(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6838292号
(P6838292)
(45)発行日　令和3年3月3日(2021.3.3)　(24)登録日　令和3年2月16日(2021.2.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 21/00	(2006.01)	C08L	21/00	
C08K 3/30	(2006.01)	C08K	3/30	
C08L 9/00	(2006.01)	C08L	9/00	
C08J 3/20	(2006.01)	C08J	3/20	CEQD
B60C 1/00	(2006.01)	B60C	1/00	Z

請求項の数 6　(全 20 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-115438(P2016-115438)
(22)出願日　平成28年6月9日(2016.6.9)
(65)公開番号　特開2017-218535(P2017-218535A)
(43)公開日　平成29年12月14日(2017.12.14)
審査請求日　平成31年4月22日(2019.4.22)

前置審査

(73)特許権者　000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
(74)代理人　110000914
特許業務法人　安富国際特許事務所
(72)発明者　間下　亮
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
住友ゴム工業株式会社内
(72)発明者　岸本　浩通
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
住友ゴム工業株式会社内
(72)発明者　北郷　亮太
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
住友ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ゴム組成物及びその製造方法、並びにゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線Ｉ（ｑ）に対し、下記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξｉのうち最大となるものをΞＣとした場合、該ΞＣの標準偏差σｃとの関係がσｃ≦ΞＣ／２であり、
重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を含み、
前記ゴム成分が１種類以上の共役ジエン系化合物の重合体であり、当該重合体が加硫促進剤及び硫黄供与体で架橋されたゴム組成物。
【数１】
（式1）

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

（θ:散乱角、λ:X線又は中性子線の波長）

【数２】

（式１－２）

$$I_{(q)} = \int_0^{\infty} \frac{A}{1+q^2r^2} g_{a(r)} dr + \sum_{i=1}^{n} \int_0^{\infty} \frac{B_i}{(1+q^2r_i^2)^2} g_{bi(r)} dr_i$$

（式１－３）

$$\xi < \Xi_i$$

（式１－４）

$$A = 8\pi N_a \rho^2 \xi^3$$

（式１－５）

$$B_i = 4\pi N_i \rho^2 \Xi_i^2$$

（式１－６）

$$g_{a(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} exp\left(-\frac{(r-\xi)^2}{2\sigma_a^2}\right)$$

（式１－７）

$$g_{bi(r_i)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} exp\left(-\frac{(r_i-\Xi_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$$

（$\xi, \Xi_i, \sigma_a, \sigma_i, N_a, N_i$：フィッティングパラメーター）

（n：整数）

（q：前記と同様）

（N_a：相関長 ξを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（N_i：相関長 Ξ_iを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（ρ：散乱体と周囲の重水素化溶媒あるいは空気との散乱長密度差（cm^{-2}）あるいは電子密度差（electron cm^{-3}））

（$g_{a(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 ξ、標準偏差 σ_aを持つ確率密度関数）

（$g_{bi(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 Ξ_i、標準偏差 σ_iを持つ確率密度関数）

【請求項２】

タイヤ部材に使用される請求項１記載のゴム組成物。

【請求項３】

Ｘ線散乱測定が小角Ｘ線散乱測定、中性子散乱測定が小角中性子散乱測定である請求項１又は２記載のゴム組成物。

【請求項４】

ｑが１０ｎｍ$^{-1}$以下の領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施する請求項１～３のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項５】

請求項１～４のいずれかに記載のゴム組成物の製造方法であって、
ゴム成分と充填剤とを混練する前に、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤とを混練し、その後、得られた混練物に充填剤を加え、１２０℃以上の混練温度で混練する工程を含むゴム組成物の製造方法。
【請求項６】
Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定によってゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法であって、
下記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対し、下記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iのうち最大となるものをΞ_Cとした場合、該Ξ_Cの標準偏差σ_cに基いてゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法。
【数３】
（式1）

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

（θ:散乱角、λ:X線又は中性子線の波長）

【数４】

（式１－２）

$$I_{(q)} = \int_0^\infty \frac{A}{1+q^2r^2} g_{a(r)} dr + \sum_{i=1}^{n} \int_0^\infty \frac{B_i}{(1+q^2r_i^2)^2} g_{bi(r)} dr_i$$

（式１－３）

$$\xi < \Xi_i$$

（式１－４）

$$A = 8\pi N_a \rho^2 \xi^3$$

（式１－５）

$$B_i = 4\pi N_i \rho^2 \Xi_i^2$$

（式１－６）

$$g_{a(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} exp\left(-\frac{(r-\xi)^2}{2\sigma_a^2}\right)$$

（式１－７）

$$g_{bi(r_i)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} exp\left(-\frac{(r_i-\Xi_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$$

（$\xi, \Xi_i, \sigma_a, \sigma_i, N_a, N_i$：フィッティングパラメーター）

（n：整数）

（q：前記と同様）

（N_a：相関長 ξを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（N_i：相関長 Ξ_iを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（ρ：散乱体と周囲の重水素化溶媒あるいは空気との散乱長密度差（cm^{-2}）あるいは電子密度差（electron cm^{-3}））

（$g_{a(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 ξ、標準偏差 σ_aを持つ確率密度関数）

（$g_{bi(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 Ξ_i、標準偏差 σ_iを持つ確率密度関数）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ゴム組成物及びその製造方法、並びにゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

タイヤトレッド部に用いられるゴム組成物は、一般的に、使用するゴム成分の分子量が高いほど、耐摩耗性が良い傾向にある（例えば、特許文献１参照）。これは、分子量が高い

ほど、破壊の起点になりうるポリマー末端の数が減少することが１つの要因であると考えられている。

【０００３】

しかしながら、必ずしも分子量が高くなると耐摩耗性が向上するというわけではなく、例外も見られる。これまで、このような例外が生じるメカニズム解明のために様々な手法でゴムの摩耗現象が観察されているが、完全に解明されたわけではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１３－３２４９７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明は、前記課題を解決し、耐摩耗性に優れたゴム組成物及びその製造方法、並びに、ゴム組成物の耐摩耗性を高精度に評価できる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らが検討したところ、特定の領域でＸ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線を、特定の式でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cが、ゴム組成物の耐摩耗性と高い相関性を示し、標準偏差σ_cが小さくなるほど耐摩耗性が良好となる傾向があることを見出した。これは、相関長Ξ_iが表すポリマーの不均一な網目構造が亀裂進展を抑える役割を担っており、その網目構造のサイズが均一であるほど応力が集中する箇所が低減され、亀裂進展の抑制効果が高くなり、耐摩耗性が向上するためと推察される。

【０００７】

そして、本発明者らが更に検討したところ、最大値Ξ_Cと標準偏差σ_cとが$\sigma_c \leqq \Xi_C/2$の関係を満たし、且つ重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を配合したゴム組成物で、特に良好な耐摩耗性が得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明は、下記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対し、下記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cと、該最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cとの関係が$\sigma_c \leqq \Xi_C/2$であり、重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を含むゴム組成物に関する。

【数１】

（式1）

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

（θ:散乱角、λ:X線又は中性子線の波長）

【数２】

（式１－２）

$$I_{(q)} = \int \frac{A}{1+q^2\xi^2} g_{a(r)} dr + \sum_{i=1}^{n} \int \frac{B_i}{(1+q^2\Xi_i^2)^2} g_{bi(r)} dr$$

（式１－３）

$$\xi < \Xi_i$$

（式１－４）

$$A = 8\pi N_a \rho^2 \xi^3$$

（式１－５）

$$B_i = 4\pi N_i \rho^2 \Xi_i^2$$

（式１－６）

$$g_{a(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} exp\left(-\frac{(r-\xi)^2}{2\sigma_a^2}\right)$$

（式１－７）

$$g_{bi(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} exp\left(-\frac{(r-\Xi_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$$

（A, B_i, ξ, Ξ_i：フィッティングパラメーター）

（n：整数）

（q：前記と同様）

（N_a：相関長 ξを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（N_i：相関長 Ξ_iを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（ρ：散乱体と周囲の重水素化溶媒あるいは空気との散乱長密度差（cm^{-2}）あるいは電子密度差（electron cm^{-3}））

（$g_{a(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 ξ、標準偏差 σ_aを持つ確率密度関数）

（$g_{bi(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 Ξ_i、標準偏差 σ_iを持つ確率密度関数）

【０００８】

ゴム成分が１種類以上の共役ジエン系化合物の重合体であることが好ましい。

【０００９】

上記ゴム組成物は、タイヤ部材に使用されることが好ましい。

【００１０】

Ｘ線散乱測定が小角Ｘ線散乱測定、中性子散乱測定が小角中性子散乱測定であることが好ましい。

【００１１】

ｑが１０ｎｍ$^{-1}$以下の領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施すること

が好ましい。
【００１２】
本発明はまた、上記ゴム組成物の製造方法であって、ゴム成分と充填剤とを混練する前に、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤とを混練し、その後、得られた混練物に充填剤を加え、１２０℃以上の混練温度で混練する工程を含むゴム組成物の製造方法に関する。
【００１３】
本発明はまた、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定によってゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法であって、上記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対し、上記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cに基いてゴム組成物の耐摩耗性を評価する方法に関する。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、上記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対し、上記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cと、該最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cとの関係が$\sigma_c \leqq \Xi_C/2$であり、重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を含むゴム組成物であるため、優れた耐摩耗性が得られる。
また、σ_cを耐摩耗性の指標として用いることで、ゴム組成物の耐摩耗性を高精度に評価することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】ＳＡＮＳ測定により得られた散乱強度曲線の一例。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
本発明は、上記（式１）で表されるｑの領域において、Ｘ線散乱測定又は中性子散乱測定を実施することにより得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対し、上記（式１－２）～（式１－７）でカーブフィッティングして得られる１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cと、該最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cとの関係が$\sigma_c \leqq \Xi_C/2$であり、重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を含むゴム組成物である。
【００１７】
Ｘ線散乱測定としては、ゴム組成物にＸ線を照射し散乱強度を測定するＳＡＸＳ（Ｓｍａｌｌ－ａｎｇｌｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ　小角Ｘ線散乱（散乱角：通常１０度以下））測定を好適に採用できる。なお、小角Ｘ線散乱では、Ｘ線を物質に照射して散乱するＸ線のうち、散乱角が小さいものを測定することで物質の構造情報が得られ、高分子材料のミクロ相分離構造など、数ナノメートルレベルでの規則構造を分析できる。
【００１８】
ＳＡＸＳ測定から詳細な分子構造情報を得るためには、高いＳ／Ｎ比のＸ線散乱プロファイルを測定できることが望ましい。そのため、シンクロトロンから放射されるＸ線は、少なくとも10^{10}（ｐｈｏｔｏｎｓ／ｓ／ｍｒａｄ^2／ｍｍ^2／０．１％ｂｗ）以上の輝度を有することが好ましい。なお、ｂｗはシンクロトロンから放射されるＸ線のｂａｎｄ　ｗｉｄｔｈを示す。このようなシンクロトロンの例として、財団法人高輝度光科学研究センター所有の大型放射光施設ＳＰｒｉｎｇ－８のビームラインＢＬ０３ＸＵ、ＢＬ２０ＸＵが挙げられる。
【００１９】
上記Ｘ線の輝度（ｐｈｏｔｏｎｓ／ｓ／ｍｒａｄ^2／ｍｍ^2／０．１％ｂｗ）は、好ましくは10^{10}以上、より好ましくは10^{12}以上である。上限は特に限定されないが、放射線ダメージがない程度以下のＸ線強度を用いることが好ましい。

【００２０】
また、上記Ｘ線の光子数（ｐｈｏｔｏｎｓ／ｓ）は、好ましくは１０^{7}以上、より好ましくは１０^{9}以上である。上限は特に限定されないが、放射線ダメージがない程度以下のＸ線強度を用いることが好ましい。
【００２１】
中性子散乱測定としては、ゴム組成物に中性子線を照射し散乱強度を測定するＳＡＮＳ（Ｓｍａｌｌ－Ａｎｇｌｅ　Ｎｅｕｔｒｏｎ　Ｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ　小角中性子散乱（散乱角：通常１０度以下））測定を好適に採用できる。なお、小角中性子散乱では、中性子線を物質に照射して散乱する中性子線のうち散乱角が小さいものを測定して物質の構造情報が得られ、高分子材料のミクロ相分離構造など、数ナノメートルレベルでの規則構造を分析できる。
【００２２】
ＳＡＮＳ測定では、公知の磁気構造や重水素化法を利用した方法を用いることができる。重水素化法を採用する場合、例えば、高分子材料を重水素化溶媒により膨潤化し、重水素溶媒中で平衡状態にある高分子材料に中性子線を照射し、散乱強度を測定することができる。ここで、高分子材料を膨潤させる重水素化溶媒としては、重水、重水素化ヘキサン、重水素化トルエン、重水素化クロロホルム、重水素化メタノール、重ＤＭＳＯ（$（Ｄ_{3}Ｃ）_{2}Ｓ＝Ｏ$）、重水素化テトラヒドロフラン、重水素化アセトニトリル、重水素化ジクロロメタン、重水素化ベンゼン、重水素化Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。
【００２３】
ＳＡＮＳなどの中性子散乱測定に使用される中性子線は、独立行政法人日本原子力研究開発機構所有のＪＲＲ－３研究炉のビームラインＳＡＮＳ－Ｊなどを使用して得られる。
【００２４】
ＳＡＸＳ測定と同様に、高いＳ／Ｎ比の中性子散乱プロファイルが得られるという点から、上記中性子線の中性子束強度（ｎｅｕｔｒｏｎｓ／ｃｍ^{2}／ｓ）は、好ましくは１０^{3}以上、より好ましくは１０^{4}以上である。上限は特に限定されないが、放射線ダメージがない程度以下の中性子束強度を用いることが好ましい。
【００２５】
Ｘ線、中性子散乱測定は、下記（式１）で表されるｑの領域で実施される。ｑ（$ｎｍ^{-1}$）の領域は、数値が大きくなるほどより微細な分子構造の情報が得られるため、Ｘ線、中性子散乱測定を実施するのは、ｑが$１０ｎｍ^{-1}$以下の領域が好ましく、$２０ｎｍ^{-1}$以下の領域がより好ましい。
【数３】
（式1）

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

（θ:散乱角、λ:X線又は中性子線の波長）

【００２６】
ＳＡＸＳ測定において散乱するＸ線は、Ｘ線検出装置によって検出され、該Ｘ線検出装置からのＸ線検出データを用いて画像処理装置などによって画像が生成される。
【００２７】
Ｘ線検出装置としては、例えば、２次元検出器（Ｘ線フィルム、原子核乾板、Ｘ線撮像管、Ｘ線蛍光増倍管、Ｘ線イメージインテンシファイア、Ｘ線用イメージングプレート、Ｘ線用ＣＣＤ、Ｘ線用非晶質体など）、ラインセンサー１次元検出器を使用できる。分析対象となる高分子材料の種類や状態などにより、適宜Ｘ線検出装置を選択すればよい。
【００２８】

画像処理装置としては、Ｘ線検出装置によるＸ線検出データに基づき、通常のＸ線散乱画像を生成できるものを適宜使用できる。

【００２９】

ＳＡＮＳ測定でもＳＡＸＳ測定と同様の原理により測定可能であり、散乱する中性子線を中性子線検出装置により検出し、該中性子線検出装置からの中性子線検出データを用いて画像処理装置などによって画像が生成される。ここで、前記と同様、中性子線検出装置としては、公知の２次元検出器や１次元検出器、画像処理装置としては、公知の中性子線散乱画像を生成できるものを使用でき、適宜選択すればよい。

【００３０】

そして、ゴム組成物について、ＳＡＸＳ測定やＳＡＮＳ測定などの測定を実施し、得られた散乱強度曲線を以下の方法で解析することにより、１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ_i及びその最大値Ξ_Cと、該最大値Ξ_Cの標準偏差σ_cとを算出できる。

【００３１】

まず、図１に示したようなＳＡＸＳ測定、ＳＡＮＳ測定により得られた散乱強度曲線$I(q)$に対して、下記（式１－２）～（式１－７）を用いてカーブフィッティングを行い、フィッティングパラメーターを最小２乗法で求める。

【数４】

（式１－２）

$$I_{(q)} = \int \frac{A}{1+q^2\xi^2} g_{a(r)} dr + \sum_{i=1}^{n} \int \frac{B_i}{(1+q^2\Xi_i^2)^2} g_{bi(r)} dr$$

（式１－３）

$$\xi < \Xi_i$$

（式１－４）

$$A = 8\pi N_a \rho^2 \xi^3$$

（式１－５）

$$B_i = 4\pi N_i \rho^2 \Xi_i^2$$

（式１－６）

$$g_{a(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_a^2}} exp\left(-\frac{(r-\xi)^2}{2\sigma_a^2}\right)$$

（式１－７）

$$g_{bi(r)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} exp\left(-\frac{(r-\Xi_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$$

（A, B_i, ξ, Ξ_i：フィッティングパラメーター）

（n：整数）

（q：前記と同様）

（N_a：相関長 ξを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（N_i：相関長 Ξ_iを持つ散乱体の単位体積あたりの個数（個/cm^3））

（ρ：散乱体と周囲の重水素化溶媒あるいは空気との散乱長密度差（cm^{-2}）あるいは電子密度差（electron cm^{-3}））

（$g_{a(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 ξ、標準偏差 σ_aを持つ確率密度関数）

（$g_{bi(r)}$：相関長がガウス分布で存在しているとした時の平均相関長 Ξ_i、標準偏差 σ_iを持つ確率密度関数）

【００３２】

求められたフィッティングパラメーターのうち、相関長ξがポリマーの架橋点距離に相当し、相関長Ξ$_i$がポリマーの不均一網目構造サイズに相当すると推定される。そして、前記のとおり、１０ｎｍ～１００μｍの相関長Ξ$_i$の最大値Ξ$_C$の標準偏差σ$_c$は、耐摩耗性との相関性が高く、σ$_c$が小さいほど耐摩耗性が良好であることから、σ$_c$を耐摩耗性の指標として用いることで、耐摩耗性を高精度に評価することが可能となる。

【００３３】

なお、相関長Ξ$_i$の分布を表す上記（式１－７）に関し、Ξ$_i$が正規分布するとしてガウス関数を用いているが、他の分布関数として、ガンマ関数、ワイブル関数などを用いても

よい。
【００３４】
そして、$\sigma_c \leqq \Xi_C / 2$の関係を満たすように調整することで、耐摩耗性に優れたゴム組成物が得られる。より良好な耐摩耗性が得られるという理由から、σ_c、Ξ_Cは、$\sigma_c \leqq \Xi_C / 3$の関係を満たすことが好ましく、$\sigma_c \leqq \Xi_C / 4$の関係を満たすことがより好ましい。
また、Ξ_C、σ_cは、上記関係を満たしていればよいが、より良好な耐摩耗性が得られるという理由から、Ξ_Cは、好ましくは５００～１８００ｎｍ、より好ましくは６００～１５００ｎｍであり、σ_cは、好ましくは５０～５００ｎｍ、より好ましくは１００～３００ｎｍである。
【００３５】
Ξ_i、Ξ_C、σ_cは、ゴム組成物に配合するゴム成分、充填剤などの薬品の種類や配合量によって調整することができる。
【００３６】
また、Ξ_i、Ξ_C、σ_cは、混練方法によって調整することも可能であり、例えば、ゴム成分と充填剤とを混練する前に、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤とを混練し、その後、得られた混練物に充填剤を加え、１２０℃以上の混練温度で混練する工程を含む製造方法により、$\sigma_c \leqq \Xi_C / 2$の関係を満たすゴム組成物を容易に調製できる。
【００３７】
ゴム成分と充填剤とを混練する前に、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤とを混練することにより、充填剤による硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤の吸着を防止して、ゴム成分中に硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤を効率的に分散させることができる。そして、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練により得られた混練物に充填剤を加え、１２０℃以上の混練温度で混線することで、硫黄供与体から活性硫黄が放出される。この活性硫黄と硫黄原子含有加硫促進剤とゴム成分とが反応し、ゴム成分に硫黄原子含有加硫促進剤の全部又は一部（以下、「加硫促進剤残基」）が結合した状態、すなわち、ゴム成分に「－Ｓ－加硫促進剤残基」が結合したペンダント型構造が形成された状態となる。この反応のメカニズムは、放出された活性硫黄が硫黄原子含有加硫促進剤の硫黄原子と反応し、硫黄原子が２個以上結合した構造が形成され、その構造部分とゴム成分の二重結合部とが反応していると推測される。ペンダント型構造が形成された状態で混練を行うことにより、ゴム成分と共に加硫促進剤残基が移動するため、ゴム組成物全体における加硫促進剤残基の分散状態の均一性が向上し、加硫時の架橋密度の均一化を図ることができる。
なお、ここでいう混練温度とは、混練機中の混練物の実測温度であり、非接触式の温度センサなどで測定することができる。
【００３８】
該製造方法の特徴は、前述のとおり、充填剤を混練する前にゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練を開始する点、及び充填剤を加えた後に１２０℃以上の混練温度で混練する点である。以上の要件を満たすのであれば、いずれの工程でいずれの材料を加えても構わない。例えば、混練工程が工程Ｘと工程Ｆとからなる２工程の場合、工程Ｘの初期にゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練を開始し、工程Ｘの途中で充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練し、その後の工程Ｆを行ってもよい。また、混練工程が工程Ｘと工程Ｙと工程Ｆとからなる３工程の場合、工程Ｘでゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練を開始し、その後の工程Ｙで充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練し、その後の工程Ｆを行ってもよい。また、３工程の場合の他の例としては、工程Ｘの初期にゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練を開始し、工程Ｘの途中で充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練し、その後の工程Ｙ及び工程Ｆを行っても良いし、工程Ｘの初期にゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練を開始し、工程Ｘの途中で充填剤を加え、その後の工程Ｙでさらに充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練し、その後の工程Ｆを行ってもよい

。なお、各工程の間にリミルを行ってもよい。

【００３９】

ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練温度は、特に限定されるものではないが、硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤による架橋反応が進行してしまうことを抑制するという観点から１６０℃未満が好ましく、１５０℃以下がより好ましい。下限は特に限定されないが、好ましくは６０℃以上である。

【００４０】

また、ゴム成分に充填剤を加える前における、ゴム成分と硫黄供与体と硫黄原子含有加硫促進剤との混練時間は、特に限定されるものではないが、硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤の分散性向上の観点から、例えば１０秒以上である。上限は特に限定されないが、好ましくは８分以下である。

【００４１】

充填剤を加えた後の混練温度は、１２０℃以上であればよいが、架橋反応が進行し過ぎることを抑制するという観点から、１７０℃以下が好ましい。

【００４２】

また、ゴム成分に充填剤を加えて混練温度が１２０℃に達した後の混練時間は、特に限定されるものではないが、硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤の分散性向上の観点から、２分以上が好ましい。上限は特に限定されないが、１０分以下が好ましい。なお、ここでいう混練時間は、ゴム成分に充填剤を加えて混練温度が１２０℃に達した時点から、混練工程の全工程が終了する時点までの時間であり、例えば、工程Ｘにおいてゴム成分に充填剤を加えて混練温度が１２０℃に達した場合、その時点から工程Ｆ（最後の混練工程）が終了する時点までの時間である。

【００４３】

本発明では、重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を使用する。これにより、破壊の起点が少なくなり、良好な耐摩耗性が得られる。より良好な耐摩耗性が得られるという理由から、重量平均分子量は、１２０万以上が好ましく、１４０万以上がより好ましい。上限は特に限定されないが、２５０万以下が好ましい。

なお、本発明において、重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゴム組成物に配合したゴム成分全体を実施例の方法で測定した値であり、ゴム成分として複数種を併用する場合、該複数種の混合物を測定したものである。

【００４４】

上記ゴム成分としては、イソプレン、ブタジエンなどの共役ジエン系化合物を１種類以上用いた重合体を使用することができ、より具体的には、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、ブタジエンゴム（ＢＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、アクリロニトリルブタジエンゴム（ＮＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、ハロゲン化ブチルゴム（Ｘ－ＩＩＲ）、スチレンイソプレンブタジエンゴム（ＳＩＢＲ）などを使用することができる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、ＳＢＲ、ＢＲが好ましい。

【００４５】

また、ＳＢＲは、窒素含有化合物によって主鎖が、末端変性剤によって少なくとも一方の末端が変性された変性ＳＢＲであることが好ましい。窒素含有化合物としては、例えば、３－又は４－（２－アゼチジノエチル）スチレン、３－又は４－（２－ピロリジノエチル）スチレン、３－又は４－（２－ピペリジノエチル）スチレン、３－又は４－（２－ヘキサメチレンイミノエチル）スチレンなどが挙げられ、３－又は４－（２－ピロリジノエチル）スチレンが好ましい。また、末端変性剤としては、ケイ素含有化合物が好ましく、例えば、３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル）トリメトキシシラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピルトリエトキシシラン、３－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル）トリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、２－（４－ピリジルエチル）トリエトキシシラン、Ｎ－（３－トリエトキシシリルプロピル）－４，５－ジヒドロイミダゾール、四

塩化ケイ素などが挙げられ、好ましくは３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピルトリメトキシシランである。

【００４６】

本発明のゴム組成物において、ＳＢＲの含有量は、ゴム成分１００質量％中、好ましくは４０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上であり、また、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは８５質量％以下である。

【００４７】

本発明のゴム組成物において、ＢＲの含有量は、ゴム成分１００質量％中、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１５質量％以上であり、また、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

【００４８】

充填剤としては、タイヤ分野において汎用されているシリカ、カーボンブラックなどの補強性充填剤を使用することができる。

【００４９】

本発明のゴム組成物において、シリカの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは３０質量部以上、より好ましくは６０質量部以上であり、また、好ましくは１２０質量部以下、より好ましくは９０質量部以下である。

【００５０】

本発明のゴム組成物において、カーボンブラックの含有量は、ゴム成分１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上、より好ましくは３質量部以上であり、また、好ましくは２０質量部以下、より好ましくは１０質量部以下である。

【００５１】

硫黄供与体は、元素硫黄や、加硫条件（例えば１５０℃、１．５Ｍｐａ）又はそれ以下の温度及び圧力下で活性硫黄を放出する硫黄化合物であり、換言すれば、加硫条件（例えば１５０℃、１．５Ｍｐａ）又はそれ以下の温度及び圧力下において、一般的に加硫剤としての機能を発揮する化合物である。この放出された活性硫黄が、上述のペンダント型構造の一部を形成する。

【００５２】

硫黄供与体としては、元素硫黄及び／又は前述した活性硫黄を放出する硫黄化合物を用いることができる。元素硫黄としては、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などが挙げられる。

【００５３】

硫黄供与体として元素硫黄を配合し過ぎると、混練工程で加硫反応が過剰に進行するおそれがある。よって、本発明のゴム組成物において、硫黄供与体として元素硫黄を用いる場合、ゴム成分と充填剤とを混練する前に投入する元素硫黄の含有量は、ゴム成分（全工程で使用するゴム成分の合計量）１００質量部に対して、０．１質量部以下が好ましい。また、上記含有量は、破壊強度の観点から、０.０５質量部以上が好ましい。

【００５４】

硫黄供与体として機能する硫黄化合物としては、－（－Ｍ－Ｓ－Ｃ－）$_{n}$－で表される高分子多硫化物や、硫黄原子が２個以上単結合した構造－Ｓ$_{n}$－（ｎ≧２）を有し、活性硫黄を放出する化合物が挙げられる。この化合物としては、アルキルフェノール・ジスルフィド、モルホリン・ジスルフィド、－Ｓ$_{n}$－（ｎ≧２）を有するチウラム系加硫促進剤（テトラメチルチウラムジスルフィド（ＴＭＴＤ）、テトラエチルチウラムジスルフィド（ＴＥＴＤ）、テトラブチルチウラムジスルフィド（ＴＢＴＤ）、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）など）、２－（４’－モルホリノジチオ）ベンゾチアゾール（ＭＤＢ）や、ポリスルフィド型シランカップリング剤（例えばデグサ社製のＳｉ６９（ビス（３－トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド））が挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、－Ｓ$_{n}$－（ｎ≧２）を有するチウラム系加硫促進剤が好ましく、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ）がより好ましい。

【００５５】
本発明のゴム組成物において、硫黄供与体として硫黄化合物を用いる場合、ゴム成分と充填剤とを混練する前に投入する硫黄化合物の含有量は、ペンダント型構造の形成を促すという理由から、ゴム成分（全工程で使用するゴム成分の合計量）１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、０．２質量部以上がより好ましい。また、上記含有量は、混練中のゲル化抑制の観点から、５質量部以下が好ましく、３質量部以下がより好ましく、２質量部以下がさらに好ましい。
【００５６】
硫黄原子含有加硫促進剤とは、他の分子と単結合で結合している硫黄原子を含む加硫促進剤を指す。硫黄原子含有加硫促進剤には、活性硫黄を放出するものと放出しないものとが存在するが、混練中の架橋反応の進行を抑制するという観点から、活性硫黄を放出しないもの（硫黄非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤）が好ましい。
【００５７】
硫黄原子含有加硫促進剤の中には、硫黄供与体として機能するもの（例えば、他の分子と単結合で結合している硫黄原子を含む加硫促進剤）が存在する。したがって、硫黄供与体として機能する硫黄原子含有加硫促進剤を単独で多く配合したり２種以上を併用したりすることでもペンダント型構造の形成は可能である。しかしながら、硫黄供与体として機能する硫黄原子含有加硫促進剤を多く配合すると混練中に架橋反応が過度に進行するおそれがあり、少なく配合すると架橋密度の均一化の効果が得られ難くなるおそれがあるため、充填剤を加える前に混練する硫黄供与体及び硫黄原子含有加硫促進剤は、硫黄供与体（硫黄供与体として機能する硫黄原子含有加硫促進剤及び／又はそれ以外の硫黄供与体）と硫黄非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤（硫黄供与体として機能しない硫黄原子含有加硫促進剤）との組み合わせであることが好ましい。
【００５８】
硫黄非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤とは、例えば、加硫条件 （例えば１５０℃、１．５Ｍｐａ）又はそれ以下の温度及び圧力下で活性硫黄を放出しない硫黄原子含有加硫促進剤を指す。この硫黄非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤は、換言すれば、加硫条件（例えば１５０℃、１．５Ｍｐａ）又はそれ以下の温度及び圧力下において加硫剤としての機能を発揮しない硫黄原子含有加硫促進剤である。
【００５９】
硫黄非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤としては、－S_n－（ｎ≧２）を有しない、チアゾール系加硫促進剤（２－メルカプトベンゾチアゾール（ＭＢＴ）、２－メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩（ＺｎＭＢＴ）、２ーメルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩（ＣＭＢＴ）など）や、スルフェンアミド系加硫促進剤（Ｎ－シクロヘキシル－２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミド（ＣＢＳ）、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド（ＴＢＢＳ）、Ｎ，Ｎ－ジシクロヘキシルー２－ベンゾチアゾリルスルフェンアミドなど）、テトラメチルチウラムモノスルフイド（ＴＭＴＭ）、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤（ピペリジニウムペンタメチレンジチオカルバメート（ＰＰＤＣ）、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＭＤＣ）、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＥＤＣ）、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＢＤＣ）、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＥＰＤＣ）、Ｎ－ペンタメチレンジチオカルバミン酸亜鉛（ＺｎＰＤＣ）、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム（ＮａＢＤＣ）、ジメチルジチオカルバミン酸銅（ＣｕＭＤＣ）、ジメチルジチオカルバミン酸鉄（ＦｅＭＤＣ）、ジエチルジチオカルパミン酸テルル（ＴｅＥＤＣ）など）などが挙げられる。これらは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。なかでも、－S_n－（ｎ≧２）を有しないスルフェンアミド系加硫促進剤が好ましく、Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド（ＴＢＢＳ）がより好ましい。なお、チアゾール系加硫促進剤であるジ－２－ベンゾチアゾリルジスルフィド（ＭＢＴＳ）は、－S_n－（ｎ≧２）を有しており、硫黄を放出する加硫促進剤であるが、一般的な配合量では天然ゴムやブタジエンゴムに対して加硫剤としての機能を発揮しないため、硫黄

非放出性の硫黄原子含有加硫促進剤と同等に用いることができる。
【００６０】
本発明のゴム組成物において、ゴム成分と充填剤とを混練する前に投入する硫黄原子含有加硫促進剤の含有量は、加硫工程において加硫反応が効率的に進むという理由から、ゴム成分（全工程で使用するゴム成分の合計量）１００質量部に対して、１．０質量部以上が好ましく、１．５質量部以上がより好ましい。また、上記含有量は、スコーチ性、表面への析出抑制の観点から、５質量部以下が好ましく、３質量部以下がより好ましい。
【００６１】
上記製造方法は、ゴム成分と充填剤とを混練する前以外の工程で、さらに追加の硫黄供与体を混練してもよい。追加の硫黄供与体を加えることで混練中に架橋反応の進行が過度に進むことを抑制しつつ、加硫中に十分に架橋反応を進行させることができる。
【００６２】
追加の硫黄供与体は、例えば、ゴム成分に充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練する工程Ｘの後半や工程Ｙ、あるいは、ゴム成分に充填剤を加えて１２０℃以上の混練温度で混練した後の工程Ｆで投入される。追加の硫黄供与体は、ゴム成分に充填剤を加える前に混練したものと同種のものであってもよいし、別種のものであってもよく、例えば、粉末硫黄、沈降硫黄、コロイド硫黄、表面処理硫黄、不溶性硫黄などの元素硫黄が挙げられる。
【００６３】
本発明のゴム組成物において、追加の硫黄供与体の含有量は特に限定されないが、加硫工程において加硫反応が効率的に進むという理由から、ゴム成分（全工程で使用するゴム成分の合計量）１００質量部に対して、０．５質量部以上が好ましく、０．８質量部以上がより好ましい。また、追加の硫黄供与体の含有量は、耐摩耗性に優れるという理由から、３．０質量部以下が好ましく、２．５質量部以下がより好ましい。
【００６４】
追加の硫黄供与体を加える際には、追加の加硫促進剤を加えてもよい。追加の加硫促進剤としては、例えば、硫黄原子含有加硫促進剤であるチウラム系ジスルフィドやポリスルフィドなどや、硫黄原子を有しない加硫促進剤であるグアニジン系、アルデヒド－アミン系、アルデビド－アンモニア系、イミダゾリン系加硫促進剤などが挙げられる。
【００６５】
本発明のゴム組成物において、追加の加硫促進剤の含有量は特に限定されないが、ゴム成分（全工程で使用するゴム成分の合計量）１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、１質量部以上がより好ましい。また、上記含有量は、５質量部以下が好ましく、３質量部以下がより好ましい。
【００６６】
工程Ｆを経て得られた未加硫ゴム組成物を、通常の方法で加硫することで、本発明のゴム組成物（加硫ゴム組成物）が得られる。
【００６７】
本発明のゴム組成物は、耐摩耗性に優れることから、トレッドなどのタイヤ部材に好適に使用できる。本発明のゴム組成物を用いて空気入りタイヤを製造する場合、本発明のゴム組成物を、未加硫の段階でトレッドなどの形状に合わせて押出し加工し、タイヤ成型機上にて通常の方法にて成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせ、未加硫タイヤ（生タイヤ）を形成した後、加硫機中で加熱加圧すればよい。
【実施例】
【００６８】
実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。
【００６９】
以下、モノマー（１）、ＳＢＲ（１）の合成で使用した各種薬品について、まとめて説明する。

シクロヘキサン：関東化学（株）製
ピロリジン：関東化学（株）製
ジビニルベンゼン：シグマアルドリッチ社製
１．６Ｍ　ｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液：関東化学（株）製
イソプロパノール：関東化学（株）製
スチレン：関東化学（株）製
ブタジエン：高千穂化学工業（株）製
テトラメチルエチレンジアミン：関東化学（株）製
変性剤：アヅマックス社製の３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル）トリメトキシシラン
２，６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール：大内新興化学工業（株）製
メタノール：関東化学（株）製

【００７０】

（モノマー（１）の合成）
十分に窒素置換した１００ｍｌ容器に、シクロヘキサン５０ｍｌ、ピロリジン４．１ｍｌ、ジビニルベンゼン８．９ｍｌを加え、０℃にて１．６Ｍ　ｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液０．７ｍｌを加えて攪拌した。１時間後、イソプロパノールを加えて反応を停止させ、抽出・精製を行うことでモノマー（１）を得た。

【００７１】

（ＳＢＲ（１）の合成）
十分に窒素置換した１０００ｍｌ耐圧製容器に、シクロヘキサン６００ｍｌ、スチレン１２．６ｍｌ、ブタジエン７１．０ｍｌ、モノマー（１）０．０６ｇ、テトラメチルエチレンジアミン０．１１ｍｌを加え、４０℃で１．６Ｍ　ｎ－ブチルリチウムヘキサン溶液０．２ｍｌを加えて撹拌した。３時間後、変性剤を０．５ｍｌ加えて攪拌した。１時間後、イソプロパノール３ｍｌを加えて重合を停止させた。反応溶液に２，６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール１ｇを添加後、メタノールで再沈殿処理を行い、加熱乾燥させてＳＢＲ（１）を得た。

【００７２】

以下、実施例及び比較例で使用した各種薬品について、まとめて説明する。
ＳＢＲ（１）：上記方法で合成（Ｍｗ：３０万）
ＳＢＲ（２）：ダウ社製のＳＬＲ６４３０（Ｍｗ：１２０万）
ＢＲ：宇部興産（株）製のＢＲ１５０Ｂ（Ｍｗ：４０万）
加硫促進剤：大内新興化学工業（株）製のノクセラーＮＳ（Ｎ－（ｔｅｒｔ－ブチル）－２－ベンゾチアゾールスルフェンアミド（ＴＢＢＳ））
硫黄供与体：大内新興化学工業（株）製のノクセラーＴＲＡ（ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（ＤＰＴＴ））
シリカ：デグッサ社製のウルトラジルＶＮ３
シランカップリング剤：エボニック社製のＳｉ２６６
カーボンブラック：三菱化学（株）製のダイヤブラックＩ
オイル：出光興産（株）製のダイアナプロセスＡＨ－２４
酸化亜鉛：三井金属工業（株）製の酸化亜鉛
ステアリン酸：日油（株）製のステアリン酸「椿」
老化防止剤：精工化学（株）製のオゾノン６Ｃ（Ｎ－（１，３－ジメチルブチル）－Ｎ’－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン）
硫黄：鶴見化学工業（株）製の粉末硫黄

【００７３】

（実施例及び比較例）
表１に示す配合内容に従い、工程Ｘに示す各種薬品を、１．７Ｌバンバリーミキサーにて、排出温度１００℃で５．０分間混練した（工程Ｘ）。次に、工程Ｘの混練物及び工程Ｙに示す各種薬品を、１．７Ｌバンバリーミキサーにて、１４０℃以上で３０秒混練し、さ

らに排出温度１５０℃で３分間混練した（工程Ｙ）。そして、工程Ｙの混練物及び工程Ｆに示す各種薬品を、オープンロールを用いて約８０℃で３分間混練りし（工程Ｆ）、未加硫ゴム組成物を得た。得られた未加硫ゴム組成物を所定の形状のロ金を備えた押し出し機でトレッドの形状に押し出し成形し、他のタイヤ部材とともに貼り合わせて未加硫タイヤを形成し、１７０℃の条件下で１２分間プレス加硫することにより、試験用タイヤ（タイヤサイズ：１９５／６５Ｒ１５）を製造した。得られた試験用タイヤについて下記の評価を行った。結果を表１に示す。

【００７４】

１．ＳＡＮＳ測定法

厚み約１ｍｍのプレート状試料（成型品）を重水素化トルエンで平衡膨潤させた状態でサンプルホルダーに取り付け、室温にて試料に中性子線を照射した。試料から検出器までの距離が２．５ｍ、１０ｍ、及びフォーカシングレンズ測定から得られた絶対散乱強度曲線を最小２乗法にて結合させた。３つの曲線の結合は、試料から検出器までの距離が２．５ｍの測定から得られる散乱強度曲線を固定し、１０ｍ、フォーカシングレンズ測定から得られる散乱強度曲線をシフトさせた。得られた散乱強度曲線$I_{(q)}$に対して、（式１－２）～（式１－７）を用いてカーブフィッティングを行い、フィッティングパラメーターΞ_i（１０ｎｍ～１００μｍの相関長（ポリマーの不均一網目構造サイズ））を最小２乗法で求め、該相関長Ξ_iの最大値Ξ_Cと、その標準偏差σ_cを算出した。

（ＳＡＮＳ装置）

ＳＡＮＳ：独立行政法人日本原子力研究開発機構所有のＪＲＲ－３研究炉のビームラインＳＡＮＳ－Ｊ付属のＳＡＮＳ測定装置

（測定条件）

中性子線の波長：６．５Å

中性子線の中性子束強度：９．９×10^7ｎｅｕｔｒｏｎｓ／ｃｍ^2／ｓ

試料から検出器までの距離：２．５ｍ、１０ｍ（なお、更に小角側の情報を得るために試料から検出器までの距離１０ｍの条件下、フォーカシングレンズを用いた測定を行った。）

（検出器）

２次元検出器（^{3}Ｈｅ　２次元検出器及び２次元フォトマル＋ＺｎＳ／^{6}ＬｉＦ検出器）

【００７５】

２．ゴム成分の重量平均分子量

各例で使用するゴム成分の混合物の重量平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）（東ソー（株）製ＧＰＣ－８０００シリーズ、検出器：示差屈折計、カラム：東ソー（株）製のＴＳＫＧＥＬ　ＳＵＰＥＲＭＵＬＴＩＰＯＲＥ　ＨＺ－Ｍ）による測定値をもとに標準ポリスチレン換算により求めた。

【００７６】

３．実車耐摩耗性

上記試験用タイヤを国産ＦＦ車に装着し、８０００ｋｍ走行後のタイヤトレッド部の溝深さを測定し、タイヤ溝深さが１ｍｍ減るときの走行距離を算出し、下記の式により指数化した。指数が大きいほど、耐摩耗性が良好である。

（各配合のタイヤ溝が１ｍｍ減るときの走行距離）／（比較例１のタイヤ溝が１ｍｍ減るときの走行距離）×１００

【００７７】

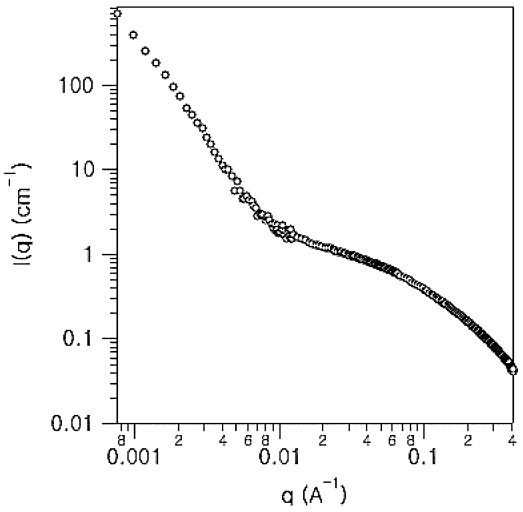
【表１】

		実施例	比較例		
		1	1	2	3
配合（質量部）	工程X				
	SBR(1)	20	80	80	20
	SBR(2)	60	—	—	60
	BR	20	20	20	20
	加硫促進剤	1	—	1	—
	硫黄供与体	1.5	—	1.5	—
	工程Y				
	シリカ	70	70	70	70
	シランカップリング剤	6	6	6	6
	カーボンブラック	5	5	5	5
	オイル	15	15	15	15
	酸化亜鉛	5	5	5	5
	ステアリン酸	3	3	3	3
	老化防止剤	2	2	2	2
	加硫促進剤	1	1	1	1
	硫黄供与体	1.5	1.5	1.5	1.5
	工程F				
	硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5
	加硫促進剤	—	1	—	1
	硫黄供与体	—	1.5	—	1.5
評価	σ_c (nm)	135	201	169	496
	Ξ_c (nm)	945	921	916	925
	ゴム成分の重量平均分子量 (10^4)	150	30	30	150
	実車耐摩耗性（指数）	155	100	121	115

【００７８】

表１より、σ_cと耐摩耗性とに高い相関性があり、σ_cが小さいほど、耐摩耗性が良好であることが分かる。また、$\sigma_c \leqq \Xi_C / 2$の関係を満たし、且つ重量平均分子量が１００万以上のゴム成分を含む実施例では、特に良好な耐摩耗性が得られることが分かる。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
G01N 23/202	*(2006.01)*		B60C	1/00	A
G01N 23/201	*(2018.01)*		G01N	23/202	
			G01N	23/201	

審査官　土橋　敬介

(56)参考文献　特開２０１５－２３２１１４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１８８５６３（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１４７１２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１２５８４４（ＪＰ，Ａ）
IKEDA, Y. et al., Vulcanization: New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering, MACROMOLECULES, ２００９年, V42, P2741-2748

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　２１／００
Ｂ６０Ｃ　１／００
Ｃ０８Ｊ　３／２０
Ｃ０８Ｋ　３／３０
Ｃ０８Ｌ　９／００
Ｇ０１Ｎ　２３／２０１
Ｇ０１Ｎ　２３／２０２
ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）