

「重点産業利用課題報告書」

実施課題番号: 2007A1942

実施課題名: 加熱せん断流動場におけるゴム中の充てん剤の凝集構造変化のその場観察

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和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。我々はボンゼハート型カメラを用いた超小角X線散乱法を用いてゴム中のシリカの分散状態を調べ、シリカ配合による低転がり抵抗発現メカニズムを検討してきた。その結果、ゴム中のカーボンブラックの分散状態がフラクタル的なネットワーク構造を形成した凝集構造であるのに対し、シリカは凝集体の大きさが高々 $1\mu\text{m}$ 程度であることがわかった¹⁾。このシリカの分散状態が変形時のエネルギーロスを低減し、転がり抵抗を低下させる一因と考えられる。

そこで、充てん剤の分散状態を制御する手法を開発するために、ゴムと充てん剤の混練時に充てん剤が凝集体を形成していく過程を時分割超小角X線散乱法を用いて調べた。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

SPring-8のBL19B2を用い、時分割極小角X線散乱測定を行った。せん断流動場印加ユニットの2枚の石英板の間に、一定量の液状ポリイソプレン($M_w=50,000$)と約10vol%のN339カーボンブラックあるいはシリカとシランカップリング剤(Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide)を挟み、ひずみ速度 10s^{-1} のせん断ひずみを連続的に与えながら充てん剤の分散過程を調べた。実際のゴム製品の混合温度に近づけるために、試料を 140°C に加熱して実験を行った。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 $0.007\sim 0.1\text{nm}^{-1}$ ($q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$, 2θ :散乱角, λ :X線の波長= 0.5\AA [24keV])の散乱曲線が得られた。露光時間は120secとし、混合開始直後から3600secまでの混練過程を観測した。

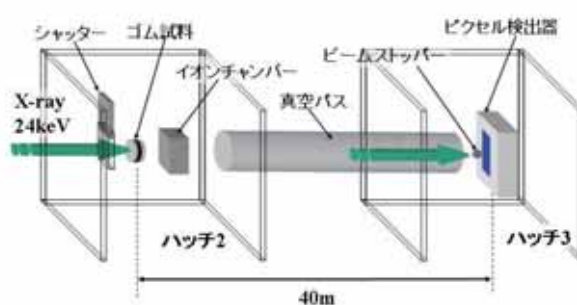


Fig.1 Measuring system of USAXS.

3. 結果と考察

シリカの分散過程を観測した散乱曲線をFig.2に示した。混合開始直後は、 $\log q = -1.1$ 付近にピークが見られるが、混合時間の延長と共に不明確となる。また、混合時間が長くなると全体に散乱強度が上がるものの、曲線の形状はほとんど変化しなかった。これより、シリカは液状ポリイソプレン内に一様に分布するようになるが、粒子の微細化や凝集構造形成はほとんど生じていなかったと考え

られる。一方、カーボンブラックの分散過程を測定した散乱曲線を Fig.3(a)(b)に示した。カーボンブラックの場合は、混合開始から600sec まで(Fig.3(a))は、混合時間の延長と共に散乱強度が低下し、広角側に見られるピークがより広角側に移動した。すなわち、カーボンブラック粒子の微細化が生じているものと考えられる。600sec 以降(Fig.3(b))では、散乱強度が上昇し広角側のピークがブロードになりながらピーク的位置はやや小角側に移動した。これば、一旦、微分散したカーボンブラック粒子が混合の過程で凝集構造を形成しているものと考えられる。1200sec 以降では、ほとんど散乱曲線の変化はなく、この混合条件における、分散の終点が存在することがわかる。

以上の結果から、カーボンブラックとシリカでは分散過程が異なっていることがわかった。

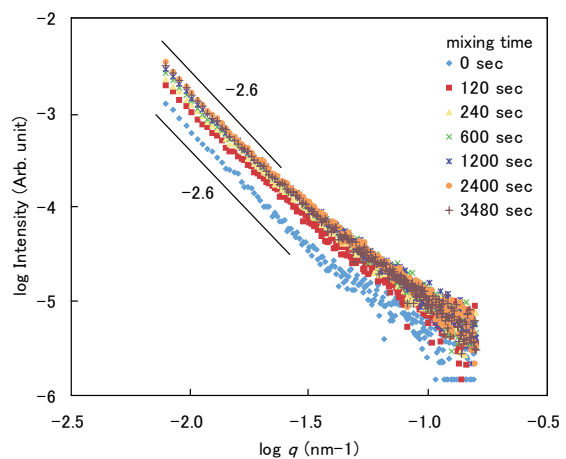


Fig.2 USAXS profiles for liquid isoprene rubber/silica system.

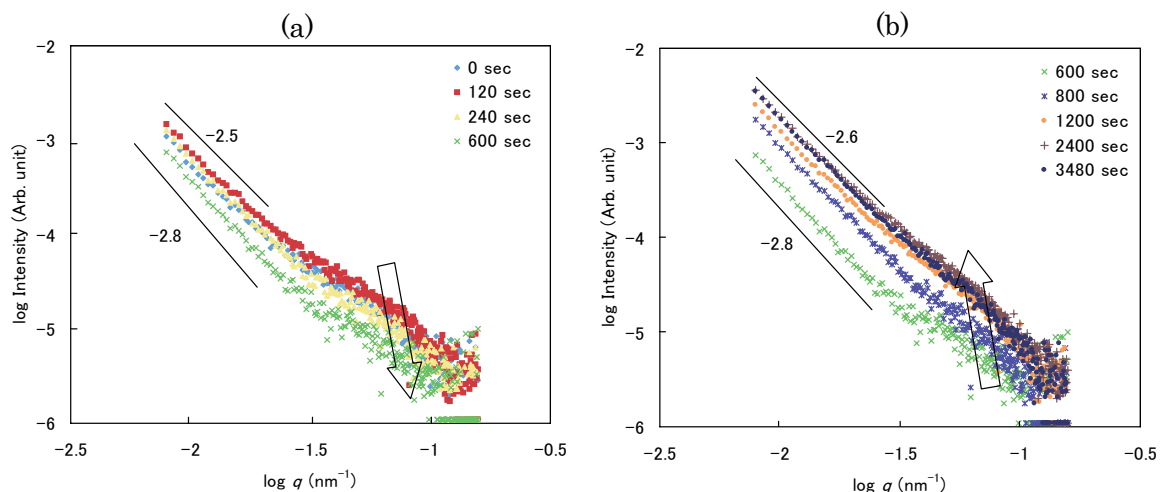


Fig.3 USAXS profiles for liquid isoprene rubber/carbon black system, (a)mixing time:0-600sec, (b)mixing time:600-3480sec.

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、ゴム混合中のシリカやカーボンブラックの分散過程を観測することができた。

これにより、140°Cで、せん断速度 10s^{-1} のせん断流動場におけるシリカあるいはカーボンブラックの分散過程を以下のように推定することができた。

1. シリカは、ゴム中に一様に分布していくが、粒子の微細化や凝集体の形成はほとんど起らない。
2. カーボンブラックは、混合開始後、一旦、粒子が微細化した後で凝集構造を形成する。

4. 引用文献

- 1) 網野直也, 石川泰弘, 竹中幹人, 橋本竹治, 古賀忠典:日本ゴム協会 2002 年年次大会予稿集, p.78(2002)