

タイヤ用ゴムの分子鎖と充てん剤の動的非対称挙動に関する研究

Structure analyses on rubber-filler systems of vulcanized rubber

網野直也¹⁾ 石川泰弘¹⁾ 竹中幹人²⁾ 西辻祥太郎²⁾ 山口大輔³⁾

Naoya AMINO, Yasuhiro ISHIKAWA, Mikihito TAKENAKA, Shotaro NISHITSUJI, Daisuke YAMAGUCHI

¹⁾横浜ゴム株式会社 ²⁾京都大学大学院 ³⁾日本原子力研究開発機構

硫黄で架橋したシリカ配合ゴムをヘキサン/重水素化ヘキサンで膨潤させ小角中性子散乱を測定した。ヘキサン/重水素化ヘキサンの比率を変量して溶媒の散乱長密度を変えて測定することにより、架橋ゴム、シリカ、シリカ表面のゴム吸着層のそれぞれの散乱関数を求め、架橋密度やゴム吸着層の厚みを定量化した。

キーワード：小角中性子散乱、コントラスト変調法、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、架橋

1. 目的

タイヤ用のゴムは、カーボンブラックやシリカなどを補強剤として充てんし、硫黄によって架橋された充てんゴムである。タイヤの変形量や発生する力をナノオーダーの構造制御によって設計可能となれば、タイヤの大幅な高性能化や高機能化が期待される。ゴム分子鎖と充てん剤は、緩和速度が異なる動的非対称な系であると考えられるため、ゴム変形時のそれぞれの挙動を把握する必要がある。

本研究では、まず、架橋ゴム、充てん剤、充てん剤表面のゴム吸着層の構造を定量化する手法を開発し、次に、ゴムを伸長させた時および変形回復させた時の挙動を解析して、ゴムの応力発現機構の解明とその制御法開発を行うことを目的とする。

2. 方法

硫黄で架橋したシリカ配合スチレンブタジエンゴム(SBR)を、厚さ 1mm のシート状にして測定に用いた。作成した試料は、重水素化ヘキサン(d-hex)とヘキサン(h-hex)を様々な比率で混合した溶媒で膨潤させた後、SANS-J-II において中性子小角散乱の測定を行った。用いた波長は 6.5 であり、サンプルディテクター間距離は 2m および 10m を用いた。測定時間は、2m および 10m でそれぞれ 3600s および 7200s とした。測定は室温で行った。

この系をゴム成分・シリカ粒子・溶媒の 3 成分系として、遠藤らによって開発されたコントラスト変調法によって各成分の構造解析を試みた。3 成分系の散乱関数 $I(q)$ は

$$I(q) = (a_p - a_H)^2 S_{PP}(q) + (a_p - a_H)(a_S - a_H) S_{PS}(q) + (a_S - a_H)^2 S_{SS}(q)$$

で表される。ここで、 a_i は i 成分 ($i = P$: SBR, S : シリカ, H : ヘキサン) の散乱長密度、 S_{ij} は部分散乱関数である。 S_{ij} を求めるためには 3 種類の異なる散乱長密度のヘキサンを用いて実験を行い、各々 q において 3 元の連立 1 次方程式を解けばよい。実際には、より精度良く S_{ij} を求めるためにデータ点を増やして特異値分解法により疑似逆行列を求めて S_{ij} を算出した。

3. 研究成果

Fig.1 に得られた部分散乱関数の q 依存性を示した。 $S_{PP}(q)$, $S_{SS}(q)$ はそれぞれ SBR, シリカの自己相関に伴う散乱関数であり、一方 $S_{PS}(q)$ は SBR-シリカ間の cross-correlation に伴う散乱関数である。シリカ粒子の周りに SBR の吸着層が存在しているモデルを考えてフィッティングすることにより部分散乱関数を計算したところ、Fig.1 の実線のように測定された散乱曲線とよく一致し、吸着層の厚みは 5.3nm と求められた。また、シリカ粒子の凝集構造の大きさ 65.4 nm、マトリックスのゴム相の架橋点間分子量が 7.1×10^3 (g/mol)、シリカ粒子の平均サイズ 15.8 nm などが求められた。

4. 結論・考察

コントラスト変調法を用いることによって、シリカ充てん架橋 SBR の架橋密度、シリカ凝集体の大きさ、シリカ粒子表面の SBR 吸着層の厚さを定量化することが可能となった。来期では、ゴムを変形させた時の構造変化について解析を行う。

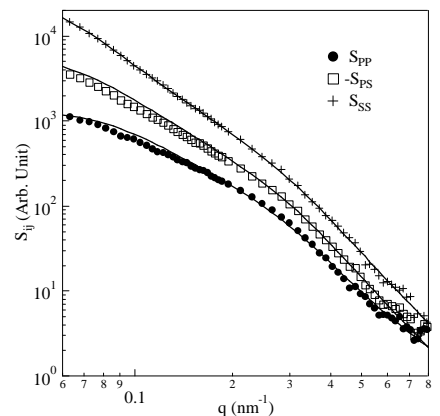


Fig.1 Partial scattering function of rubber-filler systems and their fitting results with model functions (solid lines).