

## 天然ゴム材料の階層構造と物性に関する研究 Study on Hierarchical Structure and Properties of Natural Rubber Materials

河原 成元<sup>a</sup>, 山本 祥正<sup>b</sup>, 萩田 克美<sup>c</sup>, 森田 裕史<sup>d</sup>,  
佐藤 眞直<sup>e</sup>, 佐野 則道<sup>e</sup>  
Seiichi Kawahara<sup>a</sup>, Yoshimasa Yamamoto<sup>b</sup>, Katsumi Hagita<sup>c</sup>, Hiroshi Morita<sup>d</sup>,  
Masugu Sato<sup>e</sup>, Norimichi Sano<sup>e</sup>

<sup>a</sup>長岡技術科学大学, <sup>b</sup>東京工業高等専門学校,  
<sup>c</sup>防衛大学校, <sup>d</sup>産業技術総合研究所, <sup>e</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nagaoka University of Technology, <sup>b</sup>Tokyo National College of Technology,  
<sup>c</sup>National Defense Academy, <sup>d</sup>AIST, <sup>e</sup>JASRI

天然ゴム材料の階層構造は、その物性を支配する重要な因子の一つである。そのため、透過型電子顕微鏡(TEM)による狭い領域でモルフォロジー観察だけでなく、バルク状での広い空間領域の観察が重要となる。本研究では、異なる機関で作製した二種類の加硫天然ゴムにおけるカーボンブラックの分散性を TEM 観察、小角 X 線散乱(SAXS)測定および極小角 X 線散乱(USAXS)測定により評価し、カーボンブラックの分散性と力学物性の関係について検討した。その結果、小角散乱で観察したカーボンブラックの分散性が同じであることを反映して、二種類のカーボンブラック充填加硫天然ゴムの力学物性は同じであることが明らかとなった。

**キーワード：** 天然ゴム、カーボンブラック、小角 X 線散乱、極小角 X 線散乱

### 背景と研究目的：

天然ゴム材料の階層構造は配合ゴムの物性を支配する重要な因子の一つである。それ故、モルフォロジーをわずかに変えるだけで、物性を激変させることが可能であると考えられる。例えば、配合および混合条件、加硫加熱プロセスが同一であっても、異なる機関および研究室で試料を調製することにより生じたモルフォロジーのわずかな違いが製品の信頼性を損なう原因となる可能性がある。過去の研究では、カーボンブラック配合ゴムやシリカ配合ゴムについて、モルフォロジーと物性の関係について実証的研究やシミュレーションを用いた研究が行われ[1]、充填剤が均一に分散するとき、物性は最も優れることが見出された。しかしながら、配合および混合条件を精緻に設定しても同じ結果が得られないことが良く知られており、思い通りに充填剤を均一分散することは困難であると考えられる。それ故、充填剤の分散と配合ゴムの物性との関係に関して実験に基づく豊富なデータを蓄積し、多数の試料を統計的に解析することが望まれている。本研究では、最初のステップとして、異なる機関で作製した二種類のカーボンブラック充填加硫天然ゴムのモルフォロジーと物性の関係について詳しく調査した。特に、フィラー構造の小角散乱データと引張実験の力学物性の相関が強く見いだせれば、加工プロセスの差異によるゴム物性の変化を系統的に調査できる可能性を強く支持することになる。加えて、測定した小角散乱データを逆モンテカルロ解析によりフィラー配置モデルを作成し、粗視化分子シミュレーションによる力学評価での予測性の評価にも利用することも、目的の一つである。

### 実験：

天然ゴムは市販のゴムシート(RSS#1)を用いた。JIS K6352 に準じ、表 1 に示す配合で混練した。まず、6 インチロールもしくは 8 インチロールを用い、ロール温度 20°C、ロール間隔最小で 15 回素通しを行った。次に、密閉式混練機を用いてミキサー温度 80°C、回転数 50 rpm でカーボンブラック、酸化亜鉛、ステアリン酸を添加混練し、ロールを用いて硫黄、加硫促進剤を混合した。加硫は、加硫温度 160°C、加硫時間 15 分の加熱プレスで行った。得られた加硫ゴムの物性は引張試験および動的粘弾性測定で評価し、カーボンブラックの分散性は TEM 観察、および SPring-8 BL19B2 における SAXS/USAXS 測定にて評価した。

SAXS/USAXS 測定は、X 線エネルギー 18 keV、検出器 PILATUS 2M を用いた。SAXS 測定ではカメラ長 3 m、ビームサイズは光学ハッチ内の X 線ミラーの集光機能を用い検出器位置で約 200  $\mu\text{m}\phi$  になるように調整した。露光時間は 6 秒とした。また USAXS 測定ではカメラ長 42 m、

表 1. 試料配合表

材料	部数 (phr)
天然ゴム	100
カーボンブラック IRB#7 (HAF 級)	35
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	2
硫黄	2.25
加硫促進剤 NS (BBS)	0.7

光学ハッチ内の X 線ミラーはミラー表面からの散漫散乱に起因する低  $q$  域のバックグラウンド信号の上昇を避けるため使用せず、ビームサイズはモノクロメータ上流のスリットを用いて検出器位置で水平方向に約 700  $\mu\text{m}$ 、垂直方向に約 300  $\mu\text{m}$  になる様に調整した。露光時間は 300 秒とした。カメラ長の較正には、標準試料としてコラーゲンをを用いた。

**結果および考察：**

図 1 に異なる機関で作製した二種類のカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートの応力-歪曲線を示す。100%、200%および 300%伸長時の応力は、架橋密度がほぼ同じであることを反映して、ほぼ同程度であった。また、破断応力および破断伸びはそれぞれ約 28 MPa および約 500%とほぼ同じ値であった。図 2 に異なる機関で作製した二種類のカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートの貯蔵弾性率( $E'$ )を示す。異なる機関で作製したカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートの貯蔵弾性率は、動的歪を変えてもほぼ同じであった。以上の結果から、機関が異なっても同一条件で試料を作製した場合、力学物性はほぼ同じであることが明らかとなった。

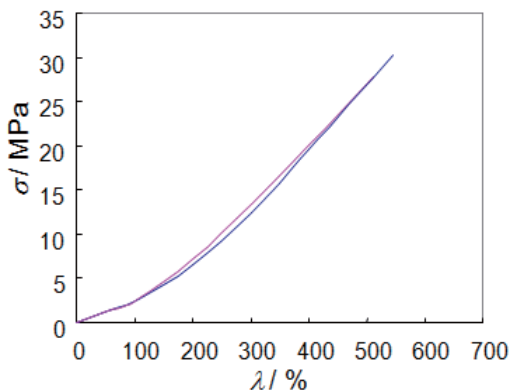


図 1. カーボンブラック配合加硫天然ゴムの応力-歪曲線

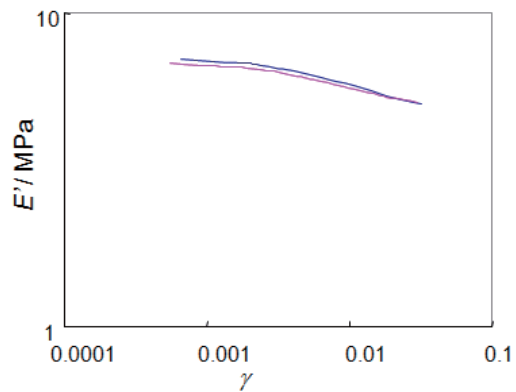


図 2. カーボンブラック配合加硫天然ゴムの貯蔵弾性率の歪依存性

図 3 に異なる機関で作製した二種類のカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートの TEM イメージを示す。いずれの試料においても、約 50 nm 程度のカーボンブラックが同じように分散していることが示された。TEM 観察は、天然ゴム試料から切り出した厚さ数百 nm の超薄切片を用いて行っているため、観察領域は非常に狭い。そこで、バルク状での広い空間領域を観察するために SAXS および USAXS 測定を行った。図 4 に二種類のカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートの SAXS および USAXS の散乱プロファイルを示す。各試料から得られた散乱プロファイルの形状は完全に一致していることが観察された。以上の結果から、異なる機関で作製した二種類のカーボンブラック配合加硫天然ゴムシートにおけるカーボンブラックの分散性は同じであり、これを反映して力学物性も同じであることが明らかとなった。また、同一配合で調製した力学物性が大きく異なる試料についても同様の検討を行うことにより、加工プロセスの差異により生じるカーボンブラックの分散性と力学物性の関係を系統的に調査できると考えられる。

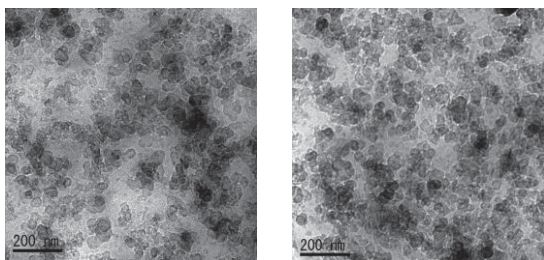


図 3. カーボンブラック配合加硫天然ゴムの TEM イメージ

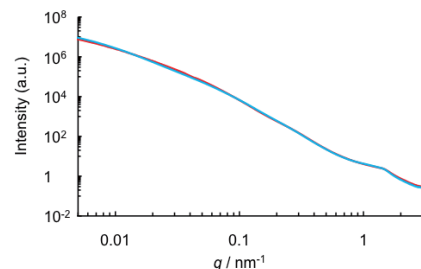


図 4. カーボンブラック配合加硫天然ゴムの SAXS および USAXS 散乱プロファイル

**謝辞：**

本研究で使用した試料は、日本ゴム協会新世代エラストマー技術研究分科会に提供していただいた。ここに感謝の意を表す。

**参考文献：**

[1] T. Koga et al., *Macromolecules*, **41**, 453- 464, (2008).