macromolecules*, **43**, 9480-9487 (2010).

- [9] Y. Shinohara, H. Kishimoto, T. Maejima, H. Nishikawa, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Soft Matter*, **8**, 3457-3462 (2012).
- [10] Y. Shinohara, R. Imai, H. Kishimoto, N. Yagi, and Y. Amemiya, *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**, 737-742 (2010).
- [11] Y. Shinohara, Doctoral Dissertation, The University of Tokyo (2011).

©JASRI

---

(Received: November 16, 2012; Early edition: August 30, 2013; Accepted: November 1, 2013;  
Published: December 10, 2013)