

# 加硫促進助剤がカーボンブラック充填ゴムの 構造と物性へ与える影響

発表者：渡部 健人 (東京事業所高分子技術部)  
共同研究者：澤田 諭 (東京事業所高分子技術部)  
前田 純平 (東京事業所高分子技術部)  
近藤 寛朗 (東京事業所高分子技術部)

## 1. 背景及び目的

ゴム製品の製造は主に混練・加硫の工程に分かれ、それぞれの工程においてゴム内部では充填剤(フィラー)の分散、架橋点の形成などゴムの物性に影響を与える様々な構造変化が生じる。これらの構造変化は添加する配合剤により影響を受けるため、各種配合剤がゴム内部の構造へ与える影響を詳細に検討する必要がある。しかし、ゴム製品は複数種類の配合剤が添加された複雑な系であるため、どの配合剤がゴム内部の構造及び物性にどの程度寄与しているか完全には把握されていない。本研究ではゴム製品に広く使用される酸化亜鉛(ZnO)及びステアリン酸の効果について検討を行うこととした。

ZnO 及びステアリン酸は、硫黄を架橋剤として用いた配合において架橋反応を促進する役割が知られており、加硫促進助剤と呼ばれている。一方、過酸化物を架橋剤として用いた配合においては ZnO 及びステアリン酸は架橋反応の促進に寄与しないにもかかわらず多くの配合で採用されている。過酸化物架橋系における加硫促進助剤の効果として、加工性向上や耐熱性向上等の報告はあるが、フィラーの分散や力学物性への影響については十分に検討されていない<sup>1)</sup>。そこで本研究ではフィラーにカーボンブラック(CB)を使用した過酸化物架橋系において加硫促進助剤が CB の分散性及び力学物性へ与える影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 試料調製

表 1 に示す原料ゴム及び配合剤を密閉型混練機及びオープンロールで混練した後、160℃で 35 分間プレスすることで試料を調製した。CB は HAF グレードを使用した。

表 1 配合表

原料ゴム・配合剤	① IRCB	② IRCB-St	③ IRCB-ZnO	④ IRCB-St-ZnO	⑤ IRCB-ZnSt2
イソブレンゴム	100	100	100	100	100
CB	38	38	38	38	38
ステアリン酸	-	2	-	2	-
ZnO	-	-	5	5	-
ステアリン酸亜鉛	-	-	-	-	2
DCP	2	2	2	2	2

DCP : ジクミルパーオキシド

(phr)

## 2.2 構造観察

### 2.2.1 超小角 X 線散乱-小角 X 線散乱測定 (USAXS-SAXS 測定)

USAXS-SAXS 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL19B2 を利用した。X 線エネルギーは 18 keV、露光時間は 10 秒とした。

### 2.2.2 分散度計による CB の分散度測定

CB の分散度測定は ALPHA TECHNOLOGIES 製 DISPER GRADER+を用いて実施した。観察面の面出しには Fortuna 社製 スプリッティングマシン AN-400D を用いた。

### 2.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

AFM 観察はオックスフォード・インストゥルメンツ製 MFP-3D-SA-J を用い、AC モードで実施した。カンチレバーは Olympus 製 Micro Cantilever OMCL-AC200TS を用いた。観察面の面出しにはクライオシステムを装着したライカ製ウルトラマイクロトーム LEICA EM UC7 を用いた。

### 2.2.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

SEM 観察は JEOL 製 JSM-IT500HR を用い加速電圧 4 kV で実施した。観察面の面出しは JEOL 製 IB-19520CCP を用いたイオンミリングにより実施した。

## 2.3 力学物性

### 2.3.1 引張試験

引張試験は(株)島津製作所製 精密万能試験機 オートグラフ EZ-LX を用い、速度 500 mm/min で実施した。試験片形状は JIS K6251 規定のダンベル状 3 号形とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 USAXS-SAXS 測定

図 1 に USAXS-SAXS プロファイルを示す。SAXS 領域において、試料⑤IRCB-ZnSt2 のプロファイルにピークが観測された。このピークは既報によりステアリン酸亜鉛による散乱によるものと帰属した<sup>2)</sup>。試料④IRCB-St-ZnO においても同じ位置にピークが観測されたことから、試料調製中にステアリン酸と ZnO が反応し試料内でステアリン酸亜鉛が生成していることが示唆された。USAXS 領域において、試料①IRCB に比べ③IRCB-ZnO 及び④IRCB-St-ZnO の散乱強度が大きくなった。これは粒子径数 100 nm の ZnO の散乱によるものと考えられる。一方、試料⑤IRCB-ZnSt2 は①IRCB に比べ USAXS 領域の散乱強度が減少した。これはステアリン酸亜鉛により CB の分散性が向上し、数 100 nm 以上の CB の凝集塊が減少したためであると考えられる。

研究発表 1

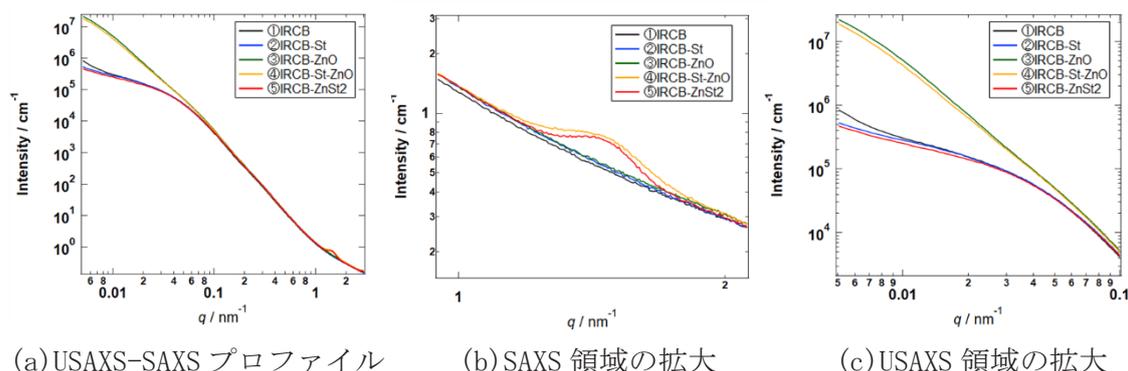


図 1 USAXS-SAXS プロファイル

3.2 分散度計による CB の分散度測定

図 2 に分散度計で観測された CB の凝集塊のサイズと個数の関係を示す。20  $\mu\text{m}$  以上の CB の凝集塊の数は、試料③IRCB-ZnO が最も多く、ステアリン酸亜鉛を含有する④IRCB-St-ZnO 及び⑤IRCB-ZnSt2 で最も少なくなった。本配合において ZnO 単体の添加は CB の分散を低下させ、ステアリン酸亜鉛は CB の分散を向上することが示唆された。

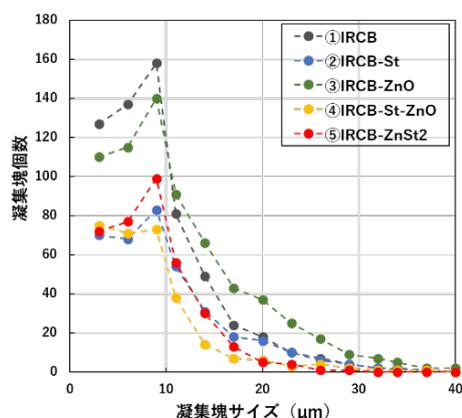


図 2 凝集塊のサイズと数の関係

3.3 AFM 観察

試料①IRCB 及び④IRCB-St-ZnO の AFM 位相像を図 3 に示す。白色部はゴム、黒色部は CB であると考えられる。④IRCB-St-ZnO の位相像では①IRCB には見られなかった直径約 1~2  $\mu\text{m}$  の凝集塊が多数観測された<sup>3)</sup>。

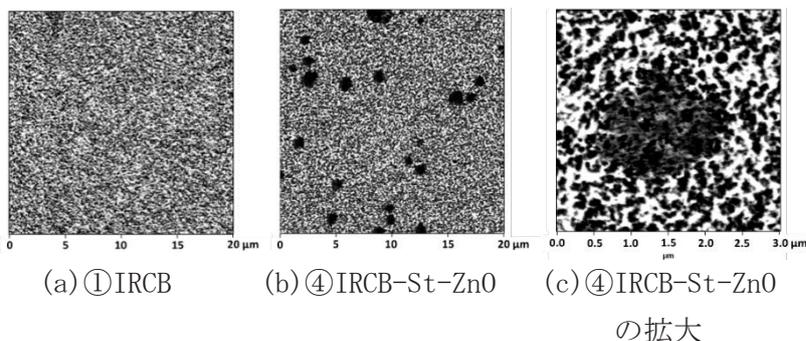


図 3 AFM 位相像

3.4 SEM 観察

図 4 に 6500 倍の SEM 像を示す。白色部は ZnO の粒子である。試料①IRCB 及び③IRCB-ZnO において直径数 10  $\mu\text{m}$  の凝集塊が観測された。③IRCB-ZnO で観測された凝集塊の内部には ZnO の粒子が観測された。ZnO の添加による CB の分散性低下は加工中における ZnO と CB との相互作用に起因することが示唆された。④IRCB-St-ZnO では直径数 10  $\mu\text{m}$  の凝集塊は観測されず、AFM 位相像と同様に直径約 1~2  $\mu\text{m}$  の凝集塊が観測された。

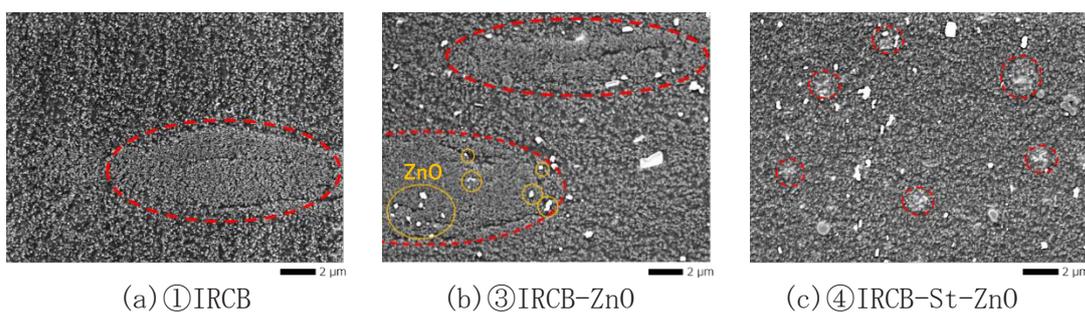
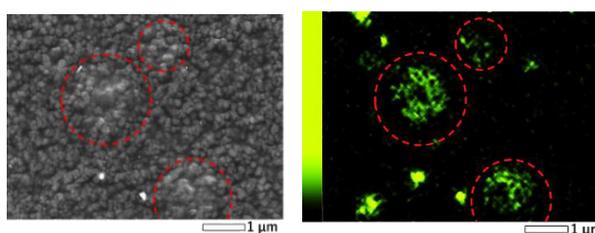


図 4 SEM 像 (6500 倍)

図 5 に試料④IRCB-St-ZnO の 20000 倍の SEM 像及び亜鉛マッピングを示す。亜鉛元素が直径約 1~2 μm のサイズで偏在しており、亜鉛偏在部には粒子径数 10 nm の CB の一次粒子の存在が確認された。加工中に生成するステアリン酸亜鉛は CB の分散向上に寄与する一方、ゴム中で 1~2 μm の凝集塊を形成することが示唆された。



(a) SEM 像 (20000 倍) (b) 亜鉛マッピング

図 5 試料④IRCB-St-ZnO の SEM 像及び亜鉛マッピング

### 3.5 引張試験

引張試験の結果を表 2 に示す。引張強さ及び切断時伸びは ZnO の添加により低下し、ステアリン酸と ZnO の添加により向上した。ZnO の添加による引張物性の低下は、CB の分散性の低下に起因する試料内部の応力の不均一化によると考えられる。ステアリン酸と ZnO の添加による引張物性の向上は、CB の分散性向上により試料内部での応力集中が生じにくいためであると考えられる。

表 2 引張試験結果

試料	引張強さ (MPa)	切断時伸び (%)
① IRCB	23.3	380
③ IRCB-ZnO	14.7	280
④ IRCB-St-ZnO	26.6	390

## 4. 結論

加硫促進剤の添加有無を変えて過酸化物架橋ゴムを調製し、マルチスケールでの構造解析及び物性試験を実施した。過酸化物架橋配合のイソプレンゴムにおいて、ZnO 及び加工中に生成する ZnSt<sub>2</sub> は CB の分散性及び力学物性の制御に重要な役割を有していることが明らかになった。

## 5. 参考文献

- 1) 松倉邦雄. 日本ゴム協会誌. 1971, 44(5), 393-405.
- 2) Watanabe, Y. et al. J. Appl. Cryst. 2023, 56(2), 461-467.
- 3) 渡部健人ほか. 日本ゴム協会 2023 年年次大会講演要旨集. 2023, 81.