

カーボンブラック含有天然ゴムの亀裂先端における多元的構造の精密解析 Precise Analysis of Multiple Structure 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、亀裂先端に析出するパラフィンワックス結晶（添加物）の空間的分布を、WAXDによるマッピング測定によって解析した。パラフィンワックス結晶は亀裂の断面付近と亀裂の延長線上において、試料の表面付近に偏在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：

タイヤ用ゴムの研究開発は用途により方向性の違いを見せている。普通車の低燃費タイヤ用途では分子レベルでメカニズムの理解が進み、得られた指針により設計されたフィラーと合成ゴムを組み合わせた高性能タイヤが上市に至った。一方で大型車両の高耐久タイヤ用途は合成ゴムでは対応できず、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や過積載での長距離走行などの過酷な条件が存在する。よって今まで以上の耐久性（耐亀裂性や耐疲労性）の向上が実現すれば、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についても高耐久性発現の機構を明らかにし、性能改善の設計指針に繋げる事が必要となる。

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る特性に起因すると考えられる。一般に、材料の破壊は亀裂の進展によって起こる。亀裂の先端で伸長結晶化が起これば、「自己補強効果」によって亀裂の進展が阻害されるというのが、耐久性を説明する筋書きである。この「自己補強効果」についてより正確に理解することが筆者らの目標である。

筆者らはこれまでに、SPring-8の実験においてカーボンブラック補強天然ゴムの亀裂先端をWAXDマッピングし、理論的な予想を超えた広い範囲で伸長結晶化の起こっていることを確認した [1]。さらにその後、伸長収縮サイクルを経た試料において、伸長結晶化度の高かった亀裂先端領域に、深さが 10 μm にもおよぶ窪みが形成されていることと、その周辺にゴムに添加していたパラフィンワックスが結晶として析出していることを見出した [2]。このように、亀裂先端では三次元的な形状変化ばかりでなく添加成分の偏析も起こっていることを見出したのだが、いずれも予想外の構造変化で全く新しい知見である。

このような構造変化はエネルギーの散逸を伴うため、「自己補強効果」に関わる極めて重要な因子であると考えられる。こうした要因がゴム材料の強度にどのような影響を及ぼすか正しく理解するためには、三次元的な形状、伸長誘起結晶および析出した添加成分の分布についての情報が不可欠である。従って、こうした亀裂周辺領域について多元的な解析を高精度に行う必要がある。

残念ながら前回の実験で設定した条件では、パラフィンワックス結晶の析出について十分な空間分解能を有するデータが得られていなかった。そこで今回の実験では、亀裂先端で起こる多元的な構造変化を詳細に解析するため、以下の事項について確認する事を目的とした。

1. 十分な空間分解能で亀裂周辺のマッピングを行った場合、析出した添加成分の分布はどの様に

検出されるか？

2. 窪みの形成や添加成分の析出は、亀裂を伸長する回数に応じてどの様な挙動を示すか？
3. 測定数を増やした場合、結果のバラツキはどの程度生じるか？

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、厚さ 1 mm のシート状にした。そのシートから幅 5 mm の短冊状試料を打ち抜き、実験に用いた。

【実験方法】試料に切れ込みを入れて二倍に延伸した後、元の長さに収縮させた。次に図 1 に示すように、切れ込みを中心として左右の部分切断して測定試料とした。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。試料の設置方向を変えることにより、図 2 の様に二種類の方向から X 線を入射させた。

【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）

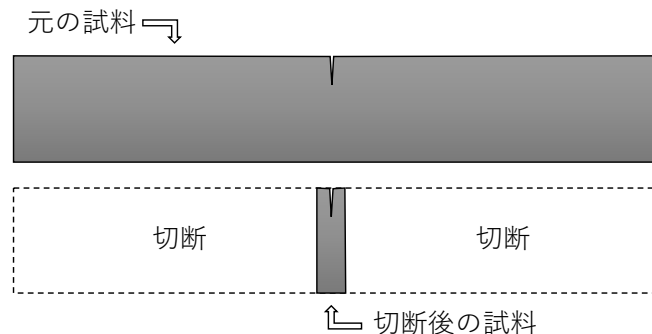


図 1. 測定試料の切断様式

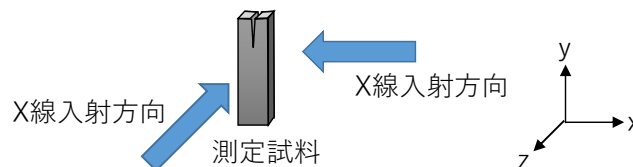


図 2. 二通りの試料観察方向

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、前回と同様に図 2 の z 方向から X 線を入射して亀裂周辺をマッピングした。今回はビーム照射間隔を前回よりも細かくした結果、切れ込みの部分と切れ込みの延長線上の両方に、パラフィンワックス結晶の析出していることが確認された（図 3a）。次に、図 2 の x 方向から X 線を入射して、パラフィンワックス結晶が試料の厚み方向でどの様な分布となっているかを調べた。その結果図 3b に示すように、表面付

近にのみ析出していることが明らかとなった。

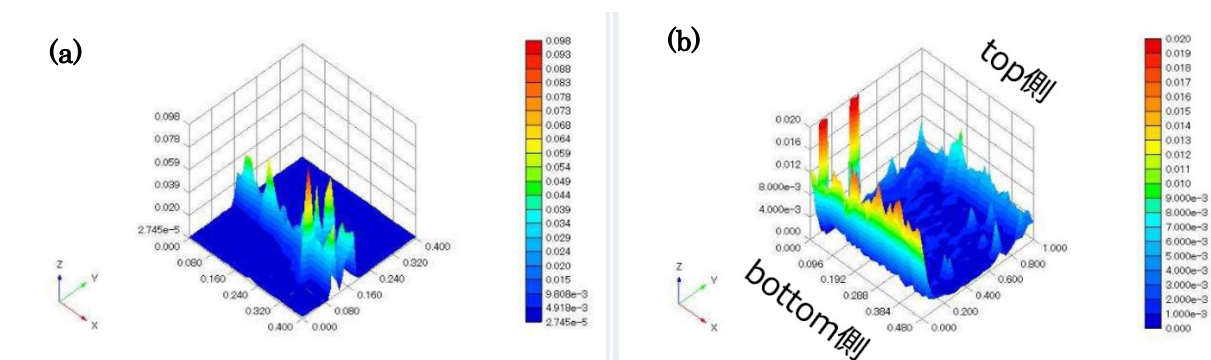


図3. 析出したパラフィンワックス結晶の空間的分布状況

これまで、および今回の結果から、カーボンブラック含有加硫天然ゴム試料では伸長時に亀裂周辺の比較的広い範囲で伸長結晶化が起こること、また、その副次的作用として添加物であるパラフィンワックスが結晶析出し、亀裂部およびその延長線上の試料表面に偏在するようになることが明らかとなった。

なお、測定中にビームのアライメントがずれて有意なデータが取れていなかったため、伸長の繰返し回数によってどのような変化が生じるかについては情報が得られなかった。

参考文献：

- [1] 登阪雅聡, 丸山隆之, 日本ゴム協会誌, **90**, 359 (2017).
- [2] 登阪雅聡, 丸山隆之, 日本ゴム協会誌, **92**, 171 (2019)