

シンクロトロン X 線から明らかにする
ナノフィラーのアモルファスゴムへの補強効果
- 21 世紀の超高性能ゴム材料設計を目指して -
**Reinforcement effect of nano-filler for amorphous rubber
revealed by synchrotron X-ray
- For material design of super high performance rubber products
in 21th century -**

池田 裕子, 大橋 巧
Yuko Ikeda, Takumi Ohashi

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

汎用の合成ゴムであるスチレンブタジエンゴム(SBR)のナノフィラーによる補強メカニズムを明らかにすることを目的として、広角領域の X 線測定を行った。1 回目伸長時には、応力と配向指数の間には良い相関が認められ、配向指数の増加と共に応力は直線的に増加すること、2 回目伸長時には、一定の応力を与えるのに 1 回目より大きな配向成分が必要であり、フィラーの凝集構造の変化が影響したと考えられる。

キーワード： スチレンブタジエンゴム、シリカ、X 線測定、引張物性、配向

背景と研究目的：

ほとんどのゴム製品は、カーボンブラックやシリカなどのナノフィラーをゴムに混合して製造される[1]。特に、伸長結晶化しないゴムの補強には、ナノフィラーの添加は不可欠である。例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)は、フィラー無しに三次元網目構造を形成させても、その破断強度は 2~4MPa であり、破断伸びは伸長比 5 程度である。しかし、カーボンブラックなどのナノフィラーを添加すると、破断強度は 5~10 倍大きくなり、伸びも数割大きくなる[2]。なぜ、このような物性変化が生じるのか？ ゴムの科学は応用が先行した分野であり、既に多くのナノフィラー充てんゴムが約 100 年前より工業製品として使用されているが、その根本要因の科学的考察は未だ十分には行われていない。21 世紀、日本は工業製品のさらなる高性能化を達成して、引き続き、世界の物作り産業の基幹を握るために、既存の技術に留まらない画期的な材料設計の発想の転換が迫られている。そこで、世界で最も高輝度のシンクロトロン放射光を利用して地震対策用の免震ゴムの性能向上や 21 世紀の環境適合性タイヤの燃費向上、飛行機、トラックなど大型タイヤの耐久性改善、これらに寄与するゴムの基礎科学を明らかにすることを目的にして研究を行った。

実験：

試料 P-SBR-40 は、SBR に 1 重量部(phr)のジクミルパーオキサイドと 40 phr の汎用のシリカ VN-3 を混練りし、150 °C で 30 分間熱プレスして作製した。厚み約 1mm のリング状試料に打ち抜き、室温下、SPring-8 の BL-40XU ラインにて 100 mm/min の引張速度で引張試験に供し、その伸長変形過程における時分割 X 線測定を行った。カメラ長は約 113 mm、X 線波長は 0.0832 nm であった。そして、得られたデータは、解析ソフトウェア Polar を用いて配向したゴム鎖の分率を評価した。

結果および考察：

伸長比 1 から 4 の範囲で伸長・収縮を 2 回繰り返して得られた応力-ひずみ曲線を図 1 に示す。1 回目伸長と 2 回目伸長の応力-ひずみ曲線で大きな違いが認められた。これは、ゴム科学で一般に認められる現象と同じである。まず、この応力の違いが何に起因しているかを明らかにするために、SBR 分子鎖の配向挙動を時分割測定で追跡した。その結果を図 2 に示す。図 2 では応力と配向指数の関係をプロットした。1 回目伸長時には、応力と配向指数の間には良い相関が認められ、配向指数の増加と共に応力は直線的に増加した。2 回目伸長時には、一定の応力を与えるのに 1 回目より大きな配向成分が必要であった。これは、1 回目の伸長でシリカの凝集構造が変化したことによると考えられる。また、図 1 で応力が急激に立ち上がる前後で配向指数の変化の仕方に違いがあることが示唆された。さらに、収縮過程では伸長過程より一定の応力時における配向指数は大きくなる傾向にあることも判った。

今後の課題：

変形を繰り返し、破断まで伸長させた挙動について詳細に研究する。また、シリカ含量の影響を検討して、フィラーネットワークス[3]が与える配向挙動について探究する。そして、透過型電子顕微鏡観察結果と併せてシリカ配合 SBR 架橋体の補強に関する特徴を明らかにし、エコタイヤなどのゴム製品製造に有用な知見を提出する。

参考文献：

- [1] *Science and Technology of Rubber*; J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, Eds. Academic Press, San Diego, 1994.
- [2] 新版 ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会編, 東京, 1999.
- [3] S. Kohjiya, A. Kato, Y. Ikeda, Visualization of nanostructure of soft matter by 3D-TEM: nanoparticles in a natural rubber matrix, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 979-997(2008).

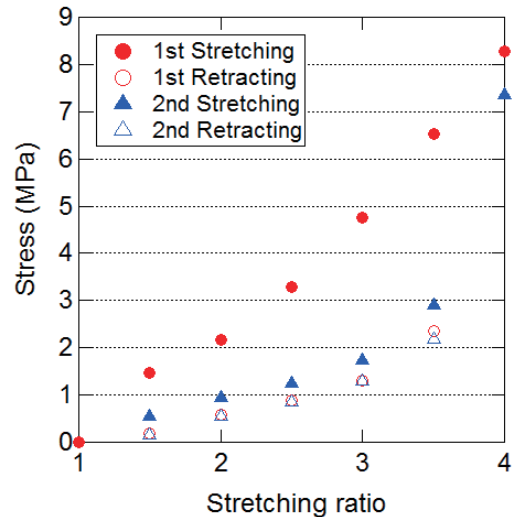


図1. P-SBR-40の応力-ひずみ曲線

○；変形1回目、△；変形2回目

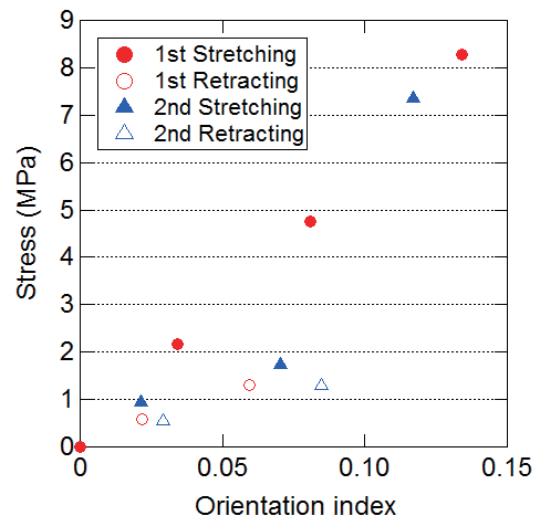


図2. P-SBR-40の応力と配向指数の相関

○；変形1回目、△；変形2回目