

時分割超小角 X 線散乱法を用いた タイヤ用シリカ配合ゴムの低燃費化手法の開発

Development of reducing fuel consumption method for silica-filled tire compounds using time-resolved ultra-small angle X-ray scattering

網野 直也^a, 三原 諭^a, 竹中 幹人^b, 藤井 澄明^b, 松田 邦明^b, 泉 竜太^b
Naoya Amino^a, Satoshi Mihara^a, Mikihito Takenaka^b, Sumiaki Fujii^b, Kuniaki Matsuda^b, Ryuuta Izumi^b

^a横浜ゴム(株), ^b京都大学大学院
^aYOKOHAMA RUBBER CO.LTD., ^bKYOTO UNIVERSITY.

SPring-8 の BL19B2 において、シリカ配合ゴムを一定温度で過熱しながら時分割超小角 X 線散乱測定を実施した。シリカ配合ゴムを 160°C で過熱した時の散乱曲線は、 $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ 以上の領域では経時による変化はほとんどなく、 $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域では時間の経過に伴って散乱曲線が小角側にシフトした。これは、ゴム中のシリカが凝集して、シリカの分散単位が大きくなったためと考えられた。

キーワード：時分割超小角 X 線散乱測定、シリカ配合ゴム、分散、凝集

背景と研究目的：

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と低い転がり抵抗の両立が求められている。特に地球温暖化防止の観点から、低燃費化に対する要求は極めて強く、CO₂ 排出量削減のために、タイヤの転がり抵抗の大幅な削減が求められている。タイヤの転がり抵抗は、自動車の燃料消費に対して 10~20% の寄与を持っており、タイヤの転がり抵抗低減によって CO₂ 排出量削減に大きく貢献することが可能である。近年では、タイヤの充てん剤として従来タイヤに使われていたカーボンブラックではなく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、各社シリカ配合タイヤの開発を進めている。

シリカを配合した場合、そのゴム中での分散状態によってタイヤの燃費性能が大きく変化することが明らかになってきた。さらに、シリカはゴム中に一旦分散しても、混合後の時間経過によって再凝集することが知られている[1][2]。タイヤ用のゴムは、混合機によって混合した後、押出機によって特定の形状に成型され、最終的に金型に入れて加熱して加硫することによってタイヤが製造される。加硫されるとゴム分子鎖は固定されて形状が安定するが、加硫前の未加硫状態ではシリカの再凝集が起こる。すなわち、混合によって十分にシリカを分散させても、その後の加工過程の中でシリカの再凝集が生じ、所望の特性が得られない可能性がある。また、加硫中にも再凝集を生じていると考えられるが、加硫中のシリカの再凝集過程については、これまでにほとんど解明されていない。従って、シリカの分散性を向上させるためには、その混合方法のみならず、未加硫ゴム保管時や加硫時の再凝集抑制手法を検討する必要がある。

ここでは、タイヤ用ゴムのシリカ凝集過程に着目し、凝集が起こる条件の同定と抑制手法の探索を実施した。凝集過程の観察は、時分割 X 線散乱法を用いて、散乱曲線の変化を観測した。再凝集と温度の関係、配合や混合条件と凝集性の関係を調べることによって、再凝集を抑えてシリカの分散性を高めるタイヤ用ゴム製造手法の探索を目的とした。

実験：

厚さ 1mm の未加硫ゴム試料を石英板で挟んで、任意の温度に加熱しながら、時分割超小角 X 線散乱法を用いてシリカの分散状態の変化を観察した。図 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(PILATUS 2)によって散乱光を測定した。X 線のエネルギーは 24keV、カメラ長は約 40m であり、波数 q の範囲で $0.006 \sim 0.4 \text{ nm}^{-1}$ のデータが得られた。露光時間は 15sec とし、加熱開始直後から 1800sec までのシリカの分散状態の変化を観測した。

ゴム試料としては、シリカを体積分率で0.19配合したスチレンブタジエン共重合体ゴム試料を用いた。ゴムにシリカおよびその他配合剤を混合する時の混合時間は、5分あるいは7分30秒とした。

結果および考察：

図2にそれぞれのゴム試料を160℃で加熱した時の、散乱曲線の変化を示した。 $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ 以上の領域では、経時による散乱曲線の変化はほとんどなかった。一方、 $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ 以下の領域では、時間の経過に伴って散乱曲線が小角側にシフトしており、 $q=0.06 \text{ nm}^{-1}$ 付近にみられるショルダーが明確になった。これは、シリカが凝集しシリカの分散単位が大きくなったためと考えられた。

混合時間が5分のもの(図2.(a))と7分30秒のもの(図2.(b))との比較では、まず、凝集塊の最小分散単位[2]と考えられるショルダーの位置が、7分30秒間混合試料の方が広角側に観測され、混合時間の延長によって、シリカ凝集塊が小さくなったものと考えられる。一方、加熱時間の経過に伴う散乱曲線の変化は、7分30秒混合試料の方が大きかった。これは、凝集塊が小さくなったことによって凝集力が増加したために、シリカの凝集による変化が大きくなったものと考えられる。また、この散乱曲線の変化は、混合時間に寄らず、過熱の初期段階で大きく、10分経過以降では、ほとんど変化しなかった。

このように、SPring-8の高輝度なX線とBL19B2の長い試料-検出器間距離を活用することによって、これまで調べることが困難であったシリカのゴム中での分散状態の変化を観測することができた。その結果、シリカ配合ゴムを加熱した場合に、シリカの分散状態が変化することがわかった。この挙動は、シリカ配合ゴムの混合条件に依存していることがわかった。

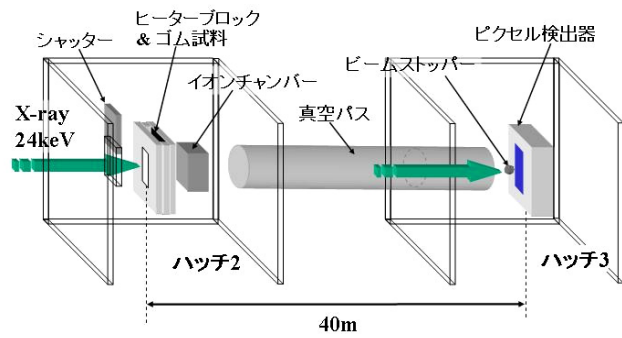


図1. USAXS 測定システム

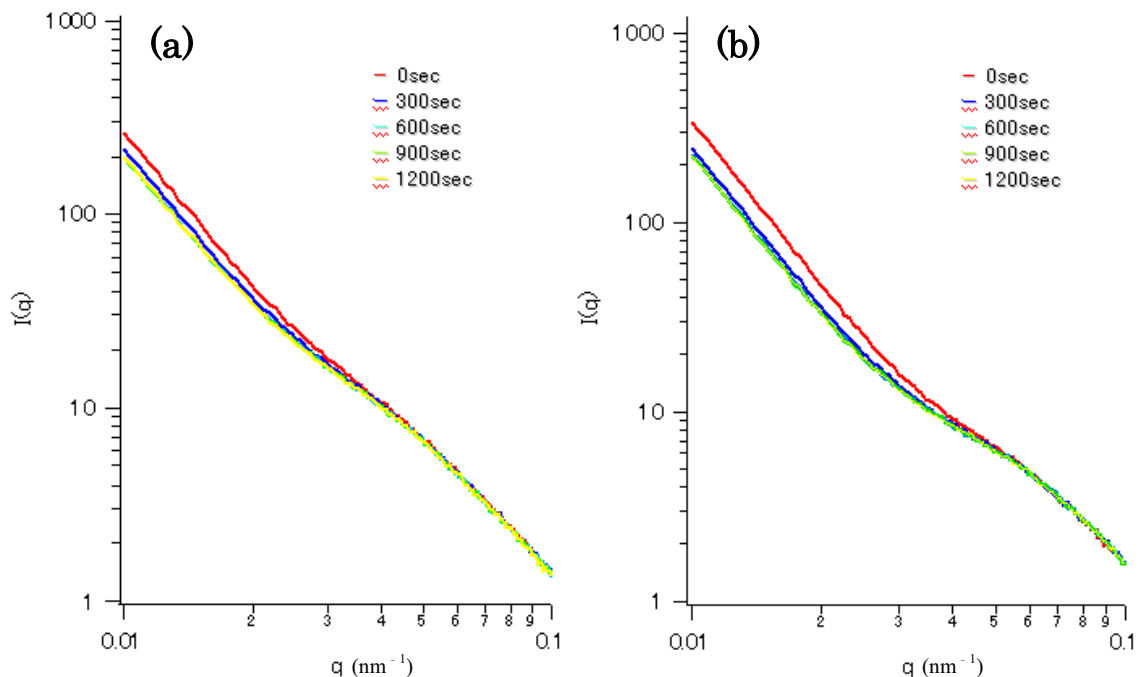


図2. 散乱曲線の加熱時間による変化、(a)混合時間5分の試料、(b)混合時間7分30秒の試料

今後の課題：

今回の実験によって、シリカ配合ゴムの混合条件が、その後のシリカの凝集過程に影響を与えていることが明らかとなった。今後は、添加する配合剤による効果や保管時の温度や湿度による効果などを調べ、凝集発生のメカニズムの推定と凝集を制御する手法について検討する予定である。

シリカの分散状態の変化は、ゴム製品の性能に大きな影響を与えるものと考えられるため、変化を起さないような配混合処方工夫によって製品性能の向上が期待できると考えられる。

参考文献：

- [1] Mihara, S., Datta, R. N., Talma, A. G. and Noordermeer, J. W. M: Proc. of the 172nd Technical meeting, ACS Rubber Div., Cleveland, USA, Oct. 2007
- [2] Mihara, S., Datta, R. N., Amino, N., Ishikawa, Y. and Noordermeer, J. W. M: Proc. of Eurofillers international conference, Alessandria, Italy, June 2009
- [3] Tadanori Koga, Takeji Hashimoto, Mikihito Takenaka, Kazuya Aizawa, Naoya Amino, Masao Nakamura, Daisuke Yamaguchi, and Satoshi Koizumi, *Macromolecules*, **41** (2), 453 (2008)