

令和元年6月19日現在

機関番号：57101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05925

研究課題名(和文) ゴム製品におけるフィラー補強効果のテラヘルツ分光による解明

研究課題名(英文) Understanding of Filler Effect in Rubber Products 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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゴム製品中のカーボンブラック(CB)の果たしている役割を、テラヘルツ分光を用いてマクロ的な視野で詳細に評価し、最適なCB配合条件を明らかにすることを目的とした。

具体的には、異なる種類のCBを配合した試料を用意し、引張試験とテラヘルツ分光による評価を行った。その結果、経験則として知られているハイストラクチャーのCBが好ましい点は、引張試験でもテラヘルツ吸光度のパラッキによっても確認することができた。一方、粒子径については、特に大きな場合は引張伸びの点に問題があるが、テラヘルツ吸光度からはCB分散の点では好ましいことが分かった。CB配合量の影響については今後の課題である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゴム製品製造に関する技術・知見は、経験的なものが殆どで、技術の発達した現在でも職人芸的な手法で開発・製造が行われている。そのため、補強剤として重要なフィラーを始めとする配合剤の性状や配合比など、経験則に縛られており効率的とはいえない状況にある。本研究で明らかにするフィラーによる補強効果は、業界にとって重要な点であることは言うまでもなく、学術的にも十分に解明されておらず、産学両面から見てもその意義は大きいものがある。本研究により、経験則に基づいてきた従来の手法を改善できれば、現状でもすぐれた品質の国産品のレベルを更に上げられるばかりでなく、今までにない特性の製品の実現も期待できる。

研究成果の概要(英文)： In this study, a role of carbon black (CB), which is widely used as filler material, was investigated using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) from a macroscopic viewpoint. In the experiments, various CB were prepared and mixed with other additives and polymer to obtain compound rubbers. These compound rubbers were cured for several vulcanization time and evaluated by tensile testing machine and THz-TDS system.

We found that the THz absorbance had correlation to the CB structure and better CB dispersion was obtained in rubber samples with high-structure CB or small particle size CB as known in rubber industry. We also found that the present experiment system has several problem to investigate further.

研究分野：レーザー分析科学

キーワード：ゴム フィラー テラヘルツ分光

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

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、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、経験的手法によるところが多く、また、複雑な混合物・化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であることはあまり知られていない。補強剤として配合されるフィラー材料の製品中の均一分散は、特に製品品質に直接影響すると言われ、未だに製造段階における第一の課題とされているものの、確立された評価法がなく、非破壊検査法に対する要望には非常に強いものがある。

研究代表者らは、テラヘルツ時間領域分光法(THz-TDS)によるゴム材料・製品の非破壊評価を試みている。これまでの研究により、代表的な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し、CB の分散状況を、非破壊的に評価できることを報告してきた。学会・産業界では、新しい評価法として大きな注目を集めている。

その中でも極めて注目されているのは、引張試験後のサンプル断裂部の THz 光による CB 分散イメージングである(図1)。CB 分布の少ない箇所が切れているという当然と言えば当然の結果ではあるが、切れる際に CB がどのように分布しているのかを明らかにした例はなく関係者に大きな衝撃を与えたようであった。本結果発表の場では、実際に引張られて切れる前の状態の分布を知りたいという声が高く、また、学術的にもゴム強度は動的に引張られたときの CB の分散状態が効いていると言われており、この点を明らかにすることは、学術的にも産業的にも極めて重要である一方、やはり経験則に大きく依存していることを認識した。

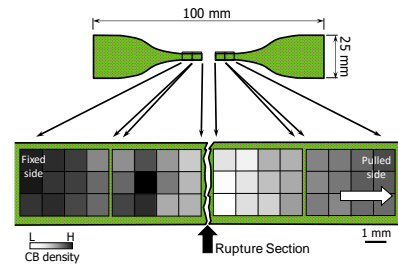


図1 THz 光による引張試験片の CB 分散イメージング(業績8)

2. 研究の目的

ゴム製品は、補強効果を持たせるためにフィラーとしてカーボンブラック(CB)等が配合される。しかしながら、その補強効果の詳細は、ゴム製品というバルク状態での応力試験等に依るか、電子顕微鏡による微細すぎる領域の議論のみである。そこで、本研究では、バルクの形を取りながら、よりミクロな非破壊観察ができるテラヘルツ光を用いて、加硫(架橋)反応で生じるメッシュ構造と CB の性状の関係を絡めて計測を行った。本研究により、強靱なゴムを実現するには、CB がどのように分布するのが好ましいのか、どのような形状・サイズの CB が好ましいのかを実証・解明し、製品品質向上に結びつけるとともに、経験的手法に依存しているゴム製造の基礎的な箇所を学術的に明らかにすることを目的とした。

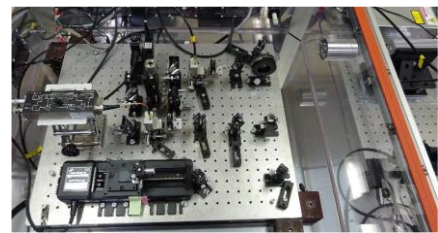


図2 THz-TDS システム

3. 研究の方法

本研究では、図2に示す自家製のテラヘルツ時間領域分光(THz-TDS)システムを利用した。試料であるゴムを伸ばした状態でラスタースキャンしながら計測できるようにする専用サンプルステージ(図3)を用意した。

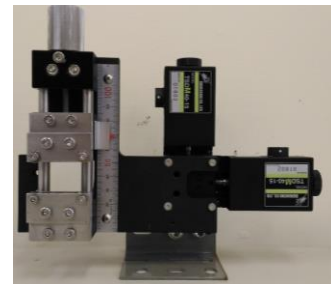


図3 延伸サンプル計測用ホルダー

サンプルとしては、ポリマー単体での THz 吸光度が比較的小さいスチレンブタジエンゴム(SBR)をベースとする加硫ゴムを用いた。詳細な配合を表1に示す。CBなしのサンプルは、研究のベースとなる加硫反応で生成されるメッシュ構造による補強効果のデータ取得のために作製・評価した。その後、CB 配合のサンプルを用いて評価を行った。CB の形状等の影響を調べるため、表2に示す5種類のCBを用いて実験を行った。また、引張強度との相関を調べるため、小型引張試験機を初年度に導入した。

評価方法としては、研究代表者のグループで通常行っている THz 光吸光度の代表値によるイ

表1 サンプルの配合表

配合剤	物質名	量 [phr]
ポリマー	SBR	100
フィラー	Carbon Black	0 or 5
加硫促進剤	Stearic Acid	1
	ZnO	5
加硫剤	S	1
加硫促進剤	CBS, MBTS, TMTD	1

表2 使用したCB一覧

CB (SEAST)	3	3H	300	9	50
粒子径 [nm]	28	27	28	19	43
DBP吸収量 [cm ³ /100g]	101	126	75	115	115

東海カーボン(株)資料より

メーキング処理とした。図4に示すように、THz吸光度スペクトルのSN比が良好である周波数域内で吸光度を積分し、その値を代表値としてマッピングするものである。

4. 研究成果

(1) 加硫最適時間の確認

異なるCB配合で最適加硫時間T90が異なることも考えられるため、まず加硫試験機を使って加硫反応を評価した。図5に結果を示すが、どの種類のCBを用いても加硫状態にはあまり歳がないことを確認することができた。この結果から、本研究で用いる加硫状態(時間)を一つのCBに対して、T5, T30, T50, T70, T90, T100のうちの3もしくは4つとすることとした。T100は加硫反応が完了する状態、T5, T30, T50, T70はそれぞれ加硫反応完了状態のトルクが、5, 30, 50, 70%であることを示す。

(2) CB無配合の延伸時のTHz吸光度

本研究で作製した延伸状態でTHz-TDS計測を可能とするサンプルホルダーでは、最大42%まで延伸できる。このホルダーを用いて、まずCBを配合しないサンプルを作製し、延伸によるTHz光透過がどのような影響を受けるのかを調べた。図6にその結果を示す。本実験では、各サンプル3×3=9点の計測を行い、マッピング処理を行った。グレースケールはTHz光吸光度の大小を示しており、黒い方が吸光度が大きいことを表している。加硫状態はT30, T70, T90, T100の4状態とした。この結果から、いずれの加硫状態においても、延伸に伴いTHz光の吸光度が増大している、すなわち透過が減少していることがわかる。

本結果から、加硫反応に伴う網目鎖構造のTHz吸光度への影響が判明した、すなわち、網目鎖濃度とTHz光吸光度に相関があることが判明したため、以降行うCB配合のサンプル評価の際には、CB無配合のサンプルのTHz吸光度を差し引いて評価した。

(3) CB配合サンプルの評価

引き続き、各種CBを配合したTHz吸光度を図6と同様に、延伸(Strain)が21, 42%の状態での評価を行った。図7にCBとしてSEAST 300を使った時の結果を示す。本結果からは、延伸が大きくなると吸光度は低下し、加硫反応が不十分な状態では、吸光度のばらつきが大きいように見える。同じ評価を今回の研究で用いた全てのCB配合サンプルについて行い、各サンプル9点のTHz光平均吸光度とその分布の分散を変動係数(CV)で評価し、それぞれ一つにグラフにまとめた。結果を図8と図9に示す。図8は、CBのストラクチャーの影響を見るために、標準的なCBのSEAST 3 (HAF)を基準として、それよりストラクチャーの大きなSEAST 3H (HAF-HS)と小さなSEAST 300 (HAF-LS)を比較したものである。一方、図9は、CBの粒子径の影響を見るために、SEAST 3 (HAF)を基準として、それより粒子径の大きなSEAST 50 (FEF)と小さなSEAST 9 (SAF)を比較したものである。

これら2つの図から、ストラクチャーと粒子径との関係を見てみると、THz吸光度はストラクチャーが大きくなると増大する傾向があることが分かる。また、THz吸光度の分布のばらつきである変動係数(分散)は、ハイストラクチャーの方が小さく好ましいことが分かる。延伸との関係については、T90, T100のサンプルの分散がいずれのCB、延伸でも小さく加硫反応が落ち着いてきていることを反映していると考えられるが、それ以上の傾向を読み取るのは難しい。また、粒子径については、粒子径の小さなSEAST 9のぶんさんが小さいこと、大粒子径のSEAST 50以外は、T90, T100のサンプルがやはり分散が小さい傾向が見られる。大粒子径のSEAST 50の分散状況は、延伸状態や加硫状態にかかわらずほぼ一定の範囲に入っており、他のCBとはかなり様子が異なることが見て取れ

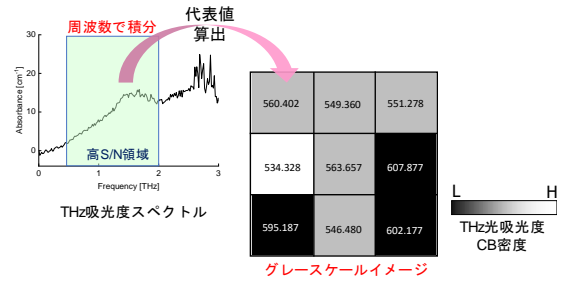


図4 THz吸光度のイメージング処理

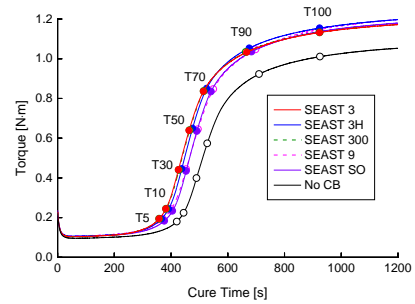


図5 各種CB配合サンプルの加硫特性

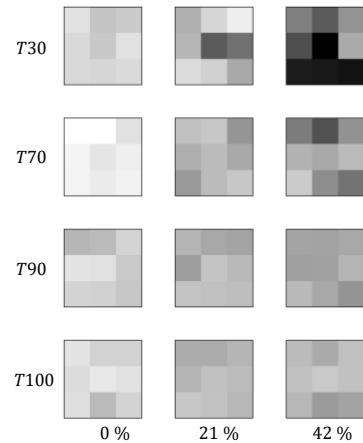


図6 CB無配合サンプルの延伸時のTHz吸光度分布

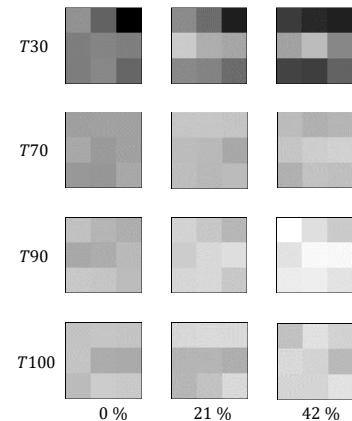


図7 SEAST 300配合サンプルの延伸時のTHz吸光度分布

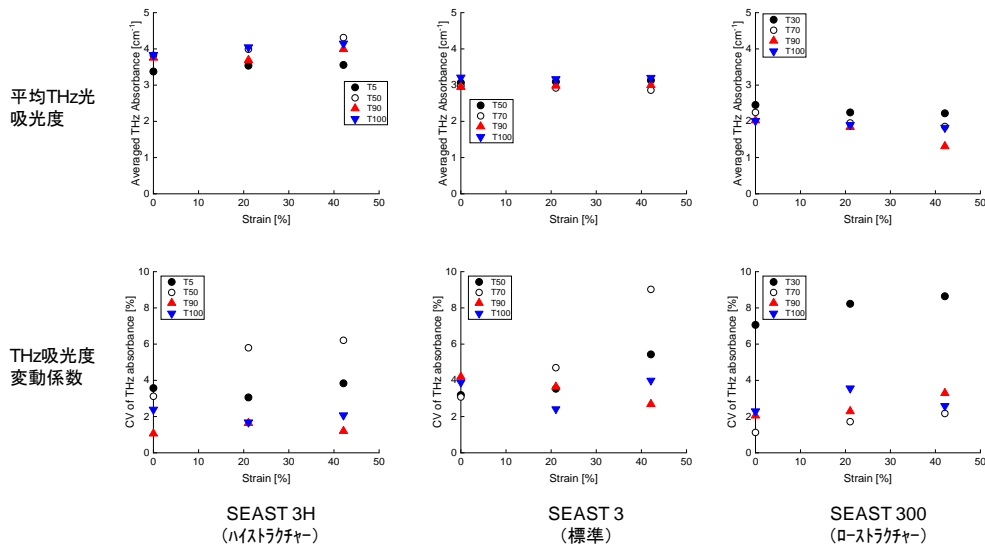


図 8 CB 配合サンプルの平均 THz 光吸光度及び吸光度分布変動係数の延伸依存性 (パラメータ : CB ストラクチャー)

る。ハイストラクチャーや小粒子径の CB の分散が良好であることは、従来から業界では広く知られており、今回の研究ではその点を THz 光により再確認ができてきたことになる。この点をゴム強度から再確認した結果を図 10 に示す。これは引張試験の結果を示したものであるが、T90 の応力と変形 (延伸) の値からも、ゴム製品としては、ハイストラクチャーの CB を用いたものが良好であることが、この引張試験結果から分かる。この他の CB 配合のサンプルについても同様に引張試験を行ったが、ゴム製品として最も好ましい結果が得られたのは、ハイストラクチャー SEAST 3H のサンプルであった。

CB のストラクチャーと THz 光吸光度との関係は上記のようにストラクチャーが大きくなるにつれて、吸光度も増大している。この様子をグラフにまとめたのが図 11(a)である。CB のストラクチャーは一般にフタル酸ジブチ(DBP)の吸着量で評価するが、DBP 吸着量に対して線型的に THz 光吸光度が増大していることが確認できる。これは、図 11(b)のように考えることができる。サンプル製造時の混練過程で CB がある程度粉碎されていることは考えられるが、一般にはある程度ストラクチャーが残っているとされている。また、粉碎されたとしても、元のストラクチャーの大きさを反映したフラグメントになっていると考えられる。そうすると、ローストラクチャーの CB 配合のサンプルでは、入射 THz 光は図に示すように透過しやすく、ハイストラクチャーの CB 配合サンプルでは反射・散乱が大きく、透過が減少していると考えerことは妥当であろう。このような過程で、図 8 のような結果が得られたものと考えられる。

今回の研究で用意したサンプルホルダーでは変形 (延伸) は最大 42% で図 1 のような引張試験で断裂する変形 200% 程度と比較すると、はるかに小さな延伸である。そのため、ゴムサンプ

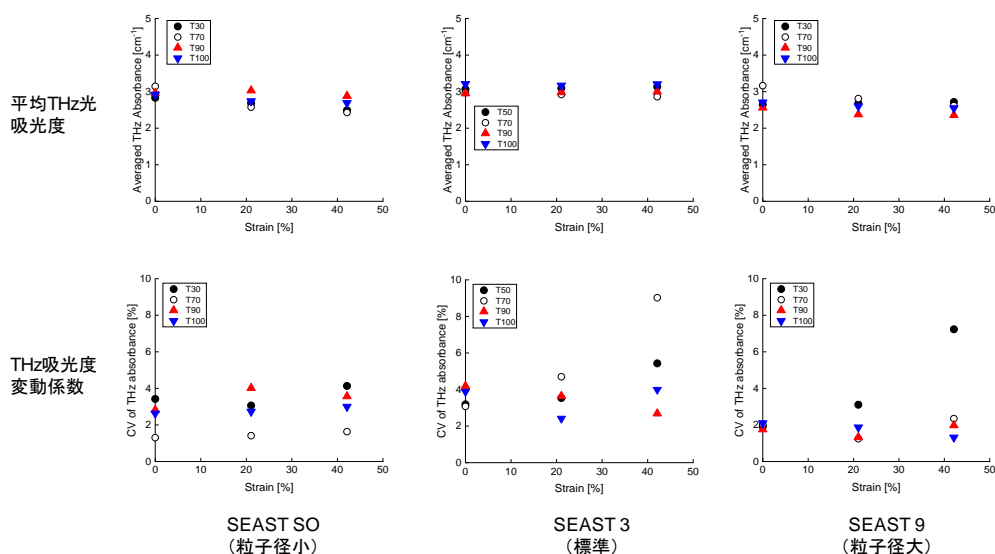


図 9 CB 配合サンプルの平均 THz 光吸光度及び吸光度分布変動係数の延伸依存性 (パラメータ : CB 粒子径)

ル内の CB に対する影響が少なく、図 8 や図 9 の結果のように、延伸に対する変化の傾向があまり出てこなかったと考えている。図 1 の結果は CB が 1 phr の配合であるものの、本来のフィラーとしての役割を出すためには、10 phr は配合したいところである。しかし、今回は信号の高い SN 比を確保するために、THz 光の配合量を 5 phr に抑えたことも CB の挙動に影響した可能性がある。今後は、これらの点を改善して研究を継続したいと考えている。

本研究では、ゴム製品中のカーボンブラック (CB) の果たしている役割を、テラヘルツ分光を用いてマクロ的な視野で詳細に評価し、最適な CB 配合条件を明らかにすることを目的とした。具体的には、異なる種類の CB を配合した試料を用意し、引張試験とテラヘルツ分光による評価を行った。その結果、経験則として知られているハイストラクチャーの CB が好ましい点は、引張試験でもテラヘルツ吸光度のバラツキによっても確認することができた。一方、粒子径については、特に大きな場合は引張伸びの点に問題があるが、テラヘルツ吸光度からは CB 分散の点では好ましいことが分かった。CB 配合量の影響については今後の課題である。

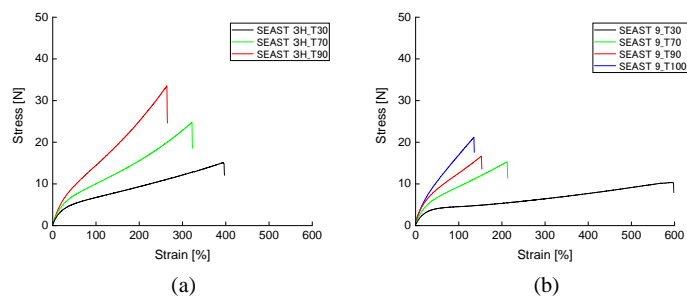


図 10 THz 吸光度の分散の小さな(a)SEAST 3H (ハイストラクチャー) と(b)SEAST 9 (小粒子径) 配合サンプルの引張試験結果

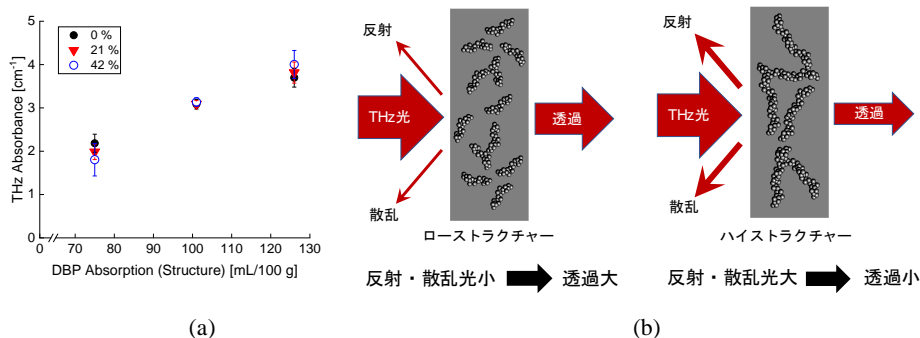


図 11 THz 吸光度の分散の小さな(a)SEAST 3H (ハイストラクチャー) と(b)SEAST 9 (小粒子径) 配合サンプルの引張試験結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Yuki Yasumoto, Yasuyuki Hirakawa, Toyohiko Gondo, “Evaluation of Vulcanization Depth of Thick Rubber Products by Terahertz Radiation”, IOP conference series: Materials Science and Engineering, IRC and NSPM 2018, 査読あり, 2019, to be published.
- ② 平川靖之、テラヘルツ光によるゴム構造可視化への挑戦、日本ゴム協会誌, 査読あり, 91(10) 2018, pp. 375-382
- ③ Yasuyuki Hirakawa, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Seiichi Hirano, Tsuyoshi Noguchi, “Dependence of THz Signals on Carbon Black Compounding Amount in Vulcanized Rubber”, Technical Digest of CLEO: Conference on Lasers and Electro-Optics 2017, 査読あり, 2017, ATH4B
- ④ 平川靖之、テラヘルツ光によるエラストマー中の配合剤分散非破壊評価法の開発、日本ゴム協会誌, 査読あり, 2017, 第 90 巻第 6 号
- ⑤ Yasuyuki Hirakawa, Tatsuhiro Yamauchi, Jumpei Yoshimatsu, Ayaka Nobuzuka, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Tesuo Mori, “Evaluation of Rubber Products by Electromagnetic methods - Terahertz Spectroscopy and Electrical Circuits Analysis -” Proceedings of International Rubber Conference 2016 (IRC 2016)), 査読あり, 2016, A-19
- ⑥ Yasuyuki Hirakawa, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Seiichi Hirano, Tsuyoshi Noguchi, “Evaluation of Filler Material Concentration in Elastomers by Reflection Measurement Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy”, Abstracts of Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Terahertz 2016, 査読あり, 2016, pp. 77-78

[学会発表] (計 11 件)

- ① 佐伯潤乃介、小幡ナシム、権藤豊彦、平川靖之、延伸によるカーボンブラック分散変化のテラヘルツ光による分析、日本ゴム協会 2019 年年次大会, 2019、京都
- ② Yasuyuki Hirakawa, “Nondestructive Evaluation of Elastomers by Terahertz Time-domain

Spectroscopic Technique - Application to Visualize Dispersion of Filler Materials and Condition of Cross Linking”, The 7th Annual Conference of AnalytiX-2019, 2019, Singapore

- ③ 平川靖之、ゴム非破壊評価へのテラヘルツ光応用の試み、応用物理学会テラヘルツ電磁波技術研究会 第1回研究討論会「テラヘルツ波・高周波のデバイス・センシングの研究開発と応用」、2018、福岡
- ④ Yasuyuki Hirakawa, Yuki Yasumoto, Toyohiko Gondo, “Trial Evaluation of Vulcanization Depth of Thick Rubber Products by Terahertz Radiation”, Abstracts of International Rubber Conference 2018 (IRC 2018), 2018, C02, Kuala Lumpur
- ⑤ 安本勇輝、神野拓也、榎藤豊彦、平川靖之、テラヘルツ光によるゴム内加硫深度評価の試み、日本ゴム協会 2018 年年次大会（創立 90 周年記念大会）、2018、埼玉
- ⑥ 小幡ナシム、濱崎瑤子、神野拓也、榎藤豊彦、平川靖之、延伸に伴うゴム網目構造変化のテラヘルツ域での可視化、2017 年応用物理学会九州支部学術講演会、2017、宮崎
- ⑦ 平川靖之、エラストマー分析へのテラヘルツ分光法応用の可能性、日本ゴム協会第 239 回ゴム技術シンポジウム、2017、東京
- ⑧ Yasuyuki Hirakawa, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Seiichi Hirano, Tsuyoshi Noguchi, “Dependence of THz Signals on Carbon Black Compounding Amount in Vulcanized Rubber”, Technical Digest of CLEO: Conference on Lasers and Electro-Optics 2017, 2017, AT4B, San Jose
- ⑨ 平川靖之、テラヘルツ分光法によるゴム可視化・評価の可能性、第 4 回秋季ゴム・エラストマー技術講座「ゴム材料の可視化技術」、2016、福岡
- ⑩ Yasuyuki Hirakawa, Tatsuhiro Yamauchi, Jumpei Yoshimatsu, Ayaka Nobuzuka, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Tesuo Mori, “Evaluation of Rubber Products by Electromagnetic methods - Terahertz Spectroscopy and Electrical Circuits Analysis -” Proceedings of International Rubber Conference 2016 (IRC 2016)), 2016, A-19, Kitakyushu
- ⑪ Yasuyuki Hirakawa, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Seiichi Hirano, Tsuyoshi Noguchi, “Evaluation of Filler Material Concentration in Elastomers by Reflection Measurement Using Terahertz Time-Domain Spectroscopy”, Abstracts of Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Terahertz 2016, 2016, pp. 77-78, San Sebastián

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 http://www.cc.kurume-nct.ac.jp/~hirakawa/world/Lab_Files/index.html

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：榎藤 豊彦（平成 30 年度は退職により分担者から外れた）

ローマ字氏名：Gondo Toyohiko

所属研究機関名：久留米工業高等専門学校

部局名：教育研究支援センター

職名：技術職員

研究者番号（8 桁）：70751668

研究分担者氏名：神野 拓也

ローマ字氏名：Kamino Takuya

所属研究機関名：久留米工業高等専門学校

部局名：教育研究支援センター

職名：技術職員

研究者番号（8 桁）：60751683

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。