

**時分割超小角X線散乱法を用いた  
シリカ配合ゴム中のシリカ凝集抑制法の開発  
Ultra small-angle scattering study of control of silica flocculation  
in filled rubber**

三原 諭<sup>a</sup>, 網野 直也<sup>a</sup>, 泉 竜太<sup>b</sup>, 竹中 幹人<sup>b</sup>  
Satoshi Mihara<sup>a</sup>, Naoya Amino<sup>a</sup>, Ryuta Izumi<sup>b</sup>, Mikihito Takenaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>横浜ゴム株式会社, <sup>b</sup>京都大学工学研究科高分子化学専攻  
<sup>a</sup>Yokohama Rubber Co., LTD., <sup>b</sup>Dept. of Polymer Science, Kyoto University

時分割超小角X線散乱法を用いて、シリカ用加工助剤がシリカの凝集挙動に及ぼす影響について調査した。シリカ用加工助剤として一般的に知られるジエチレングリコールを添加した場合と添加しなかった場合で、シリカの凝集挙動の違いを、時分割超小角X線散乱を用いて調べたところ、ジエチレングリコールの添加によって、シリカの凝集が抑制されることがわかった。

キーワード： シリカ, 凝集, フィラー分散

#### 背景と研究目的：

フィラー分散は、フィラー補強ゴムの物性に大きな影響を及ぼす。フィラーの分散状態はフィラー、例えばカーボンブラックやシリカ、とポリマーとの極性差、ゴムへの変形、加熱など、様々な要因により決定される。ゴム中にはフィラーの階層的構造（1次粒子、アグリゲート、アグロメレート）が存在し、フィラーのアグリゲート、アグロメレートはゴム補強において大きな役割を担っていることが知られている[1]。近年、シリカは環境保護の観点からタイヤ用ゴムの補強性フィラーとして重要性が高まっている。しかしながら、シリカは加熱による凝集が起りやすいため、シリカ凝集によるゴムの加工性悪化や物性低下が懸念される。本実験では時分割超小角 X 線散乱法を用いて、シリカ用加工助剤がシリカの凝集挙動に及ぼす影響について調査した。

#### 実験：

BL19B2にて時分割超小角X線散乱測定を行った ( $q$ :0.01-0.4 nm<sup>-1</sup>( $q=4\pi/\lambda\sin(\theta)$ ):  $\theta$ :散乱角,  $\lambda$ :0.5 Å (X線エネルギー: 24 keV), 露光時間=15 sec, カメラ長=39.4 m)。サンプルとして1 mm厚の未加硫ゴム (SBR/BR=75/25,シリカ=80:単位は重量部)をサンプルホルダーにセットし、120°Cで20分間加熱したときの散乱プロファイル変化を観測した (Fig.1)。

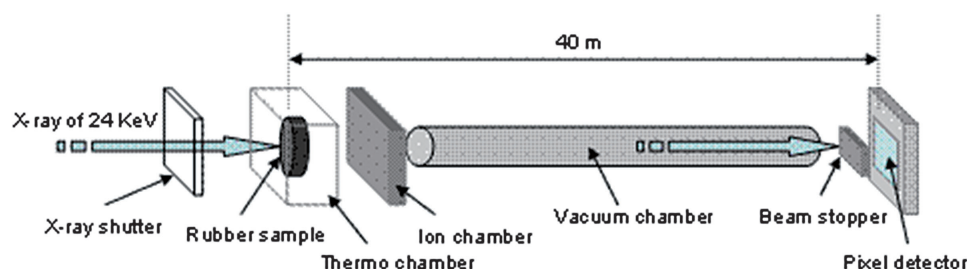


Fig.1 Schematic layout of USAXS equipment

#### 結果および考察：

Fig.2 (a), (b) にジエチレングリコール (以下DEG) 未配合および配合ゴムの加熱による5分毎の散乱プロファイル変化を示した。両者ともに加熱時間の増加に伴い、散乱プロファイルは変化するが、ジエチレングリコール配合により散乱プロファイルの変化が小さくなることがわかった。これらの結果は、ジエチレングリコールがシリカの凝集挙動を抑制する働きを有することを示唆する。

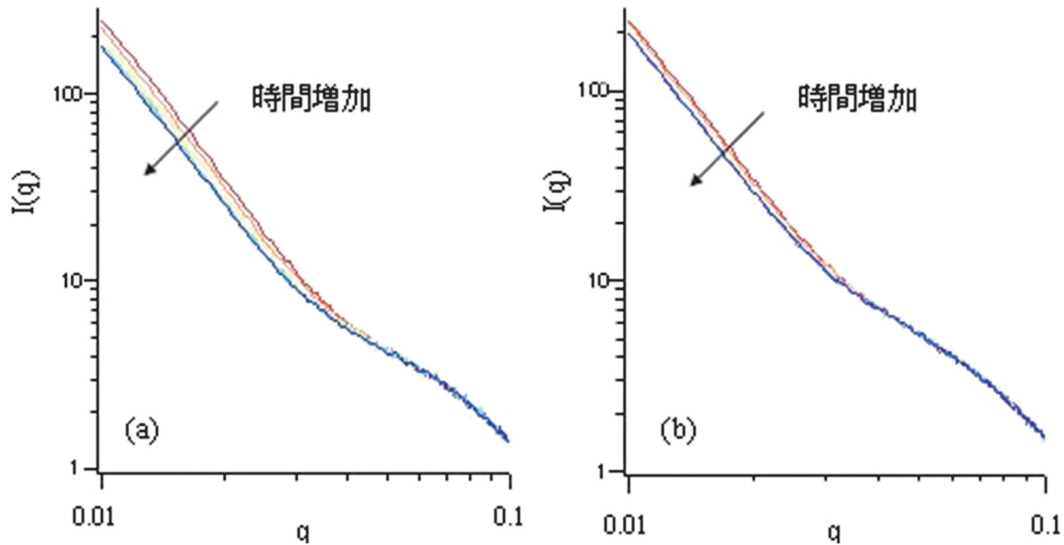


Fig.2 USAXS profiles for silica filled SBR/BR rubbers  
(a): without DEG ; (b): with DEG

Fig.2 (a), (b) の散乱プロファイルについて、Beacage unified equation (式1) に基づいて定量解析を行い、アグリゲートサイズおよび質量フラクタル次元を見積もった[1].

$$I(q) = A \exp\left(-\frac{q^2 R_{gg}^2}{3}\right) q^{-p} + B \exp\left(-\frac{q^2 R_{gg}^2}{3}\right) + C \exp\left(-\frac{q^2 R_{ss}^2}{3}\right) \times \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{q R_{gg}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp\left(-\frac{q^2 R_{ss}^2}{3}\right) + E \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{q R_{ss}}{\sqrt{6}}\right) \right]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (式 1)$$

ここで  $q$  は散乱角,  $d$  はユークリッド次元 ( $d=3$ ),  $R_{gg}$ ,  $R_{ss}$  はそれぞれアグリゲートの最大断面長さおよび最小断面長さ,  $D_s$ ,  $D_m$  はそれぞれ表面および質量フラクタル次元,  $A, B, C, D, E$  は定数である.

本実験における  $q$  の範囲では  $R_{gg}$  は観測されないため,  $R_{gg}$  を無限大とし, 式 (1) の第 1, 2 項を無視した. 見積もられた最小アグリゲートサイズ  $R_{ss}$  および質量フラクタル次元  $D_m$  を Table 1 に示した. ジエチレングリコール配合ゴムにおける最小シリカアグリゲートサイズ  $R_{ss}$  は 18.3 nm と見積もられ, ジエチレングリコール未配合の場合 (19.0 nm) に比べて小さい値を示した. また, 加硫前後の最小アグリゲートサイズの変化  $\Delta R_{ss}$  は, ジエチレングリコール配合の場合は 0.70 nm, 未配合の場合は 1.20 nm と見積もられた. 一方, ジエチレングリコールの有無は, 質量フラクタル次元への影響はほとんど見られなかった.

Table 1 Structural parameters for silica filled SBR/BR rubbers

		DEG無	DEG有
$R_{ss}$	加硫前(nm)	19.0	18.3
	加硫後(nm)	20.2	19.0
	$\Delta R_{ss}$	1.20	0.70
$D_m$	加硫前	2.78	2.79
	加硫後	2.80	2.83
	$\Delta D_m$	0.02	0.04

### 結論:

ジエチレングリコールは, シリカ表面に作用して, シリカ同士の凝集力を抑制する働きを持つと推定される. この実験より得られた知見は, シリカの凝集を抑制することによるゴムの加工性改善や物性向上に役立つことが可能であり, 高性能タイヤの開発に応用されることが期待される.

### 参考文献:

[1] T. Koga, et al., *Macromolecules* **41**, 453-464 (2008)