

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560056

研究課題名(和文) テラヘルツ分光によるゴム加硫反応の電磁気学的モデルの構築

研究課題名(英文) Creation of electromagnetic model for vulcanization reaction in rubbers by terahertz spectroscopy

研究代表者

平川 靖之 (HIRAKAWA, Yasuyuki)

久留米工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：80238344

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ゴム製造段階で不明点が多いとされる加硫反応について、テラヘルツ分光に電気計測を加えその一端を明らかにすることを目的としたものである。電気回路としては、従来の説とは異なり電気抵抗とコンデンサ成分の直列接続回路の方が電流変化を上手く説明できることが明らかとなった。THz計測については、最適加硫時間付近でTHz光透過率が極大となること、カーボンブラックを配合すると、透過率の変動が大きくなることが明らかとなった。この傾向は、THz光のゴム内部での散乱に加え、導電性の高いカーボンブラックによる表面プラズモンの影響も考えられるため、詳細な研究が、モデル構築には必要であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, a vulcanization reaction of rubbers was investigated by both electrical measurements and terahertz (THz) spectroscopy. As a tradition model of rubbers, a parallel circuit consist of a resistance and a capacitance was proposed, however, we found that a series circuits of a few parallel circuits can be consistent with the temporal variation of electrical characteristics including impedance, resistance and reactance. As for THz measurements, it was found that the THz absorbance indicated the minimum values near the optimum cure time of T90 decided by the conventional torque-cure time curve, and also found that the THz characteristics was so unstable under the existence of filler material of carbon black. This instability probably caused by some scattering inside rubber samples or surface plasmon effects. In order to clarify this instability, further investigation is necessary.

研究分野：レーザー分析

キーワード：テラヘルツ ゴム エラストマー 加硫反応 非破壊検査 等価回路

1. 研究開始当初の背景

ゴムは、我々の生活の身近な工業製品であり、自動車のタイヤを始めとして、生活に欠かすことのできないものとなっている。しかしながら、その開発・生産は、経験的な手法によるところが多く、複雑な化合物・混合物であることもあり、現代においても改良すべき余地の多い工業製品のひとつである。また、ゴム自身に関しても不明な物理的・化学的側面が多く、特にゴム製品の強度や弾性を確保するための加硫反応については、様々な説があるものの実験的に証明されたものは少なく、ゴムという工業製品の理解を難しくしている。このため、ゴム製品の製造・開発時においては、過去の経験に基づいた手法が支配的であり、エコの観点からも効率的とは言い難い状況にある。

申請者らは、2006年に九州地区で初めてテラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)システムを立ち上げ、2007年頃から世界で唯一のテラヘルツ(THz)光によるゴム製品の評価を試みている。これまでの研究により、補強剤(フィラー)であるカーボンブラック(CB)を配合すると、カーボンの金属的な性質を反映してTHz光透過率が低下し、見かけ上の吸収が増大すること、ゴム製品の品質に影響するCBの分散状況を、非破壊的に評価できる可能性のあること等を報告してきた。本手法に依れば、ゴムの製造段階における製品評価を、CBの均一分散という面から迅速かつ非破壊的に行うことのできる可能性が示され、ゴム業界関係者からも注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究は、ゴム製造段階で不明点が多いとされる加硫反応について、THz分光に電気計測を加えその一端を明らかにするものである。加硫反応時のテラヘルツ光透過特性を利用して、架橋反応によるゴム内部の網目構造を可視化し、同時にこの網目構造を電気回路に見立てて、加硫時のR、L、C成分と電流値を計測・比較することで、加硫反応の電磁気学的モデルを構築する。これにより、加硫反応の電磁気学的側面の理解が進むとともに、加硫反応を電氣的に評価することが可能となり、従来法では困難な製造時の加硫反応のリアルタイム評価の実現、ひいてはゴム製品の品質・性能の飛躍的な向上に結びつく期待される。

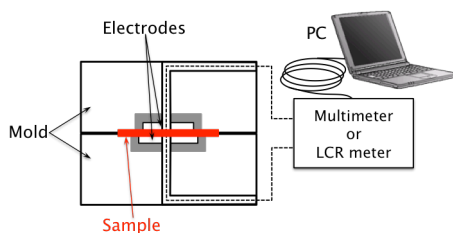


図1 ゴム電気特性測定用システム

3. 研究の方法

本研究は、3つの項目に分けられ、平成24年度から3年間にわたり、研究・開発を進める予定である。つまり、①久留米高専において、THz-TDSによるゴム中の加硫反応による架橋網目構造発生・時間変化の可視化、②久留米高専において、ゴム試料の電気回路定数(抵抗、インダクタンス、キャパシタンス)の計測と、同時に計測する電流-加硫時間曲線による等価電気回路導出、③大阪大学の高出力THz光を用いた試料の広範囲・高解像度イメージングを利用した②のモデルの妥当性の確認、更なる高精度化、の計画であった。実際には、平成24年度後半から、基本波光源であるフェムト秒レーザーが不調になったものの、補正予算により高機能なTHz分光システムが設置され、これを利用できることになったため、当初の計画とはかなり異なる方法で研究を行った。

(1) 平成24年度

主に、ゴムの等価回路の導出に関する研究を行った。試料としては、アクリロニトリル・ブタジエンゴム(NBR)に通常の加硫ゴムを作製するために必要な配合剤のなかで、補強剤であるカーボンブラックを含まない混合ゴム(未加硫)を用意した。年度当初は、インピーダンスZのみを計測できるシステムしかなかったため、計測パラメータは、このZと電流Iのみであったが、後半に新規にLCRメーターを導入したため、25年度からは、R、L、Cを独立して計測した。

(2) 平成25年度

平成24年度と同じ試料を用い、インピーダンスの各成分(抵抗成分、インダクタンス成分、キャパシタンス成分)の特性について計測を行った。また、これらの周波数依存性についても検討を行った。テラヘルツ分光については、25年度はゴムの透過(吸光度として評価)の分布を標準偏差として評価する手法の開発のみにとどまった。

(3) 平成26年度

試料をTHz吸収の少ないスチレン・ブタジエンゴム(SBR)ベースのものに変更し、カーボンブラックの影響について、電気計測並

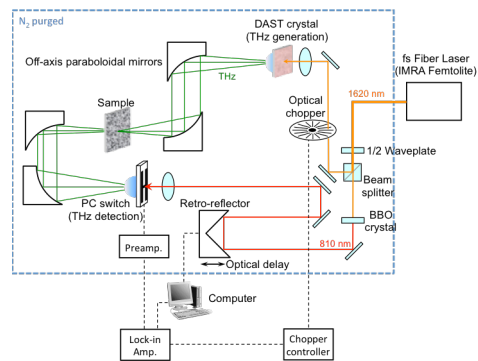


図2 THz計測システム

びに THz 計測を行った。計測は透過計測とし、透過率から吸光度を求め、吸光度により評価を行った。

使用した装置のシステムは図 1, 2 に示す。

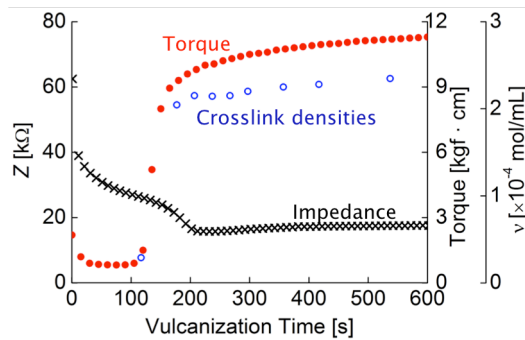
4. 研究成果

以下には、研究成果を年度毎ではなく、実験の種類別で記述することとする。

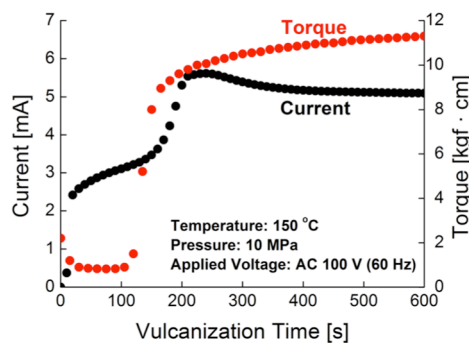
(1) ゴムの加硫反応時の電気的特性変化

試料として、NBR ベースの配合ゴムを用いた。フィラーである CB は、THz 光を反射し、透過計測の SN 比を悪化させるため、この実験では配合していない。加硫条件は、圧力 10 MPa、温度 150°C とした。図 3(a) には、得られたゴムのインピーダンスの加硫時間特性曲線を、従来のトルク計測法（キュラストメーター使用）と網目鎖濃度曲線（トルエンに浸潤し評価する手法）と併せて示している。最適加硫時間 T_{90} は、トルク曲線から 180 s 程度であることが分かるが、網目鎖濃度とともにインピーダンス曲線も T_{90} 付近に変曲点を有し、加硫反応進行に依存して値が変化していることが確認できる。同時に計測した電流は、（当然ながら）このインピーダンス曲線を上下反転した形状となった（図 3(b)）。

本加硫電流曲線を利用して、スコーチ現象の確認を行った結果が、図 4 である。スコーチとは、配合ゴムが製造後に自然に加硫反応

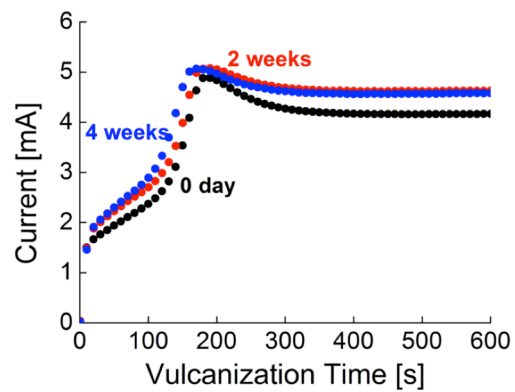


(a) インピーダンス曲線

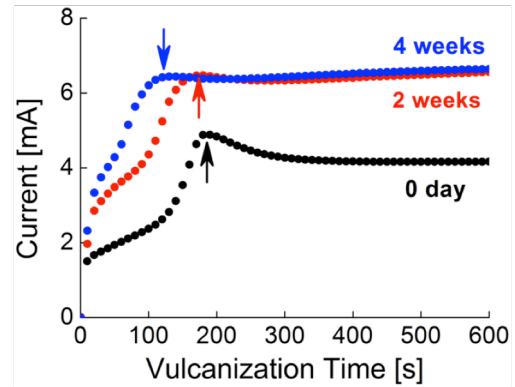


(b) 電流曲線

図 3 加硫反応時のゴムのインピーダンス変化と従来法との比較



(a) 冷蔵庫保存

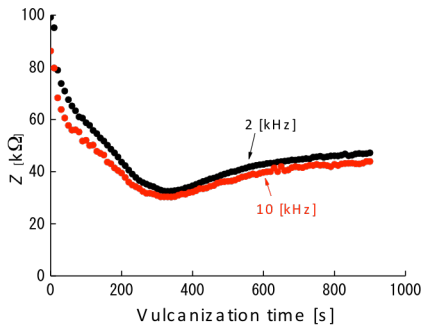


(b) 室温保存

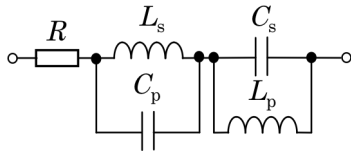
図 4 スコーチ現象の電気特性による確認

を起こし、加硫が進んでしまう現象のことである。図 4 は、配合ゴムを直射日光をさえぎった状態で、冷蔵庫に保存したものと室温で保存したものを比較した結果である。パラメータは保存期間となっている（製造当日、2 週間後、4 週間後）。冷蔵庫で保存した図 4(a) では、保存期間が加硫電流曲線のプロファイルに影響することはなかったが、室温保存では、保存期間が長くなるほど矢印で示した電流曲線の変曲点（最適加硫時間 T_{90} に相当するものと考えられる）が加硫時間の少ない方向にシフトし、内部で加硫反応が進んでいたことを示唆している。従来法では、スコーチ現象の評価が困難であったため、本手法は、製造工程におけるスコーチ評価にも有用である可能性が確認できた。

電氣的計測では、電気回路的モデルを構築するために、周波数特性について計測を行った。結果を図 5(a) に示すが、今回の計測では 2 kHz, 10 kHz と余り大きな差がない周波数におけるインピーダンス曲線を計測したため、その特性に顕著な際は確認できなかった。この特性を元に、等価回路を算出したのが図 5(b) である。従来は、抵抗とキャパシタンス成分の並列回路であるというのが定説であったが、本研究においては、並列回路の直列回路が最も可能性が高いことが示された。この等価回路が、時間とともにどのように変化していくのかを理解したい、というのが本研究の目的である。



(a) インピーダンスの周波数依存性



(b) 導出された等価回路

図 5 周波数特性と等価回路

(2) THz 計測による評価

当初、THz システムの基本波光源であるフェムト秒レーザーが不調であったため、フィルターの分散の客観的な評価の指標として、THz 吸光度分布の標準偏差が利用できないかについて検討を行った。フィルターとしては CB と BaSO₄ を用いた。この結果によると、フィルターの配合量が増大するにつれ、吸光度分布の標準偏差が小さくなっていくことが分かる。フィルター分子が多くなるほど、その分布のバラツキが少なくなることと対応しており、妥当な結果と考えられる。今後、配合剤の分散評価に、標準偏差を 1 つの指標として利用することとした。

続いて、加硫反応の THz 分光による評価を試みた。試料としては、SBR ベースの配合ゴムとし、最初は計測の SN 比を上げるために、フィルターである CB を配合しない試料とした。実験では、まず、クラスとメーターによるトルク計測で最適加硫時間 T90 と試料を用意すべき加硫反応時刻を決定した (図 7(a))。THz 計測では、THz 光の透過を吸光

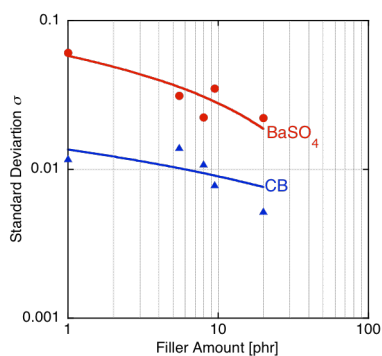
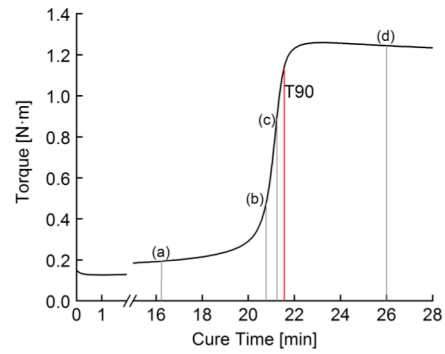
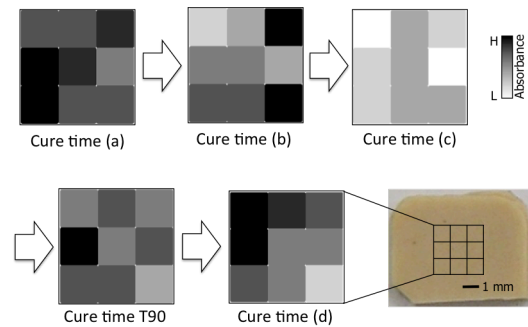


図 6 フィルターの分散を THz 吸光度分布の標準偏差で評価



(a) キュラストメーターによるトルク計測で求めた最適加硫時間 T90 とゴムサンプル作成時刻 (a~d)。



(b) CB 非配合の配合ゴム加硫時の THz 吸光度イメージング。最適加硫時間は T90。

図 7 CB 非配合の配合ゴム加硫時の特性。

度として評価し、その大きさを使って分布をしめすイメージング処理を行った。イメージングでは、THz 吸光度スペクトルの SN 比の良好な周波数帯の吸光度スペクトルを周波数に関して積分し、代表値としたものを利用した。図 7(b)にその結果を示す。加硫開始からしばらくは、THz 吸光度が大きな状態が続くが、最適加硫時間付近になると吸光度が低下し、THz 光が透過しやすくなることが分かる (Cure time (c))。その後、再び THz 吸光度が大きくなっていく傾向が確認できる。この傾向は再現性があることを確認した。

この THz 吸光度の一時的な低下の原因は、現段階では推測の域を出ないが、加硫反応で構築されるメッシュ構造 (網目鎖) と THz 光が光学的に干渉している可能性も拭いきれない。もしくは、化学反応により単純に一時的に THz 光の透過が大きくなっているだ

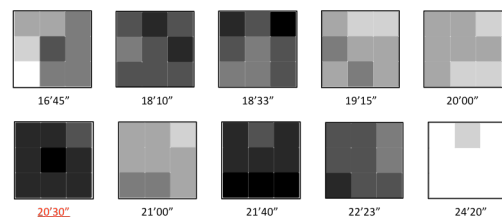


図 8 CB 配合の配合ゴム加硫時の THz 吸光度イメージング。最適加硫時間 T90 は、20 分 30 秒。イメージングのスケールは、図 7 に同じ。

けの可能性もある。この点については、現在も検討を進めているところである。

最後に、フィラーである CB を配合した飼料を用意し、同様なイメージングの実験を行った。図 8 にその結果を示す。図 7 と同様に最適加硫時間付近で THz 光の吸光度が低下する現象は確認できたものの、T90 後にも吸光度が低下する現象が見られるなど、CB 無配合の飼料を使った計測と比較すると、その特性の安定性がかなり乏しいことが明らかとなった。この不安定性の原因も現時点でははっきりとしないが、CB がゴム内部に存在することに依る THz 光の散乱の増大、ゴム表面での CB による表面プラズモンの影響も排除できないと考えている。

予想に反して、CB 配合時には THz データについては不安定であり、ベースとなる電氣的等価回路は算出できたものの、ゴム内部のどのような反応や構造が、電気回路としての値に反映しているのかを追跡するところまでには至らなかった。これは、上記のように、複数の現象が影響している可能性が高いため、現在も慎重に研究を進めているところである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 平川靖之、榎藤豊彦、渡邊勝宏、森哲夫、藤道治、「テラヘルツ分光によるゴム練り行程中の配合剤分析」、平成 26 年度応用物理学九州支部学術講演会、大分大学 (大分県大分市)、平成 26 年 12 月 7 日
- ② 平川靖之、榎藤豊彦、渡邊勝宏、森哲夫、藤道治、「テラヘルツ光によるゴム加硫反応評価の可能性」、日本ゴム協会第 26 回エラストマー討論会・依頼講演、愛知工業大学 (愛知県豊田市)、平成 26 年 12 月 5 日
- ③ 青柳美里、見良津黎、平川靖之、野口剛、斗内政吉、大竹秀幸、「テラヘルツ分光を用いたエラストマー内のフィラー分散評価」、日本ゴム協会、第 25 回エラストマー討論会、京都大学 桂キャンパス (京都府京都市)、平成 25 年 12 月 10 日
- ④ 平川靖之、税田祐毅、大野義智、榎藤豊彦、森哲夫、野口剛、斗内政吉、大竹秀幸、「テラヘルツ光吸収特性によるゴム評価の可能性」、日本ゴム協会、第 25 回事例発表会、博多駅 (福岡県福岡市)、平成 25 年 9 月 27 日

- ⑤ Y. Hirakawa, Y. Ohno, T. Gondoh, T. Mori, M. Tonouchi, H. Ohtake, T. Hirosumi, "Distribution Variation of Carbon Black in Tensile-Tested Rubbers Estimated by Terahertz Time-Domain Spectroscopy", The 10th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR 2013), Kyoto, July 3, 2013.
- ⑥ T. Eguchi, Y. Saita, Y. Hirakawa, T. Gondoh, T. Mori, M. Tonouchi, H. Ohtake, T. Hirosumi, "Visualization of Progress of Vulcanization Reaction in Rubbers by Terahertz Time-domain Spectroscopy", International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology 2013(OTST2013), Kyoto, Apr. 4, 2013.
- ⑦ R. Miratsu, Y. Hirakawa, T. Gondoh, K. Watanabe, T. Mori, "Temporal measurements of electric impedance of rubber during vulcanization", 3rd Thailand-Japan Rubber Symposium, Tokyo, Mar. 12, 2013.
- ⑧ R. Miratsu, Y. Hirakawa, T. Gondoh, K. Watanabe, T. Mori, "Changes of Electric Characteristics of Rubber Compounds during Vulcanization Reaction", 2012 International Symposium on Technology for Sustainability (ISTS2012), Bangkok, Nov. 22, 2012.
- ⑨ Y. Saita, Y. Hirakawa, Y. Ohno, T. Gondoh, T. Mori, M. Tonouchi, H. Ohtake, T. Hirosumi, "Detection of Additives Localization in Rubber Vulcanizates by Terahertz Spectroscopy", The 2nd International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano 2012), Okinawa, July 4, 2012.
- ⑩ 見良津黎、税田祐毅、平川靖之、榎藤豊彦、渡邊勝宏、森哲夫、「ゴムの加硫時における電気物性測定」日本ゴム協会 2012 年年次大会研究発表会、京都大学 桂キャンパス (京都府京都市)、2012 年 5 月 25 日

[その他]

ホームページ等

研究内容 :

http://apollo.cc.kurume-nct.ac.jp/~hirakawa/world/Lab_Files/sub1.html

シーズ :

<http://www101.cc.kurume-nct.ac.jp/profile/Es26-hirakawa.pdf>

6. 研究組織

(1)研究代表者

平川 靖之 (HIRAKAWA, Yasuyuki)
久留米工業高等専門学校・電気電子工学科・教授
研究者番号 : 80238344

(2)研究分担者

斗内 政吉 (TONOUCHI Masayoshi)
大阪大学・レーザーエネルギー学 研究センター・教授
研究者番号 : 40207593

(3)連携研究者

()

研究者番号 :