

カーボンブラック含有天然ゴムにおける、亀裂先端の構造変化に関する精密解析

Precise Analysis on Structural Change at the Crack Tip of Natural Rubber 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)ブリヂストン
^aKyoto University, ^bBridgestone Corporation

カーボンブラック充填天然ゴム試料に亀裂を入れて伸長した際、亀裂先端に生じる伸長誘起結晶の分布と、収縮後に観察された亀裂周辺の窪みがどの様に関係するか調べるため、WAXDによるマッピング測定を行った。収縮後の試料において天然ゴムの結晶は完全に融解していた一方、ゴム配合物の結晶が局所的に析出していることが明らかとなった。

キーワード： 天然ゴム、伸長結晶化、広角 X 線回折、マッピング

背景と研究目的：

タイヤ用ゴムの材料は、用途により種々選択される。大型車両の高耐久タイヤ用途は、一般にカーボンブラックを補強材とする天然ゴムが用いられる。天然ゴムの耐亀裂性や耐摩耗性が極めて優れ、他のゴムでは代替が困難なためである。しかし天然ゴムが耐久性に優れる理由は未だ理解が不十分で、開発は専ら経験や実績に基づいている。

近年、先進国のタイヤ市場は成熟し、着実・継続的に拡大しているのはモータリゼーション化が進む新興国市場である。こうした地域では悪路中心の走行など過酷な走行条件が存在するため、今まで以上の耐久性向上が実現すれば、より一層のタイヤ販売促進に繋がると期待される。そのためにはカーボンブラック補強の天然ゴムが耐久性に優れる真の理由を明らかにし、性能改善の設計指針につなげることが必要となる。

従来の説において、天然ゴムが耐久性に優れる主要因は、変形を受けた際に伸長結晶化が起こり自己補強効果を発揮する特性に起因するとされる。そこで申請者は SPring-8 における 2016B 期の実験において、WAXD による亀裂先端のマッピングを行った。その結果確かに、カーボンブラック補強天然ゴムの亀裂先端で伸長結晶化の起こっていることが確認され、また、その領域は理論的な予想を超えた広範囲にわたっていることが明らかとなった[1]。加えて、伸長収縮サイクルを経た試料では、伸長結晶化度の高かった亀裂先端領域に 10 μm 近くの窪みが見出された。亀裂先端でこうした予想外の構造変化が起きていることは、カーボンブラック補強天然ゴムに関する全く新しい知見である。この様な結果をもたらすメカニズムは、破壊を引き起こすエネルギーの散逸を通じて補強効果に関係する、極めて重要な因子であると考えられる。

そこで今回の申請では、亀裂先端で起こった構造変化がどの様なものであるかを明確にするため、以下の事項について確認する事を目的とした。

1. 亀裂先端が窪んだ状態に、結晶が残存しているのか？(高密度の結晶があるために窪んでいるのか？)
2. カーボンブラックの有無とそれによる伸長結晶化の分布が、窪みの発生と関係するか？

実験：

【試料名】天然ゴム(NR、主成分はシス-1, 4-ポリイソプレン)。カーボンブラックと硫黄、加硫促進剤などを混合したものを加熱プレスして、シート状にした試料を用いた。

【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2軸にスキャンしながら 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測定を行った。

【使用装置・実験測定条件】

ビームライン：BL46XU

検出器：二次元検出器 PILATUS2M

使用波長：0.1 nm (12.4 keV)

カメラ長：465 mm

露光：アッテネーターを外した状況で各点 0.5 秒(マッピングの場合)、あるいは 1 秒(1 点測定の場合)

結果および考察：

一度延伸して伸長結晶化したカーボンブラック含有試料を収縮し、窪みが発生した領域について WAXD 測定を行った。その結果、天然ゴムの結晶は残存していないことが確認された。一方で、窪みの発生した領域を中心にマッピング測定を行ったところ、他の結晶による回折反射が強度を増していることが見出された。これらの回折反射が出現する位置と試料の組成を検討した結果、伸長した試料には、ゴム配合物の結晶が局所的に析出していることが明らかとなった(図 1)。

また比較のため、カーボンブラックを含まない試料についても、伸長した状態で亀裂周辺のマッピング測定を行った。この試料の伸長結晶化の分布が窪みの発生と関係するかは、別途検討の予定である。

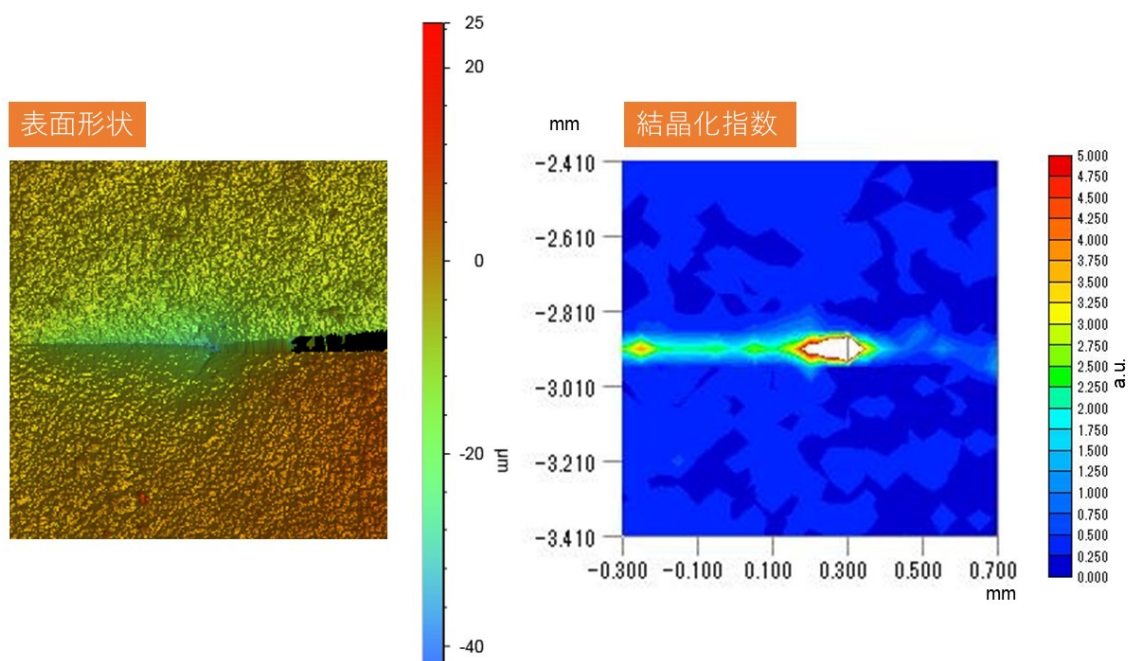


図 1. 伸長、収縮後の亀裂(中央より右側)の周辺における表面形状(左)と、ゴム配合物結晶の分布(右)

今後の課題：

測定点を増やし、より高い分解能(小さなピッチ)でマッピングを行い、ゴム配合物結晶の分布をより詳細に解析する。こうした結晶の析出と、窪みの発生および強度の間がどの様に相関しているかを調べる。

参考文献：

[1] 登阪雅聡, 丸山隆之, 日本ゴム協会誌, **90**, 359(2017).