

## X 線光子相関分光実験における照射損傷の架橋密度依存性 Dependence of Radiation Damage on Cross-link Density for XPCS Measurement

篠原 佑也<sup>a</sup>, 山本 奈央子<sup>a</sup>, 岸本 浩通<sup>a,b</sup>, 雨宮 慶幸<sup>a</sup>  
Yuya Shinohara<sup>a</sup>, Naoko Yamamoto<sup>a</sup>, Hiroyuki Kishimoto<sup>a,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.

シリカ粒子を充填したスチレンブタジエンゴムをシクロヘキサノンで膨潤した試料に対して X 線光子相関分光実験を実施した。X 線照射時間の増大とともにシリカ粒子に起因する散乱強度の減少が観察され、またその減少の度合いは架橋密度に大きく依存することが明らかとなった。散乱強度の減少原因に関しては、X 線の照射によりゴムの架橋が破壊され、その結果、シリカ粒子が X 線の照射部分から外部に移動したと考えられる。

**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は不可欠な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。我々はこれまでに SPring-8 の BL20XU, BL40B2, BL03XU での時間分割 2 次元極小角・小角 X 線散乱[1]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[2]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[3]などを実施し、ゴムを大変形した際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)[4-6]を実施してきた。XPCS とはいわば X 線を用いた動的散乱である。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ミクロスコピックな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[7]、例えばゴム練りからの経過時間でナノ粒子が示す Aging 挙動や[8]、加硫過程におけるナノ粒子ダイナミクス変化[9]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、有機溶媒で膨潤したシリカ充填加硫ゴムへと XPCS を適用し、ダイナミクスの架橋密度依存性を解明することを目的として実験を実施した。本報告ではその過程で明らかとなった照射損傷の架橋密度依存性について報告する。

### 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[7]と同様に、5 μm 程度のピンホールを用い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時間分割測定した。検出器としては XPCS 用の Image Intensifier [10]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% の体積分率で練り込み、過酸化剤架橋したものをを用いた。過酸化剤の添加

量を変えることで異なる架橋密度の試料を用意した。シクロヘキサノンに浸した状態で、室温にて測定を実施した。

#### 結果および考察：

図1に XPCS 実験中に得られた散乱強度データの時間変化を示す。散乱ベクトルの絶対値  $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$  における各ピクセルの散乱強度の時系列データを示したものである。一番上の架橋密度が高いものに関しては、照射してからしばらくの間はシリカの揺らぎに対応した散乱強度揺らぎが観測されているが、徐々に散乱強度が減衰していき、それに伴って散乱強度揺らぎも観測されなくなっていく。この散乱強度の減衰は、X線の照射により架橋が破壊され、架橋によって形成されたゴムのネットワークがほどけてしまった結果、シリカが照射部分の外に移動してしまったことを示唆している。以上の考察は、図1に示したように架橋密度を低くしていくことで、散乱強度の減衰がより短時間で生じていることから支持される。また、測定後に別の部位に照射したところ、シリカ起因の散乱強度やその揺らぎは同様に観測されたので、以上の変化はX線の照射により生じたと考えるのが妥当である。架橋の方法を変えるなどして、この効果を低減する試みを現在継続している。

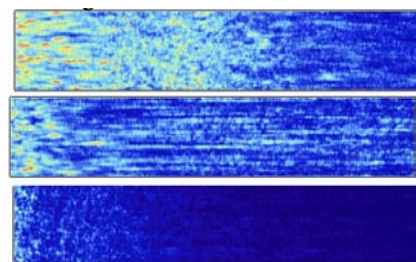


図1. 散乱強度揺らぎの時間変化( $q = 0.04 \text{ nm}^{-1}$ )。上から順に架橋密度が低くなっていく。

#### 今後の課題：

今回の報告で明らかになったように、XPCS 測定においては照射損傷をいかに低減するかが実験の成否を決める。現状では放射光施設にて大強度のX線を実際に照射するまでは照射損傷の程度がわからないため、事前に照射損傷の程度を見積もることをできるようにすることが、より効率的なビームタイムの利用につながるだろう。

#### 参考文献：

- [1] Y. Shinohara, et al., *Journal of Applied Crystallography*, **40**, s397-s401 (2007).
- [2] H. Kishimoto, et al., *Rubber Chemistry & Technology*, **81**, 541-551 (2008).
- [3] H. Kishimoto, et al., *Polymer Journal*, **45**, 64-69 (2013).
- [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, et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, **46**, L300-L302 (2007).
- [8] Y. Shinohara, et al., *Macromolecules*, **43**, 9480-9487 (2010).
- [9] Y. Shinohara, et al., *Soft Matter*, **8**, 3457-3462 (2012).
- [10] Y. Shinohara, et al., *Journal of Synchrotron Radiation*, **17**, 737-742 (2010).