

## 硫黄加硫ゴムコンパウンドの混練過程と水素特性の 相関に関する研究

神野, 拓也

<https://hdl.handle.net/2324/6787609>

---

出版情報 : Kyushu University, 2022, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :



博士論文

硫黄加硫ゴムコンパウンドの混練過程と  
水素特性の相関に関する研究

2023 年 1 月

九州大学大学院工学府

水素エネルギーシステム専攻

神野拓也

# 目次

|       |                                                         |    |
|-------|---------------------------------------------------------|----|
| 第 1 章 | 諸言                                                      |    |
|       | 1.1 研究背景                                                | 1  |
|       | 1.2 ゴム練りの課題                                             | 4  |
|       | 1.3 ゴム混練工程                                              | 6  |
|       | 1.3.1 混練設備                                              | 6  |
|       | 1.3.2 ゴム混練工程                                            | 9  |
|       | 1.3.3 本研究で用いた密閉型二軸混練機                                   | 11 |
|       | 1.4 加硫について                                              | 14 |
|       | 1.5 水素特性とゴムの練りとの関係                                      | 17 |
|       | 1.6 本論文の構成                                              | 21 |
|       | 1.7 参考文献                                                | 24 |
| 第 2 章 | 補強材未充填アクリロニトリルブタジエンゴムコンパウンドに<br>おける配合資材の分散状態が機械特性に及ぼす影響 |    |
|       | 2.1 諸言                                                  | 26 |
|       | 2.2 既往研究使用したゴム, 薬品                                      | 29 |
|       | 2.3 実験方法                                                | 32 |
|       | 2.4 結果                                                  | 39 |
|       | 2.5 考察                                                  | 45 |
|       | 2.6 結論                                                  | 47 |
|       | 2.7 参考文献                                                | 48 |
| 第 3 章 | 配合資材の分散の異なるカーボンプラック充填<br>アクリロニトリルブタジエンゴムコンパウンドの水素特性     |    |
|       | 3.1 諸言                                                  | 49 |
|       | 3.2 実験                                                  | 52 |
|       | 3.3 結果                                                  | 64 |
|       | 3.4 結論                                                  | 81 |
|       | 3.5 参考文献                                                | 82 |

|       |                                                    |     |
|-------|----------------------------------------------------|-----|
| 第 4 章 | カーボンブラック配合 NBR コンパウンドの配合資材分散性<br>および諸特性に対する混練条件の影響 |     |
|       | 4.1 諸言                                             | 84  |
|       | 4.2 実験                                             | 87  |
|       | 4.3 結果                                             | 98  |
|       | 4.4 考察                                             | 116 |
|       | 4.5 結言                                             | 118 |
|       | 4.6 参考文献                                           | 119 |
| 第 5 章 | 総合考察                                               |     |
|       | 5.1 配合資材の分散が異なるゴムコンパウンドによる<br>水素特性への影響             | 121 |
|       | 5.2 参考文献                                           | 129 |
| 第 6 章 | 結論                                                 |     |
|       | 5.1 本研究の結論                                         | 130 |
|       | 5.2 今後の展開                                          | 133 |
|       | 5.3 参考文献                                           | 138 |
|       | 謝辞                                                 | 139 |

## 第1章 諸言

### 1.1 研究背景

タイヤ，防振ゴム，ベルト，ホース，Oリング等のシール部材など，ゴム製品は幅広い分野で利用されている．一般的にゴム製品はベースとなる原料ゴムに「配合資材」と総称されるカーボンプラックやシリカ等の補強材，硫黄，酸化亜鉛等の様々な加硫剤，加硫促進剤等を混合して調製された複合材を用いて製造されている．ベースとなる原料ゴム種を選定し，配合資材の混合量を調整することで，対象製品に要求される物性値を満足するゴム材料を設計し，所定量の配合資材を混合した「コンパウンド」と呼ばれるゴム組成物を加熱・加圧により成形，加硫することでゴム製品の製造が行われている．

Fig. 1-1 にゴムの製品の製造工程を示す．ゴム製品の製造工程には，主に配合設計，混合（混練），成形・加硫の三つの段階がある．

配合設計は，ゴム製品の物性を決める一番重要な部分であり，使用目的によって要求される物性値を発現するコンパウンドの組成を決定する工程である．製品の要求に従い原料ゴムを選定し，配合する充てん材，加硫剤，加硫促進剤，加硫促進助剤，軟化剤，老化防止剤などの配合資材の種類，配合量を定める．

次の混合工程では，選択した原料ゴムを素練りした上で配合資材を添加し，混ぜ合わせる．一般的に，素練りにより原料ゴムにせん断力を与え，分子鎖を適度に切断することで粘弾性特性を調節し，加工しやすくした後，配合設計により決定された配合資材を所定量加えて混練を行う．

最後の成形・加硫工程では，成形可能な可塑性を持つ状態のコンパウンドを金型等で成形し，プレスや加硫缶などに入れ，120~180℃で加熱することで加硫反応が進行し原料ゴムの分子鎖間に架橋が形成され，ゴム弾性を示すゴム材が得られる<sup>1,2)</sup>．

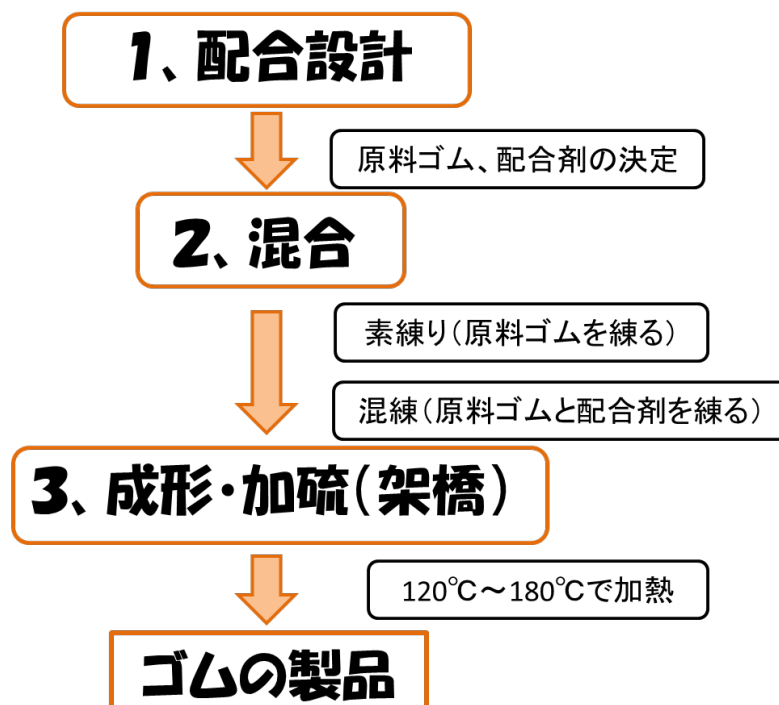


Fig. 1-1 Manufacturing process of rubber products.

選択した原料ゴムについて加硫後のゴム材料の物性を決める主要な因子として加硫反応により形成されるゴム分子鎖間の架橋，配合される補強材が挙げられる．

ゴム分子鎖間に形成された架橋点間の分子量により，ゴム硬度，弾性率，強度特性などの物性値が決定される．代表的な架橋剤として硫黄が挙げられる．一般的なゴムの製造方法においては，素練りした原料ゴムに粉体である硫黄および加硫に必要な酸化亜鉛等各種の加硫促進剤，加硫促進助剤を添加し，固体状態での混練が行われる．すなわち，混練工程で添加した加硫に必要な配合資材を均一に分散することが求められる．このような混練工程で作製されたゴム内部の微小領域の観察により，加硫促進助剤である酸化亜鉛の周りに硫黄や加硫促進剤の吸着が確認され，酸化亜鉛を中心に架橋が集中し，10~90  $\mu\text{m}$  の大きさの架橋の集中した部分と 3  $\mu\text{m}$  間隔の網目状の架橋の部分の二相からなるゴムの

硫黄架橋が不均一な構造であることが示されている<sup>3-6)</sup>。

一方、代表的な補強材であるカーボンプラックはゴムの物性に大きく影響し、バウンドラバー (Bound rubber) と呼ばれるカーボンプラックの表面にゴムが付着し、溶媒に不溶で、分子運動性が異なるゴムの相とカーボンプラックのネットワークが形成される。形成メカニズムとしては混練中の剪断や伸長によりゴム分子鎖にラジカルが発生し、ラジカル反応によりカーボンプラック表面に結合する化学的な結合や物理的結合によりバウンドラバーが形成されるとされる<sup>7)</sup>。バウンドラバーは補強材の種類や温度、練り時間、練り方などにより形成量が変動する<sup>8,9)</sup>。

カーボンプラックの界面モデルによるとカーボンプラックの周りにガラス状態のゴム層があり、その周囲をさらに分子鎖が拘束され分子運動性が低下したゴム層が取り囲み、カーボンプラック粒子とゴムが結合することで溶媒に溶けない強固なネットワークが形成される<sup>10)</sup>。バウンドラバー間に生成する空隙には原料ゴムや配合資材が存在するとされ、透過型電子顕微鏡の観察によればカーボンプラックの周囲に硫黄の吸着が見られないことから<sup>5)</sup>、バウンドラバー内には硫黄架橋が形成されないことが示唆されている。つまりバウンドラバーとバウンドラバー間の空隙に形成される硫黄架橋ゴムが独特な物性を生み出している。このことから、補強材が配合されたゴムコンパウンドの理想的な状態は補強材の表面積と配合量から生成しうる最大量のバウンドラバーが形成され、バウンドラバー間の空隙に存在するゴム中に配合資材が均一に分散し、加硫による架橋が形成された状態であると考えられる。すなわち、ゴムコンパウンド中で配合資材が均一な分布となるよう分散させることで均一なバウンドラバー形成や加硫による架橋の形成が実現する。混練工程において原料ゴム中に配合資材を均一に分散させることは安定したゴムの物性を担保する上で重要である。

## 1.2 ゴム練りの課題

前項で述べた通り，固体状態で配合資材を混練することで製造されるゴムコンパウンド中では，配合資材が均一に分布することが求められている．現在，商業的な規模のゴム製造において，混練工程では，密閉型二軸混練機が広く用いられている．密閉型二軸混練機を用いる混練工程では，原料ゴムを混練機に投入後，ゴムだけを練る「素練り」を行い，次に各種配合資材を投入する方法が一般的である．このほか，配合資材を添加後に原料ゴムを添加するアップサイド法やマスターバッチ法があり，また，密閉型の混練機のほか，2軸のオープンロールで混練を行う場合もある．ゴムコンパウンド中の配合資材の分布に直接影響を及ぼす混練方法が得られたゴムコンパウンドの加硫特性や，加硫により得られるゴムの物性への影響について，様々な検討が行われている．山下<sup>11)</sup>らは同じ配合の原料ゴムおよび配合資材を用いて，2本ロールオープンミルによる混練と溶液キャスト法により調整したコンパウンドを加硫したゴムについて，ひずみエネルギーを測定し，ロールミル法に比べ溶液法の方がカーボンブラックの補強効果が大きいことを報告している．佐々井<sup>12)</sup>はエチレンプロピレンゴム (EPDM) を原料ゴムとして用い，配合資材添加順序の違いが引張強さやカーボンの分散に影響すること示唆している．奥津は<sup>13)</sup> 混練時のクロロプレンゴムに対する配合資材の添加順により耐屈曲性に影響すること，また混練方法の違いが引張強度に影響することを報告している．

これらの報告により混練方法に差異があっても，加硫後にゴム弾性を発現するゴム材料が得られていることから，ゴムコンパウンドにバウンドラバーや架橋が形成されることは明らかであるが，異なる手順を経てもゴムコンパウンド中で配合資材が均一に分布する一様な分散状態のゴムコンパウンドが作製できるかについての報告は十分ではない．混練条件や配合資材の添加順序などがゴ

ムコンパウンドの均一性に及ぼす影響を明らかにすることで、所要の均一性が担保されたゴムコンパウンドの混練条件を設定し、製造工程の見直しによる作業時間の短縮やエネルギー削減、コストの削減が可能であると考えられる。従って、ゴムの配合順序や混練時間が及ぼすゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態や、ゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態に起因する各種物性への影響を検討することは重要である。

### 1.3 ゴム混練工程

#### 1.3.1 混練設備

商業規模のゴムの製造において、2種類のゴム混練設備が使用されている。Fig.1-2 にオープンロール、Fig.1-3 に示す密閉型二軸混練機を示す。Fig.1-2 に示すオープンロールは2本の速度差の異なるロールを用いて、2本のロールのギャップに投入されたゴムにせん断力と伸長力を負荷し、配合資材を粉碎、混合分散させる。Fig.1-3 に示す密閉型二軸混練機は、ジャケット内のミキシングチャンバで2本のローターにより、ジャケット内壁とローター先端の間でゴムにせん断力と伸長力が負荷される。ローター間で配合資材等の混合を行う。

両者ともゴム混練の機構が異なるため、それぞれ下記に示す特徴がある。

- ・オープンロールは、ゴムの混練状態を観察できるが、密閉型二軸混練機は混練チャンバが密閉されているため直接観察することができない。
- ・オープンロールは混練中の配合資材が空気中に飛散するが、密閉型二軸混練機は配合資材の飛散が抑えられる。
- ・オープンロールは混練されるゴムが大気中に開放されているため、空気中の酸素によりゴムの酸化劣化が促進されるが、密閉型二軸混練機は混練チャンバが密閉されているためゴムの酸化劣化が起きにくい。
- ・オープンロールに比べ密閉型二軸混練機はゴムの温度が上昇しやすい。
- ・オープンロールでは、Fig.1-4 に示した「切り返し」と呼ばれる作業が必要となる。「切り返し」は混練中、ロール表面上のゴムと配合資材の混合物をナイフ等で切り、重ねて再びロール中に投入する操作で、ロール上のゴムを動かさなければならない。オープンロールの「切り返し」作業は、作業者の熟練や技量が必要になる。

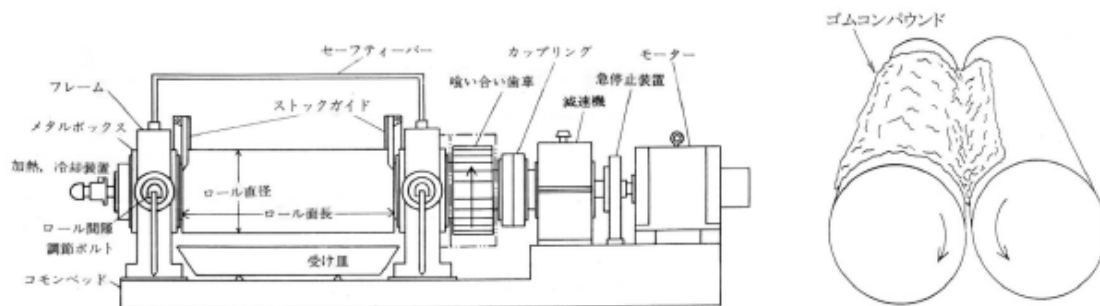


図1 オープンロール

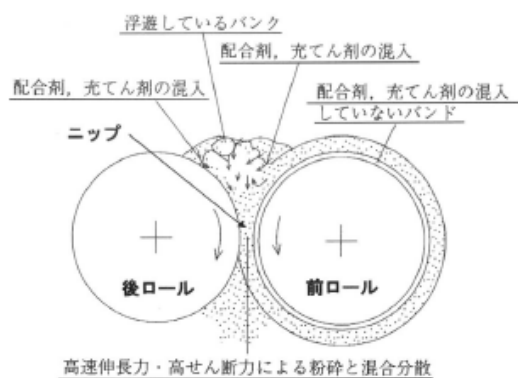


図2 オープンロールの練り挙動

出典：ゴム協会編集委員会 第10講 混練りの物理 日本ゴム協会誌, 2009, 82, 483

Fig. 1-2 Schematic diagram of open roll and behavior of rubber kneading by open roll.

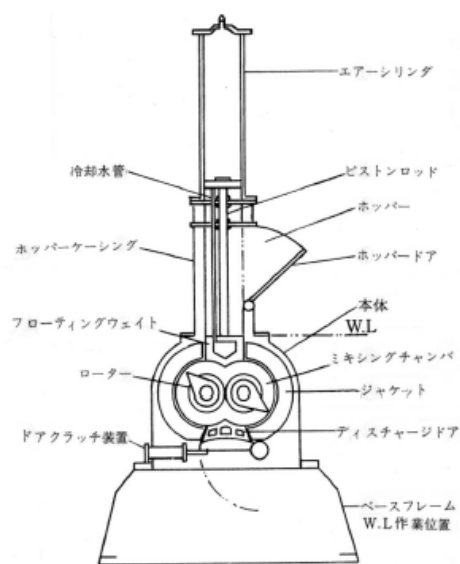


図3 バンバリー型ミキサー

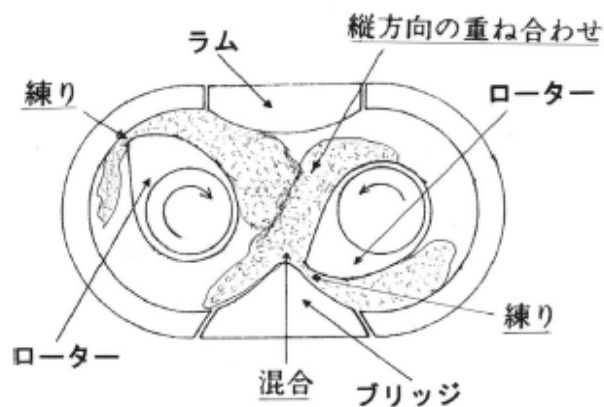


図4 (a) 接線式ローターと練り挙動のイメージ図

出典：ゴム協会編集委員会 第10講 混練りの物理 日本ゴム協会誌, 2009, 82, 483

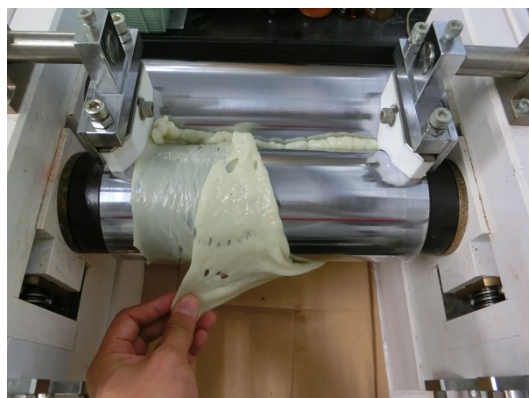
Fig. 1-3 Schematic of Banbury mixer and behavior of rubber kneading by Banbury mixer.



ロールに巻きつけたゴム



ナイフ等でゴムに  
切れ込みを入れる。



切れ込みを入れたゴムの  
端を反対側に送る。

Fig. 1-4 Turnover operation of rubber compound in open roll.

### 1.3.2 ゴム混練工程

ゴム混練は「素練り」と「混練」の2つの工程により構成されている。「素練り」はゴムの弾性を低下させ可塑性を増すために機械的なせん断を与え、ゴムの温度上昇や分子鎖の切断によって原料ゴムの分子量の調整や配合資材の分散、加工性を調整する工程である。特に天然ゴムは分子量が大きく分子鎖の絡み合いも多いため弾性が高く、素練りを省略して配合資材と共に混練を行った場合、天然ゴム内に配合資材が取り込まれず混練の効率が悪くなる。そのため天然ゴムでは「素練り」が必須の工程となる。

「混練」とは、素練りされた原料ゴムに配合資材を均一に混合分散させる工程である。配合資材の混合性は使用する混練機やローター形状により異なり<sup>15・16</sup>、同じ原料、配合であっても混練法（混練設備、混練手順等）によりゴム内の配合資材の分散や構造形成等の様相が変化し、異なる物性をもつゴムコンパウンド、加硫ゴム材となる。この結果、ゴム製品の品質に大きく影響を与えられ るゴムの製造工程の中でも重要な工程である。

また「混練」は、加硫剤や加硫促進剤などの加硫に必要となる配合資材を除いた配合資材を原料ゴムに混合したのちに加硫に必要となる配合資材を投入し、混合する工程により行われることが多い。加硫に必要となる配合資材を除く配合資材の混練工程を「A練り」、A練り後のゴムコンパウンドに加硫に必要となる配合資材の混練工程を「B練り」と呼んでいる。一般的に混練工程はA練り、B練りの2段階に分けられている。

Fig. 1-5 に混練時のゴムと配合資材の挙動を示す。Fig 1-5 は混練時間に対する混練機が消費した電力の推移と温度変化を示す。混練時の初期は配合資材が投入されたコンパウンドへのせん断力の印加、補強材等の粉体の配合資材を粉碎、混合するためのエネルギーを要し、消費電力やトルクが上昇する。補強材

の表面にゴムが付着し，原料ゴム中への補強材の侵入が開始すると消費電力やトルクは低下する．混練開始から原料ゴム中への補強材の侵入が開始するまでに要する時間を **Black Wet Time (BWT)** と呼ぶ<sup>17)</sup>．原料ゴム中に補強材が侵入し，ゴムコンパウンドとしての一体化の進展に従い，消費電力やトルクは再び上昇する．原料ゴムに投入した補強材が全て取り込まれたゴムコンパウンドとなる．補強材が原料ゴムに全て取り込まれた際，消費電力やトルクは極大となり，この時間を **Black Incorporation Time (BIT)** と呼ぶ<sup>17)</sup>．補強材が全て取り込まれたゴムコンパウンドを形成した後，ゴムコンパウンド内での補強材の分散，均一化が進展し，消費電力やトルクは再び低下する．混練の終了は Fig 1-5 に示した消費電力，トルクの変化，混練時の温度を計測する予備実験を実施し，得られたデータをもとに混練時間や混練のエネルギー，温度等をもとに決定する．

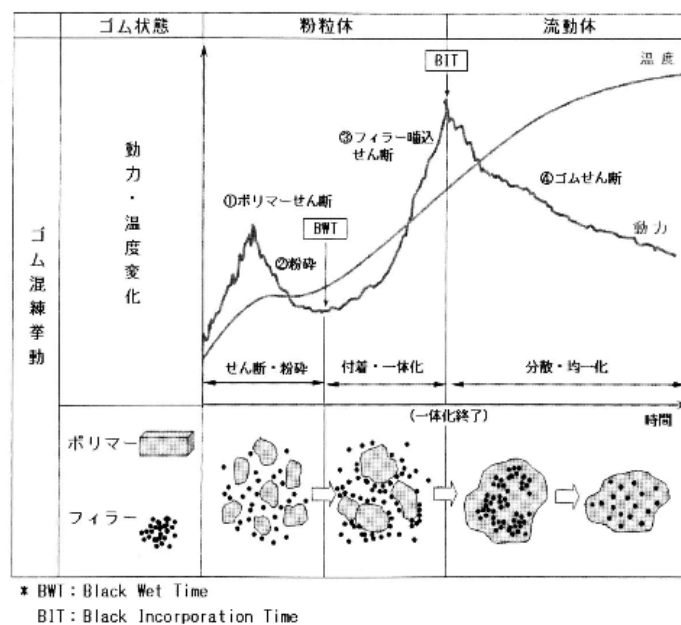


図2 混練メカニズム

出典：森部高司 ゴム混練技術の新展開 日本ゴム協会誌 2008, 81, 509

Fig. 1-5 Kneading mechanism.

### 1.3.3 本研究で用いた密閉型二軸混練機

本研究ではゴムコンパウンドの作製にあたり、藤らにより開発された密閉型二軸混練機を用いた。藤ら<sup>18,20)</sup>はブタジエンゴムにて着色したゴムやイオン交換樹脂を混合挙動追跡用のトレーサーとして用い、Fig.1-6に示した混練機内のゴム混練挙動を観察し、混合効率の良いローター形状と混合メカニズムを明らかにした。密閉型二軸混練機のローターによる混合メカニズムは、①混練機のラム下領域の空隙で、粉体がゴム表面へ付着、ゴム内部への取り込みが生じる。②二軸であるためラム下のブリッジ領域上で両方へゴムと粉体が分配される。さらに、ローターの先端領域でゴムと粉体の表面更新が激しく起きることで粉体の分散される、この繰り返しのより分配と分散が達成されると報告している。

また榎藤ら<sup>21)</sup>により酸化亜鉛を配合資材分散の指標とし、混練進行過程のゴムコンパウンド内の亜鉛の濃度分布を追跡することで、この混練機における配合資材の均一分散までの過程が明らかにされている。榎藤らによると亜鉛の混合度は積算回転数 100 回転まで大きく上昇し、それ以降の混合度は一定となる挙動を示す。つまり、この条件の混練機では積算回転数 100 回転までのゴムコンパウンドの配合資材は不均一であり、積算回転数 100 回転以降のゴムコンパウンドは均一に分散していることを示唆している。

使用した密閉型二軸混練機には電力計やトルク計、温度計などが取り付けられ、混練時の状態を記録が可能である。混練機の状態記録のパラメータとして、ローターの回転速度も設定することができる。また、混練機の容器から混練過程のゴムコンパウンドをサンプリングするポートが設置されており、所定の積算回転数等の条件を設定し、ゴムコンパウンドをサンプリングすることが可能である。混練時間ごとの練りの状態を定量化することができ、再現性の高い混練が

可能と考えられるので密閉型二軸混練機を用いた.

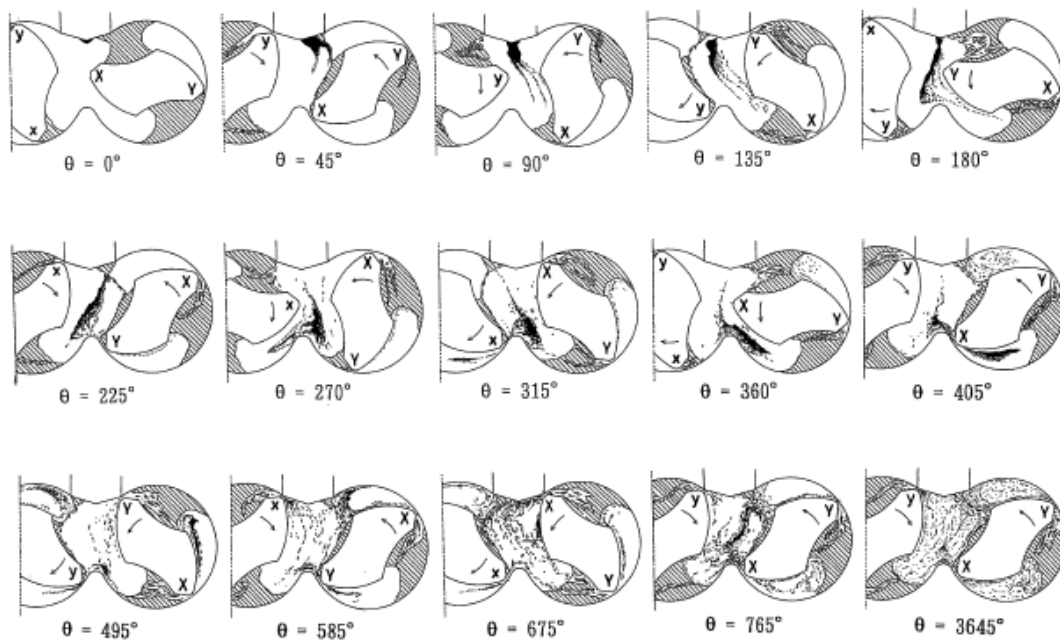


Fig. 6 Incorporation and dispersion processes of ion-exchange resin particles into BR rubber observed from the front window of the mixer with (g) type rotor

出典：藤道治ら 二次元密閉混合機内のゴム混合挙動とボイドの関係

日本ゴム協会誌 1994, 67, 423

Fig.1-6 Rotor shapes and mixing mechanism of the kneading machine used in the experiment.

#### 1.4 加硫について

加硫とは、ゴムにおいて弾性を向上するための重要な工程である。加硫を行っていない原料ゴムそのままの状態は弾性限界が低く、外力を加えると塑性変形する。Fig. 1-7 に示した通り、ゴムの分子鎖と硫黄が結合する加硫反応により分子鎖間に架橋が導入され、鎖状だったゴム分子鎖が網目状になる。

ゴムの弾性はエントロピー弾性<sup>22,23)</sup>と呼ばれ、エントロピー増大の法則に従い、エントロピーが常に大きくなるように振舞う。原料ゴムの分子鎖を構成するセグメントはガラス転移温度以上で熱運動している。加硫ゴムに引張応力を印加した場合、ゴムの分子鎖同士の接近、衝突による発熱が起きる。

ゴムが伸長した状態は元の状態に比べゴムの分子鎖同士の接近により分子鎖の運動が抑制され、エントロピーが小さくなる。よって引っ張られた状態のゴムはエントロピー増大の法則に従い、お互いの分子鎖の運動を妨げないような元の状態に回復する。

加硫を行っていない原料ゴムの状態で強い引張応力を加えると、生ゴムの分子鎖同士の「すべり」が発生し、元の形に戻らなくなる。生ゴムの分子鎖 1 本 1 本の集合体として加硫を行っていない原料ゴム全体の形態をなしており、生ゴムの分子鎖 1 本 1 本が移動できる状態はマクロブラウン運動と呼ばれる、

一方、原料ゴムが加硫されると加硫を行っていない原料ゴムの分子鎖同士が結合し、一体化することで加硫ゴムとなる。この加硫ゴムに強い引張応力を加えると、架橋により分子鎖のすべりが抑制されマクロブラウン運動ができなくなる。この場合、架橋点間の分子鎖を構成するセグメントでブラウン運動が起き、ミクロブラウン運動と呼ばれる。

加硫を行っていないゴムの分子鎖 1 本 1 本が動ける状態のマクロブラウン運動から架橋により分子鎖同士の移動が抑制され、ゴム分子鎖がミクロブラウン

運動することで、ゴムの弾性、強度などの物性が向上する。加硫条件設定のためのゴムコンパウンドの加硫反応性は、一般的にレオメータによりゴムコンパウンド変形のトルク上昇として加硫反応の進行度が測定される。これにより、ゴムコンパウンドを加硫した試験片や製品の加硫時間の目安を調べることができる。

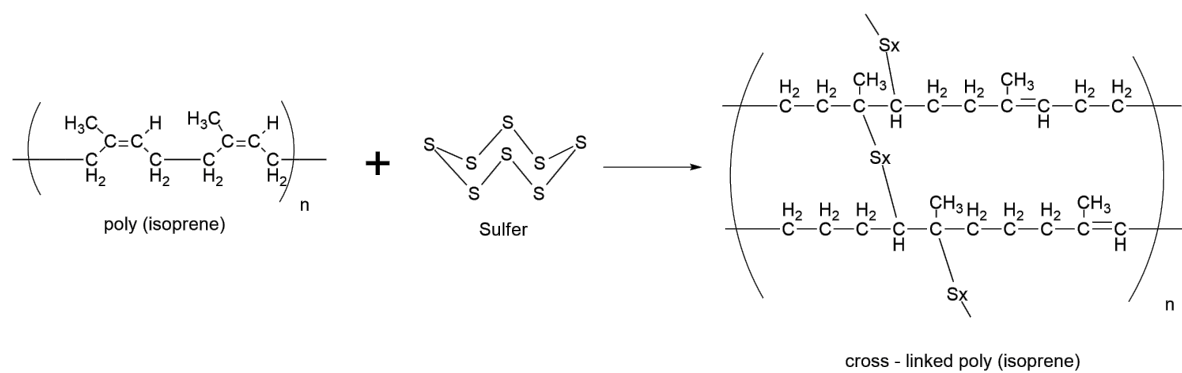


Fig. 1-7 Schematic diagram of vulcanization reaction.

## 1.5 水素特性とゴムの練りとの関係

近年，化石資源の枯渇や炭酸ガス排出量抑制といった地球規模の環境問題への対応のため，水素エネルギーの利活用に関する研究開発が進められている．特に運輸分野では，2015 年以降，燃料電池自動車（FCV ,Fuel Cell Vehicle）およびFCVに水素を供給するためのインフラである水素ステーションの普及が進められている．

水素ステーションにおいては，最大で 80 MPa を超える圧縮水素ガスを取り扱い，最大 70 MPa の FCV の水素タンクに水素を充填する．さらに，充填時の水素の断熱圧縮によるタンクの温度上昇を防ぐため，プレクーラーにてあらかじめ水素を-40℃まで冷却して充填している．パッキン， O リング，ホース，配管等の水素ステーションの各種部材は，65℃から-40℃，大気圧から最大 80 MPa を越える範囲の環境に曝される．このような過酷な環境下では，パッキン， O リングの破壊が懸念される．破壊モードはブリスタ破壊， はみ出し破壊， 座屈破壊の 3 種に分類される<sup>24)</sup>．ブリスタ破壊は，高圧から減圧した際にゴム内部に含浸した水素が気泡となり，その気泡の圧力によりゴムに亀裂が生じることにより起きる．はみ出し破壊は，O リングが高圧水素ガスに曝された場合，含浸した水素によりゴムが膨潤し体積が増加する．その際に O リングの装着されている溝からゴム製 O リングがはみ出す．これが繰り返されることではみ出し破壊が起きる．座屈破壊は，侵入した水素によりゴムが膨潤し体積した際に円周方向に力がかかりたわみが発生する．荷重がゴムの限界に達すると座屈破壊が起きる．以上の通り解明された O リングの破壊現象に基づいて，耐水素用の O リングの研究開発が行われている．

これまでの研究では，アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR) や EPDM が耐水素用のゴム材料として吟味され，ゴムの力学的特性を高める補強剤として

カーボンブラック，シリカの検討が行われている<sup>25,26)</sup>。

カーボンブラックは水素を吸着する特性を有し， ブリスタの対策として効果は薄い，カーボンブラックの補強効果によりはみ出し破壊の原因となる膨潤を抑える働きがある。一方，シリカは水素ガスの吸着は少ないものの， ゴムとの補強効果が弱いため，シリカのみでは高圧水素ガスの環境には耐えられない。よって， カーボンブラックとシリカの併用した配合設計が検討されている<sup>27)</sup>。

一般的にゴム製品は要求される仕様を満たせるように各製造会社の独自の配合処方にて，各製造会社の持つゴム練り機やノウハウ，作業者の経験により「ゴムの混練」が行われるため，配合資材の分散状況によりゴム製品の品質にばらつきが発生することが想定される。また， 国際標準化機構（ISO：International Organization for Standardization）により， 水素ガス供給設備の規格化が進められており（ISO 19880 シリーズ）， 耐水素用のゴム材料に関しての標準化も求められる。

ゴム材料の標準化のためには標準として設定されたゴム材料について一定の品質が担保されることが前提となる。ゴム材料の品質を一定にするためには配合資材の分散状態が重要であり， 配合資材の分散状態を一定にするためには混練方法と分散状態の相関を把握する必要がある。しかし，多種多様な配合処方に對し，どのような配合手順が最適であるか，どの程度配合資材を分散させる必要があるのか，など「ゴムの練り」に関しては不明瞭な部分が多い。

よって， 「ゴムの練り」の違いによるゴム内の配合資材の分散状況がゴムの物性の及ぼす影響についての研究は重要である。

高圧水素ガスの環境下では高圧水素ガスの加減圧によりゴム材料の破壊が起きる。破壊挙動はブリスタ破壊，はみ出し破壊，座屈破壊の3種に分類される。ブリスタ破壊の要因は高圧水素曝露時のゴム材料の水素飽和量および減圧時の

体積変化である。小野ら<sup>28)</sup>は水素ガス圧力 90 MPa において、アクリロニトリル比や架橋密度、架橋形態の異なる補強材未充てん NBR の水素特性について報告しており、飽和水素量はゴム分子の自由体積に、体積変化率は加硫時に生成する化学架橋による架橋点間分子量に比例すること明らかにしている。

また山辺ら<sup>29)</sup>はカーボンプラックとシリカ充てん及び未充てんのエチレンプロピレングムの水素特性について報告しており、飽和水素量は水素曝露時の圧力 0.6~10 MPa の範囲ではほぼ水素曝露圧力に比例することから Henry の法則に従うこと、カーボンプラックは水素を吸着し、シリカは水素を吸着しないことを明らかにしている。

また、藤原ら<sup>30)</sup>は一般工業用 O リング規格に適合する O リングを高圧水素シールに用いることを想定し、規格材として ISO 3601-5 NBR-90 材を製造会社から提供を受け調査した結果、同一の規格に適合する材料であるにもかかわらず一部材料で高圧水素環境下での破壊が発生することを明らかにした。この要因として、破壊が発生した材料はフィラーなどの配合資材の凝集が観察され、一般工業用 O リングの規格に適合する材料であっても、配合資材の分散状況により高圧水素ガスの影響が異なることが報告されている。よって、高圧水素ガスの曝露試験片の体積変化に関わる要因として、気泡の発生の原因となるとしてゴムマトリクス中に不均一な領域が存在すると考えられる。

これらの報告のゴムコンパウンドは、オープンロールによる混練により製造されており、配合資材が均一に分散した状態となっている。配合資材が不均一な状態のゴムコンパウンドの水素特性の報告はない。

高圧水素ガスシール用 O リングのゴムコンパウンド内の配合資材の分散状況と高圧水素特性の相関が明確になり、水素特性に影響を与える配合資材の分散過程や均一配合に至る混練の過程が明らかになれば、配合資材の均一性を指標

とした製造工程の見直しによる作業時間の短縮やエネルギー削減，コストの改善が可能になると考えられる．従って，ゴムの配合順序や練りの時間が及ぼすゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態や，その結果としての水素特性への影響を検討することは重要である．

## 1.6 本論文の目的と構成

本研究の目的は硫黄加硫ゴムコンパウンドの混練過程と水素特性の相関について検討することである。上記で述べたようにゴム材料は様々な配合資材を含む複合材料である。そのため、すべての配合資材を添加したゴムコンパウンドでは、物性への影響の要因が不明瞭となる可能性がある。そこで、硫黄架橋に関連する配合資材のみで配合順序と練り時間を変えたゴムコンパウンドの物性評価を行い、硫黄架橋ゴムへの影響を明らかにした。

次に配合順序と練り時間を変数とし、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散が異なる状態の補強剤配合 NBR コンパウンドを作製し、配合資材の分散挙動と水素特性を調べ、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散状況と水素特性の影響について考察した。

最後に、配合資材の分散が異なるカーボンプラック配合 NBR コンパウンドの一般的な物理的特性を調べ、水素特性との関係を調べた。

本論文は 6 章から構成され、以下にそれぞれの章で論じた内容の概要を示す。

第 1 章では本研究の背景と目的を示し、本研究の推進意義について述べた。

第 2 章では、配合資材の配合順序と練り時間を変数として NBR にて補強剤を配合しない場合における酸化亜鉛の分散性と引張強さを調べた。亜鉛濃度の混合度の結果から、配合資材の配合順序によらず積算回転数 100 回転で配合資材が均一分散していることが示唆された。しかし、亜鉛濃度の混合度と力学的特性との相関性が見られないため、架橋を示す指標にはならないと考えられる。ただ、最終ゴムコンパウンドでは配合順序と練り時間による酸化亜鉛の分

散速度や分散性，また引張強さに大きな差が見られないため，混練の進行により配合資材の分散性が同一のゴムコンパウンドを作製できることが示唆された。

第 3 章では，配合順序と練り時間を変数とし，配合資材の分散の異なるカーボンプラック配合 NBR のゴムコンパウンドを作製した。次に加硫した試験片について 10～90 MPa の高圧水素曝露を行い試験片への水素の侵入量と体積変化率を調べ，配合資材の分散状態の差異によるゴムコンパウンドの水素特性への影響について検討した。

配合資材の分散状態が異なるすべてのサンプルは水素ガスの圧力と飽和水素量および体積変化率と直線関係にあり，水素の含侵によるゴムの破壊は起きていないことが示唆された。

高圧水素曝露後の試験片の飽和水素量は積算回転数の増加に対し上に凸状の挙動を体積変化率は積算回転数の増加に対し下に凸状の挙動を示した。

配合順序と練り時間が異なる 3 種類の最終ゴムコンパウンドの水素特性に大きな差が見られなかった。これは配合順序と練り時間が異なっても，最終ゴムコンパウンドのゴムの自由体積や配合資材の分散性，化学的架橋が同等であることを示唆している。

第 4 章では，配合資材の分散性が異なるカーボンプラック配合の NBR コンパウンドを作製し，ゴムコンパウンドの配合資材の分散挙動や一般的な物理的特性を調べた。

配合資材の添加順序に関わらずカーボンプラック配合のゴムコンパウンド内の配合資材の分散は積算回転数 100 回転で均一分散していることが示唆された。

また異なる配合方法で混練を行っても、最終的なゴムコンパウンドの配合資材の分散や物性に大きな差は見られなかった。

第 5 章では、3 章の結果と 4 章で得られた水素特性に関与すると考えられる物性から考察を行った。配合資材が均一でないゴムコンパウンドは正常な水素特性の測定ができていない可能性が高いことが推測される。よって、ゴムコンパウンドの配合資材の分散が均一分散していると推測される積算回転数 100 回転以降のゴムコンパウンドが良いと考えられる。しかし、積算回転数 100 回転以降は混練の進行により体積変化は増加し、飽和水素量は減少している。つまり、長時間の混練は水素特性を悪化させる可能性がある。

第 6 章では、本論文を総括した。

## 1.7 参考文献

- 1) 日本ゴム協会編集委員会 : *日本ゴム協会*, **2000**, 73, 3, 131-137
- 2) 日本ゴム協会編集委員会 : *日本ゴム協会*, **2011**, 84, 12, 382-383
- 3) Horiuchi, S.; Dohi, H. *Langmuir*. **2006**, 22, 4607.
- 4) 堀内伸 *日本ゴム協会誌* **2006**, 79, 494.
- 5) 土肥英彦 *日本ゴム協会誌* **2007**, 80, 86.
- 6) Yuko Ikeda.; Norihito Higashitani.; Kensuke Hijikata.; Yota Kokubo.; Yuichi Morita.; Mitsuhiro Shibayama.; Noboru Osaka.; Takuya Suzuki.; Hitoshi Endo.; Shinzo Kohjiya. *Macromolecules* . **2009**, 42, 2741.
- 7) 水鳥正路; 末次健助; 萩原茂示; 河添邦太郎; 福田義民 *工業化学雑誌* **1964**, 67, 643.
- 8) George R. Cotte. *Rubber Chem. Technol.* **1984**, 57, 118.
- 9) M.P.Wagner.; J.M.Seller. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, 51, 961.
- 10) 深堀美英 *日本ゴム協会誌* **2004**, 77, 180.
- 11) 山下義裕; 川端季雄 *日本ゴム協会誌* **2000**, 73, 653.
- 12) 佐々井建二 *日本ゴム協会誌* **1992**, 65, 353.
- 13) 奥津修一 *日本ゴム協会誌* **1992**, 65, 346.
- 14) 日本ゴム協会編集委員会 : *日本ゴム協会*, **2009**, 82, 483
- 15) Freakley, P. K.: *Rubber Chem. Technol.*, **1992**, 65, 706
- 16) 藤道治 : *日本ゴム協会* , **2001**, 74, 57
- 17) 森部高司 : *日本ゴム協会*, **2001**, 74, 70
- 18) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y: *Proc. of 4th International Seminar on Elastomers (ISE90) Kurume Japan*, **1990**, p. 175
- 19) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y : *J. Appl. Polym. Sci.*,

*Applied Polymer Symposium* , **1992**, 50,133

20) 藤道治; 榎藤豊彦; 森哲夫; 村上泰弘; 西見晴行; 三島守: *日本ゴム協会誌*, **1994** , 67, 423

21) 榎藤豊彦, 森哲夫, 藤道治, 古川睦久 : *日本ゴム協会誌* ,**2009**, 82, 221

22) 梅野昌 : *日本ゴム協会誌*, **1986**, 59, 375

23) 藤田英夫 : *日本ゴム協会誌*, **1979**,52,693

24) 西村伸 : *Seikei—Kakou*, **2016**, 28, 97

25) 村上敬宜, 松岡三郎, 近藤良之, 西村伸 水素脆化メカニズムと水素機器強度設計の考え方, 第 14 章 ; 養賢堂 : 東京, 2012

26) S Nishimura et al., International Symposium of HYDROGENIUS, 2011.2.2, Fukuoka, Japan

27) 高石工業株式会社 水素とゴムの話 (2) ーブリストタ破壊対策とはみ出し破壊対策ー (最終閲覧日 2022, 11 月 11 日)

<https://takaishi-ind.co.jp/jizai/2020/05/27/154/>

28) Hiroaki Ono ; Hirotada Fujiwara ; Shin Nishimura *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 18392

29) 山辺純一郎 ; 中尾匡利 ; 藤原広匡 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)* **2008**,74,53

30) 藤原広匡 ; 西村伸 ; 仲山和海, 第 28 回エラストマー討論会要旨集, **2017**, 28, 177

## 第 2 章 補強材未充填アクリロニトリルブタジエンゴムコンパウンドにおける配合資材の分散状態が機械特性に及ぼす影響

### 2.1 緒言

O リング等のシール部材他，一般的なゴム製品は，それぞれの製品に要求される仕様を満たすため，ベースとなるゴム材料に補強のためのフィラー，ゴムの分子鎖間に架橋を導入する加硫反応のため必要となる硫黄または過氧化物等の加硫剤，加硫促進剤，老化防止剤等の配合資材を混練して得られたゴムコンパウンドを金型中で成形し，加熱・加圧により加硫することでゴム製品が製造されている．このため，各製造会社の持つ設備に固有の工程や手順によりゴム製品の製造が行われており，製造に用いられるゴムコンパウンドは各製造会社の独自の配合処方にて調製される．O リング等のゴム製品の規格は最終的な加硫材の物性により規定されており，配合や製造工程についての規定はない．例えば，一般工業用 O リングの国際標準である ISO 3601 ファミリでは，Part 5 に O リングを製造する際に使用すべきゴム材料の強度特性や老化試験時の強度維持率などの物性の要求値がベースポリマーごとに規定されている．

一方，第 1 章で述べた通り，運輸分野，特に自動車のエネルギー転換，ゼロエミッション化を目指した炭酸ガス排出量の抑制を目的として燃料電池自動車および燃料電池自動車に水素を供給する水素ステーションの普及が進展している．現在普及が進む燃料電池自動車は 70 MPa の圧縮水素を燃料として搭載しており，水素ステーション，燃料電池自動車を構成する高圧水素機器では耐久性，信頼性に優れたゴム O リングなどのシール部材が求められるとともに，供給量の拡大やコスト低減の観点からこれらのシール部材についても規格材の使用が求められている．しかしながら，既存の一般工業用 O リングの規格に適合した O

リングを高圧水素シール部材として用いた際、高圧水素ガスによるブリスタ破壊等の固有の問題が生じる場合があることから、高圧水素ガスシール用 O リングの規格化が進められている<sup>1)</sup>。また、藤原ら<sup>2)</sup>は一般工業用 O リング規格に適合する O リングを高圧水素シールに用いることを想定し、規格材として ISO 3601-5 NBR-90 材を製造会社から提供を受け調査した結果、同一の規格に適合する材料であるにもかかわらず、一部材料で高圧水素環境下での破壊が発生することを明らかにした。この要因として、破壊が発生した材料はフィラーなどの配合資材の凝集が観察され、一般工業用 O リングの規格に適合する材料であっても、配合資材の分散状況により高圧水素ガスの影響が異なることが報告されている。

各製造会社の異なる混練機で作製した NBR-90 材の水素特性を調べた結果、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散状況により著しく体積膨張挙動が異なることが判明した。要因として加硫促進助剤であるステアリン酸の凝集塊の存在が推定されている。

本章では、ベースとなるゴムとしてアクリロニトリルブタジエンゴムを選定し、硫黄加硫のため配合されている配合資材である硫黄、加硫促進剤、加硫促進助剤であるステアリン酸、酸化亜鉛を添加する順序、混練条件を調整することで分散状態の異なるゴムコンパウンドを作製し、配合資材の分散状況が加硫後のゴム材料の機械的特性に及ぼす影響について検討した。

なお実用的なゴム配合では、機械的特性の調整のためフィラー、補強材としてカーボンブラック、シリカなどの粉体を配合することが多い。本章では、硫黄加硫のため添加されている配合資材のゴム中での分散状況の影響を検討するため、混練の時間、添加剤の配合順序の異なる補強材未充填のゴムコンパウンドを作製し、加硫後のゴム材の機械的特性への影響を検討した。ゴム材料は加硫のため

の試薬に加え、補強材、老化防止剤など多種の配合資材を含む複合材料であるため、本研究で目的とする機械的特性などのゴム材料の物性への配合資材の分散の影響を検討する際、様々な配合資材の影響が重畳するため、影響を与える因子の明確化が困難である。特に補強材であるカーボンブラックはゴム配合資材のうち、大きな重量分率を占めることが多い。またベースとなるゴム材とカーボンブラックが結合しバウンドラバー<sup>3)</sup>と呼ばれる界面層を形成する。バウンドラバー中では架橋は起きないと考えられていることからバウンドラバー中ではカーボンブラック以外の配合資材は希薄である可能性が高いと推測される。つまりバウンドラバー以外のゴム部分では、主にカーボンブラック以外の加硫剤、加硫促進剤などのゴムの加硫に必要となる配合資材の分散が加硫後のゴム材の機械的特性に影響すると考えられる。またカーボンブラックはステアリン酸を吸着することが報告されており、カーボンブラックの分散や添加する順序によりステアリン酸を含めた他の配合資材の分散に影響する可能性がある。

そこで、カーボンブラックの分散の影響、カーボンブラック配合により形成されるバウンドラバーの影響を受けない未充てんゴムコンパウンドを用いて、ベースとなるゴム材の加硫に必要となる配合資材の分散と物性への影響を検討することとした。

## 2.2 既往研究

ゴムの製品は原料ゴムとカーボンブラックや酸化亜鉛、硫黄等の様々な配合資材を混練して得られる複合材であり、配合資材の分散により物性が変化することが知られている<sup>4-6)</sup>。

加硫後のゴムの物性に影響を与える因子として加硫剤、加硫促進剤、補強材のゴムコンパウンド中での分散状態がある。例えば、代表的な加硫法として知られる硫黄加硫を用いた加硫ゴム材について、中性子小角散乱によるゴム内部の微小領域の観察が行われている。加硫後のゴムコンパウンド中では加硫促進助剤である酸化亜鉛の周囲に硫黄や加硫促進剤の吸着が確認され、酸化亜鉛を中心に架橋が集中し、ゴムの硫黄架橋が不均一な構造であることが示されている<sup>7-10)</sup>。硫黄架橋がゴムの独特な物性を生み出しており、架橋密度や種類によるゴムの物性への影響が確認されている<sup>11)</sup>。

ゴムと配合資材の混合方法である密閉型二軸混練機の場合、原料ゴムを混合機に投入後、ゴムだけを練る「素練り」を行い、続いて各種配合資材を順次投入する通常の方法、配合資材を添加後に原料ゴムを添加するアップサイド法やマスターバッチ法がある。また、2軸のオープンロールでゴム練りを行う場合もある。混練方法の物性への影響についての検討が行われており、山下<sup>12)</sup>らの研究では同じ配合でオープンロール法と溶液法によりゴムコンパウンドを調製、加硫したゴム材についてひずみエネルギーを測定し、オープンロール法に比べ溶液法により調製したゴム材の方がカーボンブラックの補強効果が大きいこと報告している。佐々井<sup>4)</sup>はエチレンプロピレンゴム(EPDM)において混練手順の違いが引張強さやカーボンの分散に影響することを示唆している。奥津は<sup>5)</sup>クロロプレンゴムと配合資材の添加順により耐屈曲性に、また混練方法の違いが引張強さに影響すると報告している。

これらの報告の多くは補強材であるカーボンブラックを配合したコンパウンドについての研究である。補強剤、加硫剤等の配合資材の混練方法に差異があっても架橋が形成されることは明らかであるが、カーボンブラック配合コンパウンドの場合、補強剤であるカーボンブラックの分散の影響が大きいため、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などのゴム分子鎖間に架橋を形成するための配合資材の分散状態が架橋形成に及ぼす影響が明らかになっていない。このことから補強材を添加しない場合、加硫に必要な配合資材を異なる手順を経て混練した際、同様に均一な分散状態のゴムコンパウンドが作製できるかについての検証は十分ではない。配合資材の添加順など、配合資材の混練法によらず同等の特性を持つゴムコンパウンドが得られることが明らかになれば、製造工程の見直しによる作業時間の短縮やエネルギー削減、コストの改善が見込まれると考えられる。従って、ゴムの配合順序や練りの時間が及ぼすゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態や、その結果としての各種物性への影響を検討することは重要である。

補強材を配合しない純ゴム配合のゴムコンパウンド中の加硫に必要な配合資材の分散状態を検討する方法として、硫黄加硫ゴムの配合資材の一つであり、加硫促進助剤として添加されている酸化亜鉛をマーカーとして用いる、分散性を評価することにした。権藤らは<sup>13)</sup> ゴムコンパウンド内の酸化亜鉛の濃度を測定し、その酸化亜鉛の濃度分布からゴムコンパウンドの均一性を評価している。補強材有無の 2 種類のゴムコンパウンドを調製し、混練時間における酸化亜鉛濃度の追跡と混練初期と終盤の 2 点の引張試験を行い、酸化亜鉛の濃度分布と引張試験結果のばらつきが相関することを報告している。権藤らの研究では補強材が無い場合の配合資材の添加順序は 1 つであり、また酸化亜鉛が硫黄等を吸着するとの報告があることから、配合資材の添加順序を変えることで酸

化亜鉛の分散性に影響を与える可能性が予想される。

そこで本章では、ベースとなるゴム材としてアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)を選定し、酸化亜鉛をマーカースとして配合資材の分散性を評価し、加硫後のゴムコンパウンドの機械的特性との相関を検討した。密閉型二軸混練機を用い、配合資材の配合順序と練り時間を変数として、系内温度及びローター回転速度を一定とした条件で補強材を配合しない純ゴム配合の NBR ゴムコンパウンドを作製し、酸化亜鉛の分散性や機械特性への配合順序と練り時間の影響について検討した。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 ゴムコンパウンドの調製

本章で検討した純ゴム配合 NBR コンパウンドの配合を Table 2-1 に示す. 配合割合は parts per hundred rubber (phr)で示す. ベースポリマーとして, 日本ゼオン社の NBR (Nipol 1042, アクリロニトリル含有量 33.5%)を使用した. 加硫促進助剤としてステアリン酸 (富士フイルム和光株式会社製)1phr, 酸化亜鉛(富士フイルム和光株式会社製) 5phr, 加硫促進剤として MBTS (ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド, 大内新興化学株式会社製) を 1phr, TMTD (テトラメチルチウラムジスルフィド, 大内新興化学株式会社製) を 1phr, CBS (N シクロヘキシル 2 ベンゾチアゾールスルフェンアミド, 大内新興化学株式会社製) を 1phr, 加硫剤は硫黄 (富士フイルム和光株式会社製)で 1.5phr の割合でゴムコンパウンドを作製した. 各配合資材の役割を述べると, 加硫剤は加硫反応によりゴムの分子鎖同士を結合し, 三次元の網目構造を形成し力学的物性を向上させる. 加硫促進剤は加硫反応の時間を短縮する働きがあり, 加硫促進助剤は加硫促進剤を活性化する役割がある.

Table 2-1 Compound recipe.

| Ingredient                   | Compounding agent                          | phr |
|------------------------------|--------------------------------------------|-----|
| Rubber                       | NBR<br>(33.5% acrylonitrile)* <sup>1</sup> | 100 |
| Accelerator activator        | ZnO                                        | 5   |
|                              | Stearic acid                               | 1   |
| Vulcanization<br>accelerator | MBTS (DM)* <sup>2</sup>                    | 1   |
|                              | TMTD (TT)* <sup>3</sup>                    | 1   |
|                              | CBS (CZ)* <sup>4</sup>                     | 1   |
| Vulcanization agent          | Sulfur                                     | 1.5 |

\*<sup>1</sup> : Nipol 1042 (ZEON Corporation)

\*<sup>2</sup> : Dibenzothiazyl disulfide

\*<sup>3</sup> : Tetramethylthiuram disulfide

\*<sup>4</sup> : *N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide

### 2.3.2 混練方法

ゴムコンパウンドの混練は密閉型二軸混練機（住重機器システム（株）製）<sup>14,15)</sup>を用い、ローター一位相角は $90^{\circ}$ 、ローターの回転比1:1、回転速度10rpmにて混練を行い、混練機に設置した電力計、トルク計から混練中の電力とトルクを記録した。早期加硫(スコーチ)防止のため、水冷により混練機を冷却し、ゴムコンパウンドの表面温度を $40^{\circ}\text{C}$ から $60^{\circ}\text{C}$ 以内に保った状態で混練を行った。

本章で検討したゴムコンパウンドの混練手順を、Fig. 2-1に示す。配合資材の投入順序が異なる4つの方法で混練し、それぞれの混練手法を、配合順序に基づき Individual injection, ZnO-S, S-ZnO, Simultaneous injection と定義した。ZnO は酸化亜鉛とステアリン酸、S は硫黄及び加硫促進剤の投入工程をそれぞれ示し、”A - B“は A を行った後に B を実施したことを示す。

Individual injection は10分素練りした後、ZnO を添加し5分、次にステアリン酸を添加し5分、30秒おきに硫黄、TMTD、CBS、MBTS の順に添加し、58.5分混練した。

酸化亜鉛の分散挙動を調べるため混練途中でサンプリングを行い、酸化亜鉛添加後から2分、5分、10分、13分、35分、50分、70分後に混練機からゴムコンパウンドを採取した。また引張試験を行うためのサンプリングはMBTS を添加してから、1.5分、23.5分、38.5分、58.5分後(酸化亜鉛添加後から13分、35分、50分、70分後)に混練機からゴムコンパウンドを採取した。

ZnO-S は10分素練りした後、酸化亜鉛とステアリン酸のプレミックス（あらかじめ配合資材を容器内で葉さじを用いて50回以上攪拌し、目視で配合資材の色ムラが無くなるまで攪拌を続けた。）を添加し10分、硫黄と加硫促進剤のプレミックスを添加し60分混練した。酸化亜鉛の分散挙動を調べるためのサ

ンプリングは酸化亜鉛添加後から 2 分, 5 分, 13 分, 35 分, 50 分, 70 分後に行った。また引張試験を行うためのサンプリングは硫黄と加硫促進剤のプレミックスを添加後, 3 分, 25 分, 40 分, 60 分後(酸化亜鉛添加後から 13 分, 35 分, 50 分, 70 分後)に行った。

S-ZnO は 10 分素練りした後, 硫黄と加硫促進剤のプレミックスを添加し 10 分, 酸化亜鉛とステアリン酸のプレミックスを添加し 60 分混練した。

酸化亜鉛の分散挙動と引張試験用のサンプリングは 2 分, 5 分, 10 分, 25 分, 40 分, 60 分後に行った。

Simultaneous injection は, 10 分素練りした後, プレミックスした全ての配合資材を添加し, 70 分混練した。酸化亜鉛の分散挙動と引張試験用のサンプリングは 2 分, 5 分, 13 分, 35 分, 50 分, 70 分後に行った。

上述の「プレミックス」は, 密閉型二軸混練機の混練容器内に複数の配合資材を投入する際, 投入以前に配合資材をビーカー中で薬さじを用いて目視で配合資材の色ムラがなくなるまで攪拌を行うことを示す。

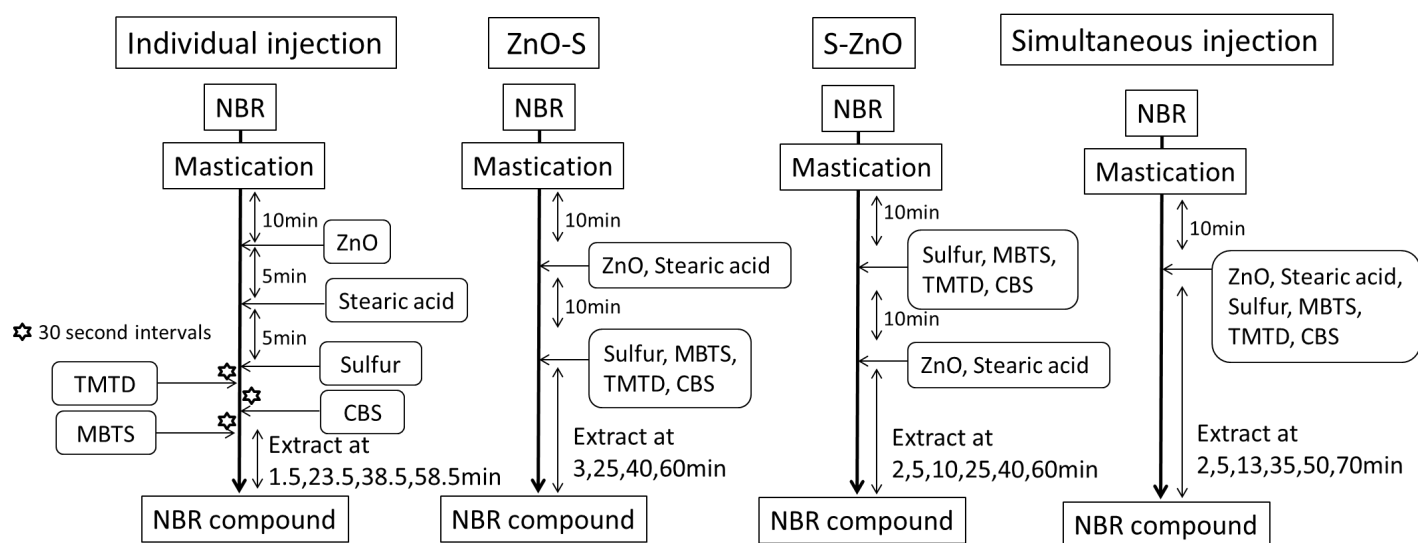


Fig. 2-1 Flow chart of the three mixing methods.

### 2.3.3 亜鉛濃度の測定による酸化亜鉛の分散評価

前項で述べた通り，混練過程でサンプリングしたゴムコンパウンドから 0.01~0.03g の小片をランダムに 10 個切り出し，計量後，るつぽに入れ電気炉にて約 800℃で 2 時間加熱しゴム等の有機成分を焼去して，灰化し，8N 硝酸 1ml を加え，50ml まで蒸留水でメスアップした．8 倍希釈し原子吸光分光光度計 AA-7000（株式会社島津製作所）を用いてサンプリングしたゴムコンパウンド小片中の亜鉛濃度を測定した．

サンプリングした各ゴムコンパウンド試料について 10 点の小片を切り出して測定した亜鉛濃度評価結果の標準偏差に基づき，ゴムコンパウンド中の亜鉛の分散度を示すパラメータとして混合度  $M_{Zn}$ （Degree of Mixing）を設定した<sup>13)</sup>．混合度  $M_{Zn}$  は式(2-1)により算出した．

$$M_{Zn} = \sigma / \sigma_0 \quad (2-1)$$

$\sigma_0$  は混合開始時の亜鉛濃度の標準偏差， $\sigma$  は各条件でサンプリングした亜鉛濃度の標準偏差であり，混合度  $M_{Zn}$  の値が小さくなるほど，均一な分散状態にゴムコンパウンドの混合が進んでいることを示す．

### 2.3.4 加硫挙動測定

JSR トレーディング製キュラストメーター（W 型）を用いて，測定温度 150℃でゴムコンパウンドの加硫挙動を測定した．JISK6300-2 ダイ加硫試験 A 法(ねじり振動式ディスク加硫試験)に準拠し，混練したゴムコンパウンド 5g をダイ中に挟み，振幅±1°，振動数 100 cpm のねじり振動を加えトルクを計測した．トルクは加硫反応の進行により上昇し，最低トルクから最大トルクへの増加したトルクの 90%に至る時間をコンパウンドの最適加硫時間として設定した．

### 2.3.5 加硫ゴムシート作製

ヒーター付きプレス機に金型を設置し、設定した温度で金型の温度が一定となった後、金型中に混練したゴムコンパウンドを投入し、所定の時間加熱、加圧することで加硫し、縦 250 mm、横 250 mm、厚さ 2 mm のゴムシートを作製した。プレス圧力は 10 MPa、加硫温度は 150°C、加硫時間はそれぞれのサンプルの加硫挙動測定より得られた最適加硫時間とした。

### 2.3.6 引張試験

手動式裁断装置を用いて作製した加硫ゴムシートから JIS 3 号ダンベル形状の試験片 12 本を打ち抜いた。テンシロン万能試験機（株式会社エー・アンド・デイ）を用い、室温、引張速度 200 mm/min にて引張試験を実施した。得られた応力ひずみ曲線より破断伸び（EB）と破断強度（TB）を評価した。

## 2.4 結果

### 2.4.1 各混練条件により作製したゴムコンパウンドの酸化亜鉛分散挙動

Fig. 2-2 に、酸化亜鉛添加後からの積算回転数（Rev.ZnO）と混合度 $M_{Zn}$ の関係を示す。これは、混練時間による酸化亜鉛の分散の関係を示し、混合度 $M_{Zn}$ が小さいほどゴムコンパウンド中の酸化亜鉛が均一に分散していることを表す。積算回転数は混練時間とローター速度の積である。

Individual injection の酸化亜鉛の混合度(◆)は、50 回転まで混合度は大きく低下するが、50 回転から 100 回転にかけて差は小さくなり、100 回転と 700 回転では、混合度は大きな差はなく亜鉛濃度のバラツキが小さいことが分かった。

ZnO-S の酸化亜鉛の混合度(■)は、130 回転まで混合度は大きく低下するが、それ以降の混合度の差は小さくなり 130 回転と 700 回転では混合度に大きな差は見られなかった。

S-ZnO の酸化亜鉛の混合度(▲)は、100 回転まで混合度は大きく低下するが、それ以降の混合度の差は小さくなり 100 回転と 600 回転では、混合度に大きな差は見られなかった。

Simultaneous injection の酸化亜鉛の混合度(●)は、100 回転まで混合度は大きく低下するが、それ以降の混合度の差は小さくなり 100 回転と 700 回転では混合度に大きな差は見られなかった。

以上の結果から、配合資材の配合順序が異なっても酸化亜鉛の分散性は酸化亜鉛を投入した後の混練の積算回転数のみに支配され、混合度 $M_{Zn}$ が低下し、一定の値に収束する積算回転数から判断すると積算回転数 100 回転で酸化亜鉛は均一に分散しており、酸化亜鉛添加後積算回転数 100 回転以上混練された最終的なゴムコンパウンドの酸化亜鉛の分散状態は配合資材の配合順序はコンパウンド中の酸化亜鉛の分散状態に影響しないことが示唆された。

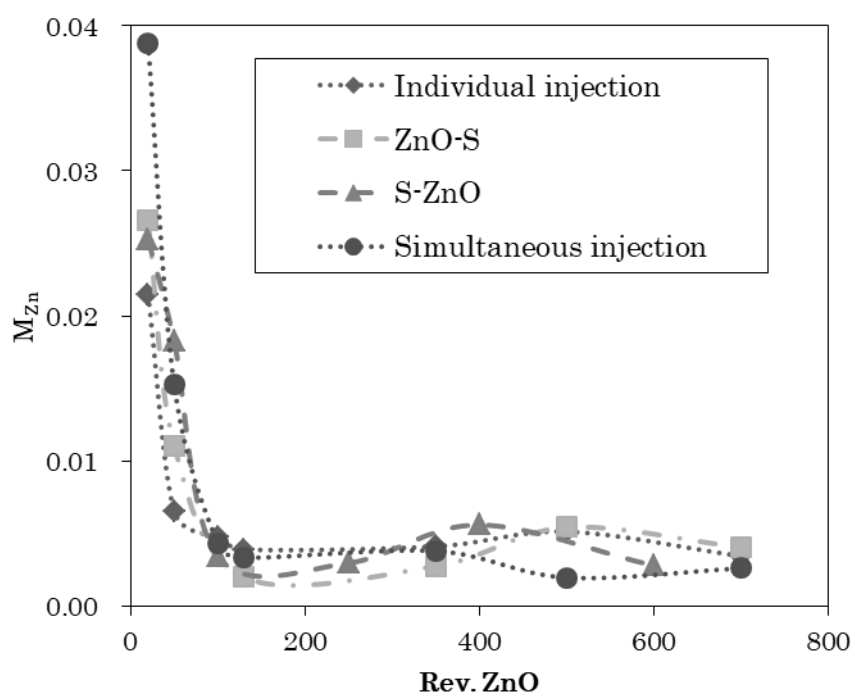


Fig.2-2 Relationship between the degree of mixing ( $M_{Zn}$ ) and the total number of revolutions ( Rev. ZnO ) for each kneading condition.

#### 2.4.2 加硫ゴムコンパウンドの強度特性

各種混練条件により作製した NBR コンパウンドを加硫して得た加硫 NBR シートの強度特性の引張試験を実施し、得られた応力ひずみ曲線より評価した破断応力と破断伸度の積である抗張積と NBR コンパウンド混練条件およびコンパウンド中の酸化亜鉛分散状態との相関を検討した。Fig. 2-3 に、硫黄添加後からの積算回転数（Rev.S）との関係を示す。

Individual injection と ZnO-S の抗張積は積算回転数の増加とともに混練が進行し、向上する傾向になった。

S-ZnO の抗張積は酸化亜鉛とステアリン酸添加直後に変動があるものの、最終的なゴムコンパウンドの抗張積は約 1000 MPa・%となった。

Simultaneous injection の抗張積は積算回転数 350 回転まで上昇し、それ以降の抗張積は緩やかに減少した。

いずれの NBR コンパウンドの場合も硫黄添加後の積算回転数の増加により、抗張積は増加する傾向となった。また配合資材の添加順序によらず各混練方法の最終的に得られた NBR コンパウンドの抗張積に顕著な差が見られなかった。

以上の結果から、配合順序が異なっても抗張積は硫黄を投入してからの混練の積算回転数のみに支配され、抗張積はおおよそ積算回転数 600 回転で一定の値に収束し、硫黄添加後積算回転数 600 回転以上で混練された最終的なゴムコンパウンドの抗張積は配合順序が異なってもほぼ一定の値となったことから配合順序は加硫後 NBR コンパウンドの強度特性に影響しないことが判明した。

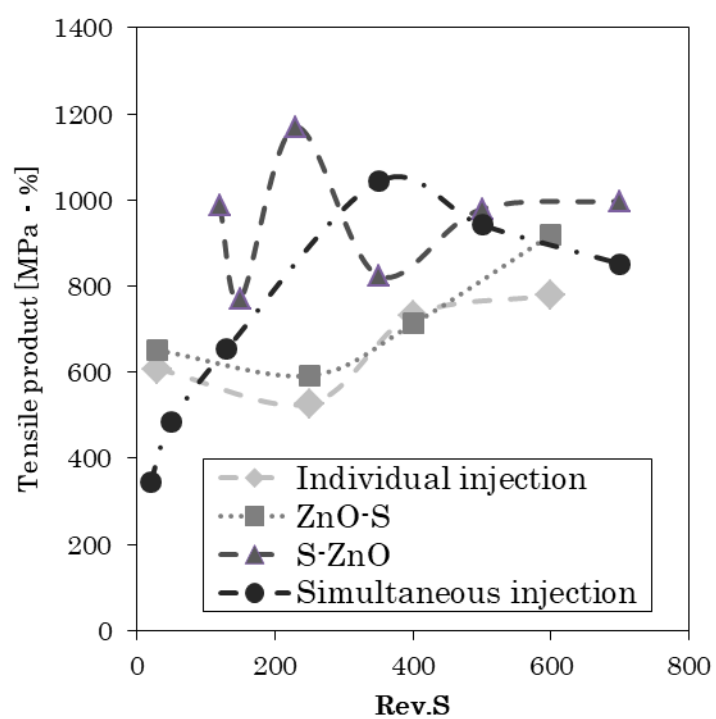


Fig. 2-3 Relationship between the total number of revolutions ( Rev.S ) and tensile product since the addition of sulfur.

#### 2.4.3 NBR コンパウンド中の亜鉛濃度分布と強度特性の関係

NBR ゴムコンパウンド中の酸化亜鉛分散状態と加硫後 NBR コンパウンドの強度特性との相関性を検討した。Fig. 2-4 に酸化亜鉛分散状態を示す混合度 $M_{Zn}$ と抗張積の相関を示す。強度特性の明確な相関は確認できなかった。

架橋構造のモデルとして<sup>10)</sup> 酸化亜鉛の周りに硫黄や加硫促進剤が吸着され密な架橋部分とステアリン酸亜鉛による網目状の粗い架橋の 2 相からなるとすると、Fig.2-2 はゴムコンパウンド単位重量あたりの亜鉛濃度のばらつきを示しており、架橋構造の主体とされる酸化亜鉛と硫黄の凝集体やステアリン酸亜鉛の形成を反映できない。

つまり酸化亜鉛が均一分散しても、酸化亜鉛と硫黄の凝集体やステアリン酸亜鉛を定量しているわけではないので、酸化亜鉛の分散性と架橋密度との相関性が得られない要因ではないかと推察される。

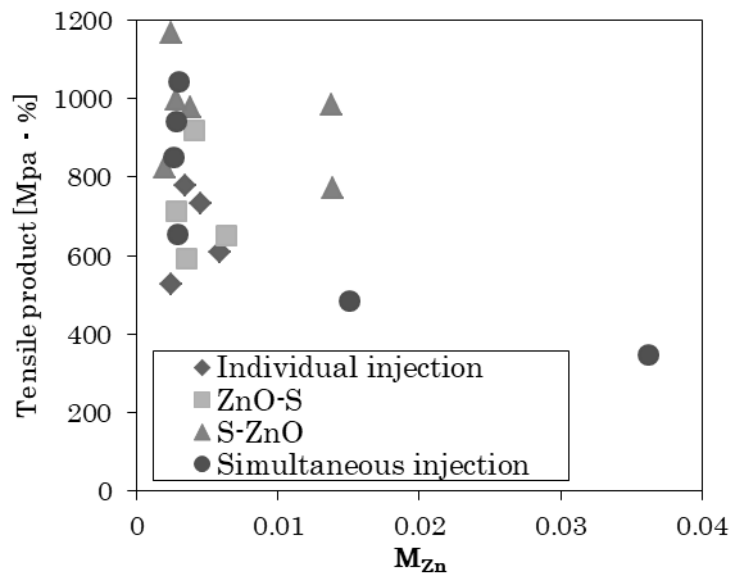


Fig. 2-4 Relationship between the degree of mixing ( $M_{Zn}$ ) and tensile product since the addition of sulfur.

## 2.5 考察

混練時に硫黄，加硫促進剤は酸化亜鉛に吸着するという報告<sup>7-10)</sup>があることから配合資材の添加時期や順序により酸化亜鉛の分散性に影響する可能性を検証するため，配合資材の点火順序の異なる NBR コンパウンドを作製して加硫後の強度特性を調べた結果，配合資材の添加順序を変えた場合においても，積算回転数 600 回転以上の混練を行った NBR コンパウンドは酸化亜鉛の分散速度や分散性に大きな差が見られなかった。

また権藤ら<sup>13)</sup>の研究結果と比較しても，カーボンブラックなどの補強材を添加しない純ゴム配合 NBR コンパウンドの場合においても酸化亜鉛添加後から積算回転数 100 回転以降の混合度 $M_{Zn}$ の変動は小さいという同様の傾向を示した。このことから，同様の材料と混練条件であれば配合資材の添加順序は異なっても酸化亜鉛の分散性に影響しないことが判明した。

引張強度は混練時間の増加，すなわち積算回転数の増加に伴い，抗張積も大きくなる傾向であった。加硫に必要となる加硫剤，加硫促進剤，加硫促進助剤等の配合資材の分散向上が架橋密度の増加につながり，引張強さを向上させていると考えられる。そこで Fig. 2-4 に抗張積と混合度 $M_{Zn}$ の関係を示した通り，引張強度と酸化亜鉛の分散について検討したが，両者には明確な相関が見られなかった。また，配合順序の異なる混練法により作製した各 NBR コンパウンドの加硫後ゴムシートの抗張積に大きな差が見られないことから，均一なコンパウンドとなっていると考えられる。架橋反応により NBR 分子鎖間の架橋を構成する主体である硫黄は NBR コンパウンド中に均一に分散しており，NBR コンパウンド加硫後のゴムシートの架橋構造や架橋密度に影響しなかったと考えられる。酸化亜鉛は加硫過程における硫黄架橋反応の触媒であり，NBR コンパウンド中で一定の分散状態となった場合に均一に分散した硫黄の架橋反応を促進したこ

とが推定される．このことから，純ゴム配合の **NBR** ゴムコンパウンドの配合資材の添加順序が異なる混練により作製した場合においても加硫後の強度特性に大きな影響はなく，積算回転数 100 回転以上の混練によって加硫に必要な配合資材の分散性は十分に均一になると推察される．

## 2.6 結論

配合資材の配合順序と練り時間を変数として補強材を配合しない硫黄加硫 NBR ゴムコンパウンドについて、加硫促進剤である酸化亜鉛の分散性と強度特性の関係を調べた。亜鉛濃度の分散から評価した混合度 $M_{zn}$ の結果から、配合資材の配合順序によらず積算回転数 100 回転で加硫に必要な加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤等の配合資材が十分に均一分散していることが示唆された。加硫後の NBR コンパウンドの強度特性は混練条件の影響が見られず、配合順序と混練時間、すなわち積算回転数による酸化亜鉛の分散状態についても大きな差が見られないため、積算回転数 100 回転の混練により配合資材の分散性が同一のゴムコンパウンドを作製できることが示唆された。

## 2.7 参考文献

- 1) ISO/WD 19880-7 Gaseous hydrogen — Fuelling stations — Part 7: O-rings.  
<https://www.iso.org/standard/81701.html> (accessed Dec 04 2022 )
- 2) 藤原広匡 ; 西村伸 ; 仲山和海, 第 28 回エラストマー討論会要旨集, **2017**, 28, 177
- 3) 日本ゴム協会 新版 ゴム技術の基礎, 改訂版 ; 日本印刷 : 東京, 2014 ; p183
- 4) 佐々井建二 日本ゴム協会誌 1992, 65, 353.
- 5) 奥津修一 日本ゴム協会誌 1992, 65, 346.
- 6) 藤本邦彦; 長谷部嘉彦; 御船直人; 植木忠博 日本ゴム協会誌 1985 ,58, 658.
- 7) Horiuchi, S.; Dohi, H. *Langmuir*. **2006**, 22, 4607.
- 8) 堀内伸 日本ゴム協会誌 **2006** ,79, 494.
- 9) 土肥英彦 日本ゴム協会誌 **2007** ,80, 86.
- 10) Yuko Ikeda.; Norihito Higashitani.; Kensuke Hijikata.; Yota Kokubo.; Yuichi Morita.; Mitsuhiro Shibayama.; Noboru Osaka.; Takuya Suzuki.; Hitoshi Endo.; Shinzo Kohjiya. *Macromolecules* . **2009**, 42, 2741.
- 11) 日本ゴム協会 新版 ゴム技術の基礎, 改訂版 ; 日本印刷 : 東京, 2014 ; p21-22
- 12) 山下義裕; 川端季雄 日本ゴム協会誌 **2000**, 73, 653.
- 13) 権藤豊彦; 森哲夫; 藤道治; 古川睦久 日本ゴム協会誌 **2009**, 82, 221.
- 14) Toh, M. *Nippon Gomu Kyokaishi*. **2001**, 74, 57.
- 15) Toh, M. ; Gondoh, T.; Mori, T.; Mishima, M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 95, 166.

### 第3章 配合資材の分散の異なるカーボンブラック充填アクリロニトリルブタジエンゴムコンパウンドの水素特性

#### 3.1 緒言

第2章では、ベースポリマーとしてアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)を用い、補強剤を添加しない純ゴム配合により、加硫のための配合資材の添加順序や混練時の積算回転数を変更することで分散状態の異なるゴムコンパウンドを作製し、配合資材の分散状態が機械的特性に及ぼす影響について検討した。配合資材のトレーサーとして酸化亜鉛を用い、亜鉛濃度の追跡を行った結果、配合資材の添加順序に関わらず積算回転数 100 回転でゴムコンパウンド内の配合資材は均一分散していることが判明した。ただし、積算回転数 100 回転に至る過程の積算回転数 20 回転や 50 回転においてサンプリングしたゴムコンパウンドにおいては配合資材の分散が不均一であった。

第3章では、第2章で検討したカーボンブラック充填 NBR を試験体として用い、配合資材、特にカーボンブラックの分散の異なる NBR コンパウンドを作製し、配合資材の分散挙動を調べ、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散状態による水素特性への影響について検討する。

ゴムの製造工程において、特に混練工程では、各製造会社固有の混練機構や構造を持つ混練機が使用されており、各社固有の混練機等の製造設備に対応した作業者の経験や製造会社に蓄積された知見に基づくノウハウにより各製造会社固有の手順、工程により「ゴムの混練」が行われている。上述の通り、各製造会社固有の工程により製造されるゴム材料の標準化のためには規定を満足するゴム材料について一定の品質が担保されることが前提となる。ゴム材料の品質を一定にするためには配合資材の分散状態が重要であり、配合資材の分散状態

を一定にするためには混練方法と分散状態の相関を把握する必要がある。しかし、多種多様な配合処方に対し、どのような配合手順が最適であるか、どの程度配合資材をゴム中に分散させる必要があるのか、混練の条件と得られたゴムコンパウンド中の配合資材の分散状況との相関など「ゴムの混練」に関しては未だに明確になっていない部分が多い。

例えば一般工業用 O リングの規格である JIS B 2401-1, ISO 3601-5 にはベースとなるゴム材料ごとに O リングとして使用する際に満たすべき要求仕様がゴム材料の物性値として示されている。ゴムコンパウンドの配合や混練工程、結果的に得られるゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態に関する規定はなく、最終的に加硫ゴムコンパウンドの物性値に関する要求仕様を満たした場合、規格の適合材であると判断される。

近年、燃料電池自動車の普及に伴い、各国で燃料電池自動車への燃料補給を行う水素ステーションにおいては、燃料電池自動車の燃料として 70 MPa クラスの高圧水素を充填することから、バルブ、フィルタ、緊急離脱カップリング等の各種高圧水素機器に高圧水素ガスシール用ゴム製 O リングが用いられている。水素ステーションで用いられるゴム製 O リングは環境温度-40℃から 65℃において、大気圧から約 90MPa の高圧水素ガスを信頼性高くシールすることが求められる。高圧水素ガス環境下ではゴム材料内への水素の侵入が発生し、減圧時にはゴム材料中に侵入した水素により気泡が発生することが分かっている。これらの現象の結果として、高圧水素ガスシール用ゴム製 O リングの破壊が発生することが報告されている。高圧水素ガスシール用ゴム製 O リングに使用されるゴム材料の高圧水素環境下において使用した際の破壊を抑制し、信頼性を向上させるためにはゴム材料中に侵入する水素量の抑制とともに、シール機能の向上のため、水透過係数の抑制が求められている。ゴム材料の侵入水素量、水素透

過係数に代表される水素特性はゴム材の配合の影響を受け、補強剤としてカーボンブラックを配合したゴム材料は侵入水素量が大きくなることが報告されている<sup>1)</sup>。これらの報告のゴムコンパウンドは、オープンロールによる混練により製造されており、配合資材が均一に分散した状態となっている。配合資材が不均一な状態のゴムコンパウンドについて、ゴムコンパウンド中の配合資材分散状態が水素特性に及ぼす影響についての報告はない。高圧水素ガスシール用 O リングのゴムコンパウンド内の配合資材の分散状況と高圧水素特性の相関が明確になり、水素特性に影響を与える配合資材の分散過程や均一配合に至る混練の過程が明らかになれば、配合資材の均一性を指標とした製造工程の見直しによる作業時間の短縮やエネルギー削減、コストの改善が可能になると考えられる。ゴムの配合順序や練りの時間が及ぼすゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態や、その結果としての水素特性への影響を検討することは重要である。

本章では、モデルゴム材としてカーボンブラック配合硫黄加硫アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)を選定し、配合資材の配合順序と練り時間を変数、系内温度及びローター回転速度を一定とした密閉型二軸混練機により配合資材の分散状況が異なる NBR コンパウンドを作製した。得られた配合資材の分散状況の異なる NBR コンパウンドを加硫した試験片について 10～90 MPa の高圧水素ガス曝露試験を行い、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散状態と水素特性との関係について検討した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験条件の設定

配合資材の分散の異なるゴムコンパウンドの作製にあたり，藤らにより開発された密閉型二軸混練機を用いた．藤ら<sup>2-4)</sup>はブタジエンゴムにて着色したゴムやイオン交換樹脂を混合挙動追跡用のトレーサーとして用い，混練機内のゴム混練挙動を観察し，混合効率の良いローター形状と混合メカニズムを明らかにした．Fig. 3-1 に密閉型二軸混練機の概要を示す．また榎藤ら<sup>5)</sup>により酸化亜鉛を配合資材分散の指標とし，混練進行過程のゴムコンパウンド内の亜鉛の濃度分布を追跡することで，この混練機における配合資材の均一分散までの過程が明らかにされている．榎藤らによると亜鉛の混合度は積算回転数 100 回転まで大きく上昇し，それ以降の混合度は一定となる挙動を示す．つまり，この条件の混練機では積算回転数 100 回転までのゴムコンパウンドの配合資材は不均一であり，積算回転数 100 回転以降のゴムコンパウンドは均一に分散していることを示唆している．榎藤らは使用した密閉型二軸混練機に電力計やトルク計，温度計などを取り付け，混練時の密閉型二軸混練機の電力の使用状況や密閉型混練容器内の温度，圧力等の状態記録が可能である．また，ローターの回転速度も設定することができる．混練機の容器から混練過程のゴムコンパウンドをサンプリングするポートが設置されており，所定の積算回転数等の条件を設定し，ゴムコンパウンドをサンプリングすることが可能である．配合資材の分散の異なるゴムコンパウンドの作製方法は，混練機へ配合資材を添加した後，2 分，5 分，10 分後にサンプリングを行った．このサンプリング時間に混練機のローター回転速度をかけて積算回転数を算出した．積算回転数は時間 (min)×回転速度 (rpm)であり，今研究の混練機のローター回転速度は 10 rpm と設定したため，2 分は積算回転数 20 回転，5 分は 50 回転，10 分は 100 回転となる．

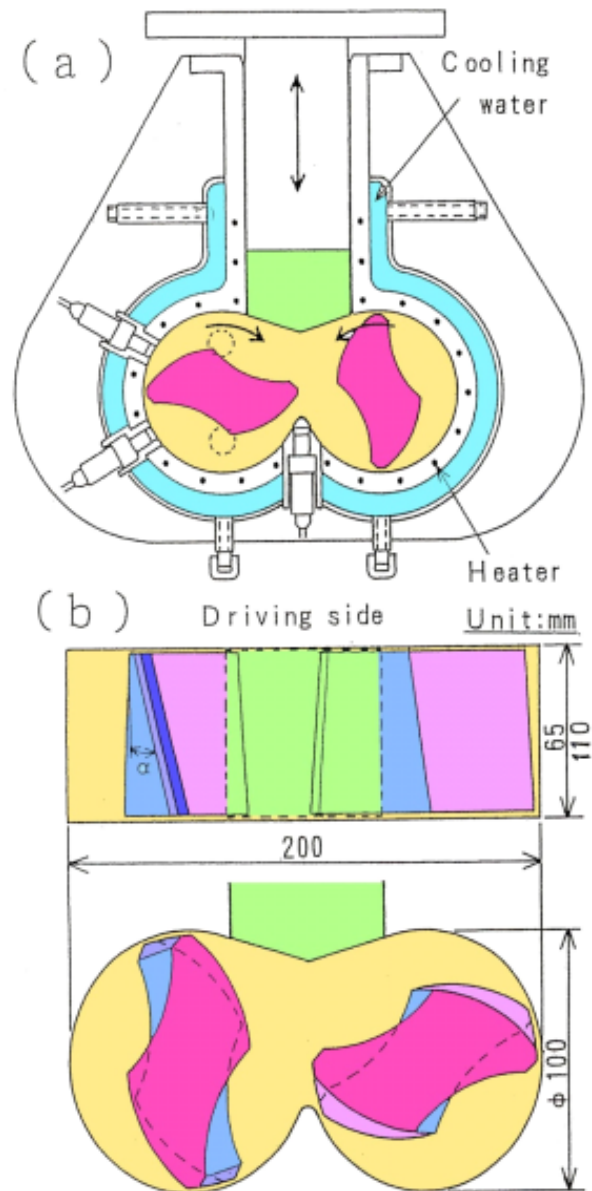


Fig. 3-1 Schematic diagram of the kneading machine used in the experiment.

本研究では次項で詳述する硫黄加硫 NBR コンパウンドについて、権藤らの報告と同一の密閉型二軸混練機を用いて、同条件で混練を行った。同一の設備を用いて混練を行うことから、積算回転数 100 回転において配合資材が均一に分散した状態のゴムコンパウンドが得られると考えられる。前章において、カーボンブラック等の補強剤を配合しない純ゴム配合 NBR コンパウンドにおける加硫に必要となる加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤などの配合資材の分散状況を調べた結果、積算回転数 100 回転以上で加硫後の強度特性に影響を与えない配合資材の十分な分散状態が得られることが判明している。また、権藤らの研究において、混練時の電力及びトルクチャートに基づく評価の結果、BIT (Black Incorporation Time；ゴムとカーボンブラックが一体となる時間)となる積算回転数は 20 回転、電力及びトルクが減少過程に移行する積算回転数が 50 回転であったことから、積算回転数 20 回転と 50 回転におけるサンプリングを実施した。

また、Fig. 3-2 に本章で用いた配合手順を示した通り、配合資材の分散状態の影響を調べるため、配合資材の分散状態の異なるゴムコンパウンドを得ることを目的として、配合資材を添加する順序を変えてゴムコンパウンドを作製した。それぞれの作製手順において、前述の通り積算回転数 20 回転、50 回転、100 回転の 3 点で混練過程におけるゴムコンパウンドのサンプリングを行った。

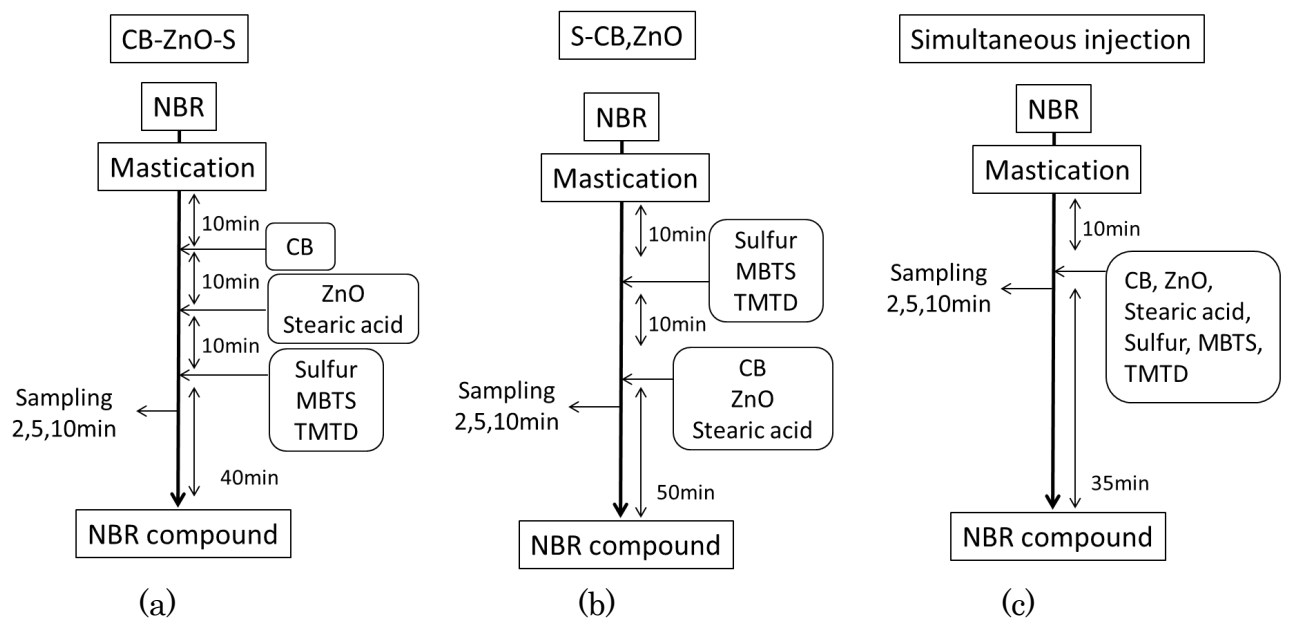


Fig.3-2 Flow chart of the three mixing methods.

Fig 3-1(a)に示した手順はゴム製造会社で一般的<sup>6)</sup>に行われていると考えられる配合資材添加順序である。カーボンブラック、酸化亜鉛とステアリン酸、硫黄と加硫促進剤の順に配合資材を添加する方法である。この手順により得られた NBR コンパウンドを CB-ZnO-S と表記する。硫黄と加硫促進剤添加後にサンプリングを行ったことから、カーボンブラック、酸化亜鉛とステアリン酸は均一分散状態であると考えられ、硫黄と加硫促進剤の分散が不均一分散過程であると考えられる NBR コンパウンドを得ると考えられる。Fig 3-1(b)に示した手順は、硫黄と加硫促進剤、酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラックの順で配合資材を添加し、NBR コンパウンドを調整する方法である。得られた NBR コンパウンドを S-CB, ZnO と表記する。酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラック添加後にサンプリングを行ったことから、硫黄と加硫促進剤の分散は均一分散状態であると考えられ、酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラックの分散が不均一分散過程であると考えられる NBR コンパウンドを得ると考えられる。Fig 3-1(c)は配合資材をすべて同時に投入し、NBR コンパウンドの調製を行う手順である。得られた NBR コンパウンドを Simultaneous injection と定義した。すべての配合資材添加後にサンプリングを行ったことから、カーボンブラックと酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄および加硫促進剤の分散が不均一分散過程であると考えられる NBR コンパウンドを得ると考えられる。以上、CB-ZnO-S, S-CB, ZnO, Simultaneous injection の3種の手順で得られた NBR コンパウンドについて、加硫後の水素特性評価を実施した。

### 3.2.2 材料

実験に用いた NBR コンパウンドの組成を Table 3-1 に示す. 配合割合はベースポリマー100 重量部あたりの配合資材の重量部を表す parts per hundred rubber (phr)で示す. ベースポリマーとして, 日本ゼオン社のアクリロトリルブタジエンゴム(Nipol 1042, アクリロニトリル含有量 33.5 %)を使用した. 加硫促進剤としてジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド, (大内新興化学株式会社, 以下 MBTS と表記)を 1.5 phr, テトラメチルチウラムジスルフィド(大内新興化学株式会社製, 以下 TMTD と表記)を 0.5 phr, 加硫促進助剤としてステアリン酸 (富士フイルム和光株式会社製)1 phr, 酸化亜鉛 (富士フイルム和光株式会社製) 1.5 phr, 加硫剤は硫黄(富士フイルム和光株式会社製) で 1.5 phr, 補強剤として HAF Black (シースト 3, 東海カーボン株式会社製) を 50 phr を配合した NBR コンパウンドを前項で示した手順で作製した. 補強剤の役割は加硫したゴムの摩耗抵抗, 引裂強さ, 引張強さなどの物性を向上することである.

Table 3-1 Compound recipe.

| Ingredient          | Compounding agent                         | phr |
|---------------------|-------------------------------------------|-----|
| Rubber              | NBR<br>(33.5%acrylonitrile)* <sup>1</sup> | 100 |
| Carbon black        | HAF Black<br>(ASTM N330)                  | 50  |
| Accelerator         | ZnO                                       | 5   |
| activator           | Stearic Acid                              | 1   |
| Vulcanization       | MBTS (DM)* <sup>2</sup>                   | 1.5 |
| accelerator         | TMTD (TT)* <sup>3</sup>                   | 0.5 |
| Vulcanization agent | Sulfur                                    | 1.5 |

\*<sup>1</sup> : Nipol 1042 (ZEON Corporation)

\*<sup>2</sup> : Dibenzothiazyl disulfide

\*<sup>3</sup> : Tetramethylthiuram disulfide

### 3.2.3 混練

NBR コンパウンドを配合資材の投入順序が異なる 3 つの方法, すなわち 3.2.1 項に記載した Fig 3-2 に示した配合順序により混練を行い, NBR コンパウンドを得た. それぞれ CB-ZnO-S, S-CB,ZnO, Simultaneous injection と記述する. CB はカーボンブラック, ZnO は酸化亜鉛とステアリン酸, S は硫黄及び加硫促進剤の投入工程をそれぞれ示し, "A - B" は A を行った後に B を実施したことを示し, "A,B" は A と B を同時に実施したことを示す.

ゴム練りは, 権藤ら<sup>5)</sup>の研究に使用された密閉型二軸混練機 (住友重機器システム(株)製)<sup>7,9)</sup> を用い, ローター位相角は 90°, ローターの回転比 1:1, 回転速度 10 rpm にて混練を行い, 混練機に設置した電力計, トルク計から混練中の電力とトルクを記録した. スコーチと呼ばれる混練中の温度上昇による早期加硫防止のため, 水冷により混練機を冷却し, 混練中のコンパウンドの表面温度を 40 °C から 60 °C 以内に保持した状態で混練を行った.

CB-ZnO-S はベースゴム材である NBR を 10 分素練りした後, カーボンブラックを添加し 10 分, 次にプレミックスした酸化亜鉛とステアリン酸を添加し 10 分, 最後にプレミックスした硫黄と加硫促進剤を加えて 40 分混練した.

S-CB,ZnO は NBR を 10 分素練りした後, 硫黄と加硫促進剤のプレミックスを添加し 10 分, 次に酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラックのプレミックスを添加し 50 分混練した.

Simultaneous injection は, NBR を 10 分素練りした後, プレミックスした全ての配合資材を添加し, 35 分混練した.

上述の「プレミックス」は, 密閉型二軸混練機の混練容器内に複数の配合資材を投入する際, 投入以前に配合資材をビーカー中で薬さじを用いて目視で配合資材の色ムラがなくなるまで攪拌を行うことを示す.

各配合資材の分散状態を観察するため、混練中、混練容器内から少量の NBR コンパウンドのサンプリングを行った。CB-ZnO-S は硫黄と加硫促進剤を投入後 2, 5, 10 分後、S-CB,ZnO はカーボンブラックと加硫促進助剤を投入後 2, 5, 10 分後、Simultaneous injection は配合資材を投入後 2, 5, 10 分後にサンプリングを行った。それぞれのサンプリングした試料について、サンプリング時の混練時間と混練機のローター回転速度の積である積算回転数を算出した。積算回転数は時間 (min)×回転速度(rpm)であり、単位を Nm・TM と表記する。

#### 3.2.4 加硫挙動測定

JSR トレーディング製キュラストメーター (W 型) を用いて、測定温度 150℃でゴムコンパウンドの加硫挙動を測定した。JISK6300-2 ダイ加硫試験A 法(ねじり振動式ディスク加硫試験)に準拠し、混練したゴムコンパウンド 5g をダイ中に挟み、振幅±1°, 振動数 100 cpm のねじり振動を加えトルクを計測した。トルクは加硫反応の進行により上昇し、最低トルクから最大トルクへの増加したトルクの 90%に至る時間をコンパウンドの最適加硫時間として設定した。

#### 3.2.5 加硫ゴムシート作製

ヒーター付きプレス機に金型を設置し、設定した温度で金型の温度が一定となった後、金型中に混練したゴムコンパウンドを投入し、所定の時間加熱、加圧することで加硫し、縦 250 mm, 横 250 mm, 厚さ 2 mm のゴムシートを作製した。プレス圧力は 10 MPa, 加硫温度は 150℃, 加硫時間はそれぞれのサンプルの加硫挙動測定より得られた最適加硫時間とした。

### 3.2.6 亜鉛濃度の測定による配合資材の分散評価

混練過程でサンプリングしたゴムコンパウンドから 0.01～0.03g の小片をランダムに 10 個切り出し、計量後、るつぼに入れ電気炉にて約 800℃で 2 時間加熱しゴム等の有機成分を焼去して、灰化し、8N 硝酸 1ml を加え、50ml まで蒸留水でメスアップした。8 倍希釈し原子吸光分光光度計 AA-7000（株式会社島津製作所）を用いてサンプリングしたゴムコンパウンド小片中の亜鉛濃度を測定した。

サンプリングした各ゴムコンパウンド試料について 10 点の小片を切り出して測定した亜鉛濃度評価結果の標準偏差に基づき、ゴムコンパウンド中の亜鉛の分散度を示すパラメータとして混合度  $M_{Zn}$ （Degree of Mixing）を設定した。

a) 混合度  $M_{Zn}$  は式(3-1)により算出した。

$$M_{Zn} = \sigma / \sigma_0 \quad (3-1)$$

$\sigma_0$  は混合開始時の亜鉛濃度の標準偏差、 $\sigma$  は各条件でサンプリングした亜鉛濃度の標準偏差であり、混合度  $M_{Zn}$  の値が小さくなるほど、均一な分散状態にゴムコンパウンドの混合が進んでいることを示す。

### 3.2.7 水素量測定

得られた NBR コンパウンド加硫物シートから 13 mmφ×2 mmt の円板状に打ち抜いて作製した試験片を高圧水素曝露し、減圧後、水素侵入量および体積変化率の評価を行った。

昇温脱離分析装置（TDA）により、高圧水素曝露後のゴム試験片への水素の侵入量を測定した。前述の 13 mmφ×2 mmt 円板試験片を作製し、高圧水素ガス(90, 70, 50, 30, 10MPa の 5 水準)に曝露した。高圧水素曝露後、(株)ジェイ・サイエンス・ラボ製の鋼材中水素測定システム TDA JSH-201 を用いて、

水素曝露後の円板試験片を 30 °C に温調した管状電気炉に設置し，キャリアガスとしてアルゴンガスが流通する雰囲気中で保持し，試験片から脱離した水素を含むキャリアガスであるアルゴンを 5 分間隔でサンプリングし，ガスクロマトグラフィにて水素量を測定し，高圧水素容器減圧後の試験片中の残存水素量の経時変化を計測した．高圧水素曝露した試験片内の水素は高圧水素曝露容器の減圧操作や取出し操作に時間を要するため，TDA による水素量計測開始までに要する時間で試験片から水素の脱離が起き，減圧直後の試験片の水素侵入量を測定することができない．山辺ら<sup>10)</sup>は式 (3-2) より水素ガス曝露後の試験片内に残存する水素量の経時変化測定結果から曝露直後の水素量を外挿する方法を開発した．カーボンブラック配合の試験片を高圧水素曝露した場合，ゴム成分のポリマーに溶解した水素とカーボンブラックに吸着した水素の 2 つの水素脱離挙動が存在し，カーボンブラック配合の試験片を 10MPa の水素ガスで曝露した後の水素量の実験値と式 (3-2) の理論値と精度よく一致したことを報告している．本研究においても同様に式 (3-2) を用いて曝露直後の試験片の水素侵入量を算出した．

$$C_{H,R}(t) = C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t) + C_{H,R}^{\text{Filler}}(t) \dots \dots \dots (3-2)$$

ここで， $C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t)$  : ポリマー中に溶解した水素の残存水素量 [ wt.ppm ]，  
 $C_{H,R}^{\text{Filler}}(t)$  : カーボンブラックにトラップされた水素の残存水素量 [ wt.ppm ] である．

また  $C_{H,R}^{\text{Polymer}}(t)$  と  $C_{H,R}^{\text{Filler}}(t)$  については次式(3-3)で表される．

$$C_{H,R}^i(t) = \frac{32}{\pi^2} \cdot C_{H0} \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D^i t}{l^2} \right]}{(2n+1)^2} \right\} \\ \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\exp \left[ -\frac{D^i \beta_n^2 t}{\rho^2} \right]}{\beta_n^2} \right\} \dots\dots\dots (3-3)$$

$i = \text{Polymer, Filler}$

ここで、 $C_{H0}^{\text{Polymer}}$ : ポリマー中に溶解した水素の水素量 [ wt.ppm ],  $C_{H0}^{\text{Filler}}$ : カーボンブラックにトラップされた水素の水素量 [ wt.ppm ],  $D^{\text{Polymer}}$ : ポリマー中に溶解した水素の拡散係数[ m<sup>2</sup>/S ],  $D^{\text{Filler}}$ : カーボンブラックにトラップされた水素の拡散係数[ m<sup>2</sup>/s ],  $\beta_n$ : 第零次ベッセル関数の根,  $l$ : 試験片の厚さ [ m ],  $\rho$ : 試験片の直径 [ m ]である.

### 3.2.8 体積変化測定

高圧水素曝露後における試験片の体積変化率は高圧水素曝露後のゴム試験片を自動寸法測定装置により体積の変化率を計測した. KEYENCE 製の全領域測定 2 次元多点寸法測定器 TM-3000 を用いて, 水素ガス曝露後のゴム試験片の寸法の変化を測定し, 2 次元シルエット像の面積の平方根を三乗することにより体積変化率を算出した.

### 3.3 結果

#### 3.3.1 混練時間による酸化亜鉛の分散

Fig.3-3 に、酸化亜鉛添加後からの積算回転数 (Rev.ZnO) と混合度 $M_{Zn}$ の関係を示す。これは、混練時間による酸化亜鉛の分散の関係性を示し、混合度 $M_{Zn}$ が小さいほど均一であることを表す。

CB-ZnO-S の酸化亜鉛の混合度 $M_{Zn}$ (◆)は、酸化亜鉛添加後すでに積算回転数 100 回転混練されているため硫黄添加直後の亜鉛濃度の NBR コンパウンド中の不均一性は小さく、以後も大きな変動は見られない。

S-CB,ZnO(■), Simultaneous injection(▲)共に積算回転数 50 回転まで混合度 $M_{Zn}$ は大きく低下するが、積算回転数 50 回転から 100 回転にかけて差は小さくなり、積算回転数 100 回転と最終ゴムコンパウンドでは積算混合度 $M_{Zn}$ は大きな差はなく NBR コンパウンド中で亜鉛濃度が均一であることが分かった。

以上のことから、配合資材の添加順序によらず酸化亜鉛を添加してからの積算回転数が酸化亜鉛の分散性の支配因子であることが示唆された。

2 章の補強剤未配合の純ゴム配合 NBR コンパウンドでは、積算回転数 100 回転で酸化亜鉛の混合度はほぼ一定となり、補強剤充填 NBR においても積算回転数 100 回転以降では混合度に大きな差がなく、補強剤充填 NBR においても積算回転数 100 回転で配合資材が均一に分散していることが判明している。

つまり、添加した配合資材の種類によらず、NBR コンパウンドの密閉型二軸混練機を用いた混練条件下では積算回転数 100 回転で配合資材が均一に分散し、積算回転数 20 回転、50 回転では配合資材が不均一分散状態であることが推測される。

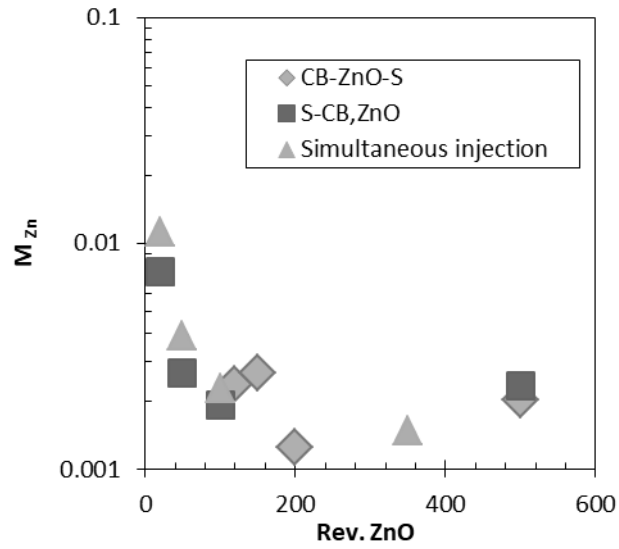


Figure 3-3 Relation between cumulative number of revolutions after adding zinc oxide (Rev.ZnO) and zinc mixing degree ( $M_{Zn}$ ). Diamond shapes are CB-ZnO-S, Squares are S-Cb,ZnO, Triangles are simultaneous injection.

### 3.3.2 水素特性

#### (a)飽和水素量について

Fig. 3-4 に 10, 30, 50, 70, 90MPa の水素ガスに曝露後に算出した飽和水素量を示す. Fig 3-4 において, 上から順に(a) CB-ZnO-S, (b) S-CB,ZnO, (c) Simultaneous injection の加硫 NBR コンパウンドの結果であり, 2 分 (◆), 5 分(■), 10 分(▲), 最終ゴムコンパウンド(x)について, 混練中にサンプリングした NBR コンパウンドを加硫して作製した試験片の結果を示す. なお混練過程でサンプリングしたコンパウンドの名称はサンプリングした時間で表記する.

Fig. 3-4 によると, いずれのサンプルも水素曝露圧力の上昇に伴い, 飽和水素量が増加する. 小野ら<sup>10)</sup> は水素ガス圧力 90 MPa 下のベースとなるゴム材である NBR のアクリロニトリル重量比や架橋密度, 架橋形態の異なる補強剤未配合 NBR の水素特性について報告しており, 飽和水素量はゴム分子の自由体積に, 体積変化率は加硫時に生成する化学架橋による架橋点間分子量に比例すること明らかにしている.

また山辺ら<sup>10)</sup> はカーボンブラックとシリカ充填及び未充填のエチレンプロピレンゴムの水素特性について報告しており, 飽和水素量は水素曝露時の圧力 0.6 ~10 MPa の範囲では, ほぼ水素曝露圧力に比例することから Henry の法則に従うこと, カーボンブラックは水素を吸着し, シリカは水素を吸着しないことを明らかにしている.

本研究においても 10~90 MPa の範囲で各ゴムサンプルの飽和水素量はほぼ水素曝露圧力に比例している. 表 3-2 に飽和水素量と曝露圧力の決定係数( $R^2$ )を示した. どのサンプルも  $R^2$  は 0.9 以上であり, 飽和水素量と曝露圧力には強い正の相関関係があることが分かった.

よって, 10 MPa 以上の高圧水素ガスへの曝露であっても各ゴムサンプルの飽

和水素量は **Henry** の法則に従っており，水素ガスはゴム材料内へ水素分子の状態で侵入していることが示唆される． また飽和水素量の要因はゴム分子鎖間の自由体積への侵入とカーボンプラックへの吸着の二つのモードがあると考ええると，混練条件が同一であるゴム材料は異なる圧力の水素環境下においてもゴムコンパウンド中の自由体積やカーボンプラックの物性は変化せず，水素侵入量が一定であると推測される．

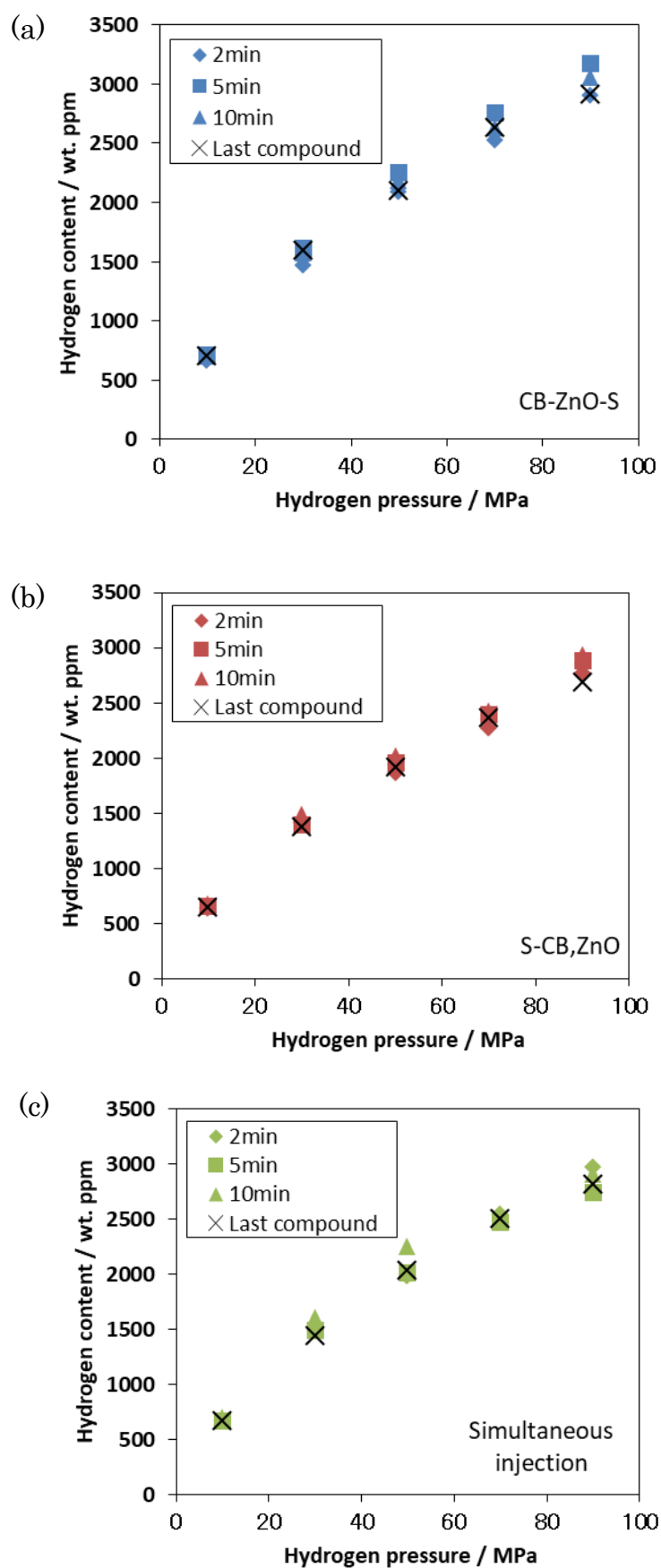


Fig.3-4 Relationship between hydrogen pressure and hydrogen content.

Table.3-2 coefficient of determination between hydrogen pressure and  
hydrogen content.

| Sample                    | Coefficient of determination /R <sup>2</sup> |        |
|---------------------------|----------------------------------------------|--------|
| CB-ZnO-S                  | 2min                                         | 0.9871 |
|                           | 5min                                         | 0.9880 |
|                           | 10min                                        | 0.9873 |
|                           | Last compound                                | 0.9823 |
| S-CB,ZnO                  | 2min                                         | 0.9914 |
|                           | 5min                                         | 0.9943 |
|                           | 10min                                        | 0.9913 |
|                           | Last compound                                | 0.9888 |
| Simultaneous<br>injection | 2min                                         | 0.9933 |
|                           | 5min                                         | 0.9815 |
|                           | 10min                                        | 0.9711 |
|                           | Last compound                                | 0.9867 |

## (b)配合資材の分散の影響

混練工程の途中でサンプリングを行い、意図的に作製した不均一分散状態の NBR コンパウンドについて、実験データの信頼性を判断するため正常値であるか判別を行った。

得られた結果が正規分布となること、外れ値を含んでいる可能性があるとして仮定し、Hampel Identifier 法<sup>12)</sup>により外れ値の検出を行った。式(3-4)に示すように中央値 $\pm 3$  中央絶対偏差(MAD)で算出される数値の範囲外の値は信頼区間 99%に存在しないことを表す。MAD の計算方法は式(3-5)で示すように、結果の値-中央値の絶対値からさらに中央値を算出し、この中央値に 1.4826 を乗じた数値になる。

$$\text{median}(x) \pm 3\text{MAD} \cdots (3-4)$$

$$\text{MAD} = 1.4826 \text{ median}(|x - \text{median}(x)|) \cdots \cdots (3-5)$$

例として曝露圧力 90 MPa のすべての飽和水素量の結果から Hampel Identifier 法を用いて計算を行うと、中央値が 2898.2 wt・ppm であり、中央値 $\pm 3$ は 3241.4 ～ 2555.0 wt・ppm となった。すべてのデータはこの範囲内にあることから外れ値はないと判断される。また他の圧力の場合についても同様に行い、外れ値は検出されなかった。しかし、後述するが Simultaneous injection の 2min は体積変化率で外れ値と判断される結果となり、得られた飽和水素量の結果のうち、Simultaneous injection の 2min を除外した 5 分、10 分および設定した混練工程終了後の最終の NBR コンパウンドの結果をデータの正常値であるとして取り扱うこととした。

Fig.3-5 に水素曝露圧力 90 MPa 下における各 NBR コンパウンドの配合資材添加後からの積算回転数と飽和水素量との関係と示す. 各 NBR コンパウンドのサンプリングから最終コンパウンドまでの飽和水素量の変化は, 上に凸状の変動となった. また CB-ZnO-S の飽和水素量は S-CB,ZnO, Simultaneous injection に比べ多くなった. 水素の侵入や高圧水素曝露によりゴム分子の自由体積やカーボンブラックの物性は変化しないことを前提にすると, この変化は配合順序もしくは練り時間の相違に起因すると考えられる.

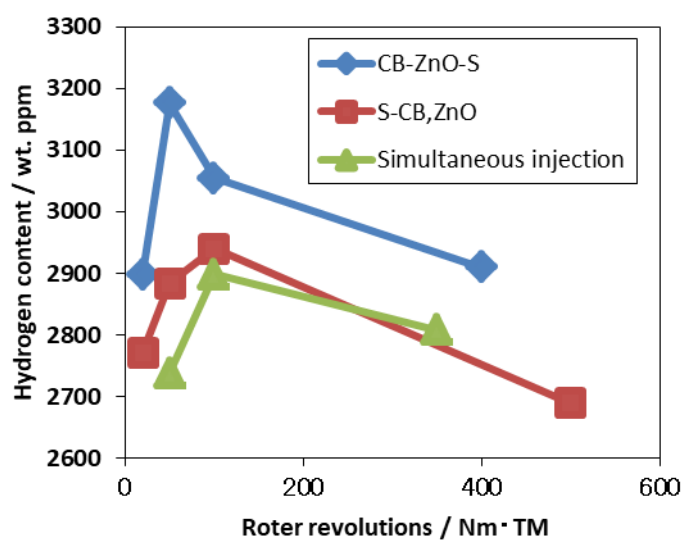


Fig.3-5 Relationship between Mixing time and hydrogen content exposed to 90 MPa hydrogen gas.

### (c)体積変化率

Fig. 3-6 に同じ条件で高圧水素暴露した試験片の体積変化率を水素暴露時の圧力依存性として示す。Fig 3-6 において、上から順に(a) CB-ZnO-S, (b) S-CB,ZnO, (c) Simultaneous injection の加硫 NBR コンパウンドの結果であり、2 分 (◆), 5 分(■), 10 分(▲), 最終ゴムコンパウンド(x)について、混練中にサンプリングした NBR コンパウンドを加硫して作製した試験片の結果を示す。なお混練過程でサンプリングしたコンパウンドの名称はサンプリングした時間で表記する。

Fig. 3-6 によると、各試験片とも水素暴露時の圧力に応じて体積変化率が増加し、表 3-3 より  $R^2$  の値は 0.9 以上となることから、体積変化率は水素暴露圧力に比例することが示された。

高圧水素ガスに暴露された試験片の体積変化の起きるメカニズムは以下の通り考えられる。高圧水素ガス暴露により試験片内へ水素が侵入する。飽和水素侵入量は Henry の法則に従い、水素暴露時の圧力に比例した量となるが、試験片が設置されている高圧水素暴露容器を減圧した際、飽和水素侵入量が水素圧力に比例して低下する。このため、減圧した際に試験片内の侵入水素が過飽和状態となり、試験片中の過飽和水素により気泡が発生する。試験片中に発生した微細な気泡によって試験片が膨張する。さらに、内圧を持つ気泡界面のゴムに引張応力が生じる。引張応力が試験片を構成する材料の弾性限界を超え、塑性変形が起きることでゴム試験片の体積変化が起きる。小野ら<sup>11)</sup> は体積変化の支配因子は加硫により生成した化学架橋により規定される架橋点間分子量であることを報告している。

水素暴露圧力に応じてゴム試験片の体積変化率が増加する原因として, Henry の法則により圧力増加に応じてゴム試験片内部の侵入水素量が増加し、減圧時

の試験片内に気泡が多く発生したためであると推測される．また各混練条件のサンプルの体積変化率と圧力に応じて直線性を示すことから，水素の侵入による化学的な架橋密度への影響はないことが分かる．

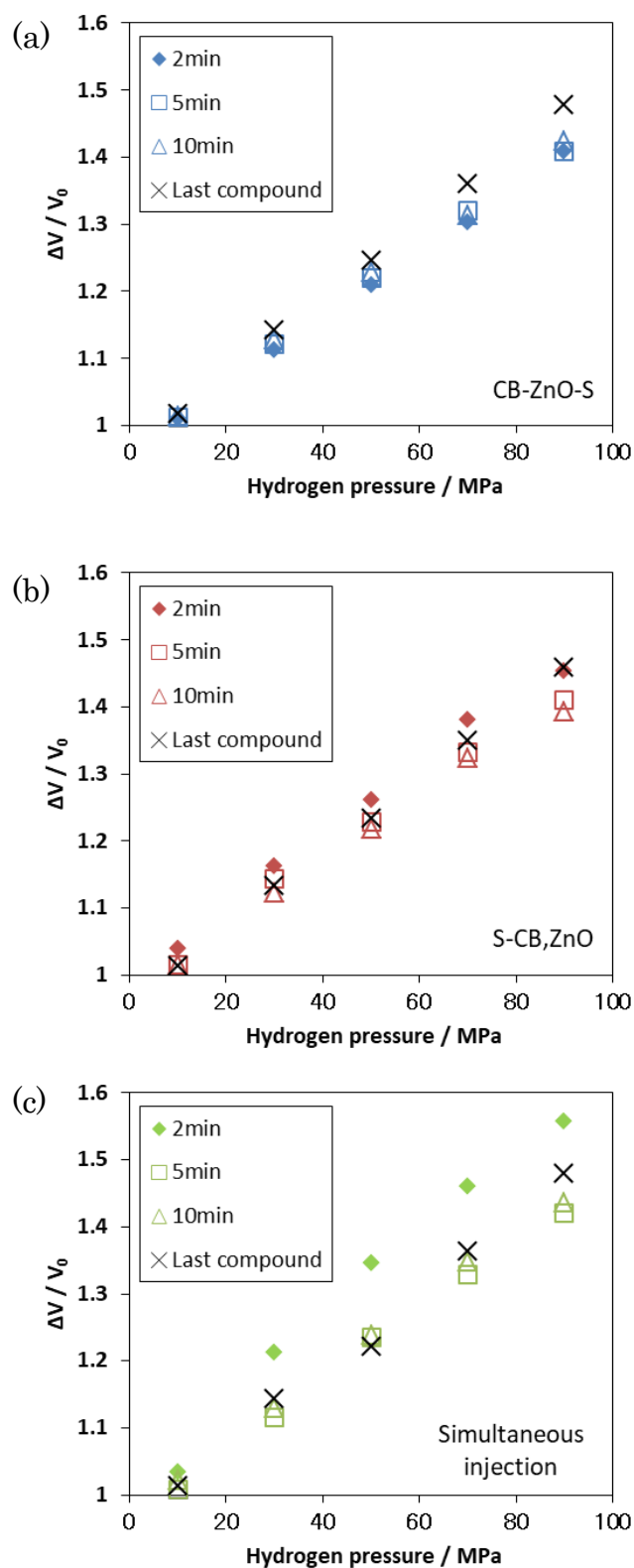


Fig. 3-6 Relationship between hydrogen pressure and change in volume of mixing specimens.

Table 3-3 coefficient of determination between hydrogen pressure and  
change in volume of mixing specimens.

| Sample                    | Coefficient of determination /R <sup>2</sup> |        |
|---------------------------|----------------------------------------------|--------|
| CB-ZnO-S                  | 2min                                         | 0.9998 |
|                           | 5min                                         | 0.9994 |
|                           | 10min                                        | 0.9989 |
|                           | Last compound                                | 0.9997 |
| S-CB,ZnO                  | 2min                                         | 0.9968 |
|                           | 5min                                         | 0.9966 |
|                           | 10min                                        | 0.9976 |
|                           | Last compound                                | 0.9997 |
| Simultaneous<br>injection | 2min                                         | 0.9929 |
|                           | 5min                                         | 0.9986 |
|                           | 10min                                        | 0.9993 |
|                           | Last compound                                | 0.9972 |

(d)飽和水素量と同様に配合資材の分散の影響

Hampel Identifier 法により体積変化率の外れ値の検出を行った。その結果 Simultaneous injection の 2min でサンプリングした試験片は 10 ～ 90 MPa のすべての圧力で外れ値となり、その他は S-CB,ZnO の 2min でサンプリングした試験片のみ 10 MPa で外れ値となった。

高圧水素ガスの曝露試験片の体積変化に関わる要因は、ゴムの化学架橋密度と気泡の発生の原因となる不均一核形成サイトのサイズ<sup>13,14)</sup>にあると考えられている。よって、ゴムの化学架橋密度は硫黄を中心とした加硫反応に関わる配合資材の量や分散、不均一核形成サイトのサイズは配合資材の分散に影響すると予想される。

Simultaneous injection の 2min のサンプルの結果が外れ値となった理由は、補強剤であるカーボンブラックや加硫剤である硫黄などの配合資材が不均一であったため、化学架橋密度が低く、不均一核形成サイトのサイズが大きくなったためと考えられる。

Fig.3-7 に水素曝露圧力 90 MPa 下における各ゴムコンパウンドの配合資材添加後からの積算回転数と体積変化率との関係と示す。なお Simultaneous injection の 2min は外れ値としたので除いて表示する。

CB-ZnO-S と Simultaneous injection は混練時間が増加するに従い体積変化率は大きくなった。S-CB,ZnO は積算回転数 20 回転から 100 回転まで体積変化率は減少し、最終コンパウンドでは積算回転数 100 回転に比べ体積変化率が大きくなり、下に凸の形となった。積算回転数 100 回転以降の体積変化率は S-CB,ZnO が CB-ZnO-S と Simultaneous injection に比べ小さくなった。

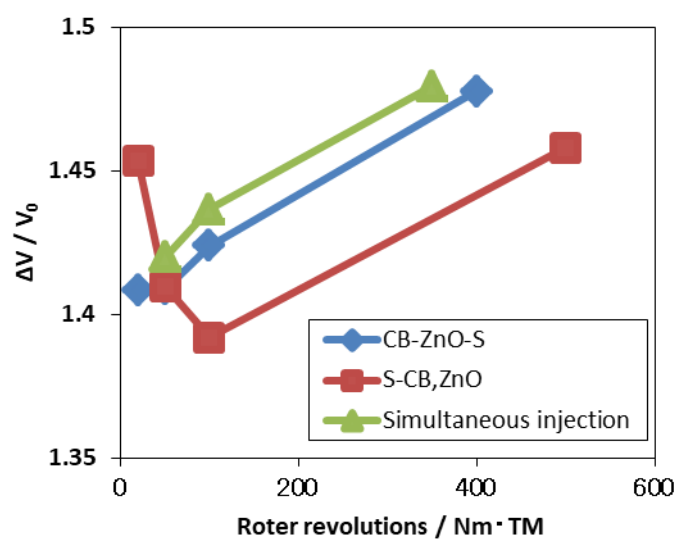


Fig.3-7 Relationship between Mixing time and change in volume of mixing specimens. exposed to 90 MPa hydrogen gas.

Fig.3-8 に最終ゴムコンパウンドの飽和水素量と体積変化率の関係を示した。各曝露圧力において 3 つの系統の最終ゴムサンプルの飽和水素量と体積変化率に大きな差が見られない。つまり混練方法の差異があってもゴムの自由体積率やカーボンブラックの表面積、また化学的な架橋密度がほぼ同等であるため、飽和水素量と体積変化率に大きな差が生じないことが示唆された。

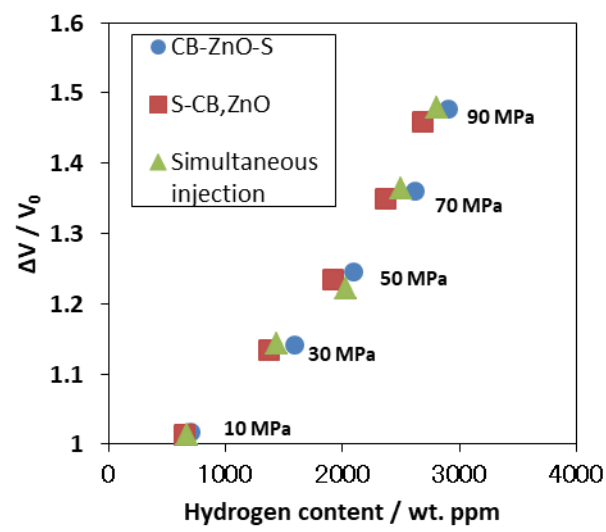


Fig. 3-8 Relationship between hydrogen content and change in volume of last specimens exposed to 10,30,50,70,90 MPa hydrogen pressure.

### 3.4 結論

配合順序と練り時間を変数とし、配合資材の分散の異なるカーボンブラック配合 NBR コンパウンドを作製した。NBR コンパウンドを加硫して作製した試験片について 10～90 MPa の高圧水素曝露を行い試験片への水素の侵入量と体積変化率を調べ、配合資材の分散状態の差異による加硫 NBR コンパウンドの水素特性への影響について検討した。

配合資材の分散状態が異なるすべての試験片の水素特性評価結果は、試験片曝露時の水素ガスの圧力と飽和侵入水素量および体積変化率とほぼ比例関係にあり、水素の侵入によるゴムの破壊は起きていないことが示唆された。

高圧水素曝露後の試験片の飽和水素量は積算回転数の増加に対し上に凸状の挙動を、体積変化率は積算回転数の増加に対し下に凸状の挙動を示した。

飽和水素量の要因はゴム分子の自由体積とカーボンブラックの吸着の 2 つであるとする、混練過程のバウントラバー形成や架橋密度の増加による要因が重複したため上に凸状の挙動を示したと考えられる。

体積変化率の要因は化学的架橋と気泡の発生の原因となる核生成サイトのサイズにあるとすると、配合資材の分散や架橋密度の増加による要因が重複したため下に凸状の挙動を示したと考えられる。

配合順序と練り時間が異なる 3 種類の最終ゴムコンパウンドの水素特性に大きな差が見られなかった。これは配合順序と練り時間が異なっても、最終ゴムコンパウンドのゴムの自由体積や配合資材の分散性、化学的架橋が同等であることを示唆している。

### 3.5 参考文献

- 1) 山辺純一郎 ; 中尾匡利 ; 藤原広匡 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)*  
**2008**,74,53
- 2) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y: *Proc. of 4th International Seminar on Elastomers (ISE90) Kurume Japan, 1990,* p. 175
- 3) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y : *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium* , **1992**, 50,133
- 4) 藤道治; 榎藤豊彦; 森哲夫; 村上泰弘; 西見晴行; 三島守: *日本ゴム協会誌*,  
**1994** , 67, 423
- 5) 榎藤豊彦, 森哲夫, 藤道治, 古川睦久 : *日本ゴム協会誌* ,**2009**, 82, 221
- 6) 日本ゴム協会 新版 ゴム技術の基礎, 改訂版; 日本印刷株式会社 : 東京,  
**2014** ; p238
- 7) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y: *Proc. of 4th International Seminar on Elastomers (ISE90) Kurume Japan, 1990,* p. 175
- 8) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y : *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium* , **1992**, 50,133
- 9) 藤道治. *日本ゴム協会誌*, **2001**,74, 57.
- 10) 山辺純一郎 ; 中尾匡利 ; 藤原広匡 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)*  
**2008**,74, 971
- 11) Hiroaki Ono ; Hirotada Fujiwara ; Shin Nishimura *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 18392
- 12) F.R. Hampel; J. Amer Statistical Assoc, 1974, 69, 383
- 13) N. S. Ramesh.; Don H. Rasmussen.; Gregory A. Campbell. *Polymer Engineering and Science*. **1994**, 34 , 1685

14) N. S. Ramesh.; Don H. Rasmussen.; Gregory A. Campbell. *Polymer Engineering and Science*. **1994**, *34*, 1698

## 第 4 章 カーボンブラック配合 NBR コンパウンドの配合資材分散性および諸特性に対する混練条件の影響

### 4.1 緒言

第 2 章では、カーボンブラック未配合の純ゴム NBR コンパウンドについて配合資材の分散の異なるコンパウンドを作製し、配合資材の分散挙動を調べ、機械的特性への影響について検討した。その結果、酸化亜鉛を配合資材のトレーサーとして、亜鉛濃度の追跡を行ったところ、配合資材の添加順序に関わらず積算回転数 100 回転で NBR コンパウンド内の配合資材は均一分散していることが示された。

第 3 章では配合資材の分散が異なるカーボンブラック配合 NBR コンパウンドの水素特性について述べた。NBR コンパウンド内の配合資材の分散状態により、NBR コンパウンドの飽和水素量及び体積変化率に違いが見られた。

第 4 章では、配合資材の分散が異なるカーボンブラック配合 NBR コンパウンドの一般的な物理的特性および配合資材の分散状態による架橋構造の相違を調べ、第 3 章で報告した水素特性との関係を調べる。

ゴムコンパウンドに添加する配合資材の中で架橋剤である硫黄は熱により加硫反応が起きゴム分子鎖と結合し、分子鎖間に架橋構造を形成することで網目状の構造になり、ゴム弾性を発現する。補強剤であるカーボンブラックはゴムの力学的物性を向上させる。補強剤と架橋剤の 2 つの配合資材がゴムの物性を決める主な要因となる。ゴム分子鎖間の架橋形成による網目構造について、中性子散乱による観察によりゴムの硫黄架橋の微小領域は、酸化亜鉛を中心に架橋が集中する密な架橋部分と網目状の粗い架橋の部分の二相からなり、ゴムの硫黄架橋が粗密で不均一な構造であることが示されている<sup>1-4)</sup>。

一方、カーボンブラックは混練中にカーボンブラックの周りにゴムが付着し、溶媒に不溶で、分子運動性が異なるゴムの相とカーボンブラックのネットワークが形成される。バウンドラバー (Bound rubber)と呼ばれるゴムとカーボンブラックのネットワークの形成メカニズムとしては混練中の剪断や伸長により、ゴム分子鎖にラジカルが発生、カーボンブラックと結合する化学的な結合や物理的結合によりバウンドラバーが形成されるとされる。 Fig.4-1 にバウンドラバーのモデルとネットワークのイメージ図を示す。

バウンドラバーのカーボンブラックの界面モデルはカーボンブラックの周りにガラス状態のゴム層と、その周りをさらに分子運動の拘束されたゴム層が取り囲んでいると提案されている。このバウンドラバーの隙間は原料のゴムや配合資材が占めるとされ、透過電子顕微鏡(TEM)の観察からもカーボンブラック

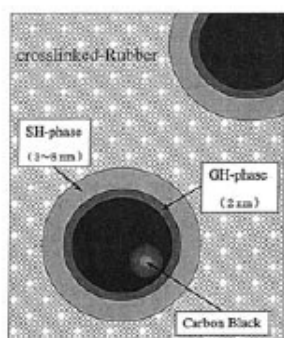


Figure 4 Interface model consisting of two layers of GH phase and SH phase<sup>2-7)</sup>

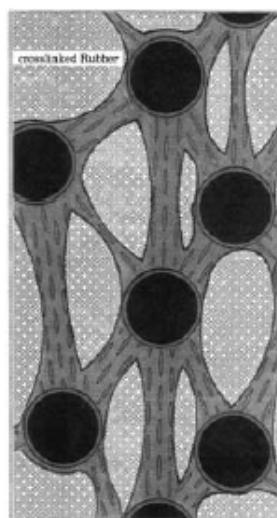


Figure 5 Super network structure of strands of extended molecules interconnected at carbon particles<sup>2-7)</sup>

出典：深堀美英 ゴムのカーボンブラック補強解明の新展開（下）最新の研究成果が明かすカーボンブラック界面の実態 日本ゴム協会誌 2010, 83, 182

Fig. 4 - 1 Bound rubber model and network.

の周りに硫黄の吸着が見られないことから、 バウンドラバー内には硫黄架橋が形成されないことが示唆されている。

つまりバウンドラバーとバウンドラバーの隙間に形成される硫黄架橋がゴムの独特な物性を生み出している。これより、 補強剤が配合されたゴムコンパウンドの理想的な状態は補強剤の表面積と配合量からとりうる最大限のバウンドラバーが形成され、 バウンドラバーの隙間に存在するゴムと配合資材が均一に分散した状態であると予想される。

ゴムと配合資材の混合方法である密閉型二軸混合機の場合、 原料ゴムや各種配合資材を投入する順番や混練時間など検討すると混練方法は多岐にわたる。練り方法の物性への影響についての検討は行われており、 山下<sup>5)</sup>らや佐々井<sup>6)</sup>、奥津<sup>7)</sup>により混練方法の違いが物性に影響すると報告している。

これらの報告により混練方法に差異があっても、 バウンドラバーや架橋が形成されることは明らかであるが、 異なる手順を経ても同様に均一な分散状態のゴムコンパウンドが作製できるかについての報告は十分ではない。

もし配合資材の添加順によらずゴムコンパウンドを製作し、 同等の性質を得られることが明らかになれば、 省エネやコスト削減が見込まれると考えられる。従って、 ゴムの配合順序や練りの時間が及ぼすゴムコンパウンド中の配合資材の分散状態や、 その結果としての各種物性への影響を検討することは重要である。

そこで本章では、 配合順序と練り時間を変数、 系内温度及びローター回転速度を一定とした条件でカーボンブラック配合 NBR ゴムサンプルを作製し、 酸化亜鉛とカーボンブラックの分散性やバウンドラバー量、 架橋密度、 加硫反応の挙動、 機械特性への配合順序と練り時間の影響について検討した。

## 4.2 実験

### 4.2.1 混練条件の設定

混練条件は、第 3 章と同様、異なる配合資材の添加順序にてゴムの混練を行った。一般的<sup>8)</sup>にゴム製品の生産現場で行われる配合資材添加順序でゴムコンパウンドを調整した。カーボンブラック、酸化亜鉛とステアリン酸、硫黄と加硫促進剤の順に配合資材を添加する方法である。一般的な方法に加え、硫黄と加硫促進剤、酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラックの順で配合資材を添加し、ゴムコンパウンドを調整する方法、同時に配合資材をすべて投入し、ゴムコンパウンドの調製を行う方法によりゴムコンパウンド作製を実施した。これらの方法により作製したゴムコンパウンドにより、混練条件が配合資材である酸化亜鉛やカーボンブラックの分散性や物性に与える影響を調べた。

### 4.2.2 材料

本章で検討した純ゴム配合 NBR コンパウンドの配合を Table 4-1 に示す。配合割合は parts per hundred rubber (phr)で示す。ベースポリマーとして、日本ゼオン社の NBR (Nipol 1042, アクリロニトリル含有量 33.5%)を使用した。加硫促進剤としてステアリン酸 (富士フイルム和光株式会社製)1phr, 酸化亜鉛(富士フイルム和光株式会社製) 5phr, 加硫促進剤として MBTS (ジ-2-ベンゾチアゾリルジスルフィド, 大内新興化学株式会社製)を 1phr, TMTD (テトラメチルチウラムジスルフィド, 大内新興化学株式会社製)を 1phr, CBS (N シクロヘキシル 2 ベンゾチアゾールスルフェンアミド, 大内新興化学株式会社製)を 1phr, 加硫剤は硫黄 (富士フイルム和光株式会社製)で 1.5phr の割合でゴムコンパウンドを作製した。

Table 4-1 Compound recipe.

| Ingredient          | Compounding agent             | phr |
|---------------------|-------------------------------|-----|
| Rubber              | NBR<br>(33.5%acrylonitrile)*1 | 100 |
| Carbon black        | HAF Black<br>(ASTM N330)      | 50  |
| Accelerator         | ZnO                           | 5   |
| activator           | Stearic Acid                  | 1   |
| Vulcanization       | MBTS (DM)* <sup>2</sup>       | 1.5 |
| accelerator         | TMTD (TT)* <sup>3</sup>       | 0.5 |
| Vulcanization agent | Sulfur                        | 1.5 |

\*<sup>1</sup> : Nipol 1042 (ZEON Corporation)

\*<sup>2</sup> : Dibenzothiazyl disulfide

\*<sup>3</sup> : Tetramethylthiuram disulfide

#### 4.2.3 混練方法

ゴムコンパウンドの混練手順を Fig.4-2 に示す．配合資材の投入順序が異なる 3 つの方法で混練し、それぞれの混練手法により得られた NBR コンパウンドを配合順序に基づき CB-ZnO-S, S-CB,ZnO, Simultaneous injection と記述した．CB はカーボンブラック，ZnO は酸化亜鉛とステアリン酸，S は硫黄及び加硫促進剤の投入工程をそれぞれ示し，”A・B“は A を行った後に B を実施したことを示し，”A,B”は A と B を同時に実施したことを示す．

ゴム練りは密閉型二軸混練機（住重機器システム(株)製)<sup>9,10</sup> を用い、ローター位相角は 90°，ローターの回転比 1:1，回転速度 10 rpm にて混練を行い、混練機に設置した電力計，トルク計から混練中の電力とトルクを記録した．早期加硫（スコーチ）防止のためゴムコンパウンドの表面温度を 40 °Cから 60 °C以内に保ちつつ混練を行った．

CB-ZnO-S は 10 分素練りした後、カーボンブラックを添加し 10 分、次にプレミックスした酸化亜鉛とステアリン酸を添加し 10 分、最後にプレミックスした硫黄と加硫促進剤を加えて 40 分混練した．

S-CB,ZnO は 10 分素練りした後、硫黄と加硫促進剤のプレミックスを添加し 10 分、次に酸化亜鉛とステアリン酸とカーボンブラックのプレミックスを添加し 50 分混練した．

Simultaneous injection は、10 分素練りした後、プレミックスした全ての配合資材を添加し、35 分混練した．

なお、上記のプレミックスとは、ミキサー投入以前に、配合資材をビーカーで薬さじを用いて、目視で配合資材の色ムラが無くなるまで攪拌を行うことである．

各配合資材の分散状態を観察するため混練途中で少量のゴムコンパウンドを

取り出し、サンプリングを行った。CB・ZnO・S は硫黄と加硫促進剤を添加後 2, 5, 10 分後、S・CB,ZnO はカーボンブラックと加硫促進助剤を添加後 2, 5, 10 分後、Simultaneous injection は配合資材を添加後 2, 5, 10 分後にサンプリングを行った。

上述の「プレミックス」は、密閉型二軸混練機の混練容器内に複数の配合資材を投入する際、投入以前に配合資材をビーカー中で薬さじを用いて目視で配合資材の色ムラがなくなるまで攪拌を行うことを示す。

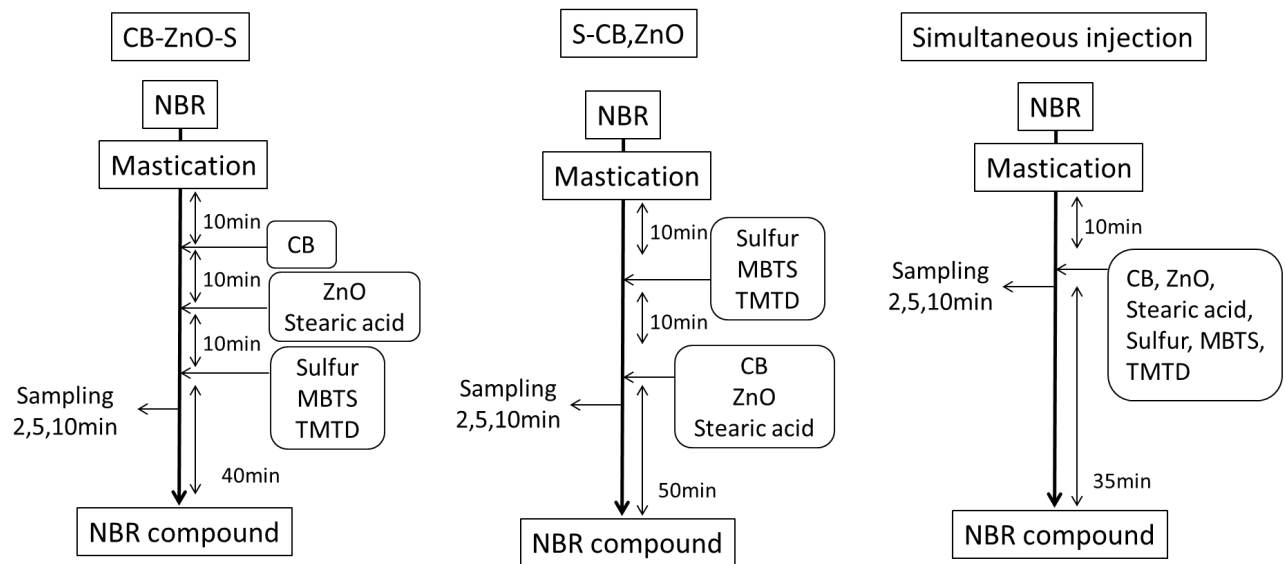


Fig.4-2 Flow chart of the three mixing methods.

#### 4.2.4 亜鉛濃度の測定による配合資材の分散評価

第3章で示した Figure 3-3 と同一サンプルの結果であるので再掲する。

前項で述べた通り，混練過程でサンプリングしたゴムコンパウンドから 0.01~0.03g の小片をランダムに 10 個切り出し，計量後，るつぼに入れ電気炉にて約 800℃で 2 時間加熱しゴム等の有機成分を焼去して，灰化し，8N 硝酸 1ml を加え，50ml まで蒸留水でメスアップした．8 倍希釈し原子吸光分光光度計 AA-7000（株式会社島津製作所）を用いてサンプリングしたゴムコンパウンド小片中の亜鉛濃度を測定した．

サンプリングした各ゴムコンパウンド試料について 10 点の小片を切り出して測定した亜鉛濃度評価結果の標準偏差に基づき，ゴムコンパウンド中の亜鉛の分散度を示すパラメータとして混合度  $M_{Zn}$ （Degree of Mixing）を設定した<sup>11)</sup>．混合度  $M_{Zn}$  は式(2-1)により算出した．

$$M_{Zn} = \sigma / \sigma_0 \quad (2-1)$$

$\sigma_0$  は混合開始時の亜鉛濃度の標準偏差， $\sigma$  は各条件でサンプリングした亜鉛濃度の標準偏差であり，混合度  $M_{Zn}$  の値が小さくなるほど，均一な分散状態にゴムコンパウンドの混合が進んでいることを示す．

#### 4.2.5 バウンドラバーの測定

配合資材の添加順によるバウンドラバー形成への影響を調べるため，Hasan<sup>12)</sup> らにより報告された手法によりバウンドラバーの測定を行った．

バウンドラバーは主にカーボンプラックを混合時に形成されるため，カーボンプラック添加時を基準にゴムコンパウンドを混練機より取り出した．各サン

プリング時間は以下のとおりである。

CB-ZnO-S のサンプリング時間はカーボンブラック添加直前から (0 分), 2 分, 5 分, 10 分 (ZnO 及びステアリン酸添加直前), 12 分, 15 分, 20 分 (硫黄及び加硫促進剤添加直前), 22 分, 25 分, 30 分, 40 分, 50 分において混練機よりサンプルを採取した。

S-CB,ZnO のサンプリング時間はカーボンブラック, 酸化亜鉛添加直後から 2 分, 5 分, 10 分, 20 分, 25 分, 30 分でサンプルを採取した。

Simultaneous injection のサンプリング時間はすべての配合資材添加後から 2 分, 5 分, 10 分, 20 分, 35 分でサンプルを採取した。

上記の指定の混練時間でゴムコンパウンドを混練機上部のラムから取り出し, 0.5 g を目安に計量し, 約 50 ml のトルエンに三日間浸した。トルエン不溶成分をシャーレに取り出し, 60 °C の乾燥機で二日間乾燥させ重量を計測した。バウンドラバーの計算式は以下の式(4-2) に従い算出した。

$$\text{Bound rubber} = \frac{W_{fg} - W\left[\frac{m_f}{(m_f + m_p)}\right]}{W\left[\frac{m_p}{(m_f + m_p)}\right]} \times 100 \% \quad (4-2)$$

$W$  は浸漬前のゴムコンパウンドの重量,  $W_{fg}$  は浸漬後乾燥させたゴムコンパウンドの重量,  $m_f$  は補強剤の重量,  $m_p$  はポリマーの重量を示す。測定はいずれも 3 回行い, その平均値をバウンドラバーの測定値とした。

#### 4.2.6 加硫挙動測定

JSR トレーディング製キュラストメーター (W 型) を用いて, 測定温度 150°C でゴムコンパウンドの加硫挙動を測定した。JISK6300-2 ダイ加硫試験 A

法（ねじり振動式ディスク加硫試験）に準拠し、混練したゴムコンパウンド 5 g をダイ中に挟み、振幅 $\pm 1^\circ$ 、振動数 100 cpm のねじり振動を加えトルクを計測した。トルクは加硫反応の進行により上昇し、最低トルクから最大トルクへの増加したトルクの 90%に至る時間をコンパウンドの最適加硫時間として設定した。

#### 4.2.7 加硫ゴムシート作製

ヒーター付きプレス機に金型を設置し、設定した温度で金型の温度が一定となった後、金型中に混練したゴムコンパウンドを投入し、所定の時間加熱、加圧することで加硫し、縦 250 mm、横 250 mm、厚さ 2 mm のゴムシートを作製した。プレス圧力は 10 MPa、加硫温度は 150°C、加硫時間はそれぞれのサンプルの加硫挙動測定より得られた最適加硫時間とした。

#### 4.2.8 架橋密度測定

各混練法により得られた NBR コンパウンドについて、前項に示した加硫方法により加硫ゴムシートを作製し、トルエンを用いて膨潤試験を行った。加硫ゴムの重量を計量し、トルエン浸漬開始から 72 時間後の重さ、およびゴムをトルエンから取り出し後 48 時間乾燥させたゴムの重さを測定した。架橋密度の計算は、Flory-Rehner の式(4-3)に基づき、充てん材の因子を考慮した式 (4-4)<sup>18,19)</sup> により計算した。以下に計算方法を示す。なお架橋密度に対するベースとなるゴム材の分子量の影響は小さいため無視して計算を行った。

$$v_s = \frac{V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R)}{-2V_0(V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (4-3)$$

$$V_R = (V_1 - V_F/V_1 + V_2 - V_F) \quad (4-4)$$

$V_1$  は加硫ゴム中のゴムの容積,  $V_F$  は加硫ゴム中の充填剤の容積,  $V$  は膨潤後の容積である.

$V_1$  の計算方法を式 (4-5) に示す.

$$V_1 = \rho_r W_1 100/Z \cdot d \quad (4-5)$$

$\rho_r$  は加硫ゴムの密度[ $g / cm^3$ ]であり, アルキメデス法に基づいて精製水にて測定を行った.  $\rho_r$ として各試験片の密度測定値を用いた. 各試験片の密度はおおよそ $1.2 g / cm^3$ であった.  $W_1$  は膨潤前の試験片の重量,  $100/Z$  は試料中の原料ゴムの重量分率を示し, 今回の場合では原料ゴム 100 に対して原料ゴムと配合資材の合計である  $Z$  は  $159.5 g$  となる.  $d$  は原料ゴムの密度であり, 密度  $0.98 g / cm^3$  とした<sup>13)</sup>.

$V_F$  の計算式を式 (4-6) に示す.

$$V_F = \rho_r W_1 50/Z \cdot d_f \quad (4-6)$$

$50/Z$  は試料中の充てん材の重量割合を示し, 本研究の充填剤 50 に対して原料ゴムと配合資材の合計である  $Z$  は  $159.5$  となる.  $d_f$  はカーボンブラックの密度であり,  $1.8 cm^3 / g$  とした<sup>14)</sup>.

$V_2$  の計算式を式 (4-7) に示す.  $V_2$  は溶媒の容積を示す.

$$V_2 = (W_2 - W_3)/0.867 \quad (4-7)$$

トルエン膨潤後の試験片の重量 ( $W_2$ ) から膨潤後の乾燥させた試験片の重量 ( $W_3$ ) を引き、トルエンの密度  $0.867 \text{ g/cm}^3$  で割ることで  $V_2$  を計算した。

溶媒の分子容の計算は以下の式 (4-8) の通りである。

$$\begin{aligned} V_0 &= (\text{トルエンの分子量} [g/mol]) / (20^\circ\text{C} \text{におけるトルエンの密度} [g/cm^3]) \\ &= 92.13 / 0.867 = 106 [cm^3/mol] \quad (4-8) \end{aligned}$$

溶媒—ゴム相互パラメータの計算は式 (4-9) より行い、エントロピー項である  $\mu_S$  は 0.34 とした。エンタルピー項である  $\mu_H$  の計算は式 (4-10) より行い、文献から溶媒の溶解度指数  $\delta_S$  は 8.9<sup>15)</sup>、NBR の溶解度指数  $\delta_P$  は 9.6<sup>16)</sup> とした。気体定数  $R$  は  $1.988 [\text{cal}/(\text{mol} \cdot \text{deg})]$ 、測定温度  $T$  は  $293 [\text{K}]$  として  $\chi$  を計算した結果、0.429 となった。

$$\chi = \mu_S + \mu_H \quad (4-9)$$

$$\mu_H = V (\delta_S - \delta_P)^2 / (R \times T) \quad (4-10)$$

#### 4.2.9 動的粘弾性測定方法

アイティー計測制御株式会社の動的粘弾性測定装置 DVA-220 を用いて、測定周波数 50 Hz、室温で動的粘弾性測定を行った。加硫したゴムシートを幅 1 mm 長さ 15 mm 程度に切断後、ひずみ振幅 0.001~1 % の範囲で弾性率を測定した。

動的粘弾性測定ではペイン効果が知られており、補強剤の分散が悪い場合、微小変形領域では弾性率が高くなり、分散が良い場合は低くなる<sup>17,18)</sup>。

測定したひずみ振幅 0.001~0.1 % の範囲では、弾性率の変動が見られなかった

ため、カーボンブラックの分散の指標として変動が見られなかったひずみ振幅の中間点である 0.01 %時の弾性率測定結果を示し、以降  $E_{r0.01}$  として表示する。

#### 4.2.10 引張試験

手動式裁断装置を用いて作製した加硫ゴムシートから JIS 3 号ダンベル形状の試験片 12 本を打ち抜いた。テンシロン万能試験機（株式会社エー・アンド・デイ）を用い、室温、引張速度 200 mm/min にて引張試験を実施した。得られた応力ひずみ曲線より破断点伸び (EB) と破断時応力(TB) を評価した。

## 4.3 結果

### 4.3.1 混練時間による酸化亜鉛の分散

Fig. 4-3 に酸化亜鉛添加後からの積算回転数 (Rev.ZnO) と混合度 $M_{Zn}$ の関係を示す. Fig 4-3 は混練時間と酸化亜鉛の分散の関係を示し, 混合度 $M_{Zn}$ が小さいほど酸化亜鉛が均一に分散されていることを表す.

CB-ZnO-S の酸化亜鉛の混合度 $M_{Zn}$  (◆) は, 酸化亜鉛添加後すでに積算回転数 100 回転混練されているため硫黄添加直後の亜鉛濃度分布の不均一性は小さく, 混合度 $M_{Zn}$ は小さい値を示しており, 以後も大きな変動は見られない.

S-CB,ZnO (■), Simultaneous injection (▲) 共に積算回転数 50 回転まで混合度 $M_{Zn}$ は大きく低下するが, 積算回転数 50 回転から 100 回転にかけて差は小さくなり, 積算回転数 100 回転と混練終了時の最終 NBR コンパウンドでは, 混合度 $M_{Zn}$ に大きな差はなく亜鉛濃度分布の不均一性が小さいことが分かった.

以上の結果から, 配合資材の添加順序によらず酸化亜鉛を添加してからの積算回転数が酸化亜鉛の NBR コンパウンド中での分布の不均一性の支配因子であることが示唆された.

第 2 章の補強剤未充填の NBR では, 積算回転数 100 回転で酸化亜鉛の混合度はほぼ一定となり, 補強剤充填 NBR においても積算回転数 100 回転以降では混合度に大きな差が無く, 補強剤充填 NBR においても積算回転数 100 回転で配合資材が均一に分散していることが示唆された. 添加した配合資材の種類によらず, この混練条件下では積算回転数 100 回転で配合資材が均一に分散し, 積算回転数 20 回転, 50 回転では配合資材が不均一分散状態であることが推測される.

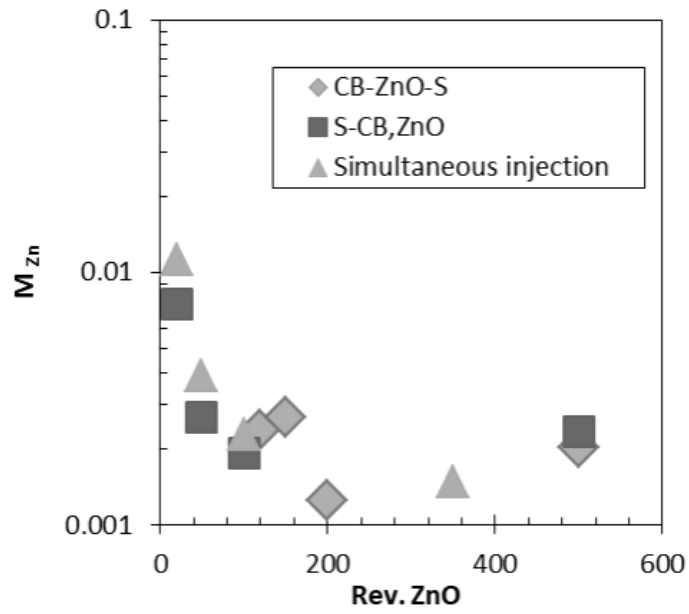


Figure 4-3 Relation between cumulative number of revolutions after adding zinc oxide (Rev.ZnO) and zinc mixing degree ( $M_{zn}$ ). Diamond shapes are CB-ZnO-S, Squares are S-Cb,ZnO, Triangles are simultaneous injection.

#### 4.3.2 カーボンブラックの分散

Fig. 4-4 にカーボンブラック添加後の積算回転数 (Rev.CB) と  $E_{r0.01}$  の関係を示す.

CB-ZnO-S の  $E_{r0.01}$  の値は他の 2 つの混練法による NBR コンパウンドの結果と比べ、積算回転数 100 回転まで  $E_{r0.01}$  が小さく、変動が小さかった.  $E_{r0.01}$  の値が小さいことから、ペイン効果<sup>17,18)</sup>に基づいてカーボンブラックの分散を評価した結果、カーボンブラックの分散が良いと考えられる. CB-ZnO-S はカーボンブラック添加後積算回転数 200 回転以上混練されており、カーボンブラックはコンパウンド中に均一に分布する良好な分散状態となっているためと考えられる.  $E_{r0.01}$  の変動が小さいのはカーボンブラックが分散過程ではなく、分散の平衡状態であるためと考えられる.

S-CB,ZnO と Simultaneous injection の場合は、積算回転数 50 回転まで急激に  $E_{r0.01}$  が減少するが、それ以降は緩やかに減少する傾向となった.

以上の結果から、配合資材の配合順序が異なる場合においても、カーボンブラックの分散性はカーボンブラックを投入してからの混練の積算回転数のみに支配され、 $E_{r0.01}$  が収束する回転数から判断すると積算回転数 200 回転で十分な分散状態が得られる. カーボンブラック添加後積算回転数 200 回転以上混練された最終的な NBR コンパウンドのカーボンブラックの分散性は配合順序が異なっても影響しないことが判明した.

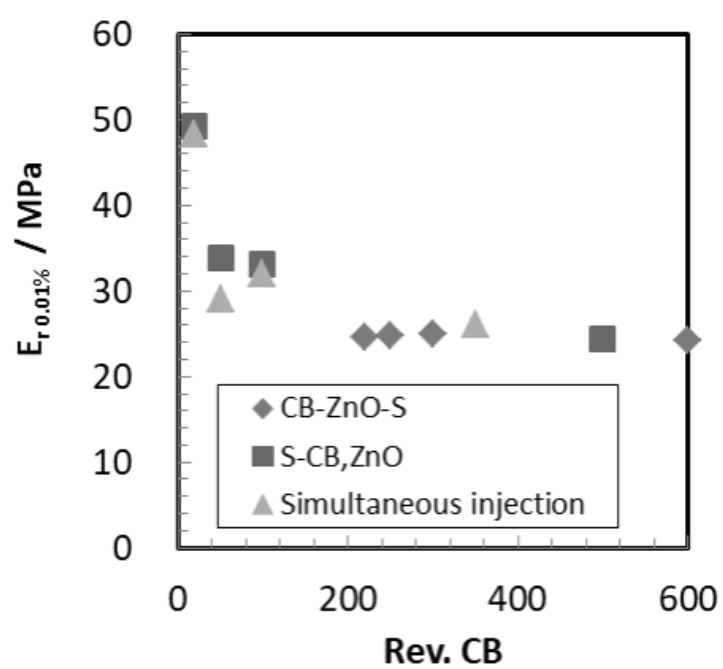


Figure 4-4 Relation between cumulative number of revolutions after adding carbon black (Rev.CB) and dynamic modulus at 0.01% strain amplitude ( $E_{r0.01}$ ).

#### 4.3.3 加硫挙動とカーボンブラック添加後の積算回転数の関係

Fig. 4-5 に、キュラストメータにより測定した最小トルクから最大トルクの増加分の 90 %トルク値の平均値とカーボンブラック添加後の積算回転数 (Rev.CB) の関係を示す。CB-ZnO-S の 90 %トルク値の平均値は混練開始時から一定の値となった。S-CB,ZnO と Simultaneous injection は積算回転数 50 回転まで急激に 90 %トルク値が減少するが、それ以降は緩やかに減少する傾向となった。

Table 4-2 に最小トルクから最大トルクの増加分の 10 %トルク値と 90 %トルク値に達する加硫時間とカーボンブラック添加後の積算回転数 (Rev.CB) の関係を示す。なお 10 %トルク値に達する加硫時間を T10、90 %トルク値に達する加硫時間を T90 と記述する。

T10 はスコーチと呼ばれる混練中の加硫現象の指標とされる時間であり、各混練法により作製した最終 NBR コンパウンドの T10 は短くなり、混練過程でサンプリングした NBR コンパウンドの T10 に大きな差は見られなかった。混練中の NBR コンパウンドは 100°C程度の温度で混練されているため、スコーチと呼ばれる混練過程での加硫反応が発生し、最終 NBR コンパウンドの T10 が短くなったと考えられる。T90 は各サンプルとも約 1150 秒となり、大きな差は見られなかった。

以上の結果から、配合資材の添加順序の違いにより加硫反応時間に大きさ差が見られないことが判明した。このことから配合資材の添加順序による加硫反応への影響は小さいことが示唆された。

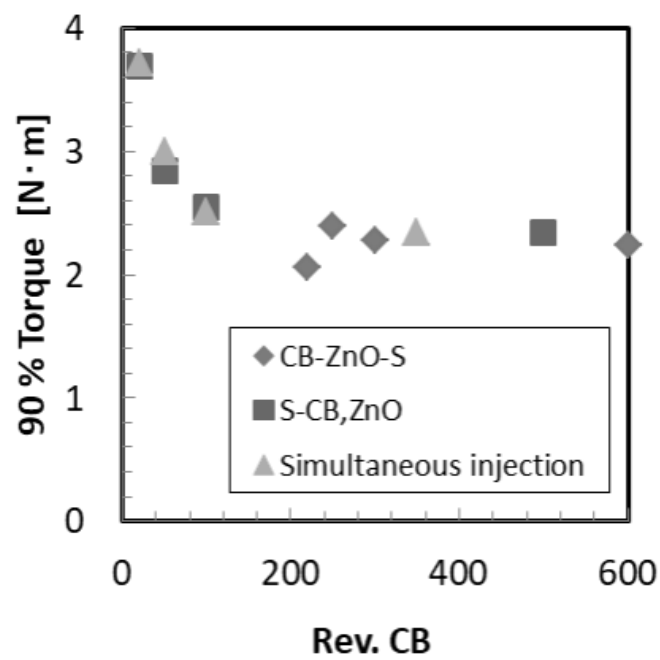


Figure 4-5 Relation between cumulative number of revolutions after adding carbon black (Rev.CB) and 90% torque value of vulcanization test.

Table 4-2 Curing time to reach 10 % and 90 % torque.

|                           | Rev.CB<br>[Nm*TM] | T10<br>sec | T90<br>sec |
|---------------------------|-------------------|------------|------------|
| CB-ZnO-S                  | 220               | 418        | 1281       |
|                           | 250               | 454        | 1145       |
|                           | 300               | 451        | 1195       |
|                           | 600               | 334        | 1142       |
| S-CB,ZnO                  | 20                | 461        | 1138       |
|                           | 50                | 450        | 1124       |
|                           | 100               | 447        | 1147       |
|                           | 500               | 285        | 1157       |
| Simultaneous<br>injection | 20                | 402        | 1120       |
|                           | 50                | 421        | 1054       |
|                           | 100               | 431        | 1133       |
|                           | 350               | 317        | 1179       |

Fig. 4-6 に加硫挙動試験の 90%トルク値の平均値とひずみ 0.01%の弾性率  $E_{r\ 0.01}$  の相関を示す。Fig 4-6 によると、 $T_{90}$  と  $E_{r\ 0.01}$  の相関係数の 2 乗は 0.887 と線形性があることが分かった。加硫挙動試験の振動角度 $\pm 1^\circ$ であり、最大変動を  $2^\circ$  とし 360 で割ると、 $-\log 2$  (0.00556 %) 程度の微小変動であるため、加硫挙動試験の複素弾性トルク測定においてペイン効果が発現したことが原因であると推察される。

以上の結果から CB-ZnO-S はカーボンプラック添加後積算回転数 200 回転以上混練されておりゴム内のカーボンプラックの分散がほぼ完了しているため、加硫時のトルク値の変動が小さかったと考えられる。S-CB,ZnO と Simultaneous injection は積算回転数 50 回転まで NBR コンパウンド中のカーボンプラック分布が不均一であり、ペイン効果によりトルク値が高くなったと考えられる。ただし、混練終了後の最終 NBR コンパウンドは CB-ZnO-S の結果と大きな差はないため、混練法の違いによる加硫挙動への影響は小さいことが示唆された。

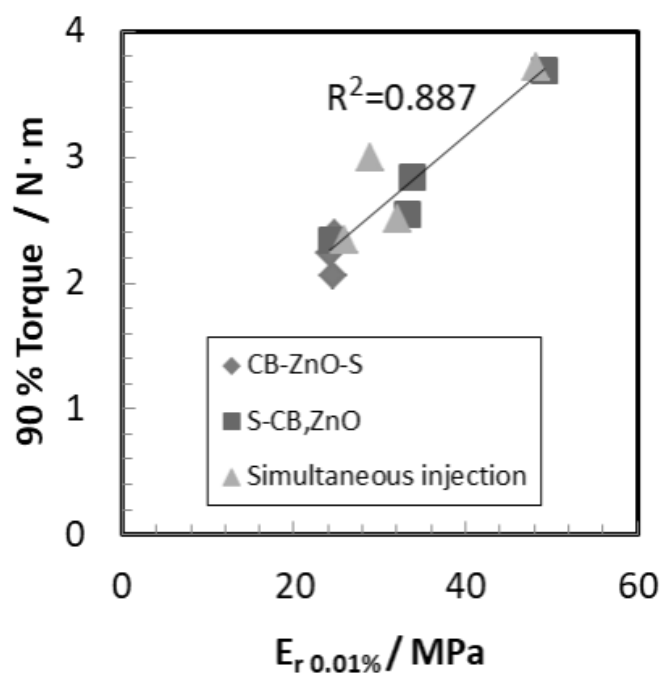


Figure 4-6 Relation between dynamic modulus at 0.01% strain amplitude ( $E_{r\ 0.01\%}$ ) and 90% torque value of vulcanization test. The correlation coefficient for all data was 0.887.

#### 4.3.4 バウンドラバー

Fig. 4-7 に各種混練法により得られた NBR コンパウンドのバウンドラバー割合とカーボンプラック添加後の積算回転数 (Rev.CB) の関係を示す.

CB-ZnO-S は素練り直後からカーボンプラック添加後積算回転数 100 回転付近まで急激にバウンドラバーが形成され, そのあとは積算回転数に応じて緩やかにバウンドラバーが形成された.

また, S-CB,ZnO, Simultaneous injection の場合も積算回転数 100 回転まで急速にバウンドラバーが形成された.

また, バウンドラバー割合と  $E_{r\ 0.01}$  の関係を Fig. 4-8 に示す. 両者の同じ混練時間に相当する結果を表示している.

バウンドラバー割合の増加に伴い  $E_{r\ 0.01}$  の値も減少しており, すべてのデータの相関係数の 2 乗は 0.782 と線形性もあり, カーボンプラックの分散とバウンドラバーの形成には相関があることが分かった.

水鳥ら<sup>19)</sup>の報告ではスチレン・ブタジエンゴムとカーボンプラックのみで混練し, バウンドラバーの生成速度を調べたところ, カーボンプラックの種類によらず同一の傾向を示し, 生成速度は混練の初期ほど速いとしており, 今回の結果も同様の傾向となった.

また透過電子顕微鏡(TEM)観察<sup>3)</sup>の結果, カーボンプラックの周りに硫黄の吸着が見られないことから, 配合資材の添加順序を変えてもカーボンプラックに配合資材の吸着が起きないためバウンドラバーの生成速度に影響しないと推察される.

以上の結果から, 混練方法が異なる場合においてもバウンドラバー生成速度に大きな差はなく, 最終的なバウンドラバーの生成割合も大きく変わらないことが示唆された.

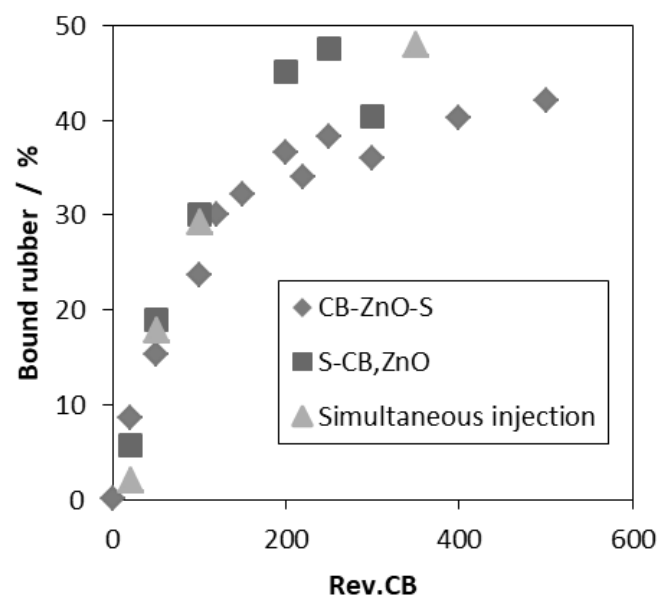


Fig. 4-7 Relation between cumulative number of revolutions after adding carbon black (Rev.CB) and bound rubber.

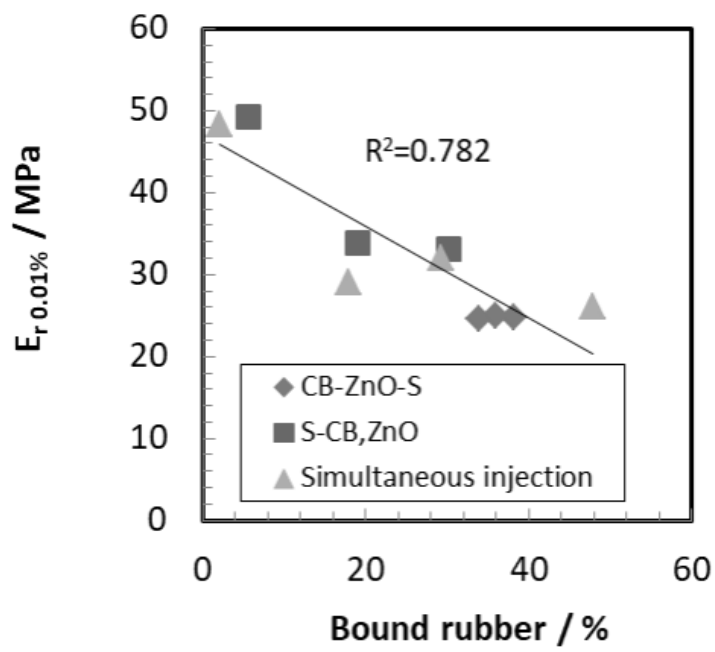


Fig. 4-8 Relation between dynamic modulus at 0.01% strain amplitude ( $E_{r\ 0.01\%}$ ) and bound rubber. The correlation coefficient for all data was 0.782.

#### 4.3.5 膨潤試験の結果

Fig. 4-9 に膨潤試験により評価した架橋密度と硫黄や加硫促進剤添加後の積算回転数(Rev.S)の関係を示す。架橋密度は配合順序によらず、積算回転数 100 回転まで増加し、それ以降は一定となった。

CB-ZnO-S はベースとなるゴム材の素練り直後からカーボンブラックが存在し、混練過程初期からバウンドラバーを形成すると考えられるが、S-CB,ZnO および Simultaneou injection に比べ架橋密度に大きな差が見られないことから、混練法の違いによりバウンドラバーが形成された状態においても硫黄や加硫促進剤の分散性への影響はないことが示唆される。S-CB,ZnO はベースとなるゴム材の素練り直後に加硫剤である硫黄を添加し、硫黄が存在する状態で混練後、カーボンブラックを添加し、引き続き混練した場合においても、架橋密度に影響しないことが分かった。Simultaneous injection も同様に架橋密度の差は見られないことから配合資材を直接混ぜ合わせた場合でも影響は見られないことが判明した。

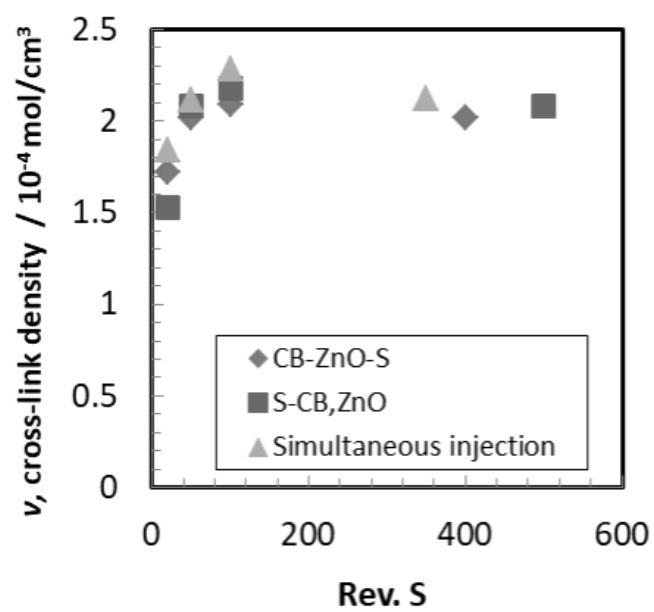


Fig. 4-9 Relation between cumulative number of revolutions after adding sulfur (Rev.S) and cross-link density.

#### 4.3.6 引張試験

引張試験の破断時応力 (Fig. 4-10) と伸び (Fig. 4-11) を示す。縦軸に破断時応力および伸び、横軸にカーボンブラック添加後の積算回転数 (Rev.CB) の関係を示す。積算回転数が増加するに従い、引張試験の破断時応力および伸びは増加した。また、3種の混練法により得られた最終コンパウンドの値に大きな差が見られないことから、混練法の違いによる強度特性への影響は小さいと考えられる。

次に Fig. 4-12 にカーボンブラックの分散と破断時応力との関係を示す。Fig 4-12 に示した引張試験の破断時応力と動的弾性率の相関によれば、すべてのデータの相関係数の2乗は0.844となり、線形性があることが分かった。カーボンブラックがコンパウンド中で分散し、均一な分布に近づくことにより、破断時応力が向上することが示唆された。また、破断点伸度とひずみ0.01%による弾性率 $E_{r0.01}$ の相関係数を計算すると0.596と線形性は弱い。カーボンブラックの分散の進行に伴い破断点伸度も向上する傾向であった。

補強剤配合ゴムの機械的性質の支配因子として、補強材の充てん量や補強材の比表面積などの表面特性、架橋密度、バウンドラバーの形成状態が挙げられる (20-22)。

補強材を配合することでゴムの機械的性質を向上させ、補強材の充てん量の増大に応じて引張強さは上に凸型の極大値のある挙動となる。また架橋密度もゴム網目鎖密度の増大に応じて引張強さは上に凸型の極大値のある挙動を示す。補強材の表面特性はゴム分子鎖との結合の強度に影響し、バウンドラバー形成や機械的性質へ影響することが知られている。

機械的特性を支配する因子には、補強材の体積効果、表面効果、バウンドラバー、架橋密度が考えられる。本研究では3種の混練法により得られた NBR

コンパウンドの補強材の配合割合は同等であるため、配合割合に相関する体積効果は同様である仮定すると、カーボンプラックと配合資材をプレミックスした場合や配合資材添加済みのゴムへカーボンプラックを配合した場合においても配合資材がカーボンプラックの表面へ吸着することはないためバウンドラバー形成に影響せず、また配合資材の分散性にも配合資材の添加順は影響しないことから加硫特性評価による T90 に基づき決定した条件での加硫した NBR コンパウンドの架橋密度も同等となり、3種の混練法により作製した最終 NBR コンパウンドの加硫後の機械的特性に大きな差が見られなかったと推察される。

また、酸化亜鉛の分散と架橋密度の関係についても考察した。Fig. 4-3 の酸化亜鉛の分散の結果と Fig. 4-9 の架橋密度の結果の相関係数を計算すると 0.349 と線形性は弱く、直線性のある関係ではなかった。架橋構造のモデルとして<sup>4)</sup> 酸化亜鉛の周りに硫黄や加硫促進剤が吸着され密な架橋部分とステアリン酸亜鉛による網目状の粗い架橋の2相からなると仮定すると、Fig.4-3 は NBR コンパウンド単位重量あたりの亜鉛濃度のばらつきを示しており、架橋構造の主体とされる酸化亜鉛と硫黄の凝集体やステアリン酸亜鉛の形成を反映できない。すなわち、酸化亜鉛が均一分散した場合においても、酸化亜鉛と硫黄の凝集体生成量やステアリン酸亜鉛の生成量が混練法により異なることが想定される。このことから、酸化亜鉛の分散性と架橋密度は相関しないと推察される。

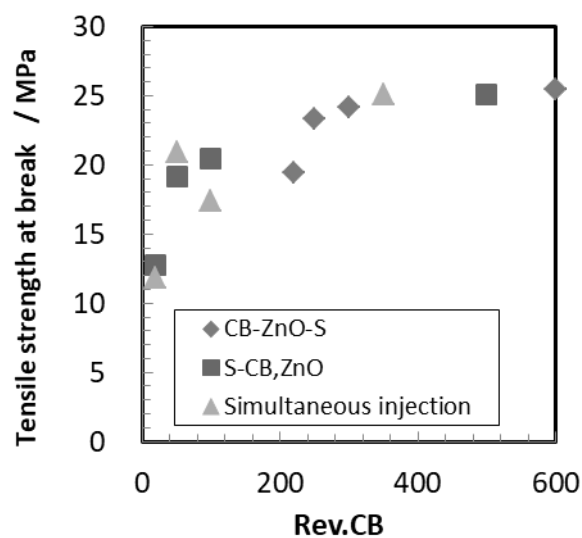


Figure 4-10 Relation between cumulative number of revolutions after adding carbon black (Rev.CB) and tensile strength at break.

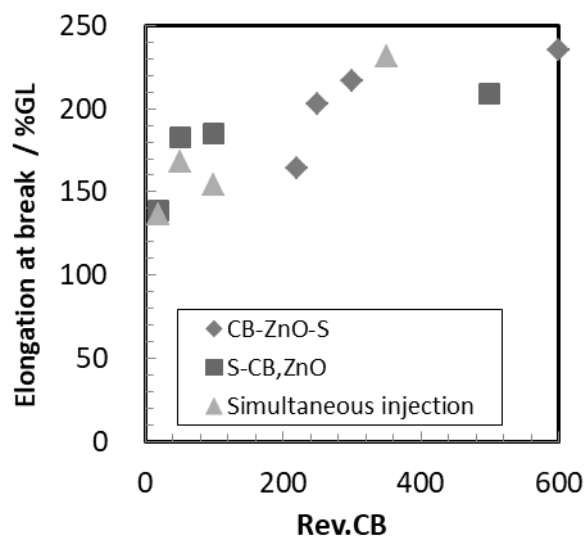


Figure 4-11 Relation between cumulative number of revolutions after adding carbon black (Rev.CB) and elongation at break.

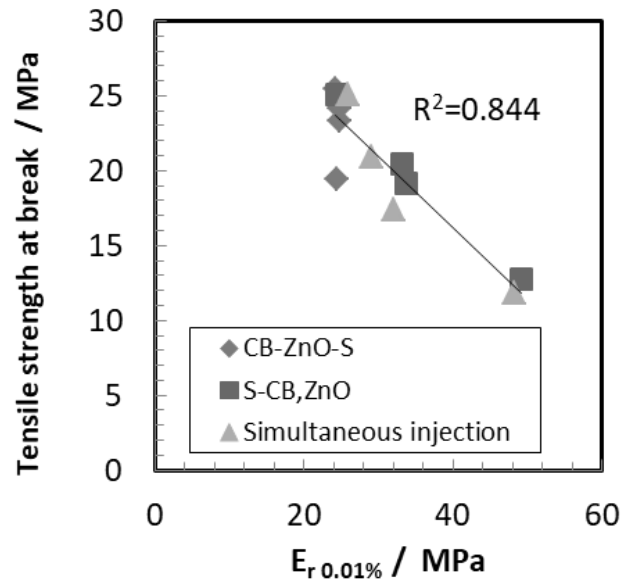


Fig. 4-12 Relation between dynamic modulus at 0.01% strain amplitude ( $E_{r\ 0.01\%}$ ) and elongation at break. The correlation coefficient for all data was 0.844.

## 4.4 考察

### 4.4.1 NBR コンパウンドの配合資材分散性と物性との関係

同一の密閉型二軸混練機を用いて類似したゴム配合による混練時の酸化亜鉛分散状態を調査した結果の報告<sup>16)</sup>では、積算回転数 100 回転から酸化亜鉛の  $M_{zn}$  は一定の値となった。補強剤なしの場合でも同様の傾向であり、補強剤の有無にかかわらず積算回転数 100 回転で酸化亜鉛は均一に混合され则认为られる。

本章で示した結果と比較すると、Fig.4-3 に示した通り、積算回転数 100 回転付近から  $M_{zn}$  は一定の値となったことから、配合資材の添加順が異なる場合においても酸化亜鉛の混合や分散速度は大きく変わらないと认为られる。また、配合資材の添加順が異なる場合においても、混練過程終了後の最終 NBR コンパウンドのバウトラバー形成に差異は見られず、カーボンブラックの分散性は同等であると考えられる。

ゴムの微小領域の観察からカーボンブラックと配合資材の吸着が見られないことが示唆されており<sup>1-4)</sup>、あらかじめカーボンブラックと配合資材を接触させた場合においても、カーボンブラックと配合資材の吸着が起きず分散の支配因子の一つであるカーボンブラックの表面特性に影響を与えなかったため、ベースとなるゴム材との混練や分散性に影響せず、3 種の混練条件いずれも混練過程終了時の最終 NBR コンパウンドのカーボンブラックと配合資材の分散性が同様な状態となり、加硫後の NBR コンパウンドの力学的物性も差異のない結果になったと推察される。カーボンブラックおよび配合資材のコンパウンド中での分散の支配因子としてはポリマーの粘度、せん断速度、フィラーの形状や表面特性などが挙げられる<sup>23,24)</sup>。

また、カーボンブラックと配合資材との相互作用の報告は多数存在し、カーボ

ンブラックは溶媒中において脂肪酸塩を吸着するとの報告<sup>25,26)</sup>、ステアリン酸は混練時にカーボンブラックの分散剤と作用するとの報告<sup>27-29)</sup>ゴムと補強材を溶媒中で攪拌した際に、ラジカル捕捉による重合禁止剤として知られるヒドロキノンを追加するとバウンドラバーの形成量が減少するとの報告<sup>30)</sup>やゴムを素練り後、合計 50phr のカーボンブラックのうち 10, 20, 30, 40phr のカーボンブラックにオイルを追加して混練するとバウンドラバーと架橋密度が変動するとの報告<sup>12)</sup>がある。

本章では、室温で配合資材をプレミックスし混練を行ったが、ステアリン酸の融点である 70℃以上の温度においてカーボンブラックとプレミックスし、カーボンブラックの表面をステアリン酸で被覆した状態での混練や活性炭に酸化亜鉛を担持する方法<sup>31,32)</sup>により、カーボンブラックに酸化亜鉛を担持させた状態で混練を行うなどカーボンブラックの表面に配合資材が吸着した状態で混練を行った際のカーボンブラックの分散やバウンドラバー形成への影響について、今後検討を行う必要があると考えられる。

#### 4.5 結言

配合資材の分散性が異なるカーボンプラック配合 NBR コンパウンドを作製し、NBR コンパウンドの配合資材の分散挙動や一般的な物理的特性を調べた。

配合資材の添加順序に関わらずカーボンプラック配合 NBR コンパウンド内の配合資材の分散は積算回転数 100 回転で均一分散均一分散していることが示唆された。

バウンドラバーは、積算回転数 100 回転まで急激に形成され、以降は緩やかに増加し、架橋密度は、積算回転数 100 回転まで急激に形成され、以降はやや減少した。

異なる配合方法で混練を行った場合においても、混練過程終了後の最終的な NBR コンパウンドの分散や物性に大きな差は見られなかった。

#### 4.6 参考文献

- 1) Horiuchi, S.; Dohi, H. *Langmuir*. **2006**, *22*, 4607.
- 2) 堀内伸 *日本ゴム協会誌* **2006**, *79*, 494.
- 3) 土肥英彦 *日本ゴム協会誌* **2007**, *80*, 86.
- 4) Yuko Ikeda.; Norihito Higashitani.; Kensuke Hijikata.; Yota Kokubo.; Yuichi Morita.; Mitsuhiro Shibayama.; Noboru Osaka.; Takuya Suzuki.; Hitoshi Endo.; Shinzo Kohjiya. *Macromolecules* . **2009**, *42*, 2741.
- 5) 山下義裕; 川端季雄 *日本ゴム協会誌* **2000**, *73*, 653.
- 6) 佐々井建二 *日本ゴム協会誌* **1992**, *65*, 353.
- 7) 奥津修一 *日本ゴム協会誌* **1992**, *65*, 346.
- 8) 日本ゴム協会 新版 ゴム技術の基礎, 改訂版; 日本印刷株式会社 : 東京, 2014 ; p238
- 9) Toh M.; Gondoh T.; Mori T.; Hara S.; Murakami Y : *J. Appl. Polym. Sci., Applied Polymer Symposium* , **1992**, *50*,133
- 10) 藤道治. *日本ゴム協会誌*, **2001**, *74*, 57.
- 11) 権藤豊彦; 森哲夫; 藤道治; 古川睦久 *日本ゴム協会誌* **2009**, *82*, 221.
- 12) A Hasan.; Rochmadi.; H Sulisty.; S Honggokusumo. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017, 213, 012048
- 13) Zeon Corporation ホームページ. <https://www.zeon.co.jp/business/sds/> (accessed august 15 2022)
- 14) TOKAI CARBON CO., LTD. ホームページ. [https://www.tokaicarbon.co.jp/products/carbon\\_b/sds\\_form/](https://www.tokaicarbon.co.jp/products/carbon_b/sds_form/) (accessed august 15 2022)
- 15) 前田守一 *日本ゴム協会誌* **1985**, *58*,122.

- 16) 前田守一 *日本ゴム協会誌* **1978**, *51*, 632.
- 17) 眞中将一; 小葉次郎 *日本ゴム協会誌* **2012**, *85*, 3.
- 18) Andreas Limper. *Mixing of Rubber Compounds*, 1st ed.; Hanser :  
cincinnati, 2012; pp98-99
- 19) 水鳥正路; 末次健助; 萩原茂示; 河添邦太朗; 福田義民 *工業化学雑誌*  
**1964**, *67*, 643.
- 20) 佐藤弘三 *色材協会誌* **1975**, *48*, 411
- 21) 戸谷 義弘 ; 上田 明男 *日本ゴム協会誌* **1977**, *50*, 379
- 22) 右田哲彦 *日本ゴム協会誌* **1980**, *53*, 266
- 23) 藤山光美 *Seikei-Kakou* **2011**, *23*, 83
- 24) 占部誠亮 *日本ゴム協会誌* **1986**, *59*, 266
- 25) A. S. Weatherburn ; G. R. F. Rose ; C. H. Bayley *Canadian Journal of  
Research* **1949**, *27*, 179.
- 26) 中垣正幸; 西野操 *薬学雑誌* **1965**, *85*, 143.
- 27) C. R. Park; V. N. Morris; 伊東榮一; 仙波猛 *日本護謨協會誌* **1935**, *8*, 412.
- 28) 鈴木玉太郎 *日本ゴム協会誌* **1979**, *52*, 655.
- 29) 沼保勇 *日本ゴム協会誌* **1990**, *63*, 702
- 30) Melvin Wagner .; John Sellers. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 961.
- 31) Yosuke Kikuchi ; Qingrong Qian ; Motoi Machida ; Hideki Tatsumoto  
*Carbon* **2006**, *44*, 195.
- 32) Shuji IIMURA ; Hiroyuki KOBORI ; Sachio YOSHIHARA ; Takashi  
SHIRAKASHI *表面技術* **2000**, *51*, 1252.

## 5 章 総合考察

### 5.1 配合資材の分散が異なるゴムコンパウンドの水素特性

#### (a) 配合資材の分散性と飽和水素量の関係

飽和水素量と物理的特性と関係する要因は、バウンドラバーと架橋密度、配合資材の分散であると推測される。第 4 章にて積算回転数の増加に従い、配合資材の分散は向上し、配合資材の凝集体のサイズの減少することから、飽和水素量は減少する傾向を示すと考えられる。

また小野ら<sup>1)</sup>のゴム分子鎖の自由体積と飽和水素量の報告をもとに、バウンドラバーと架橋密度は積算回転数 100 回転まで増加しており自由体積は減少すると推測される。よってこちらも飽和水素量は減少する傾向を示すと考えられる。しかし、Fig.3-4 によると、積算回転数 100 回転まで飽和水素量は増加する傾向にあり、それ以降減少し、4 章からの推測される飽和水素量の傾向と一致しない。この結果は、配合資材の分散の不均一が要因と考えられる。

飽和水素量は試験片を水素ガス曝露した後の水素ガスの放出量から推定しているが、すべてのゴム試験片の表面積が一定であることを前提に飽和水素量の算出を行っている。つまり、ゴム試験片の表面積が異なる場合、クラックの発生などにより曝露後の試験片が想定よりも多くの水素ガスを放出した際、算出に用いた拡散係数が一定とならず、飽和水素量は低く見積もられることになる。

例として Fig.5-1 にガスクロマトグラフィにより測定された CB-ZnO-S のゴム試験片内の残存水素量の経時変化を示す。横軸は高圧水素曝露容器の減圧時間を起点とする経過時間で、縦軸は対数表示の試験片内に残存する水素量である。20000 秒から 60000 秒にかけて試験片から脱離した水素量、すなわち、試験片内の侵入水素の減少挙動が異なっている。Fig.5-1 のプロットの傾きは試験片内の水素の拡散係数に相関しており、十分に混練され、配合資材の積算回転数

100 回転に相当する 10 min や最終ゴムコンパウンドは 50000 秒付近まで一定の傾きを示し，単一の水素の拡散係数を示すのに対して，積算回転数 20 回転，50 回転に相当する 2 min および 5 min の試験片は試験片拡散係数が異なる成分が重畳した挙動を示している．このことから，第 4 章の混合度の結果より配合資材の分散が不均一状態である 2 min および 5 min の試験片は，拡散係数が異なる複数の分散状態が内包されていると推測される．

よって，ゴムコンパウンド内に配合資材の凝集体による水素ガスの放出経路が生じ，拡散係数が一定とならず飽和水素量が少なく算出されたため，第 4 章の結果から推測される飽和水素量の傾向との不一致が起きたと考えられる．

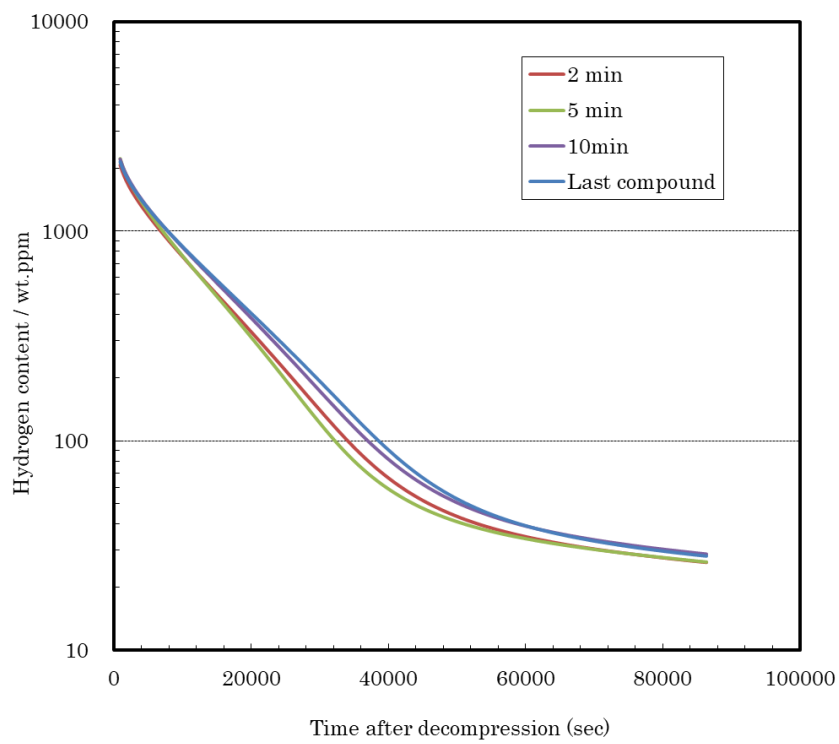


Fig.5-1 Residual hydrogen content of CB-ZnO-S measured by gas chromatography.  $\mathcal{O}$

(b) 配合資材添加順序による飽和水素量への影響

4 章の結果より動的弾性率や化学的架橋密度などは 3 つのサンプルはほぼ同等であったが、Fig.3-4 より CB-ZnO-S の飽和水素量は S-CB,ZnO , Simultaneous injection に比べ多くなった。飽和水素量の要因となるバウンドラバーと架橋密度、配合資材の分散に加えてさらに別の要因があることが考えられる。

CB-ZnO-S は酸化亜鉛とステアリン酸の添加後に硫黄や加硫促進剤を添加している。つまり CB-ZnO-S はステアリン酸亜鉛が形成されているが高い。

一方、S-CB,ZnO , Simultaneous injection は、酸化亜鉛とステアリン酸を同時に添加しているため、ステアリン酸亜鉛は配合資材添加直後では形成されていないと推測される。混練における酸化亜鉛と硫黄の分布を検討すると、S-CB,ZnO , Simultaneous injection は配合資材添加直後に酸化亜鉛と硫黄の凝集体が形成されてしまい、酸化亜鉛とステアリン酸との接触が減少したことにより、ステアリン酸亜鉛の形成量が少なくなったと考えられる。池田ら<sup>2)</sup>は硫黄架橋ゴムの微小領域の観察にて、酸化亜鉛や硫黄、CBS の凝集体ができ、この凝集体の周辺の架橋が密となっていることを明らかにし、酸化亜鉛量の増加により凝集体のサイズが小さくなり、硫黄や CBS 量の増加により、凝集体のサイズが大きくなると報告している。また、ステアリン酸亜鉛は、架橋が粗となる網目のサイズに影響するとしている。

この報告を踏まえると、S-CB,ZnO , Simultaneous injection は架橋が密となる酸化亜鉛と硫黄の凝集体のサイズが大きく、ステアリン酸亜鉛による架橋の粗い部分のメッシュサイズが大きい状態であると考えられる。これに対し CB-ZnO-S はステアリン酸亜鉛が形成されているため、S-CB,ZnO , Simultaneous injection に比べ酸化亜鉛と硫黄の凝集体のサイズは小さく、架橋の粗い部分の

メッシュサイズも小さいと考えられる。

よってトルエンによる膨潤法では同等の平均的な架橋量を示したが、混練方法の相違により試験片中の架橋の粗密の分布が生成し、飽和水素量に違いが生じたと推測される。

#### (c) 配合資材の分散性と体積変化率の関係

体積変化率と物理的特性と関係する要因は、架橋密度と配合資材の分散であると推測される。第4章より架橋密度は積算回転数100回転まで増加しており、体積変化を抑制する傾向であると考えられる。気泡発生の起点となる空隙の大きさは、配合資材の分散により減少すると想定すると、積算回転数100回転まで体積変化は抑制する傾向であると考えられる。

Fig.3-6によると、S-CB,ZnOは積算回転数100回転まで体積変化は抑制する傾向にあり、第4章の結果の傾向と一致する。ただこれ以降の混練の進行により体積変化は増加する傾向であった。CB-ZnO-SとSimultaneous injectionは第4章からの推測される体積変化率の傾向と一致しなかった。

5.1 (a) でも述べたが、CB-ZnO-SとSimultaneous injectionの2 minや5 minのサンプルは配合資材の分散の不均一状態であると推測され、水素ガスの放出しやすいと考えられる。そのため高圧水素ガス曝露したゴム試験片の体積変化を測定するまでのわずかな時間で水素ガスが放出され、ゴム試験片が縮むことで、曝露時よりも小さく測定されたため4章の結果から推測される体積変化率の傾向との不一致が起きたと考えられる。

#### (d) 配合資材添加順序による体積変化率への影響

第4章の結果より化学的架橋密度は3つのサンプルはほぼ同等であったが、

Fig.3-6 より S-CB,ZnO の体積変化率は CB-ZnO-S, Simultaneous injection に比べやや少なくなった。体積変化率の要因となる化学的架橋密度に加えてさらに別の要因があることが考えられる。

高圧水素ガス曝露後から減圧された際のゴム試験片内部の気泡の成長をき裂の成長であると想定すると、ゴム材料において、き裂抵抗成長抵抗に優れるのは架橋形態がポリスルフィドの方がモノスルフィドに比べ良いとされる。

S-CB,ZnO は他と比べ硫黄や加硫促進剤との混練時間が長い。つまり、硫黄や加硫促進剤の何らかの反応が進行している可能性が大きい。現段階では詳細な加硫反応メカニズムが不明であるが、モノスルフィドに比べポリスルフィドが多く形成され、減圧時のき裂の成長が抑制されたことで、他の 2 つより体積変化が小さくなったと考えられる。

#### (e)水素特性とゴム練りの関係

以上の考察より、配合資材が均一でないゴムコンパウンドは拡散係数が異なる成分が含まれており、配合資材が均一に分散したゴムコンパウンドと同等な水素特性の測定ができない可能性が高いことから、実用的なゴムコンパウンドを得るためには積算回転数 100 回転の混練を行うことが必要であると考えられる。しかし、積算回転数 100 回転以降は混練の進行により体積変化は増加し、飽和水素量は減少している。

第 4 章の結果より積算回転数 100 回転から最終ゴムコンパウンドにかけて化学的架橋密度はやや減少していることから、積算回転数 100 回転以降の体積変化の増加と整合する。混練の進行によりカーボンブラックヘステアリン酸亜鉛が吸着されたことで架橋の粗密の要因である酸化亜鉛や硫黄、加硫促進剤及びこれらの凝集体の分布が変動したため起きたと考えられる。

一方、架橋密度の微減少に従い飽和水素量は増加せず、逆に減少した。混練の進行により架橋の粗密や架橋形態が変動し、自由体積が減少したためと考えられる。

ブリスタ破壊の要因である気泡の成長を抑制する観点から、長時間の混練は水素特性を悪化させる可能性があり、体積変化が小さいゴムコンパウンドである積算回転数 100 回転程度の配合資材の分散状態が良いと考えられる。

今回高い再現性を得るため密閉型二軸混練機を用いた。Fig.5-2 に simultaneous injection の混練時間に対する混練機のトルクの推移を示す。

1.4.2 で述べたように配合資材添加後から一時的なトルクの減少（BWT）後、ゴムコンパウンドとしての一体化の進展に従い、トルクは再び上昇、極大（BIT）となった。よってトルクが極大となった時間で原料ゴムに投入した配合資材が全て取り込まれたゴムコンパウンドとなったことがうかがえる。トルクが極大となった後、ゴムコンパウンド内での補強材の分散、均一化が進展し、トルクは再び低下し、一定となった。なおサンプリング時は混練機のローターの回転を止めて、ゴム試料を得る。再度ローターを回転する際、混練機内部のゴムコンパウンドが動くまで大きなエネルギーが必要となるため、サンプリング後のトルク波形には短いスパイク状のピークが現れる。

このチャート図から積算回転数 100 回転付近（混練時間 10 分）は、BIT 以降のトルクチャートが一定となるところであった。よって水素特性の良いゴムコンパウンドを混練する目安として BIT 以降のトルクチャートが一定となった付近が良いと考えられる。

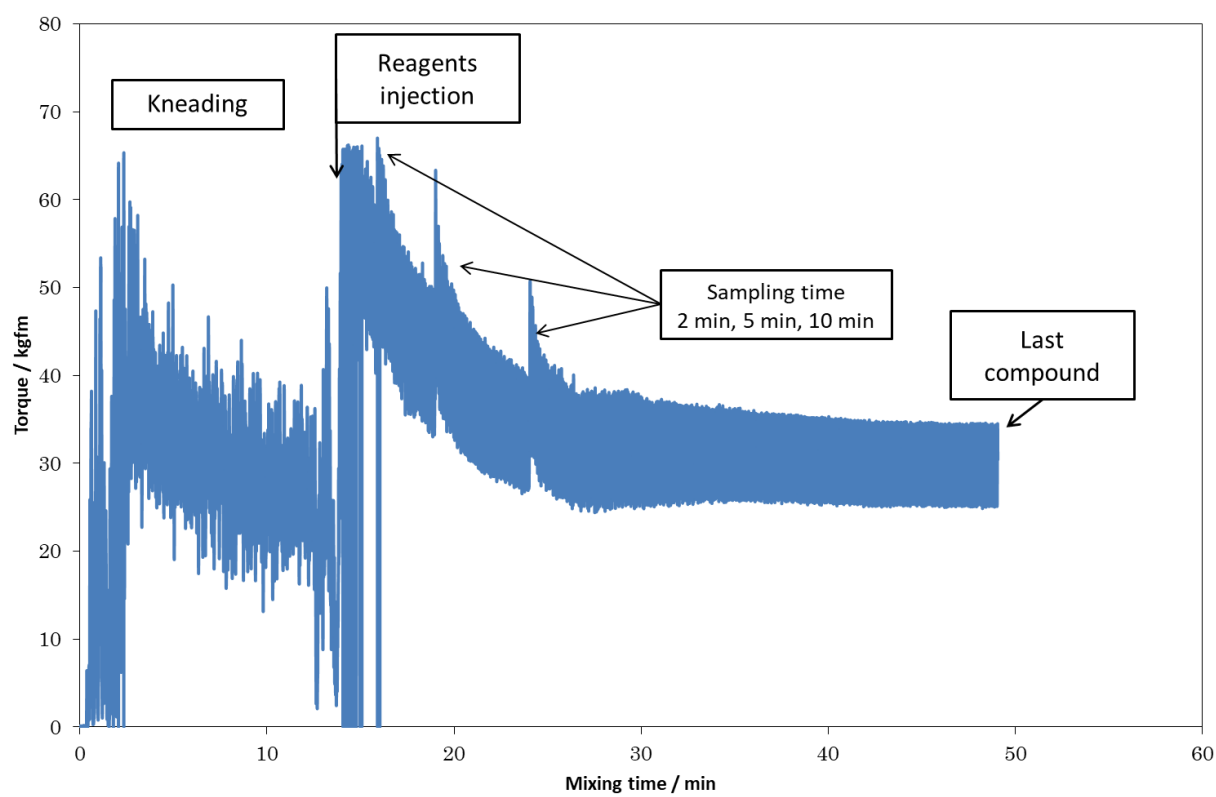


Fig.5-2 Relationship between mixing time and torque of simultaneous injection.

## 5.2 参考文献

- 1 ) Hiroaki Ono.; Hirotada Fujiwara.; Shin Nishimura. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 18392
- 2 ) Yuko Ikeda.; Norihito Higashitani.; Kensuke Hijikata.; Yota Kokubo.; Yuichi Morita.; Mitsuhiro Shibayama.; Noboru Osaka.; Takuya Suzuki.; Hitoshi Endo.; Shinzo Kohjiya. *Macromolecules* . **2009**, 42, 2741.

## 第 6 章 結論

### 6.1 本研究の結論

本研究の目的は配合資材の配合順序と練り時間を変えたゴムコンパウンドの水素特性を評価することである。上記で述べたようにゴム材料は様々な配合資材を含む複合材料である。そのため、すべての配合資材を添加したゴムコンパウンドでは、物性への影響の要因が不明瞭となる可能性がある。そこで、硫黄架橋に関連する配合資材のみで配合順序と練り時間を変えたゴムコンパウンドの物性評価を行い、硫黄架橋ゴムへの影響を明らかにした。

次に配合順序と練り時間を変数とし、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散が異なる状態の補強剤配合 **NBR** コンパウンドを作製し、配合資材の分散挙動と水素特性を調べ、ゴムコンパウンド内の配合資材の分散状況と水素特性の影響について考察した。

最後に、配合資材の分散が異なるカーボンブラック配合 **NBR** コンパウンドの一般的な物理的特性を調べ、水素特性との関係を調べた。

本研究で得られた結論を以下に示す。

第 1 章では本研究の背景と目的を示し、本研究の推進意義について述べた。

第 2 章では、配合資材の分散状況のトレーサーとして配合資材の一つである酸化亜鉛を選定し、密閉型二軸混練機を用いて配合資材の配合順序と練り時間を変数として **NBR** にて補強剤を配合しない場合における酸化亜鉛の分散性と引張強さを調べた。亜鉛濃度の混合度の結果から、配合資材の配合順序によらず積算回転数 100 回転で配合資材が均一分散していることが示唆された。しかし、亜鉛濃度の混合度と加硫したゴム試験片の強度特性との相関は見られなか

った。一般的なゴム製造工程で採用されている混練時間によって作製した NBR コンパウンドでは配合順序と混練時間による酸化亜鉛の分散速度や分散状態、また引張強さに大きな差が見られないことから、積算回転数 100 回転以上の混練により配合資材の分散性が同一の NBR コンパウンドが作製可能であることが示唆された。

第 3 章では、配合順序と練り時間を変数とし、配合資材の分散の異なるカーボンプラック配合 NBR のゴムコンパウンドを作製した。次に加硫した試験片について 10～90 MPa の高圧水素曝露を行い試験片への水素の侵入量と体積変化率を調べ、配合資材の分散状態の差異によるゴムコンパウンドの水素特性への影響について検討した。

配合資材の分散状態が異なる NBR コンパウンド加硫物について、得られた水素侵入量および体積変化率はいずれも曝露時の水素圧力とほぼ比例関係となっており、高圧水素環境におけるゴム材料の破壊は起きていないことが示唆され、水素適合性に影響しないことが判明した。

このことは配合順序が異なる場合においても、積算回転数 100 回転以上の十分な混練工程により配合資材の分散性が同等となり、得られた加硫材の架橋密度が同等となることから材料中に侵入した水素の拡散性の支配因子である自由体積が同等となることを示唆している。

第 4 章では、配合資材の分散性が異なるカーボンプラック配合の NBR コンパウンドを作製し、ゴムコンパウンドの配合資材の分散挙動や加硫したゴム試験片の一般的な物理的特性を調べた。

配合資材の添加順序が異なる混練工程により、積算回転数 100 回転以上で得

られたゴムコンパウンドの配合資材の分散状態や物性に大きな差は見られなかった。

第 5 章では、第 3 章の水素特性の評価結果と第 4 章で得られた水素特性に関与すると考えられる物性から考察を行った。配合資材が均一でないゴムコンパウンドは拡散係数が異なる成分が含まれており、配合資材が均一に分散したゴムコンパウンドと同等な水素特性の測定ができない可能性が高いと考えられる。よって、ゴムコンパウンドの配合資材の分散が均一分散していると推測される積算回転数 100 回転以降のゴムコンパウンドが良いと考えられる。しかし、積算回転数 100 回転以降は混練の進行により体積変化は増加し、飽和水素量は減少している。つまり、長時間の混練は水素特性を悪化させる可能性があることが示唆された。

## 6.2 今後の展開

### 6.2.1 高圧水素耐性ゴム材料

燃料電池自動車の燃料である水素を供給する設備のインフラでは高圧水素ガスシールのため、O リング等のゴム製シール部材が使用されている。水素ステーションの安全性、信頼性を担保する上で、O リングの信頼性は重要である。また、水素ステーションにおいては環境温度-40℃から 65℃、大気圧から約 90MPa までの範囲の高圧水素環境に曝露される。また、FCV への 70 MPa の水素ガス充填に伴い、高圧水素による加減圧が繰り返される。この結果、O リングなどの高圧水素環境で使用されるゴム部材にブリスタ破壊、はみ出し破壊、座屈破壊が起きる可能性が懸念されている。

ブリスタ破壊に着目すると、この現象を抑制するための手段としては、ゴム材料に侵入する水素量の抑制と減圧時に発生する気泡の抑制および気泡成長時の圧力に耐えうる弾性、強度特性が必要となる。ゴム材料へ侵入する水素量を制御する因子として、ゴム材料の自由体積と補強材が挙げられる。

高分子の自由体積とは分子鎖間の隙間のことを指しており、分子鎖同士の結合力が大きい場合自由体積が減少し、水素の含侵量を抑制できる。極性の高い NBR は分子鎖に極性基のシアノ基を持つため、分子間凝集力は大きくなり、自由体積が減少し侵入する水素量が抑制できる材料の一つである。また、ゴムの化学的架橋を増やすことも自由体積を減少させる方法として有効である。

ゴム産業界で用いられる代表的な補強材としてカーボンプラックとシリカが挙げられる。これまでの研究からカーボンプラックは水素を吸着する性質を持つが、シリカは水素を吸着しないことが明らかになっている<sup>1)</sup>。しかし、シリカの補強性はカーボンプラックに比べ劣るため、シリカ単体では要求されるゴムの物性を得られない。このことから両者の配合が必要となる。

減圧時に発生する気泡は、ゴム材料内に含侵した水素が減圧されるとゴム材料内の隙間から気体となることで生じるとされる<sup>2,3)</sup>。これを抑制するには、ゴム製品を製造するために用いられる配合資材を均一に分散させることが有効である。

減圧時に発生する気泡が成長すると気泡とゴムの界面部分でゴムに対し引張応力が発生する。この時の引張応力はゴムが伸び切った状であるとされ、化学的架橋により気泡が成長を抑制できる。

以上の通り高圧水素耐性ゴム材料は水素の含侵を抑える材料の使用と配合資材の均一分散、化学的架橋密度が高いことが求められる。ただしゴム材料は多くの配合資材が用いられる複合材料であり、また配合設計や混練方法、混練機器も数多く存在するため、作製されたゴム製品の配合資材の分散状態が一樣となるとは限らない。

### 6.2.2 ゴム材料の高圧水素耐性を最大化する混練手法

第 2 章から第 4 章にて混練方法の異なるゴムコンパウンドの物性は、混練の進行により大きな差が生じなくなった。つまり、時間をかけて混練を行えば、最終的に同様な配合資材の分布を持つゴムコンパウンドを作製できる可能性がある。

しかし第 3 章で報告した結果から、混練の進行により高圧水素曝露後の試験片の飽和水素量は減少するが、体積変化率は増加するという結果となった。時間をかけて混練を行うことは体積変化を増加させることにつながることを懸念される。

また、積算回転数 20 回転、50 回転の配合資材の分散の不均一状態のゴムコンパウンドでは、拡散係数が異なる成分が含まれており、配合資材が均一に分散したゴムコンパウンドと同等な水素特性の測定ができない可能性が大きい。よって、過剰に混練を実施しても混練が不足しても必要とする高圧水素耐性を得られない。ゴム材料の高圧水素耐性を最大化しうる混練は所要の混練時間を調査し、設定する必要がある。

本研究では密閉型二軸混練機を用いて実験を行い、混練時に電力、トルクチャートを記録している。記録したチャートから一般化できるような混練の目安を考察した。

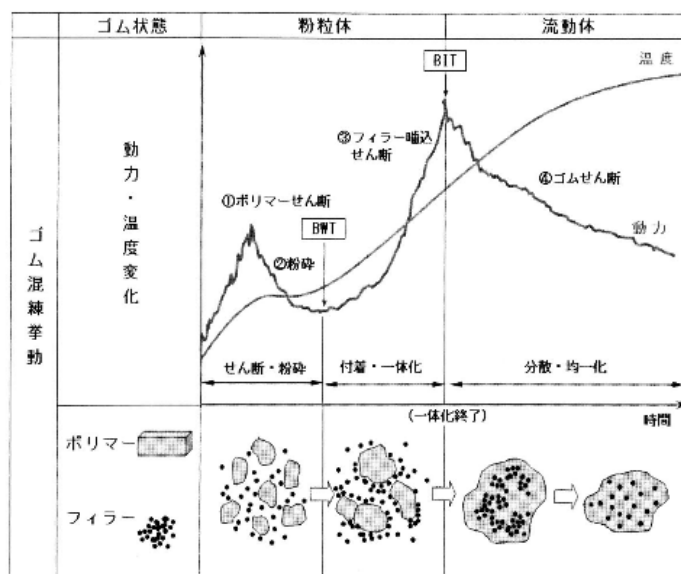
今回のゴムの混練は密閉型二軸混練機を用い、サンプリングの時間を 2, 5, 10 分とした。Fig.6-1 の図から説明すると電力またはトルクチャート上の位置は、2 分が BIT 付近に相当する。10 分は BIT 以降の電力またはトルクチャートが一定となる付近であり、5 分はその中間で BIT から電力が減少している位置である。最終ゴムコンパウンドは電力またはトルクチャートが一定になってから、30 分以上とした。

水素特性の評価結果から試験片内の配合資材の分布が不均一状態であるサンプリング時間 2 分のゴムコンパウンドの混練時の電力またはトルクチャート上の位置は, BIT に相当する. よってこの時点のゴムコンパウンドでは混練時間が不足していることを示している.

第 4 章の結果からブリスタ破壊を抑制しうる配合資材の分散や化学的架橋密度が平衡状態となる時間はサンプリング 10 分であり, 電力またはトルクが一定となる混練時間である.

よって, BIT 以降の電力またはトルク変動が均一になった時間付近において, ゴム材料の高圧水素耐性を最大化しうる混練時間が設定できると推測される. 実際の製造現場においては配合設計や混練方法, 使用している混練機器に差異があり個々の製造設備に対応した検討が必要であるが, 高圧水素耐性のゴム材料を作製する際に, 電力またはトルク変動が一定となる時間が一つの目安として活用できると考えている.

以上より, 本研究の結果は, 配合順序に関係なく, BIT を基準とした練り時間がゴムの水素特性, 特に, 体積膨張耐性を支配することを示唆している. すなわち, 高圧水素シール用ゴム材料の製造において, BIT 近傍を基準とした練り時間の探索が重要となると考えられる. また, 一般的に, ゴム材料の製造現場において, 十分な分散を得ることを目的として, 安全マージンを十分に取った練り時間を採用する. 本研究の結果は, 分散性に対する安全マージンを取ることは性能の低下を招くことを示唆する. さらに, 配合材料の投入順序が分散性に寄与しないので, 粉体を別々に配合するために要するタイムロスが減らす余地があることを示唆している. よって, 本研究の結果は, 高圧水素シール用ゴム材料の性能と, 生産効率の観点から, 実際の製造工程へ貢献できるものと考えられる.



\* BWT: Black Wet Time  
BIT: Black Incorporation Time

図2 混練メカニズム

出典：森部高司 ゴム混練技術の新展開 日本ゴム協会誌 2008, 81, 509

Fig. 6-1 Kneading mechanism

### 5.3 参考文献

- 1) 山辺純一郎 ; 中尾匡利 ; 藤原広匡 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)*  
**2008, 74, 971**
- 2) 山辺純一郎 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)* **2009, 75, 633**
- 3) 山辺純一郎 ; 西村伸 *日本機械学会論文集(A 編)* **2009, 75, 1726**

## 謝辞

本研究を行うにあたりまして、終始ご指導とご鞭撻を賜ると共に、本論文をまとめるに際し適切かつ有益なご助言をいただきました九州大学大学院 工学府水素エネルギーシステム専攻 西村伸教授に心より深く感謝の意を表します。

副査として審査を引き受けて下さいました九州大学大学院 工学府水素エネルギーシステム専攻 杉村丈一教授、大学院工学府 機械工学専攻 澤江義則教授に御礼申し上げます。

また、本論文の水素曝露試験の御協力、御助言をいただいた九州大学 水素材料先端科学研究センター 藤原広匡准教授に深く感謝申し上げます。

本研究に関しまして、終始有益かつ的確なご指導を賜り、また本論文作成に際しましても多大なご協力をいただきました九州大学 水素材料先端科学研究センター 小野皓章特任准教授に深く感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり実験設備の利用を承諾、また御助言をいただいた 久留米工業高等専門学校 生物応用化学科 渡邊勝宏准教授に心より感謝申し上げます。

ゴム練りに関する御指導、御助言及びゴム研究へのきっかけをいただいた久留米工業高等専門学校の元技術職員 権藤豊彦博士に心より感謝申し上げます。

本論文の水素曝露試験の御協力を頂きました水素機能材料学研究室及び水素材料先端科学研究センターの皆様，本論文のゴム試料作製の御協力を頂きました久留米工業高等専門学校 渡邊研究室の学生の皆様，機械工学部門事務室の皆様，久留米工業高等専門学校の学校長，事務部，教育研究支援センターの皆様を含めます関係者の方々の御理解，御協力がなければ本論文を作成することはできませんでした．誠にありがとうございました．