

# ナノ粒子充填ゴムにおける時空間構造解析

住友ゴム工業株式会社 岸本 浩通

## 1. 背景・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分散させると強度や繰り返し変形時のエネルギーロスが増大する「補強効果」を示すことが古くから知られている。この補強効果により高耐久・高グリップなタイヤ材料の開発が可能になるが、エネルギーロスの増大により車の燃費性能を低下させる相反性能を有している。これら補強効果の起源は、ゴム中に形成されたナノ粒子による階層的な凝集構造 (Figure 1) および

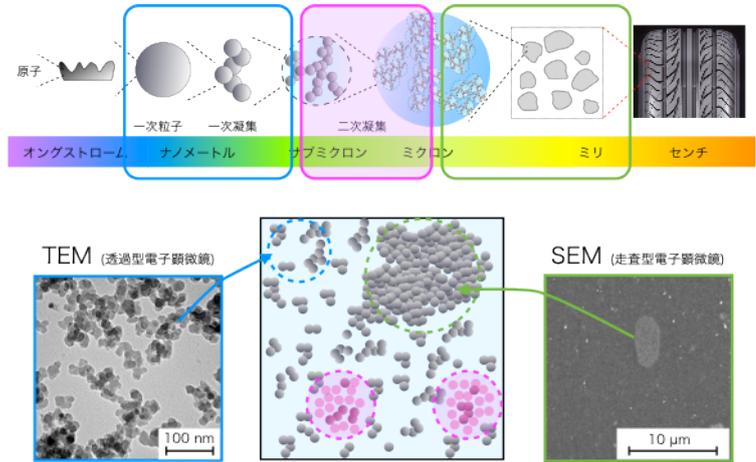


Figure 1. Hierarchical structure of nano-particles in rubber.

ゴムに変形が加えられた際の凝集構造変化が密接に関係していると考えられてきた。しかし、これまで非常に多くの研究がなされてきたが、未解明な部分も多く存在している。このようなナノ粒子の階層構造とゴムのマクロ物性を直接研究するためには、ナノメートルからマイクロメートルにおける幅広いレンジでの構造を得ることが重要となる。しかし、ナノ粒子は不規則な階層構造を形成し、従来の構造観察手法はサブマイクロメートル領域の構造情報(特に三次元情報)を得ることが不得意であったため、マクロ物性とナノ粒子階層構造を直接結びつけた研究は困難であった。本研究では、SPring-8 BL20XU および BL03XU を用いた二次元極小角/小角 X 線散乱法 (2D-USAXS/SAXS)を用いることで、ゴム中のナノ粒子階層構造を解析し、低燃費タイヤ材料を開発することを目的とし研究を進めた。

## 2. 実験

2D-USAXS 測定は BL20XU にて実施した。X 線エネルギーは 23 keV を使い、試料を第 1 ハッチ、6-inch X 線 Image Intensifier と CCD とを組み合わせた二次元検出器を第 2 ハッチに設置し、カメラ長約 160 m の 2D-USAXS の計測を行った<sup>1)</sup>。また、2D-SAXS 測定は BL03XU にて実施し、X 線エネルギーは 8 keV、カメラ長は 3 m とした。これら二つのビームラインで得られた測定データを合わせることで、数 nm - 5 μm までの幅広いスケールにおける構造情報を得た。試料は、スチレン-ブタジエンゴム中にシリカと相互作用する変性基を導入した各種変性 SBR(変性 SBR)にシリカを分散させイオウ加硫したシリカ充填ゴムを用いた。

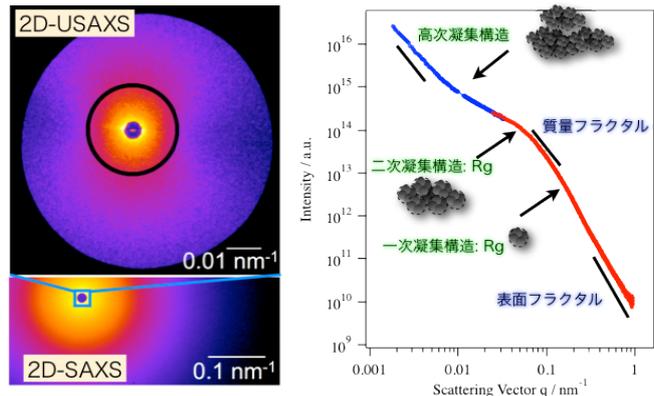


Figure 2. (left) 2D-USAXS/SAXS images. (right) characteristic combined 1D-profile.

### 3. 結果

Figure 2 に 2D-USAXS-SAXS 像および円環平均によって求めた一次元散乱プロファイルを示す。シリカの階層構造を解析は、ギニエ領域と指数則が交互につながったモデルである Unified Approach<sup>2)</sup> を用いて実施した。その結果、高次凝集構造の相対個数と転がり抵抗に密接に関係することを初めて明らかにすることができた。さらに、透過電子顕微鏡 (TEM) や走査電子顕微鏡

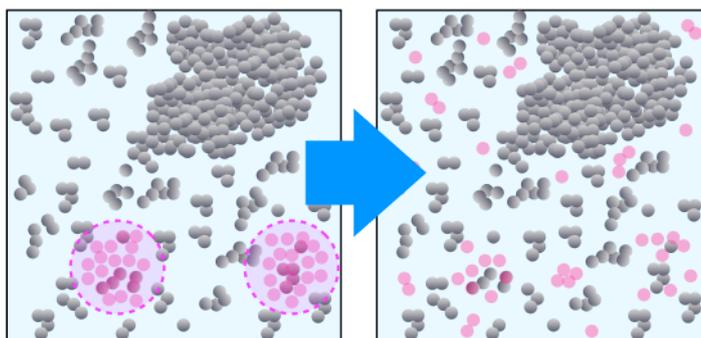


Figure 3. Model of high-order agglomerate of silica in rubber.

(SEM) 観察の結果、高次凝集構造は Figure 3 のピンク色で示すようにシリカがある程度密に凝集した構造体であると推定された。実験結果を基に大規模有限要素法 (FEM) による解析を実施したところ、ゴムが変形した際に高次凝集構造に歪みが集中しエネルギーロスを増大していることが推定され、低燃費タイヤ材料を開発する上で高次凝集構造を分散させる必要があることが分かった。そこで、社内で開発を進めてきたマルチスケールシミュレーション (Figure 4) を用いることで、『両末端マルチ変性ポリマー』を開発し、低燃費タイヤの開発および商品化に繋げることに成功した (Figure 5)<sup>3) 4)</sup>。



Figure 4. Multi-scale simulation consisting of large-scale FEM, MD and MO.



Figure 5. New low rolling resistance tire developed by the 2D-USAXS/SAXS and simulation results.

### 4. 今後

2D-USAXS/SAXS 法を用いることにより、ゴム中のナノ粒子が形成する構造と物性相関解析を実施してきた。さらに、高性能なタイヤ用ゴム材料を開発するために、静的構造情報だけでなく、BL03XU の高輝度 X 線を利用した X 線光子相関分光法 (XPCS) による動的構造 (ダイナミクス) 解析を行っていく方針である。

#### 【参考文献】

- 1) Y. Shinohara et al., J. Appl. Cryst, 40, s397 (2007).
- 2) G. Beaucage, J. Appl. Cryst, 28, 717 (1995).
- 3) SPring-8. <http://www.spring8.or.jp/ja/newspublications/pressrelease/2011/111212>
- 4) SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.  
<http://www.srigroup.co.jp/newsrelease/2011/sri/2011102.html>