

カーボンブラック含有ゴムの亀裂先端における伸長誘起結晶の解析 Analysis of Strain-induced Crystals at the Crack Tip of Rubbers Filled with Carbon Black

登阪 雅聡^a, 丸山隆之^b
Masatoshi Tosaka^a, Takayuki Maruyama^b

^a京都大学, ^b株式会社ブリヂストン
^aKyoto University, ^bBridgestone Corporation

天然ゴムは、変形を受けた際に伸長結晶化が起こるという特性により、耐亀裂性に優れると考えられている。本研究では、カーボンブラックを含有した実用的なゴム試料においても、亀裂先端で伸長誘起結晶が起こっているか調べることを目的として、WAXDによるマッピング実験を行った。その結果、カーボンブラックを充填した天然ゴム試料の場合も、クラック先端付近では優先的に伸長結晶化が起こっていることが確認された。

キーワード： 天然ゴム、広角 X 線回折、マッピング、伸長結晶化

背景と研究目的：

近年、新興国を中心に長寿命・低コストを重視したタイヤのニーズが高まっている。従って、タイヤ材料として今まで以上の耐久性を有し、特に耐亀裂性や耐疲労性に優れたゴム材料を開発していくことが強く求められている。耐亀裂性や耐摩耗性に優れた天然ゴムは、こうしたニーズに応えるタイヤには不可欠な材料である。従来、天然ゴムが耐亀裂性に優れる理由は、変形を受けた際に伸長結晶化が起こるという特性に起因すると考えられてきた[1,2]。実際にこれまでの研究で、亀裂先端には優先的に伸長結晶化が起こっていることが確認されている[3]。

さて、実用的なタイヤ材料は、充填剤として微分散したカーボンブラック粒子を含有するが、その結果としてゴムの結晶が成長できる領域が制限され、結晶化を阻害する効果も予想される。このようなカーボンブラック充填試料においても、亀裂先端で伸長結晶化が起こり耐久性の向上に寄与するのかどうかは疑問である。そこで本研究では、カーボンブラックを含有した実用ゴム試料においても WAXD による亀裂先端のマッピングを行って伸長誘起結晶の有無を調べることを目的とした。特に今回は、カーボンブラックの配合を系統的に変えた試料を用い、組成の違いが亀裂先端の伸長結晶化にどのような影響を及ぼすのか、明らかにする事を目的とした。本研究により得られる結果は、タイヤ用ゴム材料の耐久性に関する議論の出発点であり、今後、高耐久性タイヤの改善方針を立てる際には重要な判断材料となる。

実験：

試料は、カーボンブラックを充填し、加硫された天然ゴムである。厚さ 1 mm および 2 mm のシートから切り出した幅 5 mm の短冊状試料片を用いた。実施ビームラインは BL46XU であり、検出器としては二次元半導体検出器の PILATUS 2M を用いた。使用波長は 0.1 nm (12.4 keV)、ベヘン酸銀の回折を用いて校正したカメラ長は 485 mm であった。手動で操作する小型の伸長装置を持ち込んで使用したが、これには予め、ビームラインの試料台に固定するためのねじ穴を形成しておいた。測定時の露光時間は 0.5–2 s の範囲であった。

・実験方法

試料に切れ込みを入れて小型の伸長装置にセット後、所定の長さまで伸ばした状態で固定した。この伸長装置をビームラインに装備の二軸試料移動装置にセットし、フレネルゾーンプレートをを用いて2 μm程度まで絞り込んだマイクロビームを照射した。試料を二軸に移動しながらスキャンしてWAXDパターンを撮影することにより、切れ込み先端周辺のマッピングを行った。実験に用いた装置レイアウトを図1に示す。

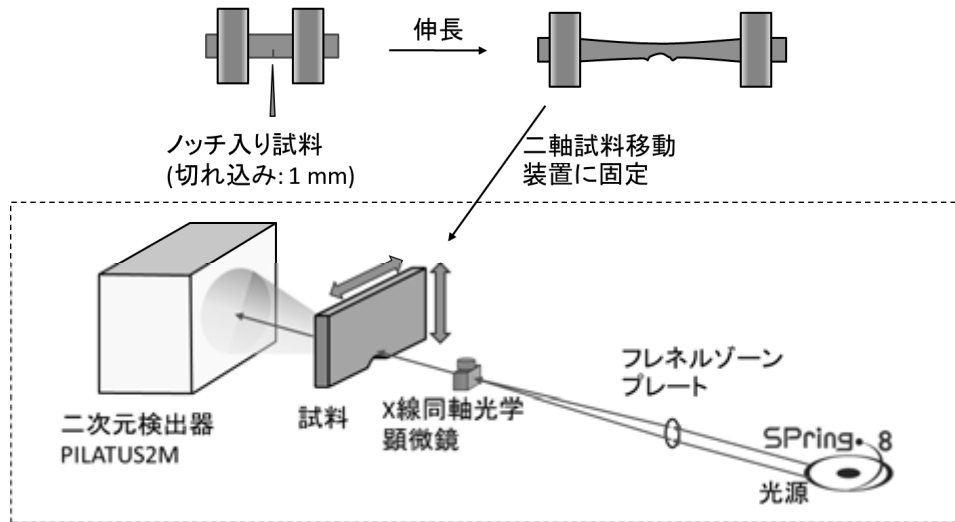


図1. 装置のレイアウト

結果および考察：

実験を行ったビームラインは、今回初めて使用した。そのため、試料のダメージを許容範囲内に収めつつ、有意な情報の得られるWAXDパターンを取得するための条件を決定するのに手間取ってしまった。しかしながら、図2に示すように、カーボンブラックを充填した天然ゴム試料の場合も、クラック先端付近では優先的に伸長結晶化の起きていることが確認された。この試料は、元の長さの2倍まで伸長されている。別途算出した厚みの分布から、クラック先端付近では巨視的な伸長よりもさらに大きく伸長されていることが分かっている。こうした局所的に大きな伸長ひずみが、優先的な結晶化を引き起こした原因であるといえる。

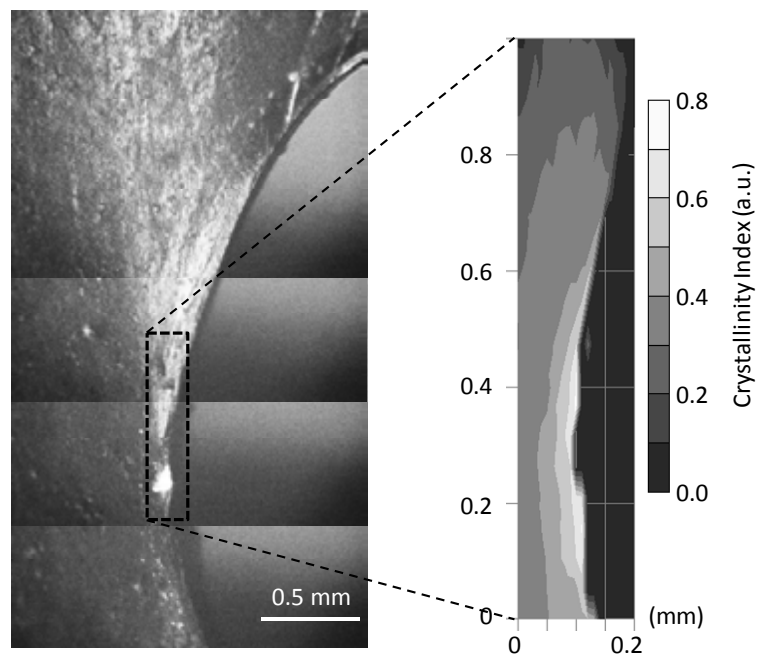


図2. クラック先端部の拡大写真（左）と、結晶化指数マッピング結果（右）

今後の課題：

マッピングデータは非常に多くの二次元 WAXD 画像であり、解析のためにはそこから必要な情報を抽出するための多くの工程が必要となる。そのため、現時点ではまだ解析の途中段階である。今後の解析で、カーボンブラック含有量の違いにより、伸長結晶化の起こる範囲などがどのような影響を受けるか、等の点を明らかにする予定である。

参考文献：

- [1] M. Tosaka, et al., *Macromolecules*, **37**(9), 3299 (2004).
- [2] S. Poompradub, et al., *J. Appl. Phys.*, **97**(10), 103529 (2005).
- [3] 登阪雅聡, 高分子論文集, **71**, 493 (2014).