

# コントラスト変調法を用いたゴム/フィラーコンパウンドの構造解析

Structural analysis of rubber/filler compounds using contrast modulation method

西辻 祥太郎<sup>1)</sup> 田中 雄基<sup>2)</sup> 岸本 瑞樹<sup>2)</sup> 内田 公典<sup>2)</sup>

Shotaro NISHITSUJI Yuki TANAKA Mizuki KISHIMOTO Kiminori UCHIDA

<sup>1)</sup>山形大学 <sup>2)</sup>三井化学株式会社

## (概要)

実用のゴム製品に配合されるフィラーは 1 種類のみならず、要求される物性に応じて複数のフィラーが配合される場合がある。しかしながら、複数のフィラーが配合されたゴムコンパウンドにおいて、散乱法を用いて各フィラーの凝集構造をそれぞれ定量評価した例は少ない。本研究では、これまで報告されてきた 3 成分系(ゴム/フィラー/溶媒)に対するコントラスト変調法を 4 成分系(ゴム/フィラー A/フィラー B/溶媒)に拡張し、各成分の部分散乱関数を計算することを目指した。さらに、溶媒膨潤法とは別のアプローチとして、フィラー A、フィラー B に対する小角 X 線散乱(SAXS)と SANS の散乱コントラストの違いを利用したコントラスト変調実験も行った。

## キーワード：

カーボンブラック、シリカ、SANS、SAXS、コントラスト変調、架橋

## 1. 目的

ゴム/フィラーコンパウンドの製品開発において、フィラーの凝集構造やゴム/フィラー界面の構造を解明し、物性との相関を明らかにすることは重要である。竹中らは、ポリスチレンブタジエンランダムコポリマー(SBR)/シリカのコンパウンドを、様々な比率の重水素化ヘキササン/ヘキササン混合溶媒で膨潤させた状態で小角中性子散乱(SANS)実験を行っている。得られたプロファイルからコントラスト変調法により各成分の部分散乱関数を計算し、フィラーの凝集構造、ゴム/フィラー界面層、ゴムの架橋構造の定量評価に成功している。しかしながら、実用のゴム製品においては 1 種類のフィラーだけでなく、要求される物性に応じて複数のフィラーが配合される場合がある。複数のフィラーが配合されたゴムコンパウンドにおいて、フィラーの凝集構造をそれぞれ定量評価した例は少ない。

本研究では、これまで報告されてきた 3 成分系(ゴム/フィラー/溶媒)に対するコントラスト変調法を 4 成分系(ゴム/フィラー A/フィラー B/溶媒)に拡張し、各成分の部分散乱関数を計算することを目指した。さらに、溶媒膨潤法とは別のアプローチとして、フィラー A、フィラー B に対する小角 X 線散乱(SAXS)と SANS の散乱コントラストの違いを利用したコントラスト変調実験を行い、部分散乱関数を計算することを目指した。

## 2. 方法

エチレンプロピレンゴム(EPDM)にフィラーとしてカーボンブラック、シリカを混練して過酸化物架橋させたプレス成形品を試料とした。比較用として、カーボンブラックのみ、シリカのみを配合して混練した試料もそれぞれプレス成形した。溶媒膨潤法用にプレス成形品を重水素化 p-キシレン/p-キシレン混合溶媒(D/H)で 48 h 以上膨潤させた試料を準備した。カーボンブラックとシリカを配合した試料は、EPDM、カーボンブラック、シリカの自己相関項およびそれぞれの相互相関項を考慮して、理論上は合計 6 つの部分散乱関数を計算できる。よって、実験誤差を少なくするために 11 種類の D/H 混合体積比(D/H = 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0)の混合溶媒で膨潤させた。カーボンブラックのみ、シリカのみをそれぞれ配合した試料は 5 種類の D/H 混合体積比(D/H = 0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0)とした。SANS 実験は、JRR-3 の SANS-J にてカメラ長 2 m と 10 m のデータを測定した。露光時間は 2 m を 15 min、10 m を 30 min とした。SAXS 実験は SPring-8 の BL03XU にて測定した。

### 3. 結果及び考察

図 1 に重水素化 p-キシレン/p-キシレン混合溶媒で膨潤させた EPDM/カーボンブラック/シリカ試料の SANS プロファイルを示す。全てのプロファイルにおいて、散乱ベクトル  $q = 0.02-0.5 \text{ nm}^{-1}$  の範囲でショルダーが観察された。これはカーボンブラックとシリカの1次粒子と凝集体に由来する。ショルダーの散乱強度や位置は溶媒のD/H比率に応じて変化した。また、 $q=0.5 \text{ nm}^{-1}$ 以降の広角側においてもショルダーが観察された。その散乱強度はD/H比率とともに増加していることから、EPDM の架橋網目の熱的な揺らぎに由来する散乱と考えられる。したがって、当初の目論見通りコントラスト変調実験が適切に行われたと判断した。今後、各成分の密度の値を用いて自己相関項および相互相関項に由来する部分散乱関数を計算できるかどうか検討予定である。

図 2 に EPDM/カーボンブラック/シリカ試料の SANS および SAXS プロファイルを示す。SANS および SAXS のプロファイルにおいてショルダーが観察された。溶媒膨潤させる前のプレス成形品であるため、EPDM の架橋網目に由来する散乱は観測されず、カーボンブラックとシリカの1次粒子と凝集体に由来する散乱が観察されたと考えられる。また、その散乱強度は SANS と SAXS で異なることが分かり、これは SANS に対する散乱コントラストはシリカよりもカーボンブラックの方が強く、SAXS に対する散乱コントラストはカーボンブラックよりもシリカの方が強いためである。よって、プレス成形品においても散乱コントラストを変化させた実験を行うことができた。今後、溶媒膨潤コントラスト変調データと同様に、溶媒膨潤前の SANS と SAXS データから部分散乱関数を計算できるかどうか検討予定である。

以上をまとめると、本研究によって、コントラスト変調実験を用いて EPDM/カーボンブラック/シリカのフィラー2 種系の凝集構造を定量評価できる可能性を見出した。

### 4. 引用(参照)文献等

(1) Mikihiro Takenaka, Shotaro Nishitsuji, Naoya Amino, Yasuhiko Ishikawa, Daisuke Yamaguchi, and Satoshi Koizumi, *Macromolecules*, 42, 308-311 (2009).

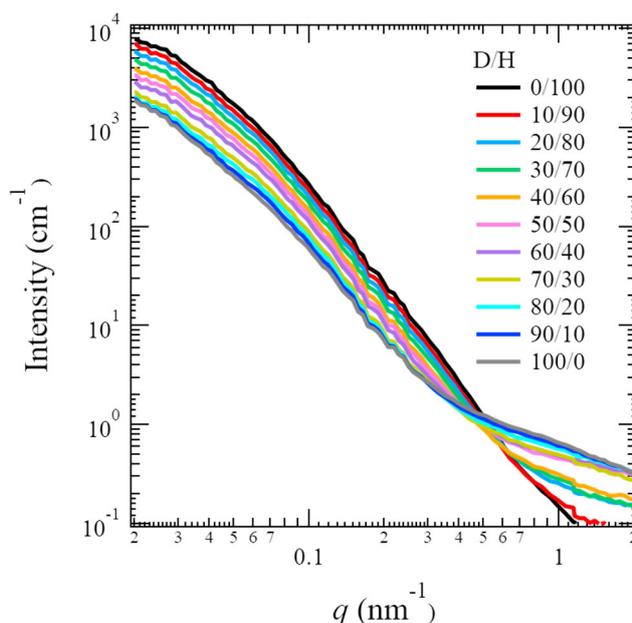


図 1. 重水素化 p-キシレン/p-キシレン混合溶媒で膨潤させた EPDM/カーボンブラック/シリカ試料の SANS プロファイル

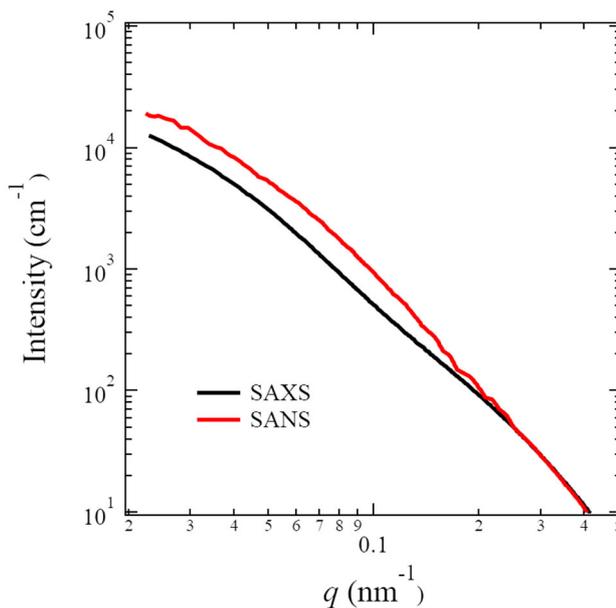


図 2. EPDM/カーボンブラック/シリカ試料の SANS と SAXS プロファイル