

ゴムの振動伝達特性に及ぼすフィラー凝集サイズの影響 Effect of the filler aggregation structure size on vibration transmission characteristic of rubber

高松 成亮^a, 山本 勝宏^b
Sigeaki Takamatsu^a, Katsuhiko Yamamoto^b

^a東海ゴム工業株式会社, ^b名古屋工業大学大学院工学研究科
^aTokai Rubber Industries, LTD., ^bNagoya Institute of Technology

ゴム中のフィラー分散状態と粘弾性特性について調査した。フィラーの一次粒子径が小さいものほどゴム中で凝集体構造を形成しやすいことが USAXS 結果より示唆された。この凝集体構造と数十ナノメートルサイズのフィラーがゴムの貯蔵剛性率や静的ばね定数に影響することが推察された。今後、数十ナノメートルから数ミクロンサイズのフィラー分散状態を調査することが、ゴムの特性を知る上で重要であることがわかった。

キーワード： ゴム, 充てん剤, 凝集構造

背景と研究目的：

ゴムの高性能化を図る上で、ゴム配合に用いる補強材（カーボンブラックなどのフィラー）はゴムを工業製品に適用する上で必要なものである。カーボンブラック(CB)は一次粒子径 10～100 nm サイズの粒子が凝集体構造を形成している。このためコロイダル特性の異なる CB をゴムに混練するとそれぞれ違った粘弾性特性をもった加硫ゴムを得ることができる。コロイダル特性とは、CB の比表面積や DBP (ジブチルフタレート) 吸油量といった CB の性状を区別する指標である。この特性の違いは、ゴム中で CB が異なるサイズの凝集体構造を形成して存在しているためと考えられている。今回、我々はゴムの動特性とゴム中のフィラー分散状態との相関性について把握するため調査をおこなった。

実験：

ゴムとしてイソプレンゴムを使用した。ゴム中への CB の混練は、小型密閉式混練機（容量 600 cc）を用いておこなった。加硫剤、加硫促進剤の混練は 6 インチロールで実施した。ゴムの加硫は、熱板温度 150℃のプレスにてプレス圧 15 MPa で 20 分間おこなった。得られた 2 mm 厚のゴムシートを物性測定ならびに小角散乱測定に用いた。小角散乱測定の超小角散乱(USAXS)を BL19B2($q : 0.005 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$, X 線エネルギー 18 keV, カメラ長 39.4 m, 露光時間 300 sec)で小角散乱($q : 0.1 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$, CuK α 線, Rigaku Nano Viewer)は名古屋工業大学にて測定した。実験に用いた CB の特性は表 1 に示すとおりである。CB の粒子径が小さく、比表面積がおおきいものほど、ゴムの静的ばね定数が高く、動倍率（貯蔵弾性率の静的ばね定数に対する比）も高くなるのがこれまでの実験でわかっている（図 1）。

表 1. カーボンブラックの特性とゴム中での分散状態

Sample	径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	USAXS	
			R_g (nm)	R (nm)
CB466	190	19	220	284
CB465	94	110	60	77
CB470	40	66	30	39
CB469	31	800	27	35

USAXS および SAXS 測定結果 (図2) よりゴム特性とカーボンブラックの分散状態について考察する。試料は複数の階層構造からの散乱和として考え、(1)式の Unified Guinier / Power Law Approach [1]を用いて散乱プロファイル进行フィッティングした。結果を点線で示す。

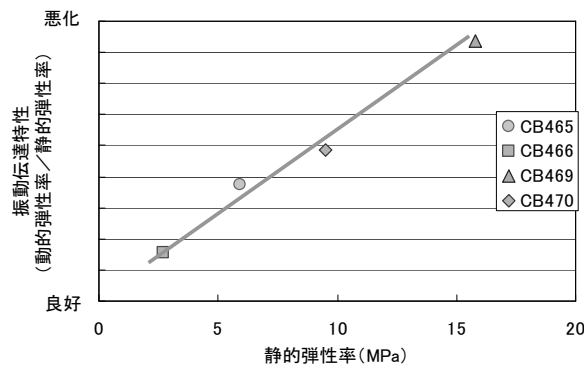


図1. 各種 CB 配合ゴムの動特性結果

$$I(q) \sim \sum_{i=1}^n \left(G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3) \left[\text{erf}(q R_{g_i} / \sqrt{6}) \right]^3 / q \right)^{p_i} \quad (1)$$

第一項は粒子や凝集体のサイズを表し、第二項は質量/表面フラクタルを表す。ゴム中に分散している CB の凝集体 (二次粒子: 図中の矢印) の慣性半径(R_g)は、CB466 の場合 220 nm, CB465 の場合 60 nm となった。より小角側 (Low- q 側) の散乱を測定する必要があるが、一次粒子が複数凝集して孤立している状態であることが言える ($q < 0.001 \text{ nm}^{-1}$ の信頼性は低く、さらに Low- q 側の実験が必要である)。

CB469, CB470 の場合、それぞれの慣性半径 30 nm, 27 nm の二次粒子がさらに自己相似的に凝集 (フラクタル構造: 質量フラクタル次数がそれぞれ 2.3 および 2.7) を繰り返したネットワーク構造を形成しているように考えられる。CB 表面は、CB466 のみ散乱強度の q 依存性が -4 となり、シャープな界面であることを示唆している。他の CB 試料は、マトリックスゴム中との界面が入り込んだ構造となっており、このことも力学特性に寄与している可能性がある。また、 $q > 1 \text{ nm}^{-1}$ の領域の散乱強度の増加についての原因は未解決である。これらは、今後の検討課題としたい。

結果および考察:

CB の凝集体が形成するネットワーク構造の増加が貯蔵剛性率の向上に関与していることが推定される。このことから、CB の凝集を抑制することが貯蔵弾性率の増加を抑え、動倍率の低いゴム材料開発につながることを確認できた。さらに、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察では得られない情報が USAXS 測定により得られることも確認できた。

今後の課題:

今後、フィラーの表面性状の違いや混練条件違いでの分散状態に及ぼす影響について調査を進めていき、ゴム特性の向上につなげていきたい。

参考文献:

[1] G.Beaucage *J.Appl.Cryst.* **28**, 717 (1995).

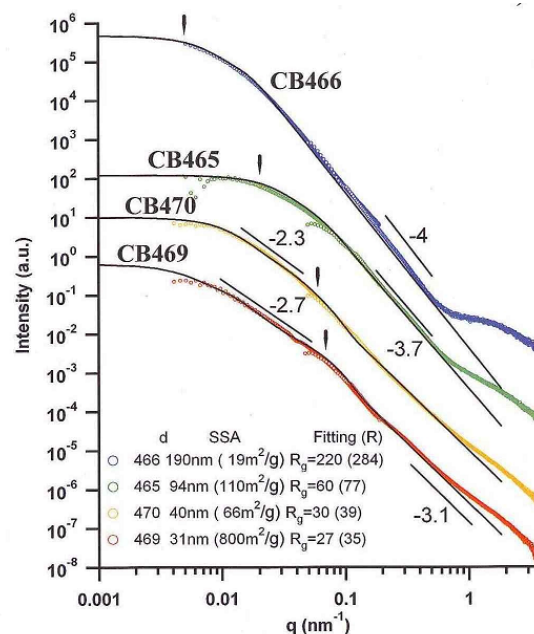


図2. ゴム中に分散した各種 CB の USAXS ならびに SAXS 測定結果