

## 「重点産業利用課題報告書」

実施課題番号: 2007B1916

実施課題名: 時分割 X 線散乱を用いたタイヤ用未加硫ゴム保管時の充てん剤凝集挙動制御法開発

実験責任者所属機関: 横浜ゴム株式会社 タイヤ材料設計部

実験責任者氏名: 網野 直也

使用ビームライン: BL19B2

### 1. 実験の目的

ゴム製品には補強性充てん剤が配合されており、充てん剤の分散状態は製品性能に大きく影響する。自動車用タイヤには、安全性と省エネルギーの観点から高い摩擦力と低い転がり抵抗の両立が求められている。近年では、従来使われていたカーボンブラックの代わりにシリカを用いることで摩擦力を維持したまま転がり抵抗を低下させることがわかり、シリカ配合タイヤの開発が進められている。

しかし、シリカは凝集力が強いためにゴム中に分散し難く、タイヤの製造工程ではシリカの分散・凝集性に起因した多くの問題に直面する。タイヤ用のゴムは、数種の混合機によって何回かに分けて混合され、押出によって特定の形状に成型、さらに圧延によって薄いシート状に成型される。このようにして成型された数種の部材を組合せ、最終的に金型に入れて加熱して加硫することによってタイヤが製造される。加硫されるとゴム分子鎖は固定されて形状が安定するが、加硫前の未加硫状態ではゴム分子鎖の緩和や充てん剤の凝集が起こる。すなわち、未加硫状態では、成型した部材の寸法変化が生じることがあり、これは、タイヤ製品の寸法精度に大きな影響を与え、時にはタイヤの故障を招くこともある。そこで、充てん剤の凝集メカニズムの解明は、タイヤの性能向上に対して極めて重要である。

ここでは、シリカ配合未加硫ゴム中のシリカ凝集過程を時分割 X 線散乱法によって観測した。SPRING-8 の高輝度な X 線を利用することによって、混合中のゴムの X 線散乱を一定時間間隔で測定する時分割測定が可能である。さらに、BL19B2 では、試料 - 検出器間距離を約 40m とすることができるため、極小角の X 線散乱測定が可能であり、充てん剤の凝集構造に関する情報を得ることができる。

### 2. 実験方法

試料としてコロイダル特性の異なるシリカを配合したスチレン - ブタジエンゴムを供与した。一定温度に保たれたヒーターブロック中に厚さ 2mm のシリカ配合未加硫試料を挿入し、試料挿入直後からの経時でのゴム内部構造の変化を時分割小角 X 線散乱法によって観察した。Fig.1 に示すように、BL19B2 の第 2 ハッチに試料を設置し、第 3 ハッチに設置したピクセル検出器 (PILTUS) によって散乱光を測定した。試料と検出器間の距離は約 40m であり、波数  $q$  の範囲で  $0.01 \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$  ( $q = (4 / \lambda) \sin \theta$ ; 散乱角,  $\lambda$ : X 線の波長 = 0.5 [24keV]) のデータが得られた。露光時間は 15sec とし、120 での加熱開始直後から 1800sec までのシリカ凝集過程を観測した。

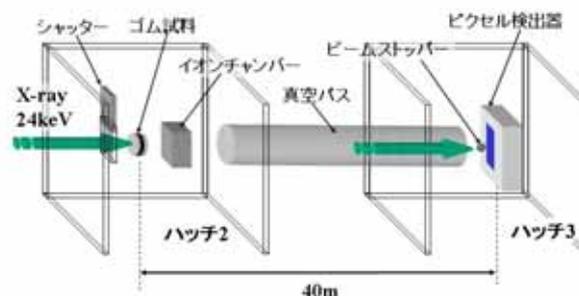


Fig.1 USAXS 測定システム

### 3. 結果と考察

コロイダル特性の異なるシリカを配合した未加硫ゴムの加熱過程において観測された散乱曲線をそれぞれ Fig.2(a)および(b)に示した. 高分散性シリカ(a)およびコンベンショナルシリカ(b)のいずれも  $q=0.08$  以上の領域では, 経時による散乱曲線の変化はほとんどみられなかった. 一方,  $q=0.08$  以下の領域では, 時間の経過に伴って散乱曲線が小角側にシフトしており,  $q=0.08$  付近にみられるシヨルダーが明確になった.

さらに Unified Equation<sup>1-2)</sup>に基づいた定量解析を行い, シリカ配合未加硫ゴムの加熱過程における質量フラクタル次元 ( $D_m$ ) および基本粒子径 ( $R_{ss}$ ) の変化を Table.1(a)および(b)に算出した. その結果,  $D_m$ ,  $R_{ss}$  のいずれも加熱過程において増加した. これは, シリカが加熱過程において凝集し, シリカの分散単位が大きくなったためと考えられた. また, コンベンショナルシリカでは高分散性シリカに比べて大きな基本粒子が存在し, それらが疎の状態で凝集していることも示唆された.

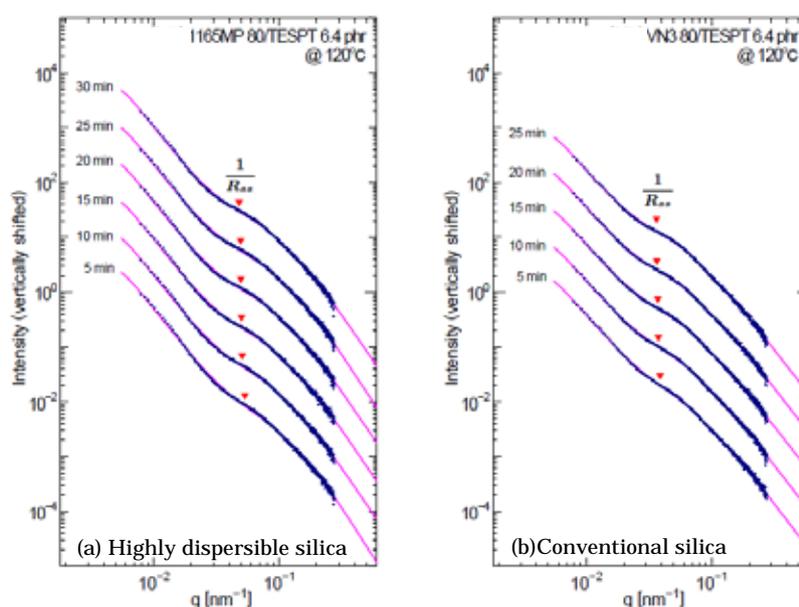


Fig.2 USAXS profiles for the silica filled styrene-butadiene rubber

時間 [min]	$D_m$	$R_{ss}$ [nm]	時間 [min]	$D_m$	$R_{ss}$ [nm]
5	2.868	18.75	5	2.620	25.76
10	2.897	19.71	10	2.640	26.59
15	2.896	19.95	15	2.651	26.86
20	2.904	20.19	20	2.676	27.34
25	2.897	20.29	25	2.683	27.51
30	2.902	20.85			

(a) Highly dispersible silica

(b) Conventional silica

Table.1 Calculated mass fractal dimension ( $D_m$ ) and the lower cutoff length of the mass fractal structure ( $R_{ss}$ ) for the silica filled styrene-butadiene rubber

### 4. まとめ

BL19B2 の高輝度な X 線と長い試料 - カメラ長を利用した時分割極小角 X 線散乱法によって, ゴム加熱中のシリカの凝集過程を観測することができた. また, コロイダル特性の異なるシリカでは, 加熱過程で形成される凝集体の大きさが異なることも示唆された.

### 引用文献

- 1) Beaucage, G. *J. appl. Crystallogr.*, **28**, 717 (1995)
- 2) Tadanori, K.; Takeji, H.; Mikihiro, T.; Kazuya, A.; Naoya, A.; Masao, N.; Daisuke, Y.; Satoshi, K. *Macromolecules*, **41**, 453 (2008)