T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゴムの混練りとミクロ分散構造に影響を及ぼす素練りに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	岡本浩二
Author(English)	Koji Okamoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11614号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,芹澤 武,宍戸 厚,扇澤 敏明,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11614号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

博士論文

ゴムの混練りとミクロ分散構造に影響を及ぼす素練りに関する研究

岡本 浩二

令和 2 年　9 月

目次

第 1 章 序論 5
1.1 ゴムの素練りと混練りについて 5
1.1.1 ゴム混練りの背景 5
1.1.2 素練り 7
1.1.3 混練り 10
1.2 本研究の背景 15
1.3 本研究の目的 19

第 2 章 合成天然ゴムの素練りがその後の混練り, ゴムのミクロ分散構造, ゴム物性に及ぼす影響 21
2.1 目的 21
2.2 実験 21
2.2.1 ニーダーによる素練りとその後の混練り 21
2.2.2 素練り IR と未加硫ゴムのシート成形 22
2.2.3 加硫 22
2.2.4 ゴム物性の測定 22
2.2.5 ゴムのミクロ弾性率の測定 23
2.3 結果と考察 24
2.3.1 素練り時間の延長による素練り IR の状態の変化 24
2.3.2 素練りが混練りに及ぼす影響 26
2.3.3 素練りがゴム物性に及ぼす影響 29
2.3.4 素練りがミクロ分散構造に及ぼす影響 32
2.3.5 レオロジカルユニットの概念から考察する混練りの進行とミクロ分散構造の形成 40
2.3.6 ニーダーとオープンロールによる IR の素練りの比較 41
2.4 結論 44

第 3 章　素練り時間の違いがゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響 ... 45
3.1　目的 ... 45
3.2　実験 ... 45
3.2.1　ニーダーによる素練りとその後の混練り ... 45
3.2.2　未加硫ゴムのシート成形 ... 45
3.2.3　加硫 ... 45
3.2.4　ゴム物性の測定 ... 45
3.2.5　JKR 弾性率の測定 ... 45
3.3　結果と考察 ... 46
3.3.1　素練りがゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響 ... 46
3.3.2　素練りと混練り継続時間が CB 分散に及ぼす影響 ... 56
3.3.3　ミクロ分散構造の形成過程の概念図 ... 60
3.4　結論 ... 64

第 4 章　CB 種の違いによる, 素練りが及ぼす影響 ... 65
4.1　目的 ... 65
4.2　実験 ... 65
4.2.1　ニーダーによる素練りとその後の混練り ... 65
4.2.2　未加硫ゴムのシート成形 ... 66
4.2.3　加硫 ... 66
4.2.4　ゴム物性の測定 ... 66
4.2.5　JKR 弾性率の測定 ... 66
4.3　結果と考察 ... 66
4.3.1　CB 種の違いによる素練りがミクロ分散構造に及ぼす影響 ... 66
4.3.2　CB 種の違いによる素練りがゴム物性に及ぼす影響 ... 74
4.4　結論 ... 76

第 5 章　ニーダー混練り後のオープンロールによる増し練りの影響 77
5.1　目的 77
5.2　実験 77
5.2.1　ニーダーの混練りとオープンロールの増し練り 77
5.2.2　未加硫ゴムのシート成形 77
5.2.3　加硫 77
5.2.4　ゴム物性の測定 77
5.2.5　JKR 弾性率の測定 77
5.3　結果と考察 77
5.3.1　増し練りのゴムのミクロ分散構造への影響 77
5.3.2　増し練りのゴム物性への影響 81
5.3.3　デマチャ屈曲疲労試験によるミクロ分散構造の変化 83
5.4　結論 88

第 6 章　ニーダーとオープンロールとの混練りの比較 89
6.1　目的 89
6.2　実験 89
6.2.1　混練り 89
6.2.2　未加硫ゴムのシート成形 89
6.2.3　加硫 89
6.2.4　ゴム物性の測定 89
6.2.5　JKR 弾性率の測定 89
6.3　結果と考察 89
6.3.1　ミクロ分散構造の比較 89
6.3.2　CB 分散の比較 91
6.4　結論 92

第 7 章　ニーダーとバンバリータイプの混練機との混練りの比較 93
7.1　目的 93
7.2　実験 93
7.2.1　バンバリータイプの混練機による素練りとその後の混練り 93
7.2.2　未加硫ゴムのシート成形 94
7.2.3　加硫ゴムのシート成形 94
7.2.4　ゴム物性の測定 94
7.2.5　JKR 弾性率の測定 94
7.3　結果と考察 94
7.3.1　混練りとゴムのミクロ分散構造の比較 94
7.3.2　CB 分散の比較 101
7.4　結論 102

第 8 章　結論 103

参考文献 106

謝辞 108

第 1 章　序論

1.1　ゴムの素練りと混練りについて

1.1.1　ゴム混練りの背景

ゴム工業は 1803 年にフランスで世界最初のゴム製品製造工場が設立され，1886 年(明治 19 年)に日本で最初の土屋護謨製造所が設立されて始まった．そして 1904 年のカーボンブラック (CB) によるゴムの補強の発見から 100 年以上が経過し，その間にオープンロールに続いてバッチ式の密閉型混練機が発明されてきた．Table 1-I に，その混練機の発明年表を示す．1905 年にバッチ式の密閉型混練機として初めて，加圧蓋のない密閉型ニーダーが発明された．その後，バンバリーミキサー，噛合式インターミックスが発明され，本研究の混練りに用いた加圧型ニーダーは，1930 年代に加圧蓋付きのニーダーとして発明された．そして 1960 年に，国産初の加圧型ニーダーが商品化された．

TABLE 1-I – Chronology of an invention of mixers for rubber.

混練機	発明者	メーカー	発明年
マスチケーター(masticator)	Thomas Hancock(英)	—	1820年
混練りロール (preparing machine)	Edwin M. Chaffee(米)	—	1833年
カレンダー (coating machine)	Edwin M. Chaffee(米)	—	1836年
押出機	R.Brooman(米)	—	1845年
密閉型ニーダー		Werner & Pfleiderer社(独)	1905年
バンバリーミキサー	F.H.Banbury(英)	Farrel社(米)	1916年
噛合式インターミックス	R.T.Cooke(英)	Francis Shaw社(英)	1934年
加圧型ニーダー		Baker-Perkins社(英)	1930年代

Fig.1-1 に，これらの混練機の系統図を示す．密閉型混練機とは，Fig.1-2 に示す接線式または噛合式のローターと，混練り材料の排出方法の違いによって変わるドロップドアまたは反転混合槽を備える混練機である．接線式ローターとは 2 本のローターが互いに内側で接近する程度の隙間をもって各々逆方向に回転し，混合槽の壁面とローター間で材料に強いせん断力を与える混練機である．一方，噛合式ローターとは，噛み合うように設計された凹凸を有する 2 本のローターが各々逆方向に回転し，ローターと混合槽壁面の間でせん断力を，ローター間で圧縮とせん断力を材料に与える混練機である [1]．また，ドロップドアタイプとは投入口と異なる混合槽底部のドアを開け，材料を下方に排出するタイプであり，反転混合槽タイプとは混合槽を反転して材料を投入口から排出するタイプである．

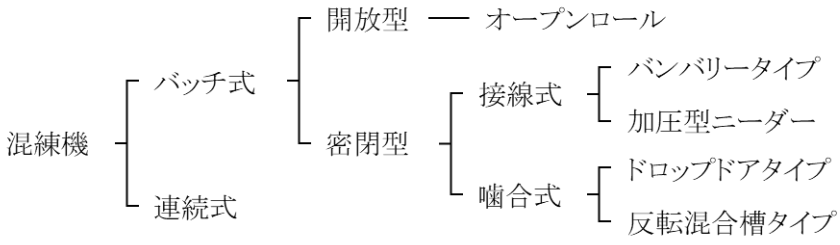
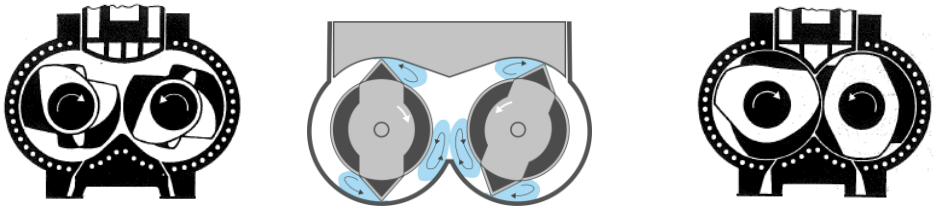


FIG. 1-1 – Types of mixers for rubber[1].



Drop door[2]　　Tilting mixing chamber

Tangential mixer　　Intermeshing mixer[2]

FIG. 1-2 – Internal mixer.

バンバリータイプの混練機はタイヤ工場で使われることが多く，混練りが速いことが特長で，容量 200 L を超える大型の高馬力仕様もある．一方，加圧型ニーダーは容量 200 L 未満の小型から中型で，工業用ゴム製品工場で使われることが多く，混合槽内を目視確認できる特長から異物混入に注意するゴムや，時間を掛けて混練りするゴムなどに主に用いられる．

Fig.1-3 に示すように，ゴムの混練りはゴム加工の四段階（混練り，部品加工，成形，加硫）の中で基本となる最初に行われる加工工程であり，他の三段階の良否に大きな影響を及ぼし，最終製品の品質維持の基本となる．そのゴムの混練りには，分散・微細性， 分散・均一性， 分散・一貫性の 3 つの目的がある．まず，分散・微細性とは，ゴム中に CB などの充填材の大粒塊を残さないように混練りして，ゴムの機械的物性などを向上させることを指す．次に分散・均一性とは，ゴム中のどの部分も同一組成となるようにして，ゴム粘度などを安定させることを指す．最後に分散・一貫性とは，ロット内あるいは，ロット間のバラツキを小さくして，ゴムの品質を安定させることである[3]．

次の 1.1.2 項で素練りについて，1.1.3 項で混練りについて，詳述する．

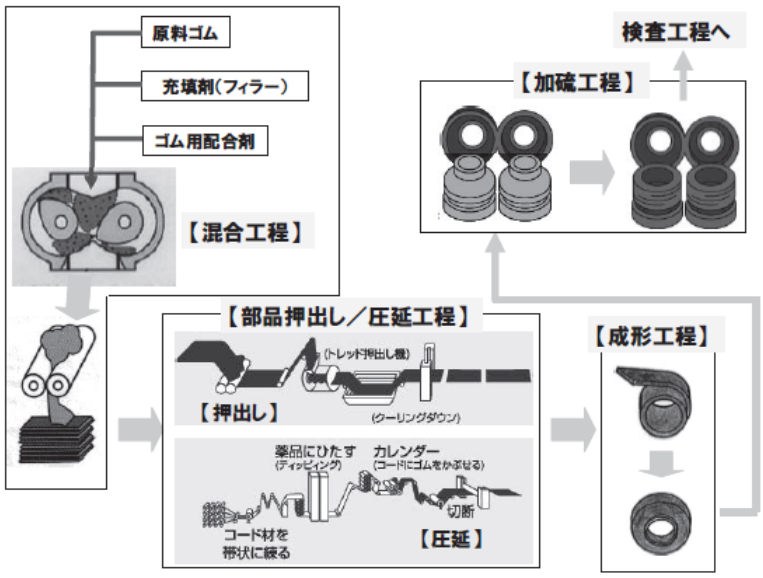


FIG. 1-3 – Manufacturing process schematic of tire[4].

1.1.2 素練り

素練りという用語は，日本ゴム協会編集のゴム用語辞典第３版には「原料ゴムに機械力を加え分子凝集（会合）をほぐしたり分子鎖を切断して，ゴムの可塑度を加工しやすいレベルに調節する操作．しゃく解剤（ペプタイザー）が用いられる場合がある．mastication．」と説明されている [1]．素練りは混練り時の加工性を改善するために混練り工程の前に行う別ステップの素練り工程を指す場合と，混練り工程の中で最初に行う原料ゴムの可塑化を指す場合の二通りに対して，慣習的に用いられている．後者には，次のような記載例がある．混練り方法を配合剤の投入順で分類すると，最初にゴムを投入し，素練り，可塑化を行った後に，ゴム薬品を入れ，更に充填材，可塑剤を加えていく方法を「通常仕込み法（ゴム先入れ法）」と呼ぶ [5]．また，海外の論文には次のような記載例がある．Processes occurring during mixing which are likely to have a great effect on the properties of a compound, include carbon-black dis-agglomeration and mastication of the elastomer[6]．この記載例から海外においても日本と同様に，mastication はその二通りに用いられているものと思われる．なお，本研究における素練りとは，後者の混練りの最初に行う原料ゴムの可塑化を指す．

原料ゴムの素練りにはゴムの分子鎖をほぐす作用があり，それは分子鎖切断が行われる前の初期プロセスとして起こる場合と，分子鎖切断を伴わないプロセスとして起こる場合がある．このゴム分子鎖をほぐす作用については，次の2つの例がある[7]．

一つは，合成ゴム，特にNBRなどにおいて，冷却の良く効くオープンロールで比較的長時間，丁寧に素練りを行わないと次工程である種の配合剤を均一に分散させることができないという例である．この時のムーニー粘度は素練り時間に関わらずほとんど一定で，この操作による分子鎖切断はあまり進行しないが，このような素練りの効果が現れる[8]．もう一つは，オープンロールによるNBRの素練りにおいて，ロール間隙に通す回数を多くすると，可塑度への影響は小さいが，流動性に優れた均一性の高いゴム糊を得ることができるという例である[9]．天然ゴムの場合は素練りによってゴム分子鎖の切断が起こり，これが可塑化として現れる．一方，合成ゴムは天然ゴムに比べて分子鎖の切断が起こり難く，素練りは主に分子鎖の凝集や絡み合いの解除，分岐の切断，及び架橋構造の崩壊として働き，これらが可塑化として現れる[10]．このように素練りとは，分子鎖切断の有無に関わらず，原料ゴムを加工しやすくする操作である．

これらの原料ゴムの分子鎖切断や分子鎖のほぐしとは異なる，素練りによる原料ゴムの細分化については次の考えがある．混練りの最初に投入する数cm角，あるいは更に大きなベールサイズの原料ゴムは，素練りによって引きちぎられ，切れて新しくできた面は別のゴムの断面に付きながら細分化が進み，μmオーダーのサイズの微粒子になっていく[11]．Mooneyらは，この微粒子をレオロジカルユニットと名付けた[12,13]．このレオロジカルユニットについては，次の説明がある．流体が流動する時，速度勾配の影響で流体の隣同士の分子は永久的に相互位置を変えるのに対して，弾性体ではその相互位置が変わることはあっても永久的ではなく元に回復する．しかしながら，限界を超えた歪みを受けると弾性体は破壊を起こし，破壊した粒子間で相互位置が永久的に変わる．この破壊した粒子がレオロジカルユニットであり，このレオロジカルユニットが移動することにより，流動しないゴムが流れているように見える[11]．

この連続してせん断を受けた時に起こる原料ゴムの破壊は，ムーニー粘度計でのゴム粘度の測定で得られるトルクー時間曲線に現れる [14]．Fig.1-4 に，そのトルクー時間曲線を示す．これらは，ムーニー粘度計で SBR1500 を 100 °C で 4 分間予熱した後に，0.05 rpm から 20 rpm まで回転数を変えてゴム粘度を測定した時の結果である．一番下の低回転数（0.05 rpm）の時は，右から左に進行する時間軸に対して明確なトルクピークは現れず，トルク曲線はトルクの低いブロードな曲線となる．しかしながら，回転数が上がるにつれてトルクピークが出始め，一番上の高回転数（20 rpm）では明確なトルクピークが現れる．この時，ピーク値までのトルクの増大を記録計が追随できずに，トルクは瞬間的に立ち上がったように見えるが，このピークが原料ゴムの破壊点であり，この時にレオロジカルユニットが生じる．

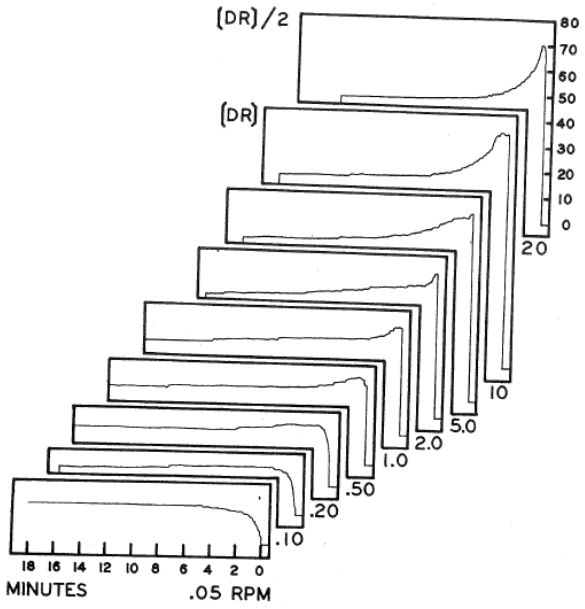


FIG. 1-4 – Torque-time curve of variable speed Mooney viscometer [14].
SBR1500, 0.05 - 20 rpm, 100 °C.

また, この原料ゴムの細分化の現象は次のように説明できる[15,16]. ムーニー粘度計内の原料ゴムは連続的なせん断を受けて初期の弾性変形を示す状態から, その弾性応力を担う部分を構成する箇所で分子鎖切断, あるいは急激な滑りが起こる状態へと変化する. この時に生じるゴムの微粒子が, レオロジカルユニットであり, その発生の進行を次に示す:①レオロジカルユニットに属する分子鎖は隣接する他のレオロジカルユニットに潜り込んでいる分子鎖を引き抜いたり, また熱運動によって潜り込ませたりする, ②レオロジカルユニットを構成する分子鎖は平均的にまるまった分子形態に移行する, ③レオロジカルユニットも次第にまるまって互いに独立しただんご状に変化していく, ④レオロジカルユニット内の分子鎖の, 他のレオロジカルユニット内へのもぐり込みと引き抜きが量的に均衡する. この均衡した状態が, 原料ゴムのムーニー粘度測定における定常状態である. Fig.1-5に, ムーニー粘度計を用いて100 °Cで1分間予熱した後, 4分間, 2 rpmで測定した時のトルクー時間曲線を示す. ローターの回転開始直後にトルクはピークに達し, その後トルクは減少していき, ゴムは定常状態に近づいていく[16].

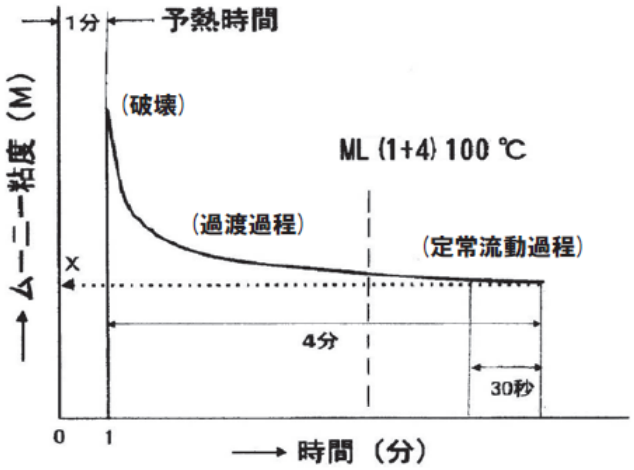


FIG. 1-5 – Graphs of time-Mooney value of Mooney viscometer [16].

1.1.3 混練り

ゴムの混練りは, Fig.1-6 に示した 4 つの段階を経て進行していく [17]. その最初のステップである原料ゴムの可塑化から CB 等の充填材を投入する時のゴムの状態について, オープンロールで混練りする時のゴムの挙動を Fig.1-7 に示す [18]. 混練り時のゴムは条件等によってこれら 4 つの状態の全てを, あるいは 2 つから 3 つの状態を示す. オープンロールでのゴムの挙動が Regime2 の時に充填材は原料ゴムに取り込まれやすく, CB の場合, 微細化, 均一化も進みやすい. これに対して, Regime1 では充填材は原料ゴムに取り込まれ難く, Regime3 では充填材の分散が進み難い. また, Regime4 での混練りは可能だが, 効率的ではない.

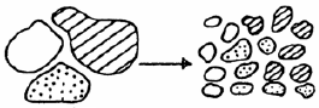
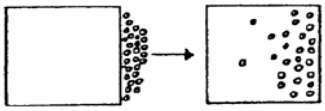
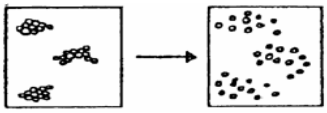
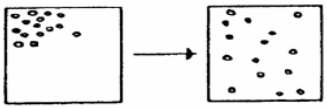
Step	Condition	
1		Subdivision of polymer
2		Incorporation of CB
3		Dispersion of CB
4		Simple mixing (Distribution)

FIG. 1-6 – Image of rubber mixing progress divided into 4 stages[17].

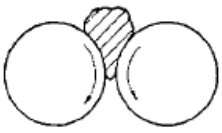
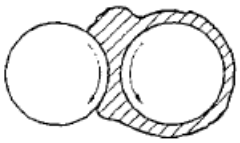
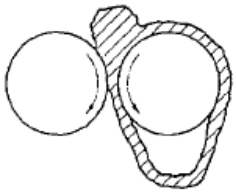
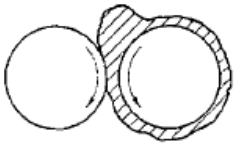
Regime	Condition	
1		The highly elastic rubber will not move into the mill nip.
2		A good elastic band is obtained on the roll.
3		Rubber does not wrap around the roll and bagging occurs.
4		Rubber sticks to the roll.

FIG. 1-7 – Behavior of rubber in an open mill divided into 4 regimes[18].

一方，原料ゴムの伸張比と変形指標の関係から，ゴムの混練りの加工性を表した図を Fig.1-8 に示す．また，図中の加工性評価を表した DRY，GOOD，CHEESY に対応する，オープンロールとバンバリータイプの混練機における混練り中のゴムの挙動を Fig.1-9 に示す[19]．さらに，DRY は Fig.1-7 の Regime1，GOOD は Regime2 に，そして CHEESY は Regime3 に各々対応する．DRY の領域は原料ゴムの粘度が高く混練機に食い込み難い状態を，CHEESY の領域はゴムの弾性と粘性が拮抗した状態を示して，混練りが進み難い．一方，GOOD の領域は，原料ゴムが粘弾性体の挙動を示してロールやローターに巻き付きやすく，混練りしやすい．このように原料ゴムの混練り中の挙動と充填材の取り込みや分散の関係は，オープンロール，バンバリータイプの混練機と混練機種が変わっても同様の傾向を示す．なお，原料ゴムのこれらの挙動は引張速度や温度によって変わるので，混練り中の全ての温度域で加工性が良好となるゴムの状態にすることが望ましい．

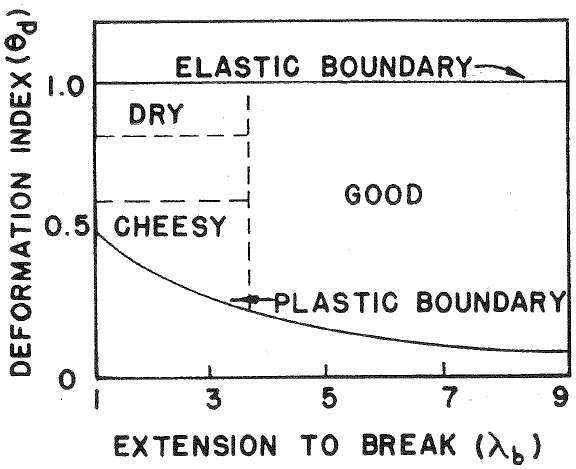


FIG. 1-8 – Mixing processability of a raw rubber from the viewpoint of extension ratio and deformation index[19].

Deformation index θ_d :

The ratio of an ideal elastic material to the actual elastic material in the breaking energy density.

Extension to break λ_b :

The extension ratio at the maximum true stress.

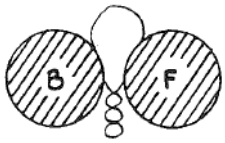
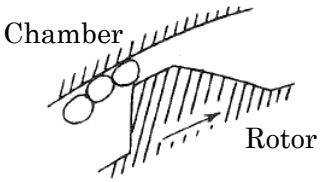
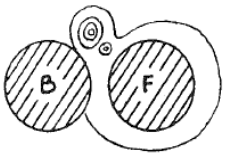
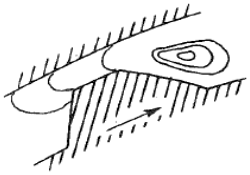
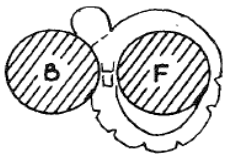
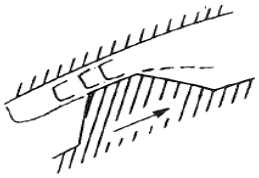
Region	An open mill	A Banbury type mixer
DRY		
GOOD		
CHEESY		

FIG. 1-9 – Mixing behavior of a raw rubber in an open mill and a Banbury type mixer[19].

ここで，天然ゴムや分子量分布が広くかつ分岐の多い乳化重合SBRをオープンロールで素練りする時に起こる，バンドゴムに裂け目が多く発生する初期の現象について記す．ロール上にゴムが巻き付き，シートに裂け目を生じさせないようにするには，良好な巻き付きを得るための適度な巻締力と，シートに裂け目を発生させないための大きな破断伸びが必要となる．適度な巻締力とは原料ゴムがロール間隙を通過する時に受けるせん断変形に対して応力の緩和が速すぎないことであり，これは弾性変形回復が大きいことを指している．このシート上の裂け目は原料ゴムの緩和時間と弾性変形回復が破断伸びに対して大き過ぎ，これらのバランスが崩れた状態，と考えることができる．しかしながら，その後，素練りが進むにつれてこれらはバランスの取れた状態に移行していき，良好なロール巻き付きを示すようになる[20]．

Fig.1-10に，密閉型混練機でゴムを混練りする時の，一般的な時間－電力曲線を示す．初めに原料ゴムを素練りし，次にCBを投入する．ここから原料ゴムは素練り終了時よりも更に細分化され，原料ゴムに取り込まれたCBは，造粒塊からアグロメレート（二次凝集体），最小単位であるアグリゲート（一次凝集体）へと微細化されていく．原料ゴムによるCBの取り込みによって電力は一気に上昇して，第1ピークを迎える．第1ピークの後，CBを取り込んだマクロスケールの混練りゴム粒子はその表面がCBに覆われた多数のゴム粒子となり，それらがお互いに滑り始めて，電力は最低値へと向かう．そこからその混練りゴム粒子同士が密着して大きな塊となり始めると再び電

力は上昇していき，それが一体化するところで第2ピークを迎える[21]．ここまでの間にミクロスケールでは原料ゴムにCBと接触する界面が形成され，CB凝集体の空隙への原料ゴムの滲入が起こり，CBの凝集体は破壊されて微細化が進む．そのイメージを，Fig.1-11に示す[19]．そして，新しくできた原料ゴムの界面は．また新たなCBと接触し，CBの微細化を繰り返す．この第2ピークは混練りゴムとして扱える，最低限のCBの混入分散を終了する時期と考えられている．この後，CBはゴム中でさらに微細化と均一化が進み，電力は低下していく．第1ピークから最低電力まではゴムとCBの接触界面ができるぬれ（wetting）期間と考えられることから，CB投入から最低電力までの時間はBWT（Black Wetting Time）と呼ばれ[19]，原料ゴムによるCBの取り込みやすさを示す指標とされる．そして第2ピークはCBがゴム内部に取り込まれてバッチが一体化した結果として現れるので，CB投入から第2ピークまでの時間はBIT（Black Incorporation Time）と呼ばれ，混練り速さの指標とされる[21]．密閉型混練機では内部のゴムの状態を目視確認することができないことから，これらはゴムの状態の判断材料としてよく用いられる．

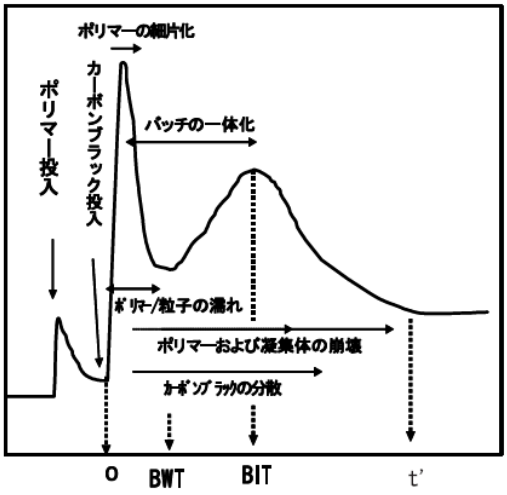


FIG. 1-10 – The power curve of an internal mixer[16].

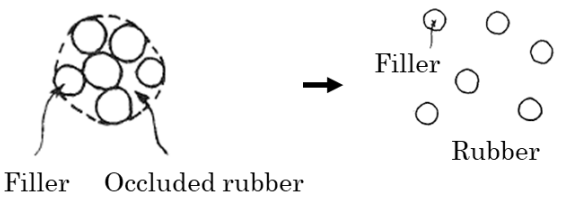


FIG. 1-11 – Schematics of morphology of compounds[19].

なお, この混練り中に起こる原料ゴムによるCBの取り込み, CBの微細化, 原料ゴムと CB との相互作用の成長, CB の均一分配などについて, 主に起こっていることを順に記すことはできるが, これらは各々, 並行して起こる. また, 密閉型混練機内の材料はローター間のギャップの広いところを変形しながらゆっくり運搬されるもの, ローター先端のチップクリアランス部を速い変形速度で通り抜けるもの, 滞留するもの, 引張り変形を受けるものがあり, ミクロスケールにおいてゴムはこれらの異なる変形を均等に受けるわけではない[11]. したがってミクロスケールでは, 混練りゴムは不均一な状態と見るのが妥当である. しかしながら, これをマクロスケールで見る場合, 密閉型混練機で適切に混練りしたゴムは, 分散・微細性と分散・均一性の良い状態と表現する[22].

1.2 本研究の背景

CB 補強ゴムは密閉型混練機で混練りされると, 上述したように, 原料ゴムとCBとのミクロ分散構造を形成する. そして, ゴム物性はそのミクロ分散構造に基づいて発現される. これまでミクロ分散構造の一つの指標である CB 分散は, 接線式ローターのバンバリータイプの混練機[23-25], 噛合式混練機[6,26], およびその両方[2,27]を用いて, 混練り時間と消費電力から評価されてきた. さらに, CB 凝集体[28-31]の観察や, 有効フィラー体積分率(EFVF)[32,33], 電気伝導度[34,35], およびNMRの T_2 緩和[36,37]などでも研究されている. また, 中嶋らによって開発された原子間力顕微鏡(AFM)ベースのナノ力学物性マッピング[38-40](以下, ナノ触診 AFM)と呼ばれる評価技術がある. これはAFMのフォースボリューム測定によって, 試料の力学物性分布を高分解能かつ定量的に得るもので, ナノスケールでゴム表面のミクロの弾性率と凝着力を測定することができる. これにより, 今まで定量できなかった CB 補強ゴムにおけるゴム領域及び, CB とゴム領域との間の界面領域の状態を定量的に把握することができるようになった.

一方, これまでに CB の分散がモデル化されている. 例えば, CB 分散の進行にはFig.1-12に示したモデルがある[41,42]. まず, マクロスケールの第1ステップ(Fig.1-12(a))では, 原料ゴムが大きな変形を受けてその表面積が増大し, そこに CB が接触する. その後原料ゴムは緩和して, その CB を取り込む. 次に, ミクロスケールでの第 2 ステップ(Fig.1-12(b))では, 細分化されて比表面積が増大した原料ゴムが第1 ステップで取り込まれた CB と接触し, CB を微細化させる. なお, この原料ゴムの細分化とは, 原料ゴムが連続的にせん断されることで, 絡み合いでまとまる μm オーダーのサイズの微粒子にまで破壊される現象を指す. この Fig.1-12 と前出の Fig.1-6 はいずれも CB 分散の進行を表したモデルであるが, これらには異なる点がある. それは CB を微細化する段階で, Fig.1-12 には原料ゴムが描かれているのに対して, Fig.1-6 は原料ゴムが描かれておらず, CB のみが描かれていることである.

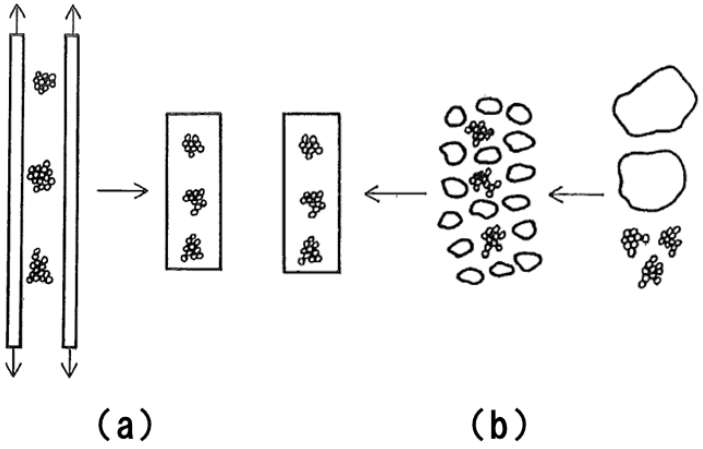


FIG. 1-12 – Schematic illustration of mechanism of CB incorporation[41].

原料ゴムの細分化について, Mooney らはムーニー粘度測定機を用いた実験によりその微粒子のサイズを報告している [12,13]. 評価した天然ゴムの一種であるペールクレープ, スチレンブタジエンゴム(SBR), アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR), およびブチルゴム(IIR)の原料ゴムにおいて, 細分化された微粒子のサイズは μm オーダーから 20 μm 程度である. Mooney らは, この原料ゴムの微粒子をレオロジカルユニットと名付けた. Fig.1-13 に, ムーニー粘度測定中のサンプル内に生成された, レオロジカルユニットのイメージを示す. このムーニー粘度の測定時にサンプルの下辺に染料を配置すると, 染料は測定中にサンプル内を通って上方へと移動する. この現象から Mooney らは, 原料ゴムが連続したせん断を受けるとサンプル内に微粒子が生成され, その微粒子が転写ローラーの働きをして染料を移動させると推測した. しかしながら, 上述の CB 分散モデルにおけるミクロスケールでの第 2 ステップ及び, 原料ゴムが細分化されて生じるレオロジカルユニットは, 実際の混練りでは未だ確認されていない.

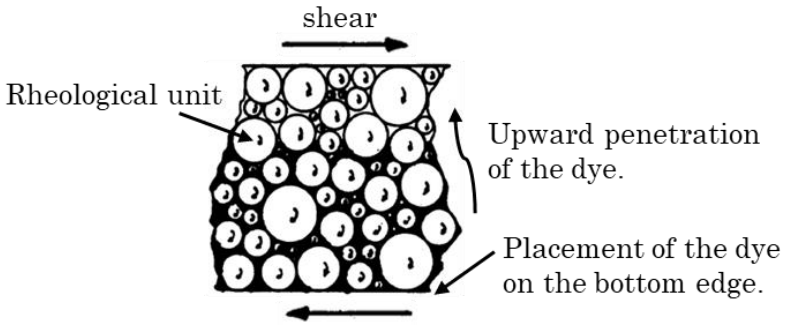


FIG. 1-13 – Cross-current transfer by rheological units rotating in simple shear.[12].

レオロジカルユニットのサイズに関連して，天然ゴムと合成イソプレンゴム（IR）の溶媒中での断面回転半径について次の報告がある．一つは 0.3 L のバンバリーミキサーを用いた素練り前後の天然ゴムの断面回転半径を比較したもので，素練り前は 86～90 nm，素練り後は 64～73 nm である．また，これらの 1 μm 未満のミクロゲルについては，素練り前は約 99 nm，素練り後は 75～92 nm で，これらのサイズに桁が異なるような差はない [43]．もう一つは混練り経験のない天然ゴムと IR の 1 μm 未満のミクロゲルの断面回転半径が比較されており，天然ゴムは 93～136 nm，IR は 109 nm あるいは 250 nm である [44]．これらのサイズは，素練りにより小さくなることが予想できる．このように溶媒中で 1 μm よりも十分に小さい原料ゴムの微粒子の集合体が，素練りで生じる μm オーダーのサイズのレオロジカルユニットであると思われる．

CB 補強ゴムのミクロ分散構造としては，Fig.1-14 に示したモデルがある．このモデルは CB を含むプラスチックのような性質をもつ Agglomerate Phase と，CB を含まないゴム状の性質をもつ Free Polymer Phase と呼ばれるゴム相の 2 相に分かれている．なお，この Agglomerate Phase は，連続相として繋がっている [45]．

さらに次の 2 つのケースにおいて CB は効率的に分散され，分散に要する時間も短縮される：(1) CB 投入直前の原料ゴムの状態が，大きな破断伸びと塑性変形可能な挙動を示す場合 [19]，(2) 素練り時間の延長により，原料ゴムの大きな表面積が CB と接触する場合 [46]．しかしながら，原料ゴムの素練りがその後の混練り，ミクロ分散構造，ゴム物性に及ぼす一連の影響は未だ報告されていない．また，素練りに関するこれまでの研究の多くは，ドロップドア式のバンバリータイプの混練機が使用されてきた．接線式ローターと，反転混合槽，加圧蓋を備えた密閉型混練機である加圧型ニーダーを用いた研究については，未だ十分に報告されていない．

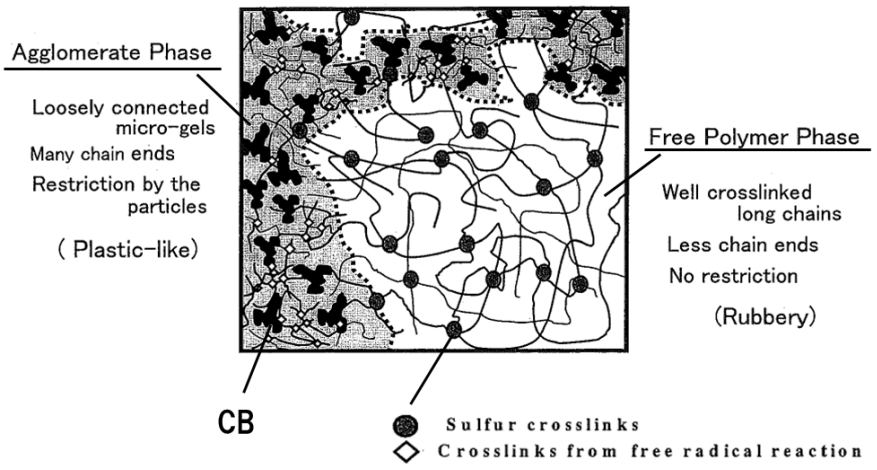


FIG. 1-14 – An illustration of a micro-dispersed structure in a CB reinforced rubber[45].

最後に, ゴム領域と CB の界面のモデルとしては, ゴム領域より分子運動が拘束された 2 相の高弾性率相が CB の周囲を囲む Fig.1-15 のモデルがある[47]. この高弾性率相の厚みは 5～10 nm で, これら 2 相でバウンドラバーを構成している. 前述したナノ触診 AFM は, Fig.1-16 に示したミクロの弾性率[48]の測定によって, この高弾性率相の存在を実証している. この結果より, ゴム領域はミクロスケールにおいて, 不均一な構造であることが分かる.

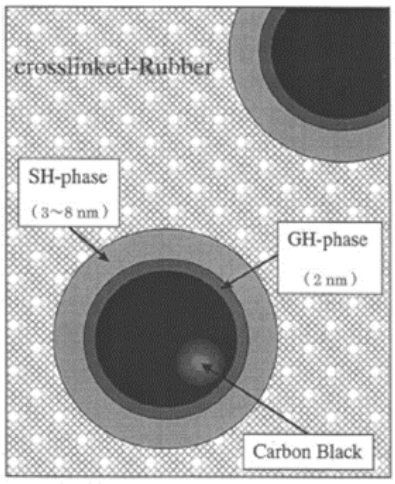


FIG. 1-15 – Interfacial model of CB in vulcanized rubber[47].

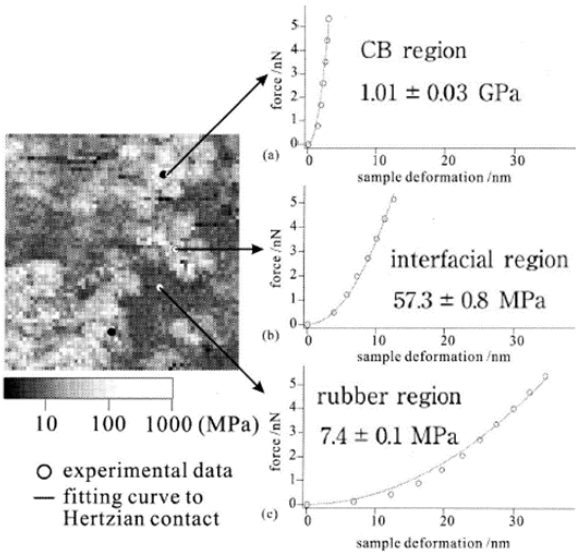


FIG. 1-16 –The Young's modulus distribution image of NR/CB compound and force-deformation curves[48].

以上，これまでに分かっていることを以下に示す．

・CB 分散の進行がモデル化されていること．

・ミクロスケールでの CB 分散の進行モデルにおいて，原料ゴムの細分化による，μm オーダーのレオロジカルユニットの生成が示されていること．

・CB を含む連続相の Agglomerate Phase をもつ，CB 分散モデルが示されていること．

・CB 投入時の原料ゴムの状態が大きな破断伸びと塑性変形可能な挙動を示し，その大きな表面積が CB と接触する場合に，CB が効率的に分散されること．

・ミクロスケールにおいて，ゴム領域は異なる弾性率領域で構成される不均一な構造であること．

一方，未だ分かっていないことを以下に示す．

・原料ゴムの素練りがその後の混練り，ミクロ分散構造，ゴム物性に及ぼす一連の影響について，未だ十分に報告されていないこと．

・実際の混練りにおいて，レオロジカルユニットが未だ確認されていないこと．

・上記の CB 分散進行モデルが，未だ可視化されていないこと．

1.3 本研究の目的

第 2 章では，密閉型混練機の加圧型ニーダーによる合成天然ゴム（IR）と CB の混練りにおいて，IR の素練り時間が及ぼす影響を検討する．すなわち，CB 投入時の IR の素練りの状態が，その後の混練り，ミクロ分散構造，ゴム物性に及ぼす影響を明らかにする．さらに，原料ゴムが素練りにより μm オーダーにまで細分化されるレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて，未だ確認されていないレオロジカルユニットと実際の混練り及び，ミクロ分散構造の形成との関係を考察する．なお本研究における素練りとは，ゴムの混練りの最初に行う原料ゴムの可塑化を指す．

第 3 章では，IR の素練り時間の違いによる CB 投入時の素練り IR の状態が，混練りの進行に伴う，ゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響を検討する．さらに，既に報告されている CB 分散進行モデルを可視化して，ゴムのミクロ分散構造の形成過程の概念図を示す．

次に，上記第 2 章と第 3 章の IR/CB 補強ゴムによる IR の素練りの検討を基に，今後のゴムの混練りの一助となることを狙いとして，以下の第 4 章から第 7 章の検討を行った．

第 4 章では，ソフトカーボンの FEF とハードカーボンの HAF による CB 種の違いが，ミクロ分散構造の形成に及ぼす影響を検討する．

第 5 章では，ニーダーで混練りした後の IR/CB 補強ゴムに対する，オープンロールの増し練りによるミクロ分散構造とゴム物性への影響を検討する．

第 6 章では，ニーダーとオープンロールの混練りの違いによる，IR/CB 補強ゴムのミクロ分散構造を比較する．

第 7 章では，混練機種の違いによる素練りが及ぼす影響の違いとして，ニーダーとバンバリータイプの混練機との IR/CB 補強ゴムの混練りを比較する．

第 2 章　合成天然ゴムの素練りがその後の混練り, ゴムのミクロ分散構造, ゴム物性に及ぼす影響 [49]

2.1　目的

IR と CB の混練りにおいて, IR の素練り時間の違い, すなわち, CB 投入時の素練り IR の状態の違いが, その後の混練り, ミクロ分散構造, ゴム物性に及ぼす影響を検討する. さらに, 原料ゴムが素練りにより μm オーダーにまで細分化されるレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて, 未だ確認されていないレオロジカルユニットと実際の混練り及び, ミクロ分散構造の形成との関係を考察する.

2.2　実験

2.2.1　ニーダーによる素練りとその後の混練り

Table 2-I に, IR(日本ゼオン, 日本)の CB 補強ゴムの配合を示す. ゴムの混練りは, 大きな軸径のローターを特徴とする Fig.2-1 に示す加圧型ニーダー(日本スピンドル製造, 容量 2.5 L, 日本)を用いて行った. 混練り条件を次に示す. まず, IR を 0.5, 1, 3, 5, 10 分の 5 水準で素練りした. 次に, FEF 級 CB(N550)を含むその他全ての原材料を投入し, 電力の第 2 ピークに達するまで混練りした. この時に加圧蓋を 1 回上下動させ, さらに 3 分間混練りを継続した後, ゴムを排出した. ローター回転数は 30 rpm 一定で, フィルファクターは加圧蓋が適切な位置で上下動する 0.75 で行った. この混練り条件で, 最初の素練りのみによる素練り IR と, 最後まで混練りした IR/CB 補強ゴムを得た.

Table 2-I Recipe of CB-reinforced compound in IR.

Ingredient	without sulfur	with sulfur
Isoprene rubber (IR2200)	100	100
Carbon Black (N550)	40	40
ZnO	3	3
Stearic acid	1	1
Sulfur		2
Accelerator CBS		1

(phr)

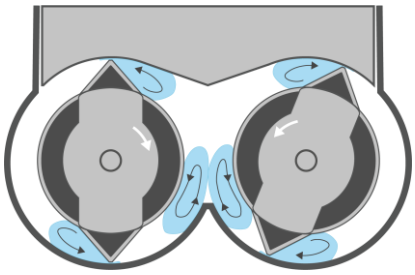


FIG. 2-1 – A kneader with a tangential rotor.

2.2.2 素練り IR と未加硫ゴムのシート成形

素練りした IR と硫黄を含まない IR/CB 補強ゴムについて，まず，60 °C に温調した 8 インチオープンロール（関西ロール，日本）を用いて，1 パスでシート化した．次に，そのシートを 100 °C で 5 分間プレスした後に室温まで冷却して，金型からシートを取り出した．この成形により，厚み約 2 mm の素練り IR ゴムシートと未加硫ゴムシートを得た．

2.2.3 加硫

硫黄を含む IR/CB 補強ゴムについて，150 °C で 20 分間のプレス加硫を行って，厚み約 2 mm の加硫ゴムシートを得た．また，デマチャ屈曲疲労試験と DIN 摩耗試験のサンプルも，150 °C で 20 分間の条件で加硫した．

2.2.4 ゴム物性の測定

分子量，ムーニー粘度，および粘弾性特性は，各々 Waters2695（Waters，米国），SMV-202（島津製作所，日本）と，AR2000ex（TA Instruments，米国）を用いて測定した．Table 2-II に粘弾性特性の測定条件を示す．引張物性は ISO 37:2011 に従い，3 号ダンベル形状，500 mm/min の引張速度で AG-1kNXDplus（島津製作所，日本）を用いて測定した．デマチャ屈曲疲労試験は ISO 132:2011 に従って測定し，DIN 摩耗試験は ISO 4649:2002 に従って測定した．

Table 2-II Conditions for viscoelasticity measurement of masticated IR and a compound without sulfur.

	Masticated IR	CB reinforced compound
Temperature	25 - 105 °C	80 °C
Shear Strain	0.5%	0.04 - 6 %
Frequency	1 Hz	1 Hz

2.2.5 ゴムのミクロ弾性率の測定

加硫ゴムのミクロ弾性率は，AFMベースのナノ触診AFM[38-40]によって測定した．まず，ミクロトームを用いてゴムの測定面を-120 °C下で作製した．次に，AFMにNanoScope V（Bruker，米国）を，カンチレバーにOMCL-TR800PSA（オリンパス，日本）を用いて，フォースボリューム測定によりゴムのミクロ弾性率と凝着力を測定した（Fig.2-2）．ミクロ弾性率はJohnson-Kendall-Robert（JKR）接触力学に基づいて算出した[50]（1-1式）ので，本研究ではこのミクロ弾性率をJKR弾性率と呼ぶ．

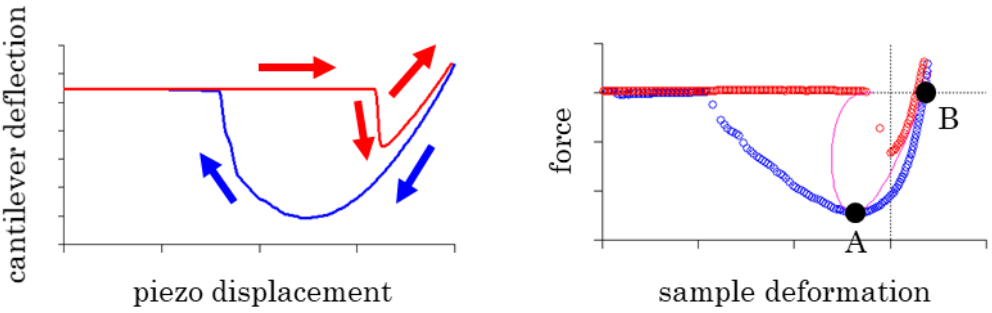


FIG. 2-2 – Schematic drawings of force measurement responses.
(a) Schematic of force-distance curve with adhesive contact.
(b) Force-deformation plot converted from (a).

$$K = \left(\frac{1 + 16^{1/3}}{3}\right)^{3/2} \frac{F_A}{R^{1/2}(D_B - D_A)^{3/2}} \qquad (1\text{-}1)$$

K ：弾性率
D_A：A 点での試料変形量　D_B：B 点での試料変形量
F_A：A 点での荷重　R ：探針の半径

2.3 結果と考察

2.3.1 素練り時間の延長による素練り IR の状態の変化

Fig.2-3 にニーダーで素練り時間を変えて(1～10 分)素練りした, IR の分子量分布の変化を示す. 高分子量成分は, 素練り時間と共に減少する. Fig.2-4 に, 素練り IR の粘弾性の温度分散を示す. 素練り時間が長くなると, 貯蔵弾性率 G' は減少し, 損失弾性率 G'' と損失正接は増大する. また, 温度の上昇によっても同様の傾向が見られる. Fig.2-5 に示した素練り IR の終了時の温度と素練り時間の関係から, 素練り IR の温度は素練り時間と共に上昇する. したがって, 素練り時間の延長による G' の減少と G'' と損失正接の増大は, より顕著に起こる. 素練りした原料ゴムが粘弾性を示す時に CB は効率的に分散されることから [19], この素練り時間の延長は, CB の取り込み性を向上する傾向があると考えられる.

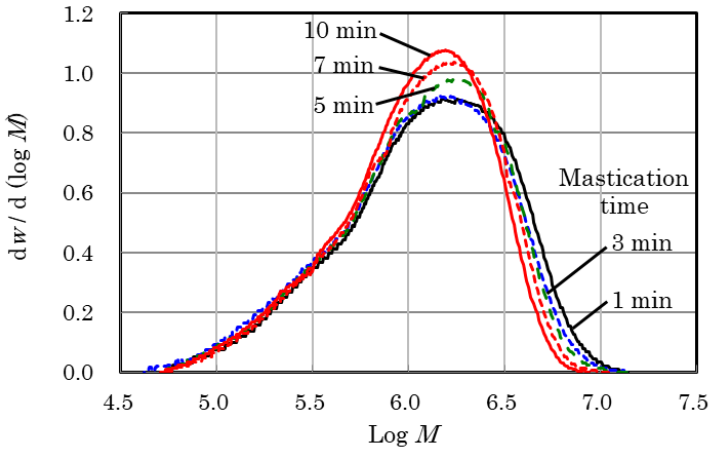
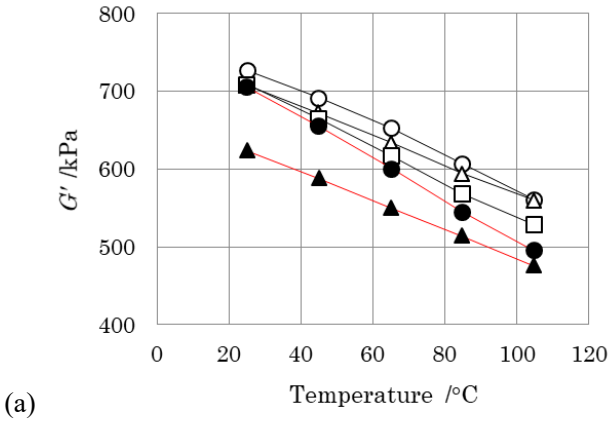
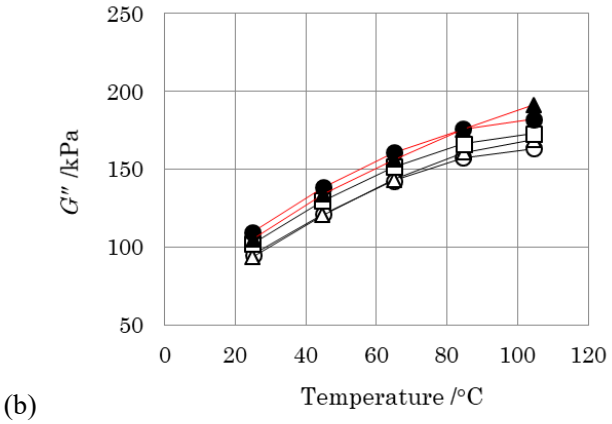


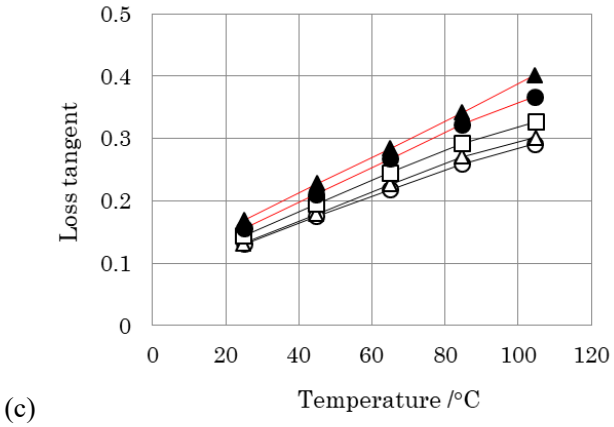
FIG. 2-3 – Molecular weight distributions of masticated IR.



(a)



(b)



(c)

Mastication time ○ 0.5 min, △ 1 min, □ 3 min, ● 5 min, ▲ 10 min

FIG. 2-4 – Temperature dependence of the viscoelastic properties for masticated IR at different mastication times. (a) G', (b) G'', and (c) loss tangent.

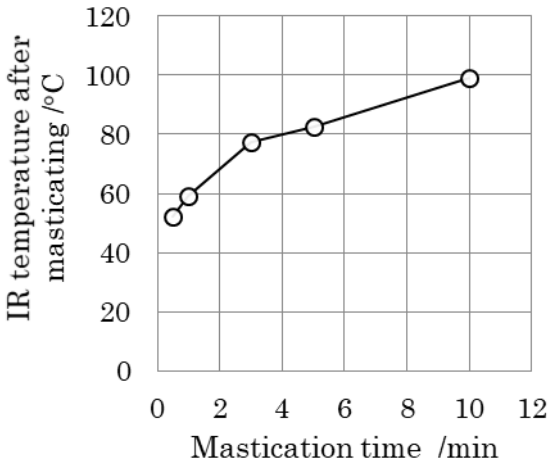


FIG. 2-5 – Relationship between mastication time and the temperature of masticated IR.

2.3.2 素練りが混練りに及ぼす影響

硫黄を含まない IR/CB 補強ゴムを素練り時間(a)0.5 分, (b)1 分, (c)3 分, (d)5 分と(e)10 分の 5 水準で素練りした時の, ニーダーの時間－電力, 温度曲線の混練りチャートを Fig.2-6 に示す. 次に, 混練り中の素練り時間と BIT(Black Incorporation Time)の関係を Fig.2-7(a)に示す. BIT は CB の投入から電力第2ピークまでの時間であり, CB を取り込む速さの指標である[21]. BIT は素練り 3 分まで大きく短縮され, その後は徐々に短縮される. したがって, 素練りした IR の粘弾性の変化は, ゴム混練りにおける BIT の短縮に影響する. Fig.2-7(b)に, 素練り時間とトータルのゴム混練り時間の関係を示す. この IR/CB 補強ゴムでは, 1～3 分の素練りでトータルの混練り時間は最小となる. つまり, 素練り時間を適切に選択することで, トータルの混練り時間を短縮することが可能となる.

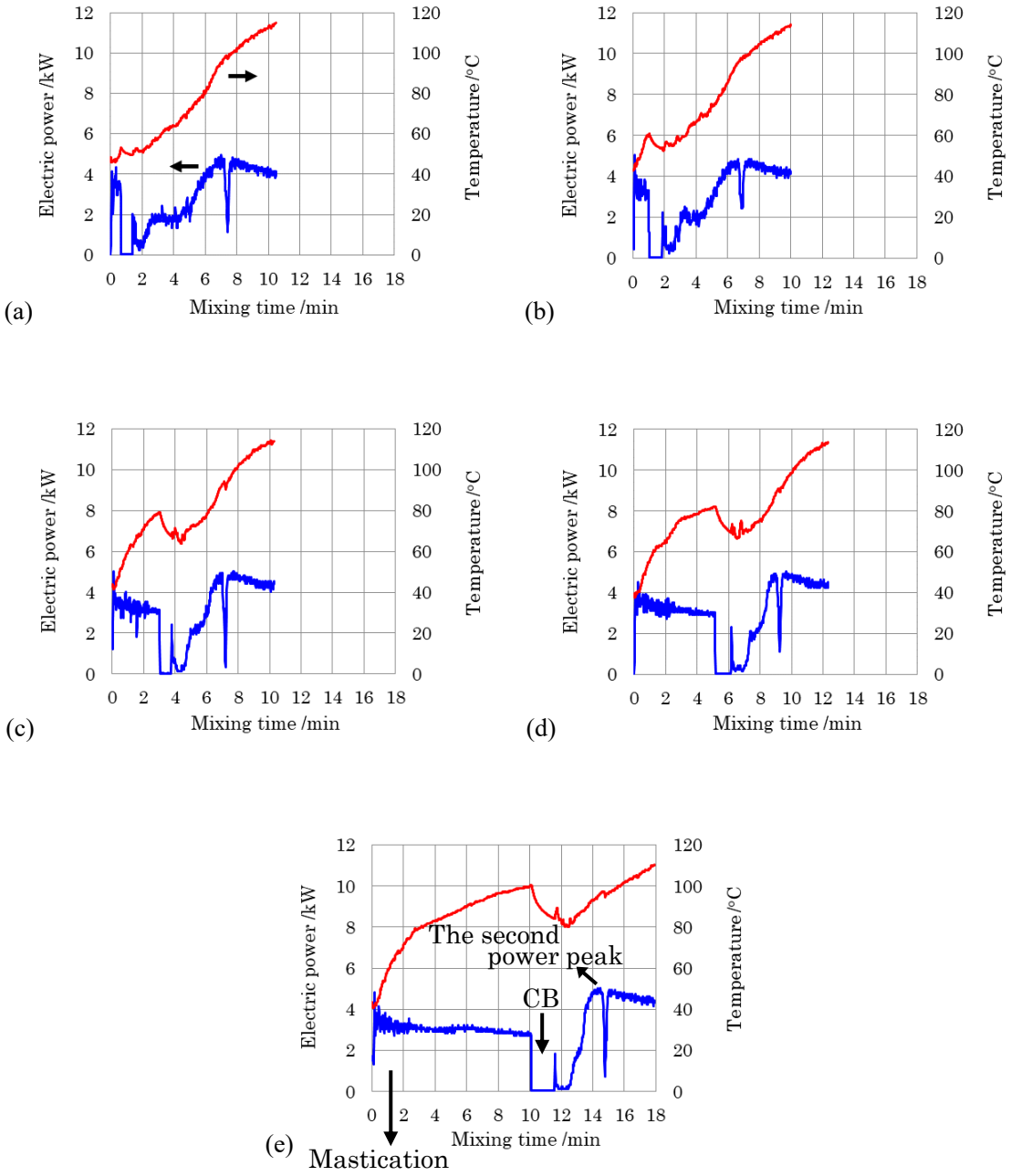
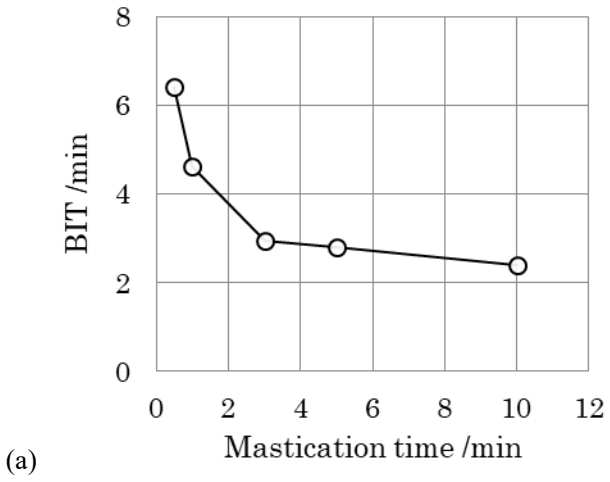


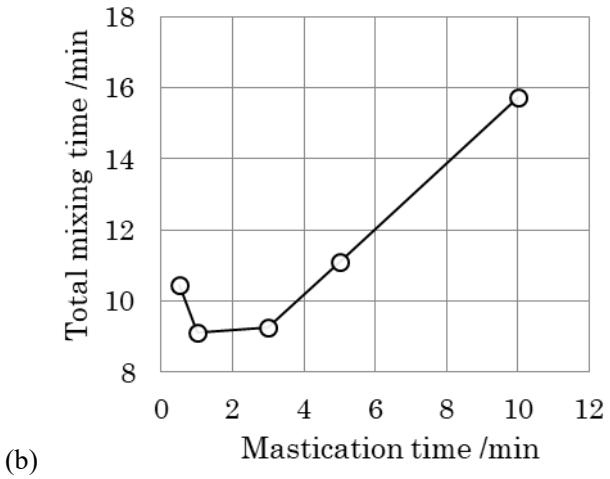
FIG. 2-6 – Mixing chart of the kneader as a function of mastication time.

Mastication time: (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min,

(e) 10 min.



(a)



(b)

FIG. 2-7 – Relationship between mastication time and (a) BIT, (b) the total mixing time of the IR compound.

2.3.3 素練りがゴム物性に及ぼす影響

Fig.2-8 に, IR の素練り時間と未加硫ゴムの G' (0.1 %)/G' (4 %)比の関係を示す. 素練り時間の延長により G'(0.1 %)/G'(4 %)比は減少し, いわゆるペイン効果[51]の考察から, CB の分散は向上することが分かる. この IR/CB 補強ゴムにおける IR の素練り時間の延長は, BIT を短縮しかつ, CB 分散も向上させる. また, BIT (Fig.2-7(a))の傾向と同様に, CB 分散は素練り 3 分までは大きく向上し, その後は徐々に向上する.

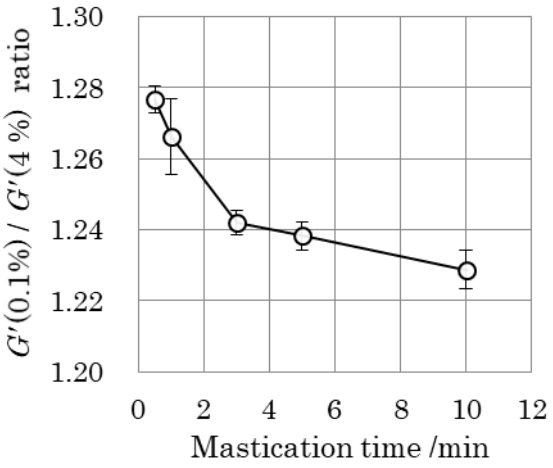
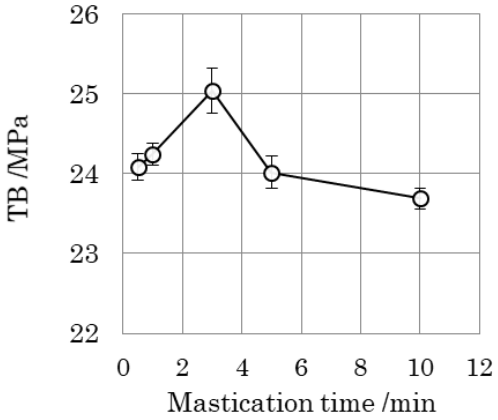
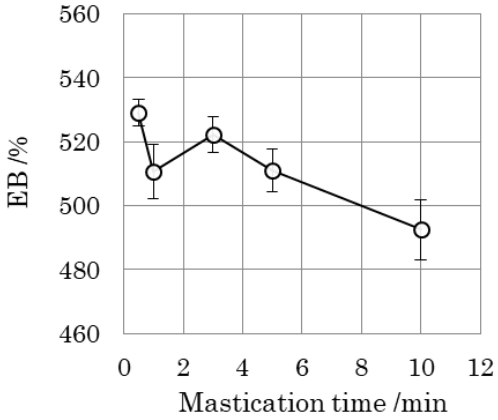


FIG. 2-8 – Relationship between mastication time and the G'(0.1%)/G'(4%) ratio at 80 °C of the IR compound.

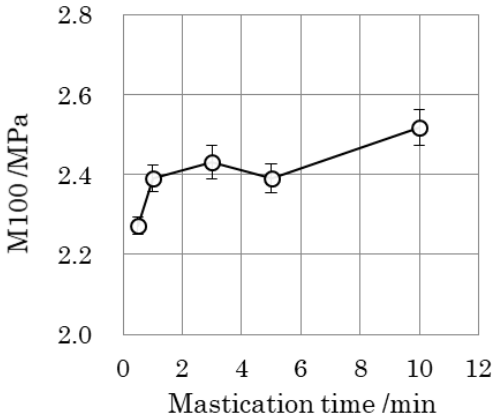
Fig.2-9 に, IR/CB 補強ゴムの素練り時間と引張物性との関係を示す. Fig.2-9(a)引張強さと(b)破断伸びは素練り時間が長くなると少し低下する傾向があるが, これは IR の高分子量成分の減少が原因と見られる. 一方, Fig.2-9(c)M100 は, 素練り時間とともに増大する. これは, 素練りの延長によって CB 分散が向上した効果によるものと見られる.



(a)



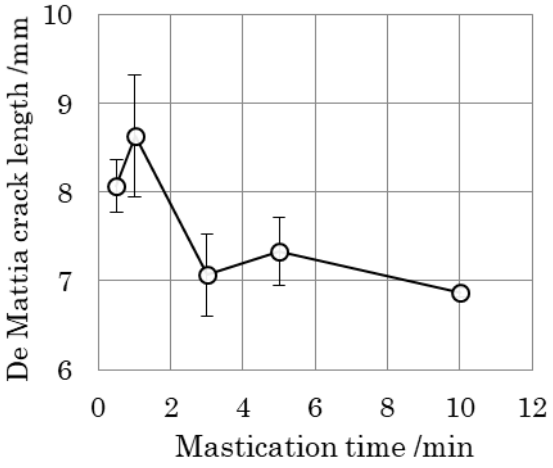
(b)



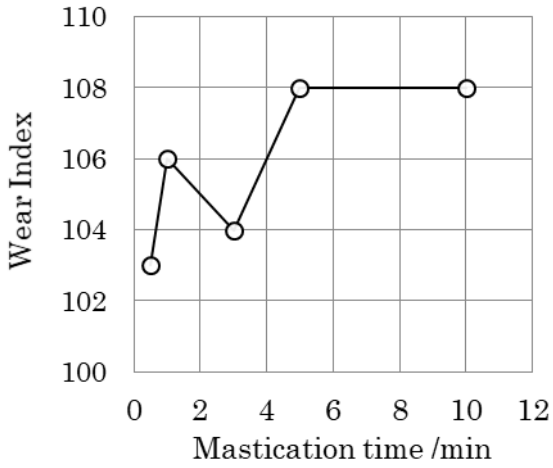
(c)

FIG. 2-9 – Relationship between mastication time and the tensile properties. (a) Tensile strength at break (TB), (b) Elongation at break (EB) and (c) 100% Modulus (M100).

次に, Fig.2-10(a)に素練り時間とデマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さの関係を示す. G' 比の傾向と同様に, 素練り時間が 3 分程度までは亀裂長さの進行が大幅に抑制され, その後はほぼ一定となる. Fig.2-10(b)に, 素練り時間とDIN摩耗試験の摩耗指数の関係を示す. デマチャ疲労の亀裂成長長さとほぼ同様に, 摩耗指数は素練り5 分までは増大し, その後はほぼ一定になる. 素練りしたIR状態の違いは, CB 分散の向上として現れ, さらに疲労性と耐摩耗性の向上にも寄与することが分かる.



(a)



(b)

FIG. 2-10 – Relationship between mastication time and (a) the crack length on the De Mattia fatigue measurement at 5000 cycles, (b) the wear index in DIN abrasion measurement.

2.3.4 素練りがミクロ分散構造に及ぼす影響

Fig.2-11 に, 加硫ゴムの JKR 弾性率像, 凝着力像と TEM 画像を示す. JKR 弾性率像と凝着力像は, スキャン領域 3.0 μm のナノ触診 AFM により得た. JKR 弾性率像において, 白色部は CB であり, 緑色部と青色部は, 各々高い JKR 弾性率と低い JKR 弾性率のゴム領域を示す. 凝着力像において, 濃い赤色部は凝着力が低い, 主に CB のエリアで, 明るい赤色部はゴム領域である. 0.5 分と 1 分の素練りでは, 高い JKR 弾性率のゴム領域に囲まれた大きな CB 凝集塊が見られるが, 3 分の素練りの後, それらは消失した. TEM 画像でも同様に, 0.5 分の素練りで大きな CB の凝集塊を確認でき, それらは素練り時間の延長により見られなくなることが分かる. しかしながら, TEM 画像では CB の周囲のゴム領域の状態を定量的に評価することはできない. そこで, 本研究ではナノ触診 AFM によって得た, JKR 弾性率像と凝着力像からゴムのミクロ分散構造を考える.

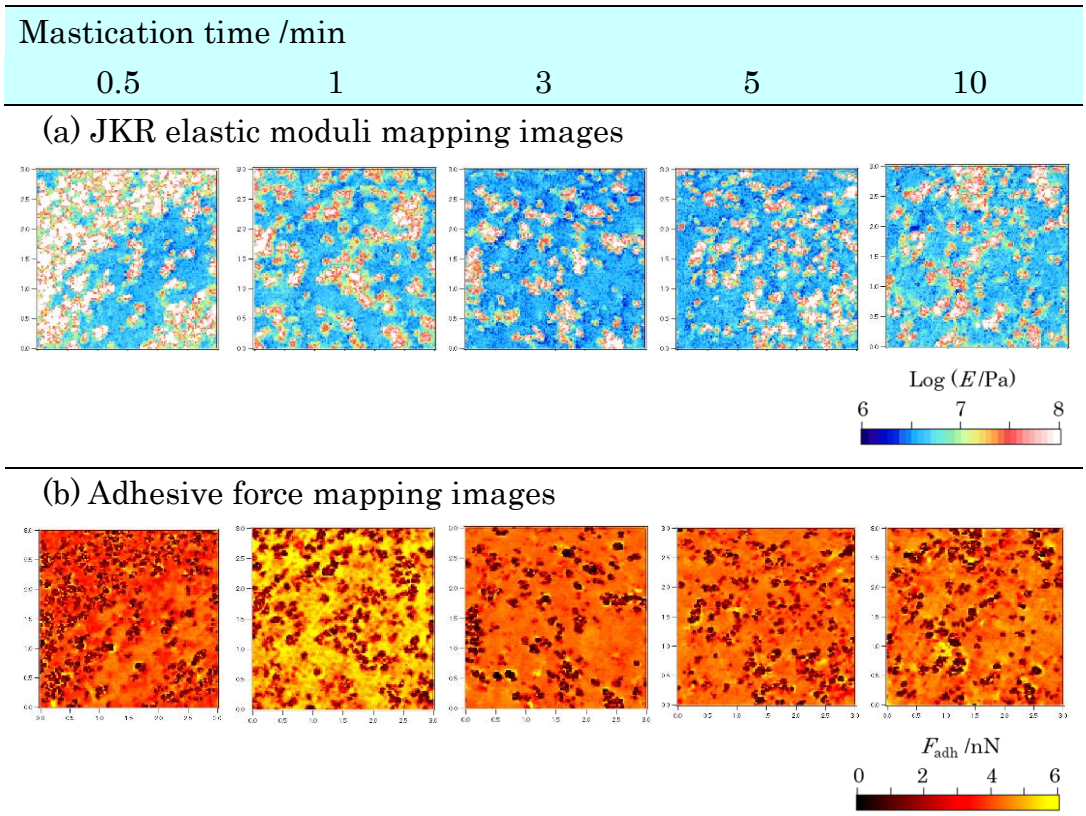


FIG. 2-11 – (a) JKR elastic moduli mappings, (b) adhesive force mappings by AFM, and (c)TEM images.
The scan size of AFM is 3.0 μm and that of TEM is 2.0 μm.

Fig.2-12 に, Fig.2-11 の JKR 弾性率像の四値化像を示す. これらは, JKR 弾性率で区分された 3 つのゴム領域と 1 つの CB エリアの 4 つの領域で構成されている[52]. この四値化像の作成方法について, 素練り 5 分を例に説明する. Fig.2-13(a)は凝着力像のヒストグラムであり, ガウス関数を用いて近似したヒストグラム曲線を示している. 低凝着力側が CB のピーク, 高凝着力側がゴム領域のピークである. このゴム領域のフィッティング曲線は, ピーク値を 2.6 nN, 3.6 nN, 4.3 nN とする 3 つの曲線で構成されている. これらの面積比から, CB の体積分率 0.122 を得た. この値は配合から算出する CB の体積分率 0.17 より少し低いが, ほぼ同等とみなせる.

Fig.2-13(b)は CB の体積分率 0.122 を含まない, ゴム領域のみの JKR 弾性率のヒストグラムを示している. 凝着力像のヒストグラムのフィッティング結果から得た 3 つの成分でゴム領域をフィッティングしたところ, 問題なくフィッティング曲線を描くことができた. 四値化像は体積分率 0.122 の CB を白色とし, 他の体積分率 0.878 のゴム領域を JKR 弾性率の 3 つのフィッティング曲線の 2 つの交点で三分割することによって得た. これらの三分割したゴム領域について, JKR 弾性率の低い方から, 低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域, 高 JKR 弾性率領域と呼ぶこととする. Fig.2-12 における青色, 赤色と黒色の領域は, それぞれ低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域を示す. この黒色の高 JKR 弾性率領は必ず CB の周囲に存在し, Fig.2-14 の素練り 1 分と 10 分の JKR 弾性率像の断面図の例に示されるように, バウンドラバーを含む 20 nm 程度以下の厚みの領域である. これと同様の厚みは, これまでに報告されている[40,53].

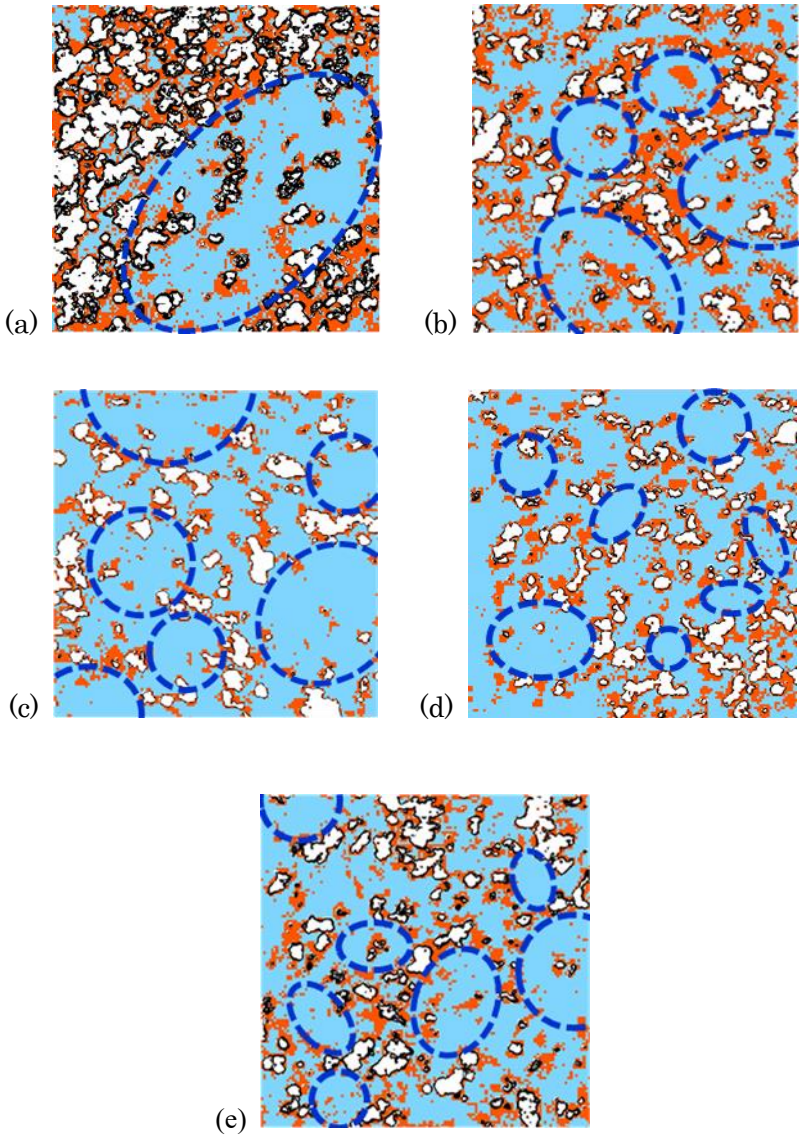
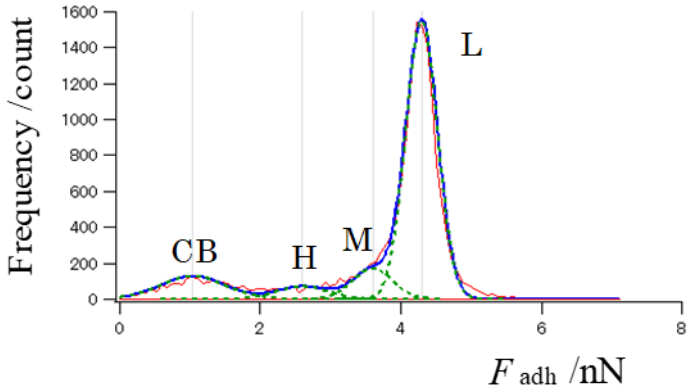


FIG. 2-12 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.
Mastication time: (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min.

(a)



(b)

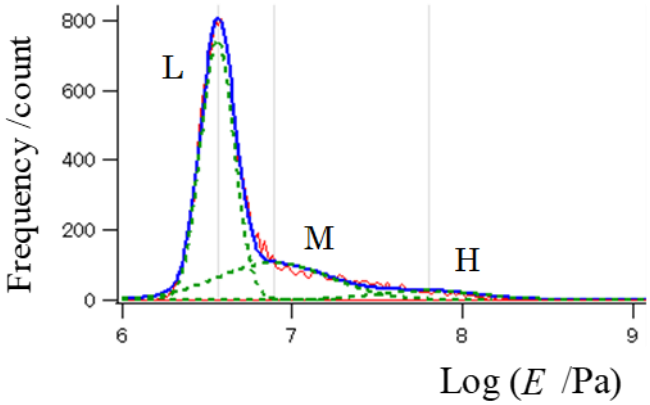
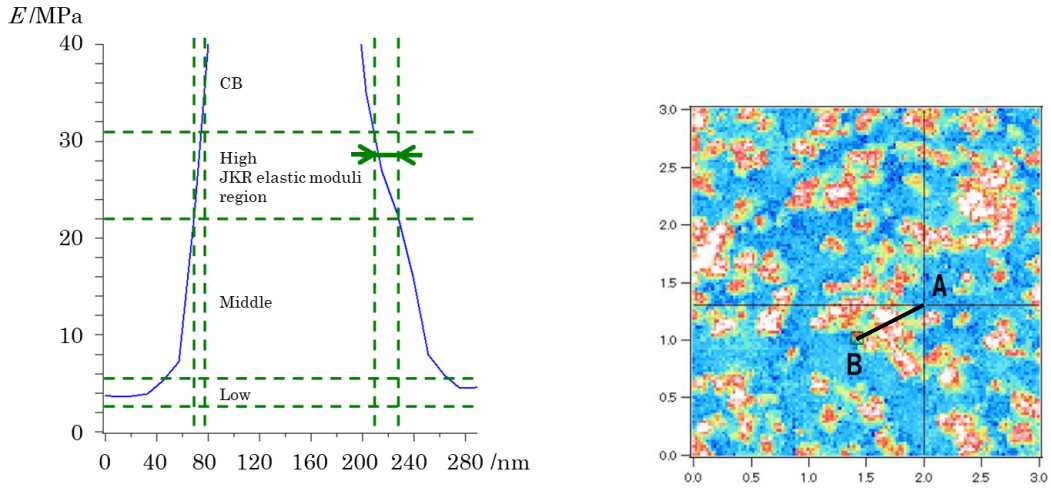
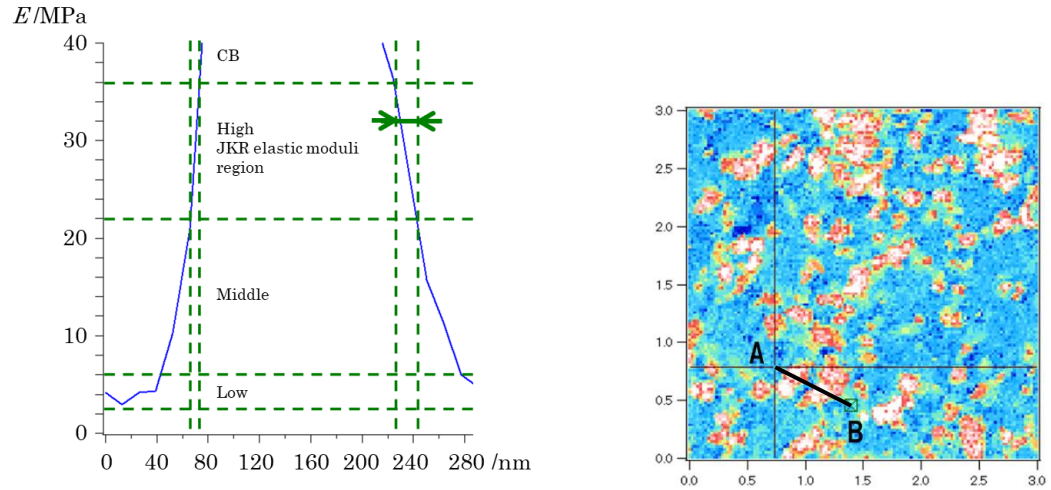


FIG. 2-13 – Histograms of (a) the adhesive force mapping image and (b) the JKR elastic moduli mapping image without a CB area for 5 minutes of mastication.



(a)



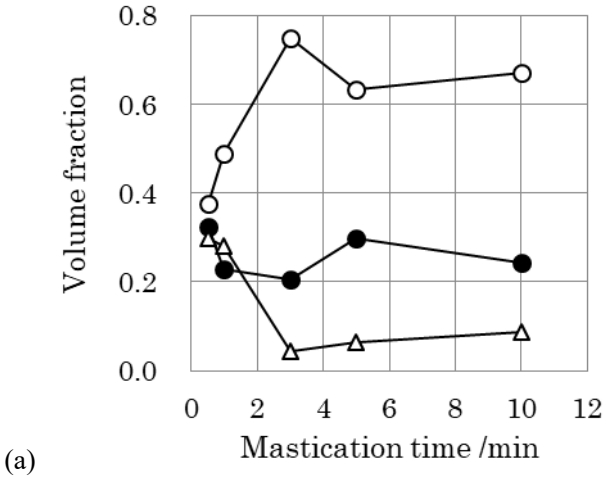
(e)

FIG. 2-14 – Thickness of high JKR elastic moduli region in part of section A-B.
Mastication time: (a) 1 min, (e) 10 min.
The scan size of AFM is 3.0 μm.

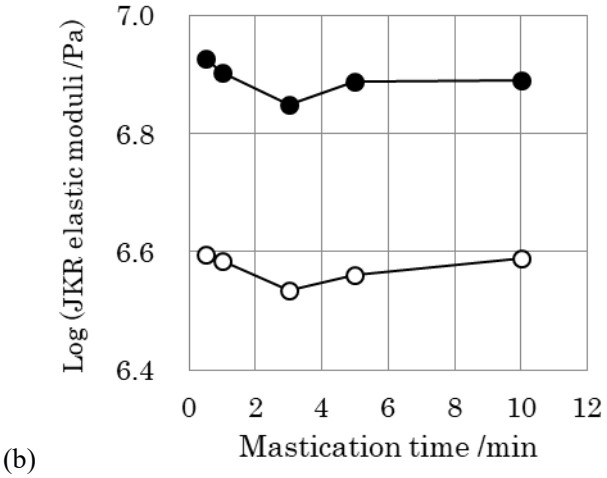
Fig.2-12 の四値化像について，(a)0.5 分の素練りには，高 JKR 弾性率領域に囲まれた CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな凝集塊と大きな低 JKR 弾性率領域のゴム領域が見られる．同様に，(a)0.5 分の場合よりは小さいが，これらは(b)1 分の素練りにも見られる．ところが，IR を(c)3 分以上素練りすると，その大きな CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域の塊は見えなくなる．また，中 JKR 弾性率領域は，低 JKR 弾性率領域の塊の周縁部に接する，微細化された CB の周囲に位置するようになる．このミクロ分散構造の変化も IR の素練り 3 分が境界線と見なされ，これは CB 分散の指標である G'(0.1 %)/G'(4 %)比，デマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さや，DIN 摩耗試験の摩耗指数と同じ傾向である．したがって，これらの関係性は高いと考える．以上の結果より，IR/CB 補強ゴムにおいて，素練り時間は素練り IR の状態に影響し，それは次にゴムのミクロ分散構造における CB 凝集塊とゴム領域のサイズに影響し，CB の分散とゴム物性に影響を及ぼすと結論付ける．さらに，ミクロスケールにおけるゴム領域は，異なる JKR 弾性率領域で構成される，不均一な構造であると結論付ける．これらは，ナノ触診 AFM により，ミクロのゴム領域の状態を JKR 弾性率で定量化することで得ることができた．

Fig.2-15(a)に，素練り時間に対する低 JKR 弾性率領域，中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率の関係を示す．CB 分散が安定する(c)3 分以降では，低 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率はほぼ一定である．一方，中 JKR 弾性率領域の体積分率は，ゴム領域のサイズが小さくなる(c)3 分から(d)5 分にかけて増大する．

この低 JKR 弾性率領域と中 JKR 弾性率領域の，素練り時間とピーク JKR 弾性率との関係を Fig.2-15(b)に示す．これらのピーク JKR 弾性率値は，Fig.2-13(b)のフィッティング曲線から推定した．中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率は素練り 3 分までは少し低下し，3 分以降ではほぼ一定となった．素練り 3 分までの小さな低下は，中 JKR 弾性率領域に含まれる IR の高分子量成分量が，素練り延長によって減少した可能性を考える．一方，低 JKR 弾性率は，素練り 3 分まで少し低下傾向が見られるものの，ピーク JKR 弾性率に大きな変化は見られない．



(a)



(b)

○ Low JKR elastic moduli region
● Middle JKR elastic moduli region
△ High JKR elastic moduli region

FIG. 2-15 – Relationship between mastication time and (a) the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions, (b) the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions.

2.3.5 レオロジカルユニットの概念から考察する混練りの進行とミクロ分散構造の形成

レオロジカルユニットは Mooney らが提案した，素練り等によって原料ゴムを破壊した際に生じる，絡み合いでまとまった μm オーダーのサイズの微粒子である．CB 補強ゴムの四値化像において，レオロジカルユニットとは，CB を囲む中 JKR 弾性率領域と周縁部で接する，μm オーダーのサイズの低 JKR 弾性率領域の塊と考えている． Fig.2-12 の 3 μm 角の四値化像に，その想定されるレオロジカルユニットを破線の楕円で示す．

上述した IR の素練り，素練り後の混練り，ゴムのミクロ分散構造，並びに CB 分散の結果について，レオロジカルユニットの概念を念頭に置いて考えてみる．素練り時間を延長すると，IR は高分子量成分が減少し，損失正接が増大するのと同時に，細分化され，そして比表面積が増大する．このように十分に素練りした IR は，高分子量成分が減少することから小さいサイズのレオロジカルユニットとなりやすく，バラツキの小さい μm オーダーのサイズのレオロジカルユニットの集合体となる．そして，マクロスケールで取り込まれた CB の凝集体は Fig.2-7(a)の BIT の短縮に見られるように，接触面積が増大したレオロジカルユニットに容易に取り込まれる．また，レオロジカルユニットのサイズが小さくなると，CB 凝集体の空隙への原料ゴムの滲入が起こりやすくなると思われる．さらに，Fig.2-6(e)の混練りチャートからも，電力の第 1 ピークとその後の最低電力を明確に判別できなくなるほどに，IR と CB とのぬれから始まってだんご状態となり，ゴムがまとまり始めてから大きなゴム塊ができるまでの状態の変化が非常に速いことが分かる．以上を踏まえて，素練り時間の長い Fig.2-12(c)～(e)に，周囲を CB で囲まれた，1 μm 程度にまでバラツキ小さく細分化されたと想定されるレオロジカルユニットを示している．このように，十分に細分化されたレオロジカルユニットに CB を投入すると，CB は速く微細化されかつ，均一に分散され，大きな CB 凝集塊やゴム領域のないゴムのミクロ分散構造が形成されると考える．

これに対して，IR の素練りが不十分な場合は，CB の投入後に IR の可塑化，細分化，CB の取り込みと，CB の微細化，均一化が同時に進行する．また，CB は損失正接が小さい IR の状態で取り込まれ，十分に細分化されていない大きなレオロジカルユニットが CB と接触する．したがって BIT は長くなり，CB を分散させることも難しくなる．Fig.2-6(a)の混練りチャートからも，電力第 1 ピーク後のだんご状態での低い電力の期間が長く，次にゴムがまとまって大きなゴム塊ができ始めても電力増大の速さは遅く，混練りの進行が遅いことが分かる．したがって，素練り時間の短い Fig.2-12(a),(b)に示したように，排出時に 2 μm 程度の大きさのレオロジカルユニットが残り，大きな CB 凝集塊と大きなゴム領域が存在する CB 分散の悪いミクロ分散構造となる．要約すると，CB 分散の進行は，CB 投入前の IR の素練り時の細分化によってできる，レオロジカルユニットのサイズに影響されると推察する．

このレオロジカルユニットの概念は，第 1 章の Fig.1-12（b）に示した CB 分散の進行における，ミクロスケールでの第 2 ステップ [24,25] の背後にある考え方である．本研究はレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて，混練り中の原料ゴムによる CB の取り込み，CB の微細化，そしてゴムのミクロ分散構造を説明することができたと考えている．

次にレオロジカルユニットの概念とは別に，今回得られた IR/CB 補強ゴムのミクロ分散構造を，Fig.1-14 に示した CB 補強ゴムのミクロ分散構造モデル [45] と比較する．このモデルは，プラスチックのような性質をもつ CB を含む agglomerate phase と，CB を含まないゴム状の特性をもつ free polymer phase の 2 つの相に分かれている．さらに，agglomerate phase は連続領域として繋がっている． これは Fig.2-12 の（a）素練り 0.5 分や（b）1 分における，CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな凝集塊とゴム領域のある四値化像に似ている．しかしながら，この大きな CB 凝集塊とゴム領域は素練り 3 分以降では見えなくなるので，この IR/CB 補強ゴムにおいては，そのモデルは素練りが短い場合にのみ有効であり，素練り時間を延長して十分に素練りを行うと，お互いに合わなくなる．

2.3.6 ニーダーとオープンロールによる IR の素練りの比較

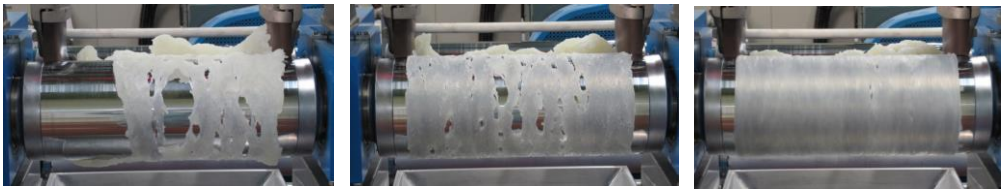
最後に，ニーダーで素練りした IR を 8 インチのオープンロール（温調 60 °C）に巻き付けた直後のバンドゴムの状態と，8 インチのオープンロール（温調 60 °C）で IR を素練りした時のバンドゴムの状態とを比較した結果について示す．バンドゴムとは，オープンロールでゴムを混練りする時の，1 本のロールの全周に巻き付いたゴムを指す．なお，オープンロールによる素練りの時間計測は，ベールから切り出した IR ブロックをオープンロールに投入した後，IR がロールに巻き付いたことを確認してから開始した．各々の素練り時間に対するバンドゴムの状態を Fig.2-16 に，ムーニー粘度との関係を Fig.2-17 に示す．

容量 2.5 L ニーダーと 8 インチオープンロールによる素練りは，素練り時間に対するバンドゴムの状態とムーニー粘度が同等である．バンドゴムの状態について，IR の素練り 1 分以下の時はバンドゴムに穴があるが，これらの穴は 3 分以降では見られなくなり，さらに素練り時間を長くすると，バンドゴムの肌は滑らかになっていく．これは，素練り IR の緩和時間，弾性変形回復と破断伸びのバランスが崩れた状態から，素練りが進むにつれてバランスの取れた状態に移行していく過程である [20]．White[18] はオープンロールと同様に，密閉型混練機によるゴムの混練りにおいても，ローターにゴムが巻き付く状態とすることにより，混練りはより適切に行われること示している．また，Tokita と Pliskin[19] は，原料ゴムの混練り中の挙動について，オープンロールとバンバリーミキサータイプの混練機は同様の傾向であることを示している．先に，ニーダーによる IR の素練りには，素練り時間 3 分を境界線とする混練り，ゴ

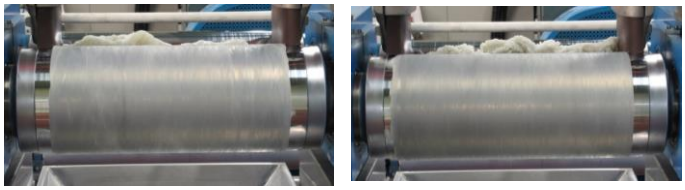
ムのミクロ分散構造，ゴム物性の違いがあることを示した．このオープンロールの素練りにおけるバンドゴムの結果からも，その素練り時間 3 分に境界線があることが推察される．

(A) Mastication by a kneader

(a) (b) (c)

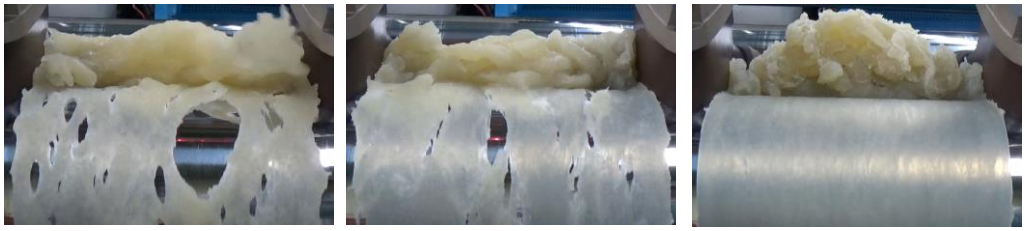


(d) (e)



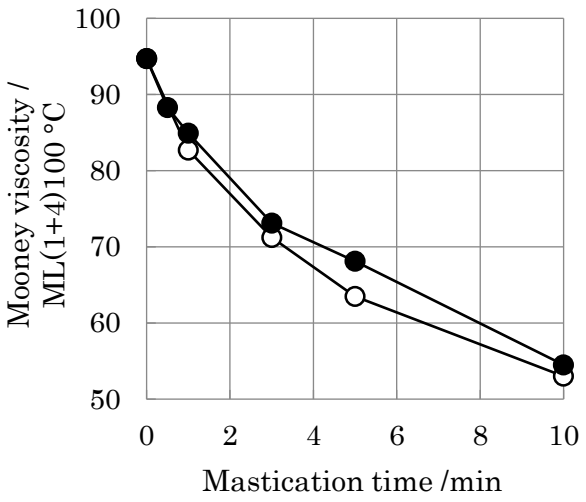
(B) Mastication by an open mill

(a) (b) (c)



(d) (e)

FIG. 2-16 – (A) State of elastic band in an open mill of masticated IR after mastication by a kneader.
(B) State of elastic band of masticated IR by an open mill[49].
Mastication time: (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min.



● Mastication by a kneader　○ Mastication by an open mill

FIG. 2-17 – Relationship between mastication time and Mooney viscosity of masticated IR.

なお，オープンロールの場合はバンドゴムに穴があると充填材等を原料ゴムに混入させることができないので，バンドゴムに穴がなくなるまで原料ゴムを素練りしてから充填材等の投入を開始する．一方，密閉型混練機の場合は原料ゴムの素練りが不十分であっても充填材を原料ゴムに混入させることができるので，素練りに十分な時間を掛けることが少ない．ゴムの混練りにおいて，オープンロールの方が密閉型混練機よりも充填材の分散が良いことがある．しかしながらこの結果より，これは充填材投入時の原料ゴムの状態の違いがその原因と考えられる．したがって，密閉型混練機でのゴムの混練りをオープンロールでの混練りに近づけたい時は，原料ゴムの素練り時間を検討することが有効な解決手段の一つと考える．

2.4 結論

特徴的な大きなシャフト径をもつニーダーを用いて, CB 投入時における IR の素練りの状態がその後の混練り, ミクロ分散構造, ゴム物性に及ぼす影響を明らかにした.

素練り時間と共に素練り IR の高分子量成分は減少し, G' は低下, G'' と損失正接は増大した. この素練り IR の状態の変化によって, BIT は短くなり, CB の分散は向上する. それはさらに, デマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さとDIN 摩耗試験の摩耗指数のゴム物性も向上させる. また, ナノ触診 AFM から, IR の素練り時間の違いが, CB 凝集塊とゴム領域のサイズに影響することを明らかにした. 具体的には, IR の素練りが不十分の場合, CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな凝集塊と大きな低 JKR 弾性率領域のゴム領域が形成される. これに対して, 素練りを十分に行った場合, その大きな CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域のゴム領域のない, CB 分散とゴム物性が良好な状態となる.

これらの結果を, Mooney らによって提案された素練り等によって原料ゴムを破壊した際に生じる, 絡み合いでまとまる μm オーダーのサイズの微粒子であるレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて次のように考察した. IR の素練り時間が短く, IR の細分化が不十分な場合, レオロジカルユニットのサイズが大きい状態で CB が投入される. その結果, CB との接触面積が小さいことから CB の微細化が進み難く, 大きな CB 凝集塊と大きなゴム領域が残りやすい. これに対して, 素練りを十分に行った場合, レオロジカルユニットのサイズは小さく, そのサイズの分布のバラツキが小さい状態で CB が投入される. その結果, レオロジカルユニットは CB と効率的に接触し, CB の取り込みがスムーズで, CB の微細化が速く, 均一に分散され, さらにゴム領域のサイズも小さくなる. このように, CB 分散の進行は CB 投入前の IR の素練り時の細分化によってできる, レオロジカルユニットのサイズに影響されると結論付ける.

第 3 章　素練り時間の違いがゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響

3.1　目的

IR の素練り時間の違いによる CB 投入時の素練り IR の状態の違いが, ゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響を検討する. さらに, 既に報告されている CB 分散進行モデルを可視化して, ゴムのミクロ分散構造の形成過程の概念図を示す.

3.2　実験

3.2.1　ニーダーによる素練りとその後の混練り

配合に Table 2-I の IR/CB 補強ゴムを, 混練機に Fig.2-1 のニーダーを用いて混練りを行った. まず, IR を 1 分と 10 分の 2 水準で素練りした後, CB を含むその他全ての原材料をニーダーに投入した. 次に, 各々の BIT を $t=0$ とする混練り継続時間 t について, (a)$t=$-0.33 分(推定した電力第 2 ピークの 20 秒前に排出), (b)$t=0$ 分(第 2 ピーク時に排出), (c)$t=1$ 分(第 2 ピーク後, 1 分間の混練り継続), (d)$t=3$ 分, (e)$t=6$ 分の 5 水準の時間で混練りを行った後, ゴムを排出した. ローター回転数は 30 rpm 一定で, フィルファクターは 0.75 で行った. この 2 水準の素練りと, 各々5 水準のその後の混練りの条件によって, 10 種のゴムを得た.

3.2.2　未加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.2 に示した方法で行った.

3.2.3　加硫

第 2 章 2.2.3 に示した方法で行った.

3.2.4　ゴム物性の測定

粘弾性試験, デマチャ屈曲疲労試験と DIN 摩耗試験を, 第 2 章 2.2.4 に示した方法で行った.

3.2.5　JKR 弾性率の測定

第 2 章 2.2.5 に示した方法で行った.

3.3 結果と考察

3.3.1 素練りがゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響

Fig.3-1 に, 1 分間の素練り後に CB 等を投入し, (a)t=-0.33 分, (b)t=0 分, (c)t=1 分, (d)t=3 分, (e)t=6 分の 5 水準の時間で混練りしたニーダーの混練りチャートを示す. (b)～(e)の BIT は 258～265 秒と安定しており, 電力第 2 ピークの 20 秒前に排出することを狙った(a) t=-0.33 分の CB 等投入後の混練り時間 244 秒は, 許容できるレベルと考える.

一般的な CB 補強ゴムの混練りは, 原料ゴムの CB の取り込みによる電力第 1 ピークの後, 細分化された原料ゴムの周囲に CB が付着する"だんご状態"となり, その各々が滑り合う最低電力の状態から徐々にゴムがまとまっていき, 第 2 ピーク付近で大きなゴム塊となる進行を示す. したがって, この第 2 ピークは, 原料ゴムへの CB の取り込み終了の目安とされている. この t=-0.33～6 分における, 目視での排出ゴムの状態は次の通りである:(a)t=-0.33 分は, 大きな塊状となっているが砕けやすく, その表面にはまだ取り込まれていない CB が薄く付着した状態, (b)t=0 分はゴム状の大きな塊となっているが, 触ると手に CB が少し付く状態, (c)t=1 分以降はゴム表面に光沢があり, 良く混練りされたゴムの状態. 素練り 1 分の場合, 第 2 ピークの時点では原料ゴムへの CB の混入は完了していなかった.

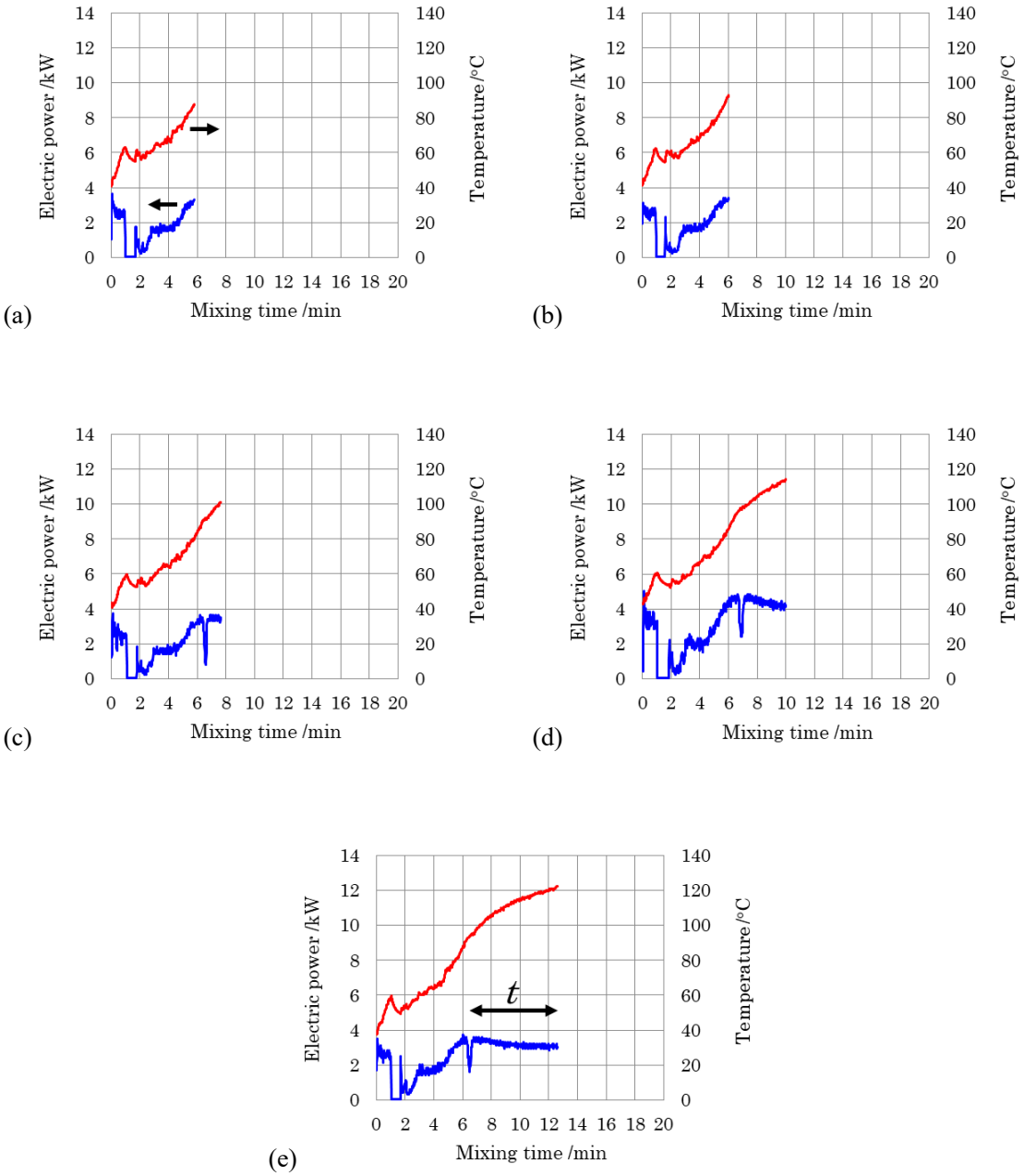


FIG. 3-1 – Mixing chart of the kneader at 1 minute of mastication.

Mixing time t : (a) t = -0.33 min, (b) t = 0 min, (c) t = 1 min, (d) t = 3 min, (e) t = 6 min.

Fig.3-2 に素練り 1 分時の JKR 弾性率像と凝着力像を，Fig.3-3 にその JKR 弾性率像の四値化像と，想定されるレオロジカルユニットを破線で示す．CB 補強ゴムにおけるレオロジカルユニットとは第 2 章で示したように，CB を囲む中 JKR 弾性率領域と周縁部で接する，μm オーダーサイズの低 JKR 弾性率領域である．(a)t=-0.33 分と(b)t=0 分の四値化像は，Palmgren[17] が CB 補強ゴムの混練りの進行を 4 つに分類した図の内，取り込まれた CB が微細化し始める前の 3 ステップ目の図（Fig.1-6）によく似ていて，CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな凝集塊と大きな低 JKR 弾性率領域が残っている．その大きな低 JKR 弾性率領域は，短い素練り時間で十分に細分化されなかった原料ゴムのレオロジカルユニットが残ったものであり，(b)t=0 分までは混練り途中で排出されたためにそれが残っている状態と考える．その後，CB の微細化とレオロジカルユニットの細分化は進み，(e)t=6 分ではレオロジカルユニットは 1 μm 程度のサイズとなった．また，レオロジカルユニットの周縁部と接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域に注目すると，CB 分散が進んだ(d)t=3 分に複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態を一度形成するが，さらに混練りを継続した(e)t=6 分ではその繋がりの少ない状態へと変化した．

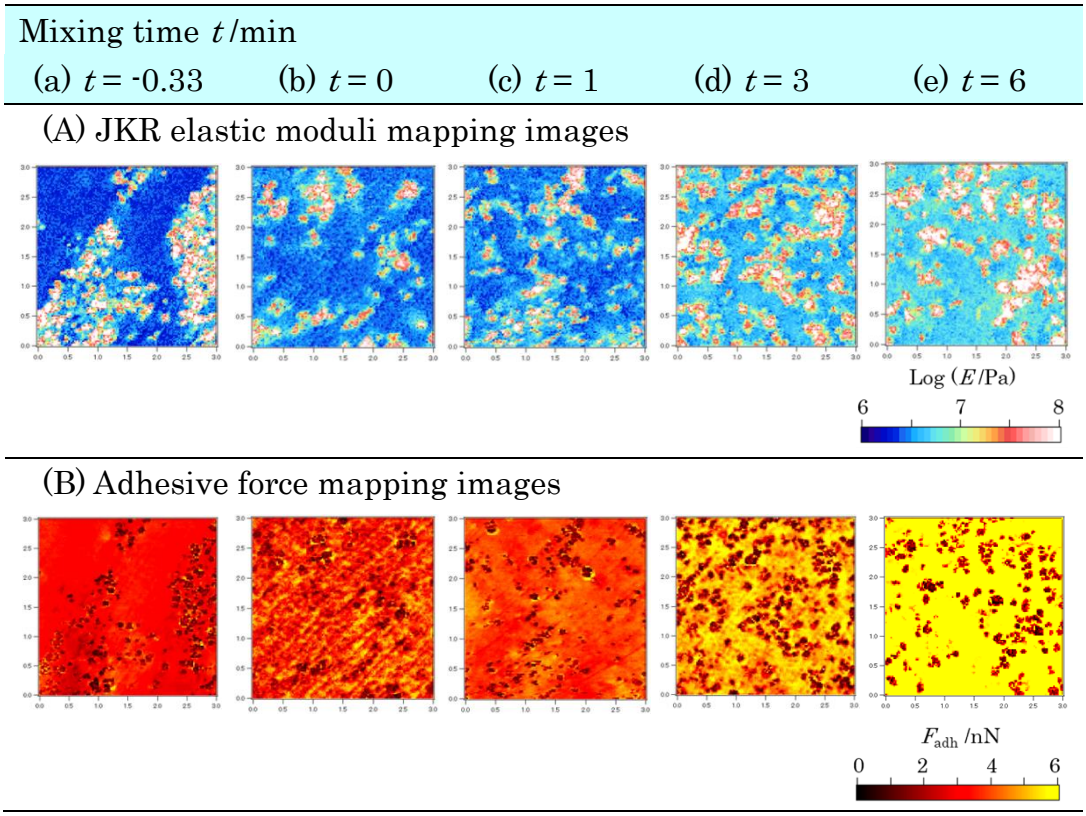


FIG. 3-2 – (A) JKR elastic moduli mappings and (B) adhesive force mappings by AFM, at 1 minute mastication.
The scan size of AFM is 3.0 μm.

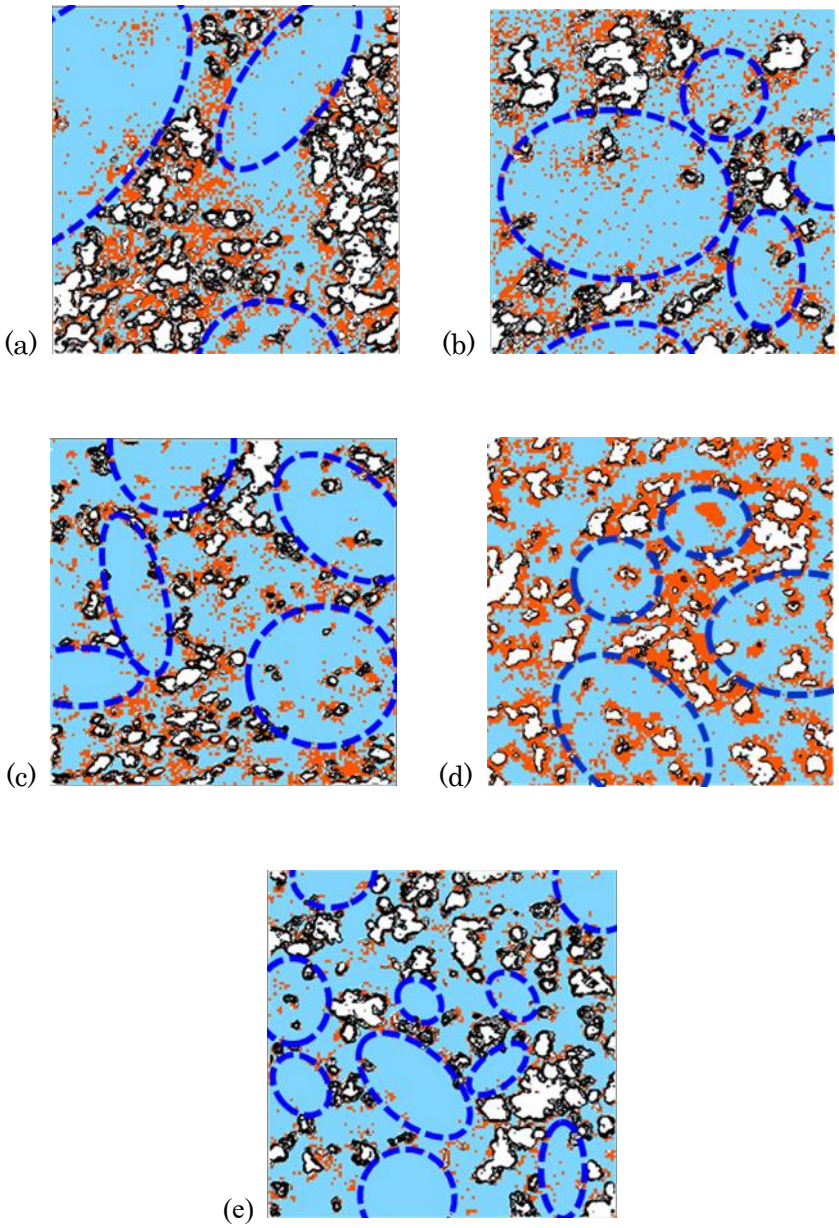


FIG. 3-3 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli at 1 minute mastication.
Mixing time t : (a) t = -0.33 min, (b) t = 0 min, (c) t = 1 min,
(d) t = 3 min, (e) t = 6 min.

Fig.3-4 に, 素練り 1 分時の混練り継続時間 t に対する低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示す. CB 分散が安定する (d)t＝3 分以降について, 四値化像より, レオロジカルユニット周縁部に接する中 JKR 弾性率領域が, 複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態から(e)t＝6 分にかけてその繋がりの少ない状態となると共に, その体積分率は減少する傾向が見られる. 一方, この時, 低 JKR 弾性率領域の体積分率は増大する.

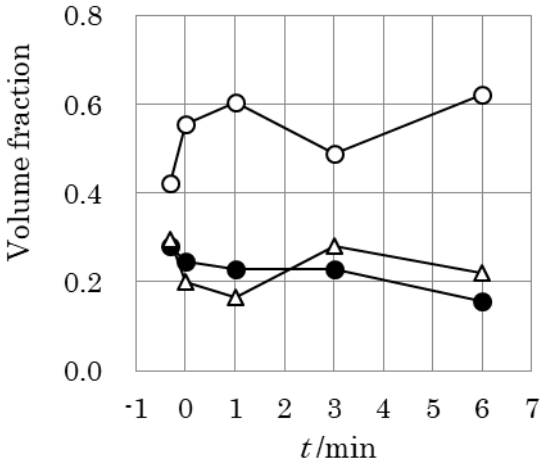


FIG. 3-4 – Relationship between mixing time t and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions at 1 minute of mastication.

次に, 素練り 10 分時の 5 水準の混練り時間の混練りチャートを Fig.3-5 に示す. (b)～(e)の BIT は 126～135 秒と安定しており, 電力第 2 ピークの 20 秒前に排出することを狙った(a)の CB 等投入後の混練り時間 112 秒は, 許容できるレベルと考える. なお, (e)t＝6 分は, 排出時の表示温度が他の条件と大きく異なる高温となるおそれがあったため, 第 2 ピーク以降に 110 °C 程度のゴム温度を維持するように, 冷却水量を調節しながら混練りを行った.

素練り 1 分時とは異なる, 目視での排出ゴムの状態は次の通りである:(a)t＝-0.33 分の時点で, CB がゴム表面に薄く付着した箇所はあるものの, 既にゴム状の大きな塊の状態, (b)t＝0 分ではゴム表面に CB の付着がない状態, (c)t＝1 分以降はゴム表面に光沢のある, 良く混練りされたゴムの状態. 素練り 1 分とは異なり,

(a)t=-0.33 分の時点で原料ゴムへの CB の混入はほぼ完了し, (b)t=0 分では完了していた. このように, CB 投入時の素練り IR の状態の違いは, 第 2 ピーク時のゴムの状態にもその影響が及ぶことが分かる.

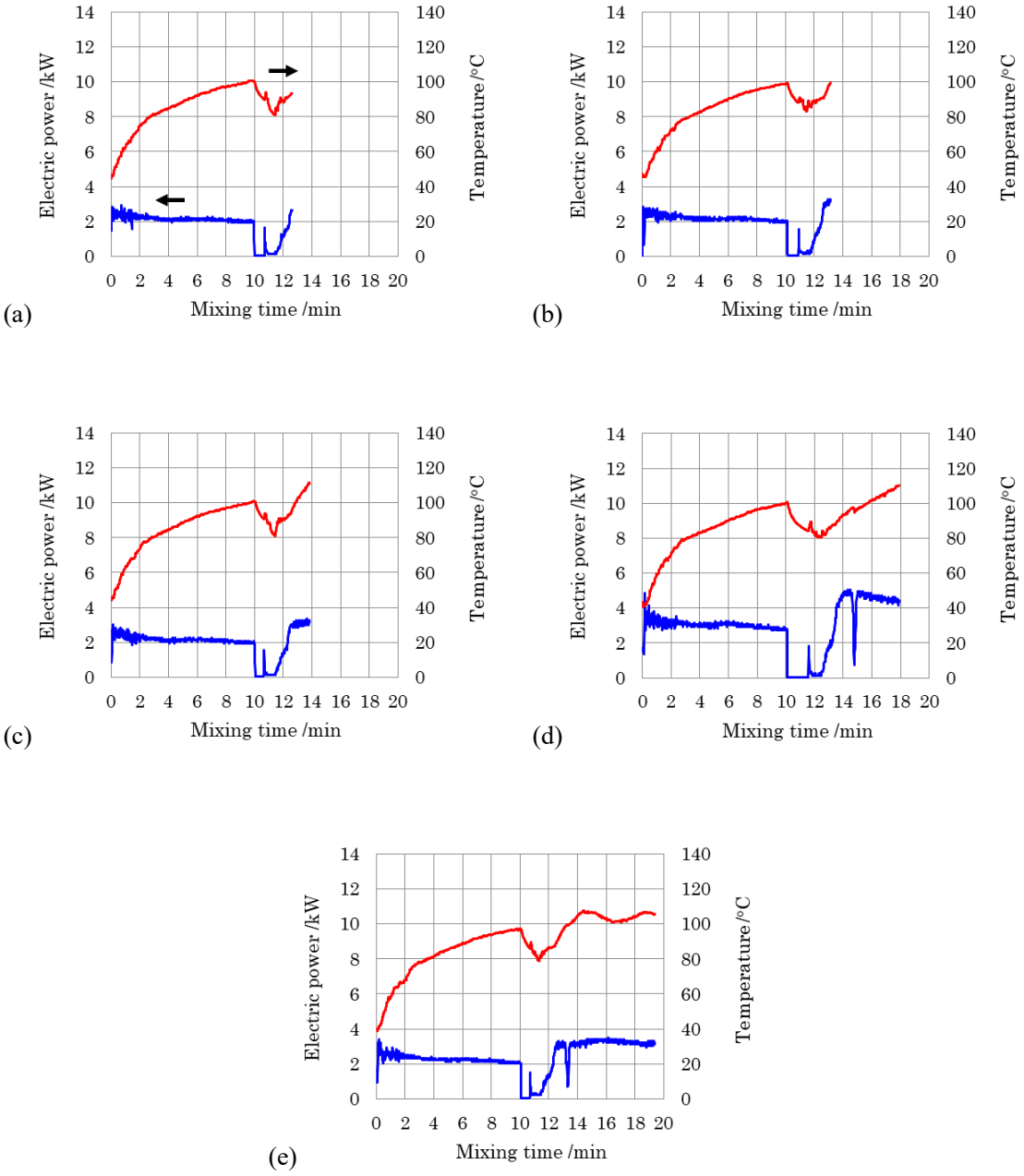


FIG. 3-5 – Mixing chart of the kneader at 10 minutes of mastication.
Mixing time t : (a) t = -0.33 min, (b) t = 0 min, (c) t = 1 min,
(d) t = 3 min, (e) t = 6 min.

Fig.3-6 に素練り 10 分時の JKR 弾性率像と凝着力像を，Fig.3-7 にその JKR 弾性率像の四値化像と，想定されるレオロジカルユニットを破線で示す．排出ゴムの目視評価と同じく素練り 1 分とは異なり，(a)t=-0.33 分の時点で既に，(e)t=6 分と大きな差が見られないほどに CB の微細化と均一化が進行している．レオロジカルユニットと想定する低 JKR 弾性率領域も同様に，1 μm 程度のサイズまで細分化されている．(a)t=-0.33 分から(e)t=6 分にかけて，CB 凝集塊とレオロジカルユニットのサイズに大きな変化は見られないが，レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域には変化が見られる．中 JKR 弾性率領域は(b)t=0 分から(c)t=3 分にかけて厚みが薄く，繋がりの少ない状態から，複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態へと変化する．その後，(d)t=3 分から(e)t=6 分にかけて，再び元の繋がりの少ない状態へと変化する．

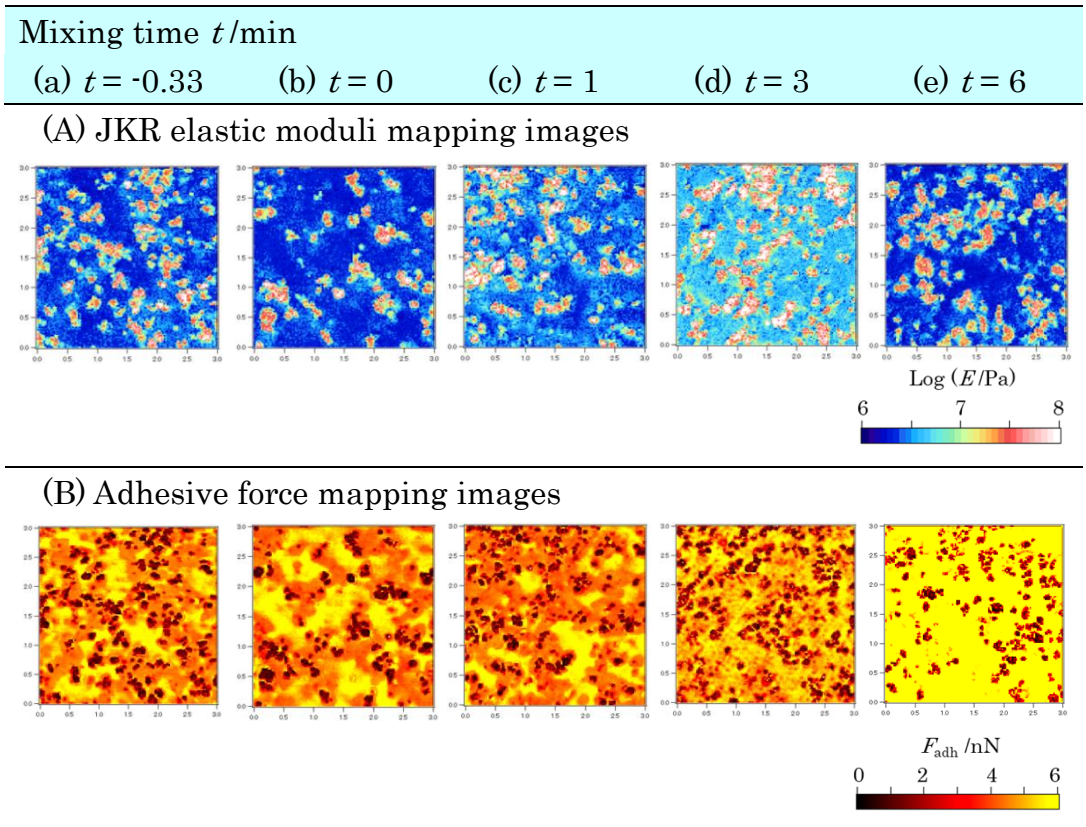


FIG. 3-6 – (A) JKR elastic moduli mappings and (B) adhesive force mappings by AFM, at 10 minutes mastication.
The scan size of AFM is 3.0 μm.

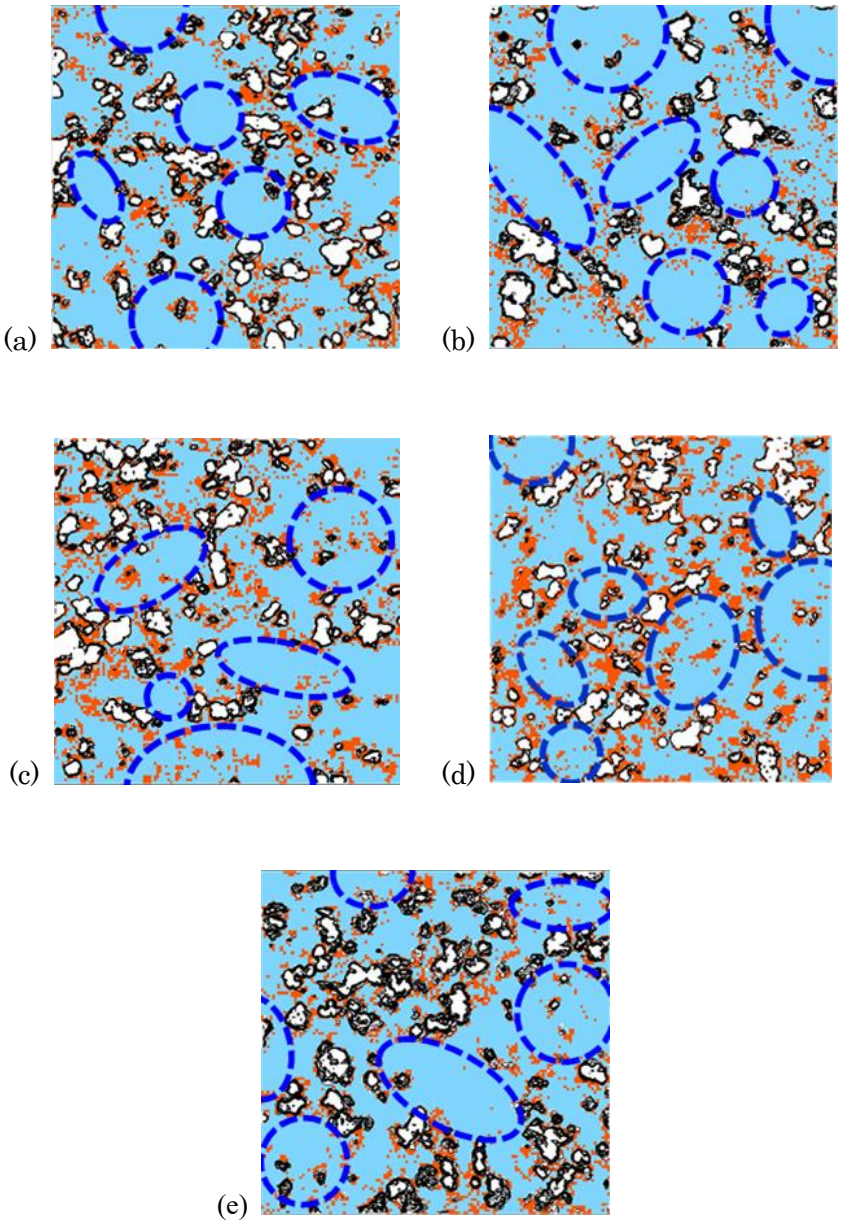
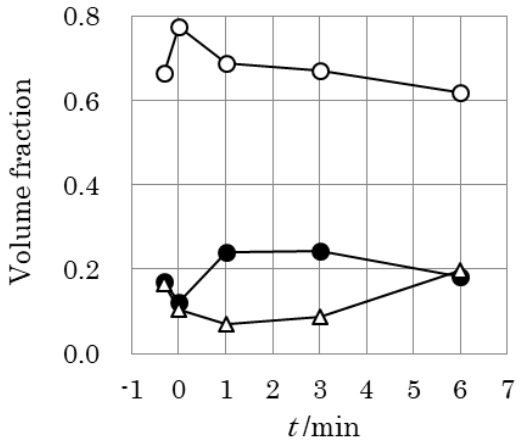


FIG. 3-7 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli at 10 minutes mastication.
Mixing time t : (a) t = -0.33 min, (b) t = 0 min, (c) t = 1 min,
(d) t = 3 min, (e) t = 6 min.

Fig.3-8 に, 素練り 10 分時の混練り継続時間 t に対する低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示す. CB 分散が安定する (c)t=1 分以降において, レオロジカルユニットの周縁部に接する中 JKR 弾性率領域は, 素練り 1 分と同様に, 複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態の(d)t=3 分からその繋がりの少ない状態となる(e)t=6 分にかけて, その体積分率の減少が見られる. この時, 高 JKR 弾性率領域は, その中 JKR 弾性率領域の減少に置き換わるように増大する.



○ Low JKR elastic moduli region
● Middle JKR elastic moduli region
△ High JKR elastic moduli region

FIG. 3-8 – Relationship between mixing time t and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions at 10 minutes of mastication.

Fig.3-9 に, 素練り 1 分と 10 分における低 JKR 弾性率領域と中 JKR 弾性率領域の, (A)混練り継続時間 t と各々のピーク JKR 弾性率との関係, 及び(B)混練り継続時間 t と中 JKR 弾性率領域の低 JKR 弾性率領域に対するピーク JKR 弾性率比との関係を示す. まず(B)ピーク JKR 弾性率比について, 素練り 10 分では, 低 JKR 弾性率領域が 1 μm 程度のサイズにまで細分化される(a)t=-0.33 分の時点で既に(e)t=6 分と同等である. これに対して, 素練り 1 分の場合, 大きな CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域がある(b)t=0 分までは(c)t=1 分以降に比べて小さく, また素練り 10 分の(a)t=-0.33 分から(e)t=6 分の比に比べても小さい. この素練り 1 分の(b)t=0 分まではその他の条件と異なり, 中 JKR 弾性率領域がまだ十分に形成されていない状態であると推察する. 次に, (A)ピーク JKR 弾性率について, 素練り 1 分, 10 分共に, 低 JKR 弾性率領域と中 JKR 弾性率領域はいずれも,

(c)t=1 分までは(d)t=3 分よりも低い. これはこれら 2 つの領域共に, 第 2 ピークからの短時間の混練り継続のため, 酸化亜鉛, 硫黄, 加硫促進剤の分散が不十分で, 十分に加硫できていない可能性が考えられる. なお, 素練り 10 分のピーク JKR 弾性率が (e)t=6 分で大きく低下することについて, 一つは混練り時間の延長による分子量の低下の影響が考えられ, もう一つは(e)t=6 分と他の条件では混練り日が異なり, IR のロットが異なっていたことが考えられる.

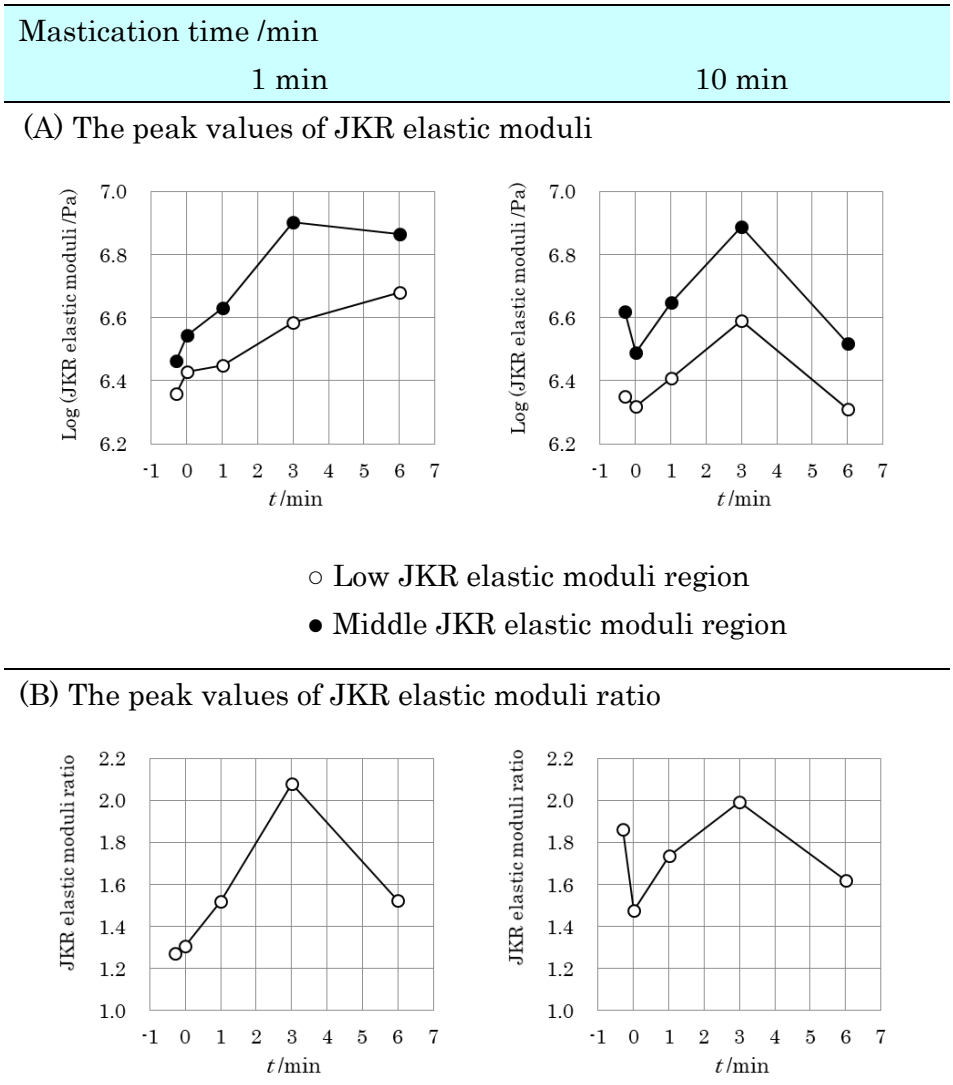
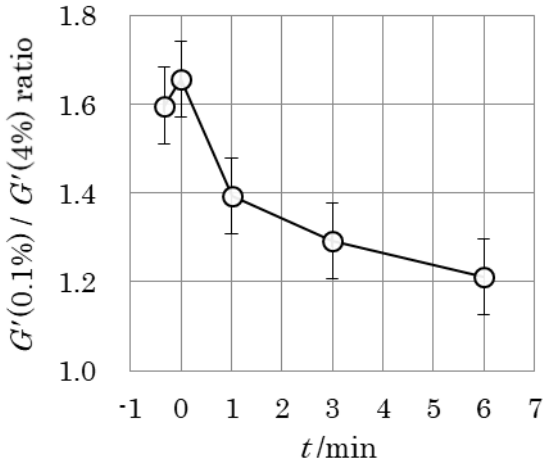


FIG. 3-9 – (A) Relationship between mixing time t and the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions.

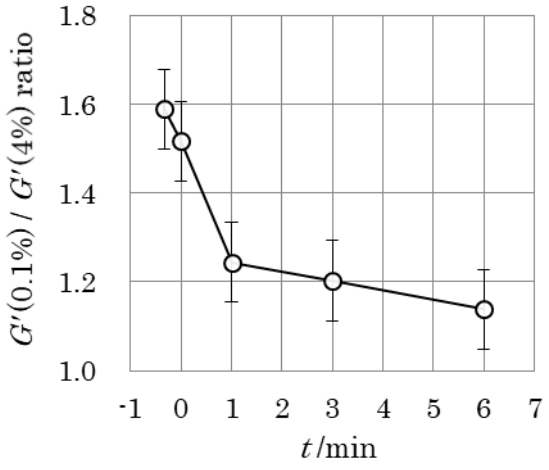
(B) Relationship between mixing time t and ratio of the peak value of middle JKR elastic moduli / the peak value of low JKR elastic moduli in two rubber regions.

3.3.2　素練りと混練り継続時間が CB 分散に及ぼす影響

Fig.3-10 に, 素練り時間 1 分と 10 分の, 混練り継続時間 t と CB 分散の指標である未加硫ゴムの G'(0.1 %)/G'(4 %)比の関係を示す. 素練り 1 分の場合, (b)t=0 分から(e)t=6 分まで緩やかに CB 分散が向上する. 一方, 素練り 10 分の場合は, (b)t=0 分から(c)t=1 分で CB 分散は大きく向上し, その後緩やかに向上する.



(A)



(B)

FIG. 3-10 – Relationship between mixing time t and the G'(0.1 %)/G'(4 %) ratio at 80 °C of the IR compound.
Mastication time : (A) 1 min, (B) 10 min

ここで，素練り 1 分の(e)t=6 分とトータルの混練り時間が同等である，第 2 章の素練り 5 分の結果とを比較する．この素練り 5 分の条件は電力第 2 ピーク後に 3 分間の混練り継続を行ったので，混練り継続時間 t=3 分と表すことができる．各々の混練りチャートを Fig.3-11 に，トータルの混練り時間とゴム物性を Table 3-I に示す．また，四値化像を Fig.3-12 に，その各領域の体積分率を Table 3-II に示す．なお，この(e)t=6 分は混練り継続を 3 分以上行っているので，加硫系材料の分散に問題はない．これらのゴムの CB 分散は，G'(0.1 %)/G'(4 %)比より同等である．しかしながら，四値化像には違いがあり，素練り 5 分の方が素練り 1 分よりも低 JKR 弾性率領域のサイズは小さい．また，低 JKR 弾性率領域の体積分率は同等だが，中 JKR 弾性率領域のそれは約 2 倍で，高 JKR 弾性率領域のそれは約 1/3 である．このミクロ分散構造の違いの結果として，デマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さ，DIN 摩耗試験の摩耗指数に差が現れている．これは，これらの加硫ゴム物性が CB 分散だけではなく，ゴム領域の不均一さにも大きく影響されることを示している．

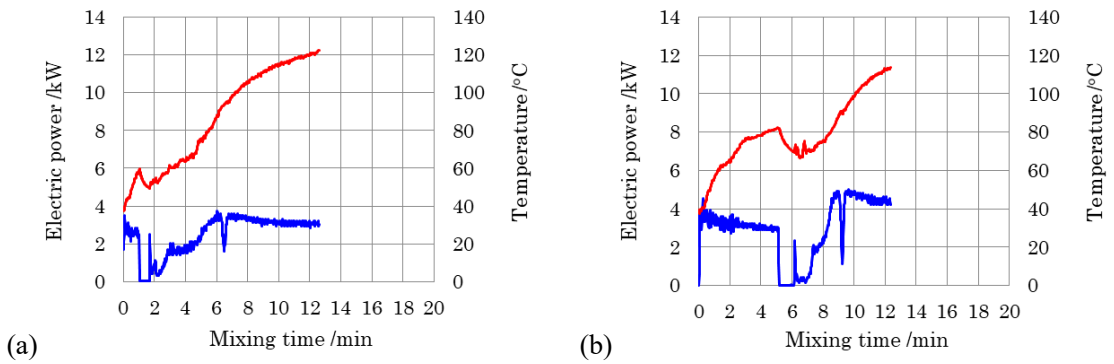


FIG. 3-11 – Mixing chart of the kneader.
(a) Mastication time = 1 min, t = 6 min.
(b) Mastication time = 5 min, t = 3 min.

Table 3-I Comparison of total mixing time and rubber properties due to different mixing conditions.

	Total mixing time /min	G' ratio	G' (4%) /MPa at 80 °C	De Mattia Crack length /mm	DIN abrasion Wear Index
Mastication 1 min + Mixing time t= 6 min	11.8	1.21	0.96	5.0	98
Mastication 5 min + Mixing time t= 3 min	11.1	1.24	1.00	7.3	108

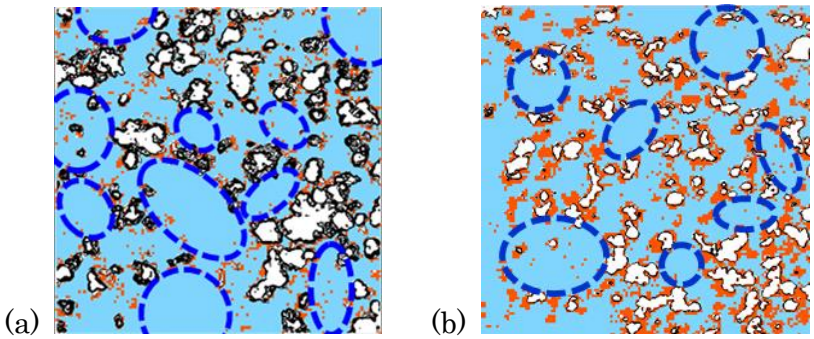


FIG. 3-12 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.
(a) Mastication 1 min + Mixing time t = 6 min.
(b) Mastication 5 min + Mixing time t = 3 min.

Table 3-II Comparison of the volume fraction of four-valued mapping images of the JKR elastic moduli due to difference of mixing condition.

	Volume fraction		
	Low JKR elastic modduli region	Middle JKR elastic modduli region	High JKR elastic modduli region
Mastication 1 min + Mixing time t= 6 min	0.62	0.16	0.22
Mastication 5 min + Mixing time t= 3 min	0.64	0.30	0.07

次に, 前出の素練り 1 分と 10 分における(a)混練りチャート, (b) G' (0.1 %)/G' (4 %)比と, (c)四値化像の一部の結果を並べて比較したものを Fig.3-13 に示す. (b) G' (0.1 %)/G' (4 %)比の結果より, 素練り 10 分の方が電力第 2 ピーク後の短時間の混練り継続で CB 分散が大きく向上することが分かる. そのため, 素練り 1 分時の(d)t=3 分と素練り 10 分時の(c)t=1 分, 及び素練り 1 分時の(e)t=6 分と素練り 10 分時の(d)t=3 分の CB 分散が同等となる. したがって, 素練りを十分に行う素練り 10 分の方が, 第 2 ピークから短時間の混練り継続で良好な CB 分散を得ることができ, 第 2 ピークを目安に混練りの終了時期を判断しやすいことが分かる. これに対して, 素練りが短い 1 分では, 第 2 ピークから長時間の混練り継続が必要であり, 混練りの終了時期を混練りチャートから判断するのが難しい. また実際の混練り作業においても, 素練り 1 分よりも素練り 10 分の方が CB 投入後の混合槽からの CB の

吹き上げが少ない．これは，素練り 10 分の方がレオロジカルユニットのサイズが小さく，CB との接触効率が高いことと，素練り IR の粘弾性が CB を取り込みやすい状態になったことの効果と考えられ，配合の確からしさと作業環境面から見て，素練り不十分よりも素練り十分の方が有利であることを示す．これより，IR/CB 補強ゴムで品質の安定した混練りを目指す場合は，IR の素練りを適切に行うことが有効な手段の一つと考える．一方，これらも CB 分散は同等であるものの，四値化像の中 JKR 弾性率領域の状態は異なる．CB 分散が同等であっても，ゴム製品に要求されるゴム物性を別途確認する必要があるゴム工業の現状が，ここに現れていると思われる．

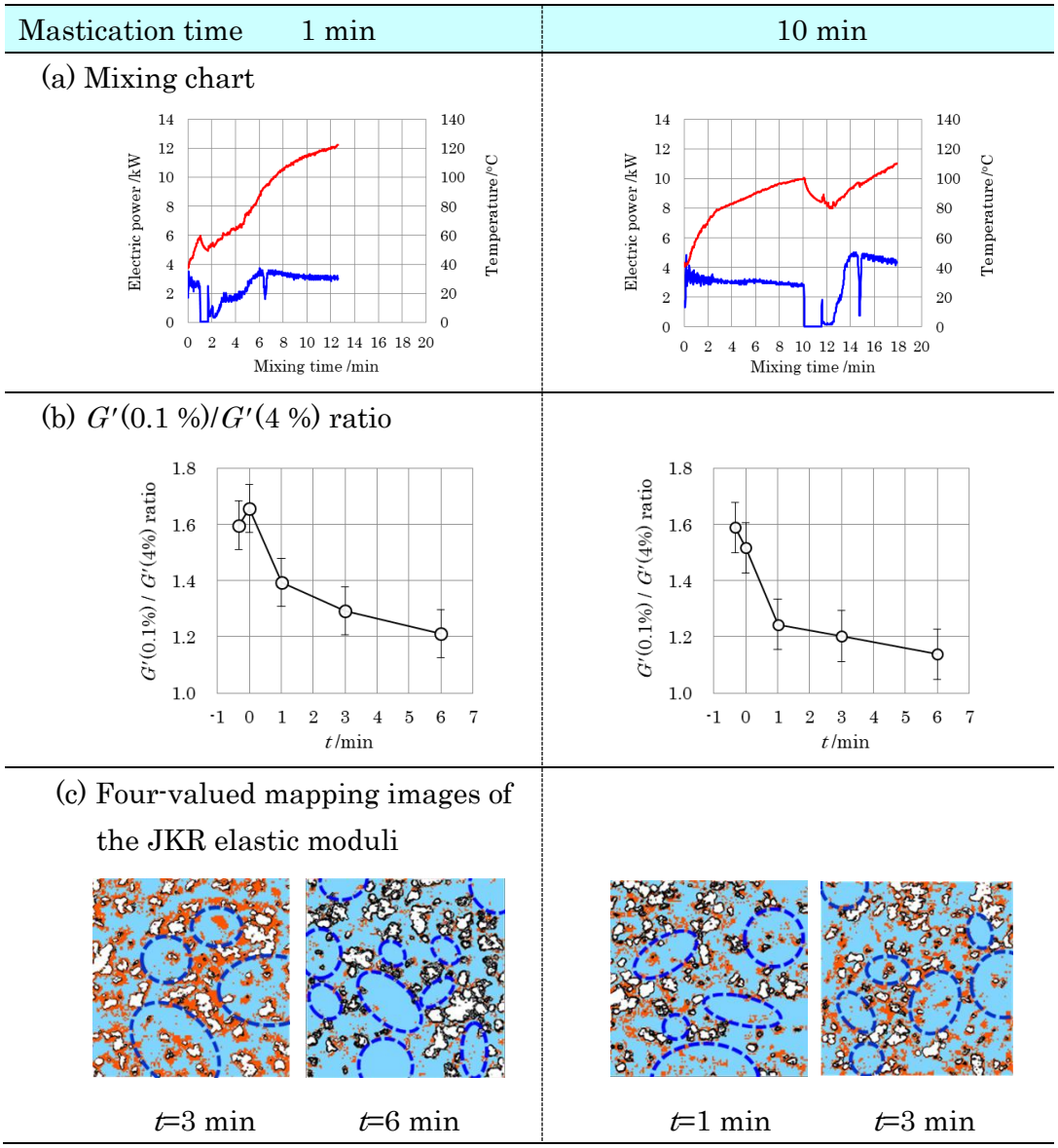


FIG. 3-13 – Comparison of (a) mixing chart, (b) the $G'(0.1\ \%)/G'(4\ \%)$ ratio and (c) four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.

3.3.3 ミクロ分散構造の形成過程の概念図

Fig.3-3, Fig.3-7 と, 第 2 章の Fig.2-12 の四値化像をまとめたものを Fig.3-14 に示す. 素練り時間の短い 1 分には, 電力第 2 ピーク時の混練り継続時間 t =0 分に大きな CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域が見られるが, 素練り時間の長い 10 分では BIT が短いにも関わらず大きな CB 凝集塊はなく, 低 JKR 弾性率領域も 1 μm 程度のサイズにまで細分化されている. また, Fig.3-9(B)に示した中 JKR 弾性率領域の形成について, 素練り 1 分の場合, 第 2 ピーク前では不十分(Fig.3-14 の破線内)であるが, 素練り時間 10 分では第 2 ピークの 20 秒前には既に十分に形成されている.

これらの結果に対して, レオロジカルユニットの概念を念頭に置いた, IR/CB 補強ゴムにおけるミクロ分散構造の形成過程を次のように推察する. 素練りが不十分で, CB 投入時のレオロジカルユニットのサイズが大きい場合, CB の取り込み時や取り込み後に、CB の微細化よりもレオロジカルユニットの細分化が優先的に起こる. その結果, 第 2 ピークまでに CB の微細化は十分に進まず, 第 2 ピーク以降に CB の微細化と均一化が進行し始める. さらに, 素練り時の大きなレオロジカルユニットがそのまま残り, 大きな低 JKR 弾性率領域となりやすい. これに対して, 十分な素練りによって高分子量成分が減少して原料ゴムが細分化しやすくなり, レオロジカルユニットのサイズが既に小さくなっている場合は, すぐに CB の微細化が始まる. その結果, 第 2 ピークまでの短い BIT の中で CB の微細化はほぼ終了し, CB の均一化が始まる. これは, 素練りによって IR の粘弾性が CB を効率良く分散させる方向に変化したことと, レオロジカルユニットの CB との接触面積が増大していることが影響していると考える. さらに, レオロジカルユニットのサイズが小さいので, 大きな低 JKR 弾性率領域のあるミクロ分散構造となり難い. Fig.3-15 に, IR の素練り時間の異なる混練りチャートに Fig.1-6 の CB 分散進行モデルを重ねた図を示す. このように, IR/CB 補強ゴムでは, CB 投入時の IR のレオロジカルユニットのサイズにより, ミクロ分散構造の形成過程が異なることが考えられる. なお, 素練りの違いによって第 2 ピーク時のゴムのミクロ分散構造はこのように異なるが, 密閉型混練機が示す第 2 ピークの意味については, 今のところ明らかにされていない [54].

一方, ミクロ弾性率でゴム領域を三分割することで見えてくる, レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域は, CB の微細化と低 JKR 弾性率領域の細分化と共に CB の周囲に形成されていき, これらの進行と共に複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態になる. しかしながら, さらに CB の微細化, 均一化と低 JKR 弾性率領域の細分化が進行すると, その中 JKR 弾性率領域は低 JKR 弾性率領域または高 JKR 弾性率領域へと変化し, その CB を含む繋がりの少ない状態となって, 体積分率は減少する. このように, CB の微細化と低 JKR 弾性率領域の細分化の進行には, レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾

性率領域の形成が必ず伴うことが考えられ，これらの進行が終期に近づくことで中 JKR 弾性率領域は減少，消失すると結論付ける．なお，この弾性率が変化する中 JKR 弾性率領域は，低 JKR 弾性率領域よりもゴム分子の絡み合い密度の高い領域と考えている．

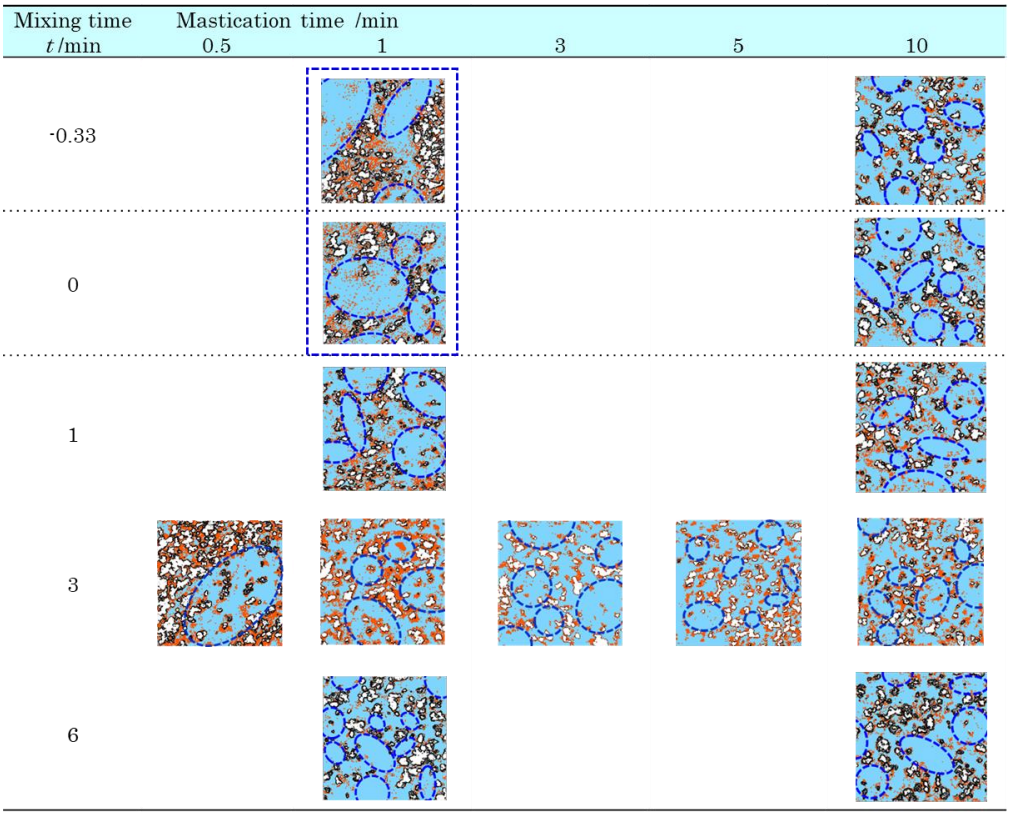
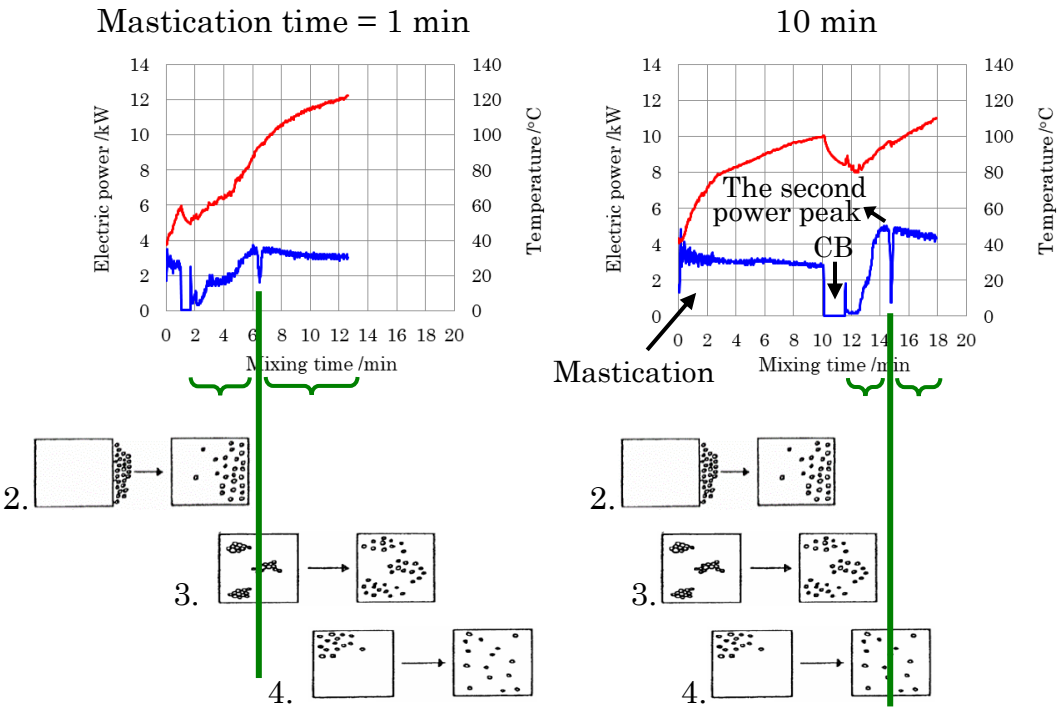


FIG. 3-14 – List of Four-valued mapping images.
Dashed line：Before the formation of middle JKR elastic moduli region.



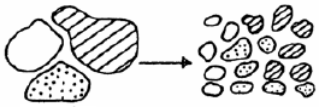
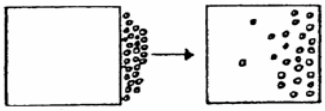
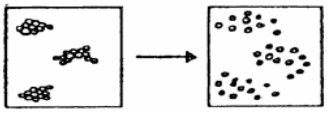
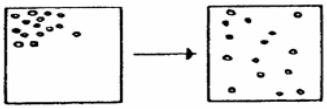
Step	Condition	
1		Subdivision of polymer
2		Incorporation of CB
3		Dispersion of CB
4		Simple mixing (Distribution)

Fig.3-15 – Mixing state model of the CB reinforced compound before and after the second power peak due to difference in mastication time.

以上，IR/CB 補強ゴムで推察したミクロ分散構造の形成過程について，Fig.3-16 にその概念図を示す．これまでに報告されている第 1 章で示した CB 分散進行モデルの Fig.1-6 には CB のみが描かれており，原料ゴムはマトリックスとして描かれているだけで，具体的に描かれていなかった．また，Fig.1-12（b）のミクロスケールでの CB 細分化モデルは細分化された原料ゴムが描かれていたが，それは実際の混練りでは未だ確認されていなかった．そこで，第 2 章と第 3 章の四値化像を基に，原料ゴムを描き入れたミクロ分散構造の形成過程の概念図を作成した．四値化像と同じく図中の青色はレオロジカルユニット，赤色は中 JKR 弾性率領域，そして黒色は CB を示す．

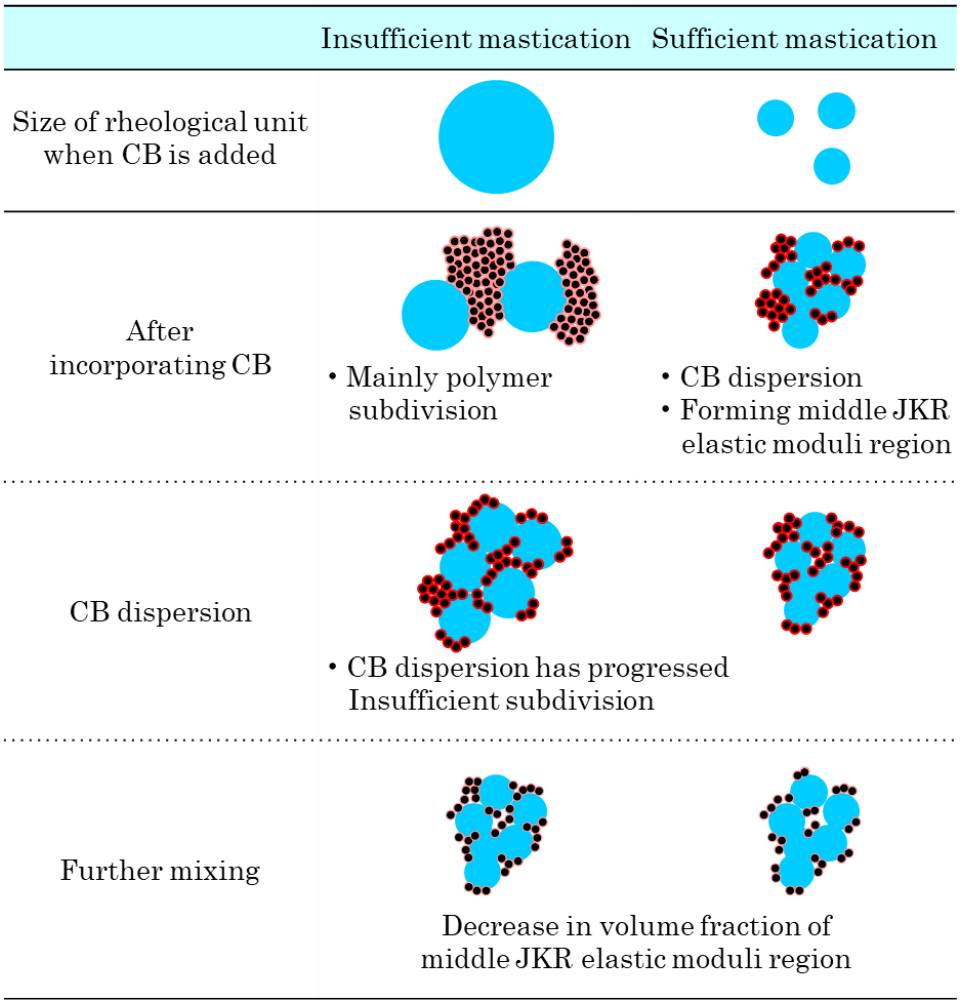


FIG. 3-16 – A conceptual diagram to show the formation process of the micro-dispersed structure.

● Low JKR elastic moduli region ■ Middle JKR elastic moduli region
● CB

3.4 結論

素練り時間の違いによるCB投入時のIRの素練り状態の違いが，電力第2ピーク20秒前から6分後までの，ゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響を検討した．

素練りが不十分で，CB投入時のレオロジカルユニットのサイズが大きい場合，CB投入後にCBの微細化よりもレオロジカルユニットの細分化が優先的に起こり，電力第2ピークまでにCBの微細化が十分に進まず，第2ピーク以降にCBの微細化と均一化が進行し始める．さらに，素練り時の大きなレオロジカルユニットがそのまま残り，大きなゴム領域となりやすい．これに対して，十分な素練りによってレオロジカルユニットのサイズが既に小さい場合，CB投入後にすぐにCBの微細化が始まり，第2ピークまでの短いBITの中でCBの微細化はほぼ終了し，CBの均一化が始まる．さらに，レオロジカルユニットのサイズが小さいので，大きなゴム領域のあるミクロ分散構造となり難い．このように，CBの微細化とゴム領域の細分化の進行は，CB投入前のレオロジカルユニットのサイズに影響されることを明らかにした．一方，素練りが不十分であっても，第2ピーク以降に十分な混練りの継続を行うと，素練りを十分に行った場合と同等の微細化されたCBの状態となる．しかしながらこの場合，電力第2ピークから長い時間混練りの継続を行う必要があり，時間－電力曲線の混練りチャートから混練りの終期を判断することが難しい．したがって，IR/CB補強ゴムで品質が安定するゴムの混練りを目指す場合は，IRの素練りを適切に行うこと，つまりCB投入時にIRのレオロジカルユニットのサイズを適切に小さくすることが有効な手段と考える．

また，ミクロ弾性率でゴム領域を三分割することで見えてくる，レオロジカルユニットの周縁部に接するCBを囲む中JKR弾性率領域は，CBの微細化とゴム領域の細分化と共にCBの周囲に形成されていき，これらの進行と共に複数のCBを含む繋がりを多くもつようになる．しかしながら，さらにCBの微細化，均一化とゴム領域の細分化が進行すると，その繋がりの少ない状態となって，体積分率は減少する．このように，CBの微細化とゴム領域の細分化の進行には，レオロジカルユニットの周縁部に接するCBを囲む中JKR弾性率領域の形成が必ず伴うことが考えられ，それらが終期に近づくことで中JKR弾性率領域は減少，消失すると結論付ける．

以上の結果を基に，IR/CB補強ゴムにおける，CBと原料ゴムを描いたミクロ分散構造の形成過程の概念図を示した．この概念図については，今後さらに，ナノ触診AFMにより検証していくことを考えている．

第 4 章　CB 種の違いによる, 素練りが及ぼす影響

4.1　目的

第 2 章, 第 3 章で用いたソフトカーボンの FEF からハードカーボンの HAF に変更して, CB 種の違いによる素練りがミクロ分散構造の形成に及ぼす影響を検討する.

4.2　実験

4.2.1　ニーダーによる素練りとその後の混練り

Table 2-I の IR/CB 補強ゴムの配合から, CB 種のみをソフトカーボンの FEF からハードカーボンの HAF(N330)に変更した Table 4-I の配合で行った. Table 4-II に, これらの CB の代表的なコロイダル特性を示す. なお, 表中の N_2SA(窒素吸着比表面積)は CB の細孔を含む全比表面積, IA(よう素吸着量)は CB の表面積を表す代表的な指標, 24M4DBP は CB を予め圧縮した後の DBP(Dibutyl Phthalate)吸収量を測定する CB のストラクチャーを表す指標である. 混練機に Fig.2-1 のニーダーを用いて, 混練りは第 2 章 2.2.1 の FEF と同じ, 次の条件で行った. まず, IR を 0.5, 1, 3, 5, 10 分の 5 水準で素練りした. 次に, HAF を含むその他全ての原材料を投入し, 電力の第 2 ピークに達するまで混練りした. この時加圧蓋を 1 回上下動させ, さらに 3 分間混練りを継続した後, ゴムを排出した. ローター回転数は 30 rpm 一定で, フィルファクターは 0.75 で行った.

Table 4-I Recipe of CB-reinforced compound in IR.

Ingredient	without sulfur	with sulfur
Isoprene rubber (IR2200)	100	100
Carbon Black (N330)	40	40
ZnO	3	3
Stearic acid	1	1
Sulfur		2
Accelerator CBS		1

(phr)

Table 4-II Typical physical properties of HAF and FEF carbon blacks[55].

Types		Particle size	N_2SA	IA	24M4 DBP
	(ASTM)	/nm	m^2/g	mg/g	$cm^3/100g$
HAF	(N330)	22 - 28	78	82	88
FEF	(N550)	40 - 45	40 - 45	43	88

4.2.2 未加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.2 に示した方法で行った.

4.2.3 加硫

第 2 章 2.2.3 に示した方法で行った.

4.2.4 ゴム物性の測定

粘弾性試験, デマチャ屈曲疲労試験と DIN 摩耗試験は, 第 2 章 2.2.4 に示した方法で行った.

4.2.5 JKR 弾性率の測定

第 2 章 2.2.5 に示した方法で行った.

4.3 結果と考察

4.3.1 CB 種の違いによる素練りがミクロ分散構造に及ぼす影響

Fig.4-1 に, 素練り時間(a)0.5 分, (b)1 分, (c)3 分, (d)5 分と(e)10 分の 5 水準で素練りした時の混練りチャートを示す. なお, (e)10 分は, 排出時の表示温度が他の条件と大きく異なる高温となるおそれがあったため, 第 2 ピーク以降に 110 °C 程度のゴム温度を維持するように冷却水量を調節しながら混練りを行った. Fig.4-2 に, 混練り中の素練り時間と BIT の関係, 及び素練り時間とトータルのゴム混練り時間の関係を示す. この HAF においても FEF と同様に, BIT は素練り 3 分まで大きく短縮し, その後は緩やかに短縮する結果となった. また同様に, トータルの混練り時間は, 素練り 1～3 分で最小となった.

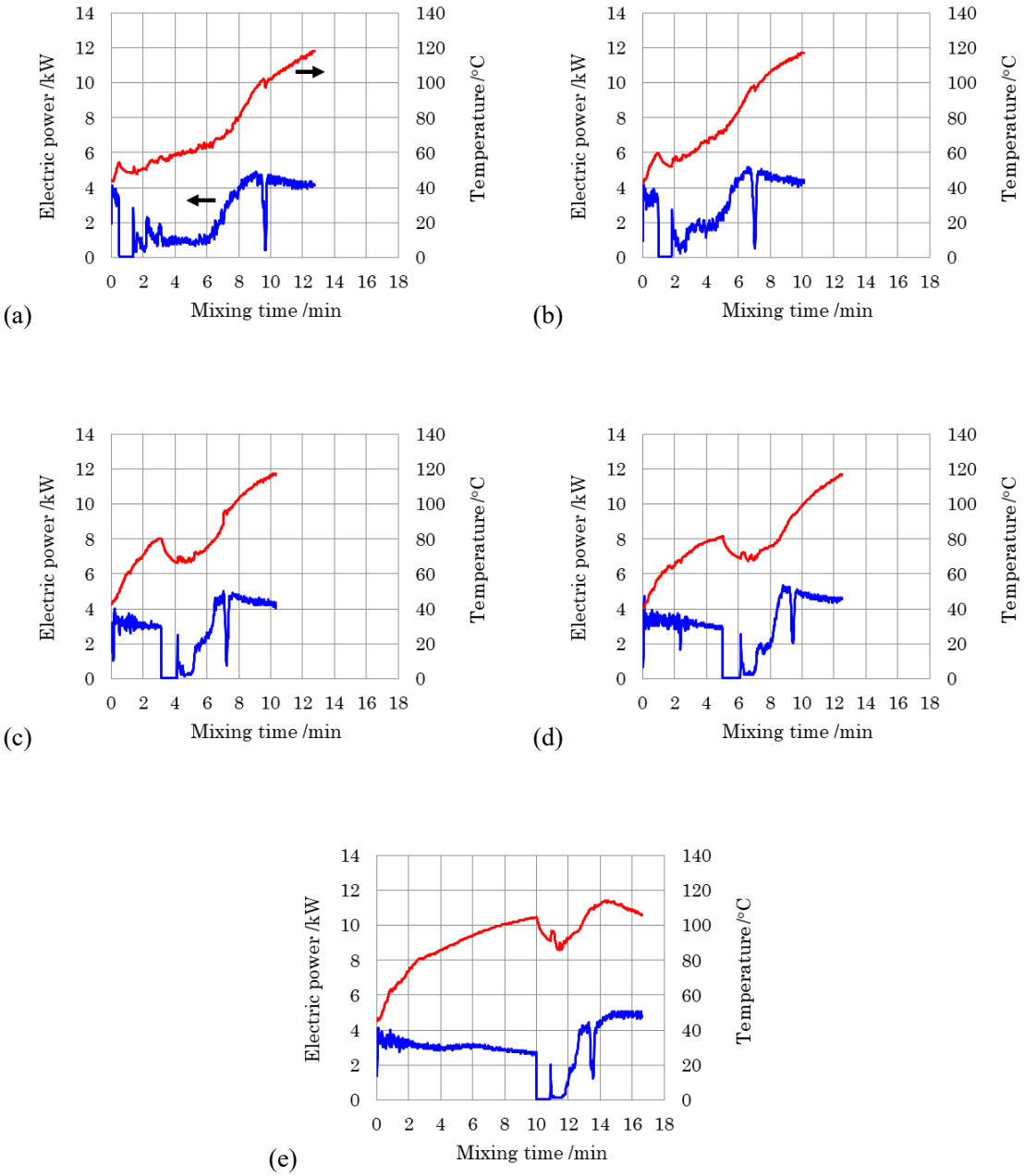
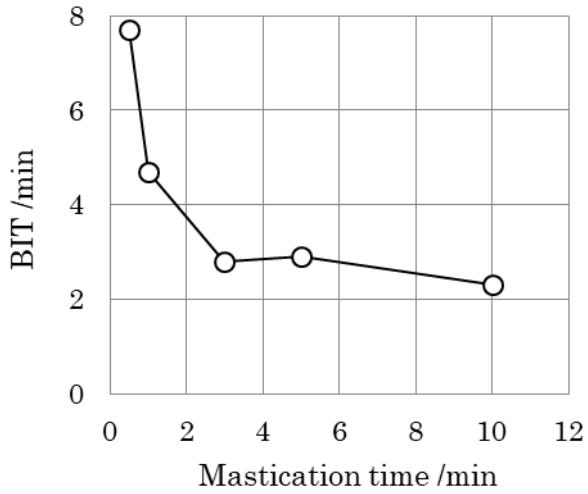
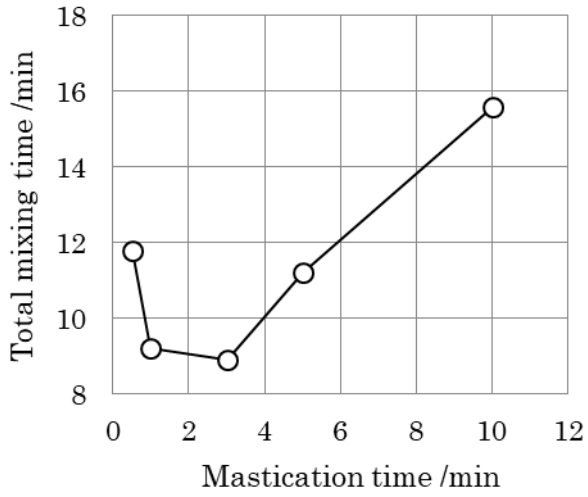


FIG. 4-1 – Mixing chart of the kneader at 1 minute of mastication.

Mastication time : (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min.



(a)



(b)

FIG. 4-2 – Relationship between mastication time and (a) BIT, (b) the total mixing time of the IR compound.

Fig.4-3 に加硫ゴムの JKR 弾性率像と凝着力像を，Fig.4-4 にその JKR 弾性率像の四値化像と，想定されるレオロジカルユニットを破線で示す．HAF は FEF と異なり，短い素練り時間の（a）0.5 分でも大きな CB 凝集塊や大きなレオロジカルユニットである低 JKR 弾性率領域はなく，（b）1 分で既に，低 JKR 弾性率領域は 1 μm 程度のサイズにまで小さくなっている．素練り時間が短く，CB 投入時における IR のレオロジカルユニットの細分化が不十分であっても，粒子径が FEF の約 1/2 である HAF の場合，CB 投入後にレオロジカルユニットが速く細分化されることが分かる．一方，レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域は，素練り（b）1 分時の薄く，CB 間の繋がりの少ない状態から（c）3 分にかけて，複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態へと変化する．この（c）3 分の状態は，第 1 章の Fig.1-14 に示した CB 補強ゴムのミクロ分散構造モデル [45] における，CB を含む連続領域の agglomerate phase に似ている．しかしながら，素練り（d）5 分から（e）10 分にかけて，レオロジカルユニットの周縁部に接する中 JKR 弾性率領域は再び厚みが薄くなり，繋がりをもつものの，そのモデルの agglomerate phase と合わなくなる．但し，これは HAF を 40 phr 配合した IR/CB 補強ゴムのケースであり，CB の配合部数や原料ゴム種がことなる場合はこの限りではないと思われる．

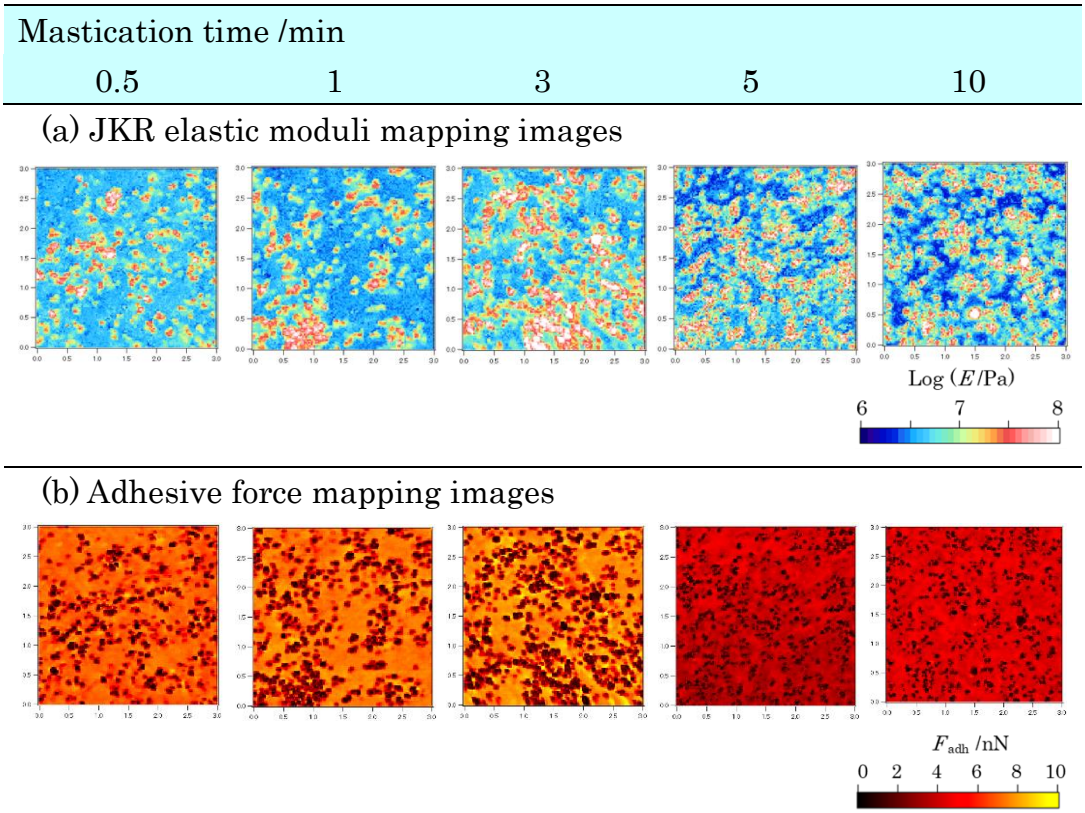


FIG. 4-3 – (a) JKR elastic moduli mappings, (b) adhesive force mappings by AFM. The scan size of AFM is 3.0 μm.

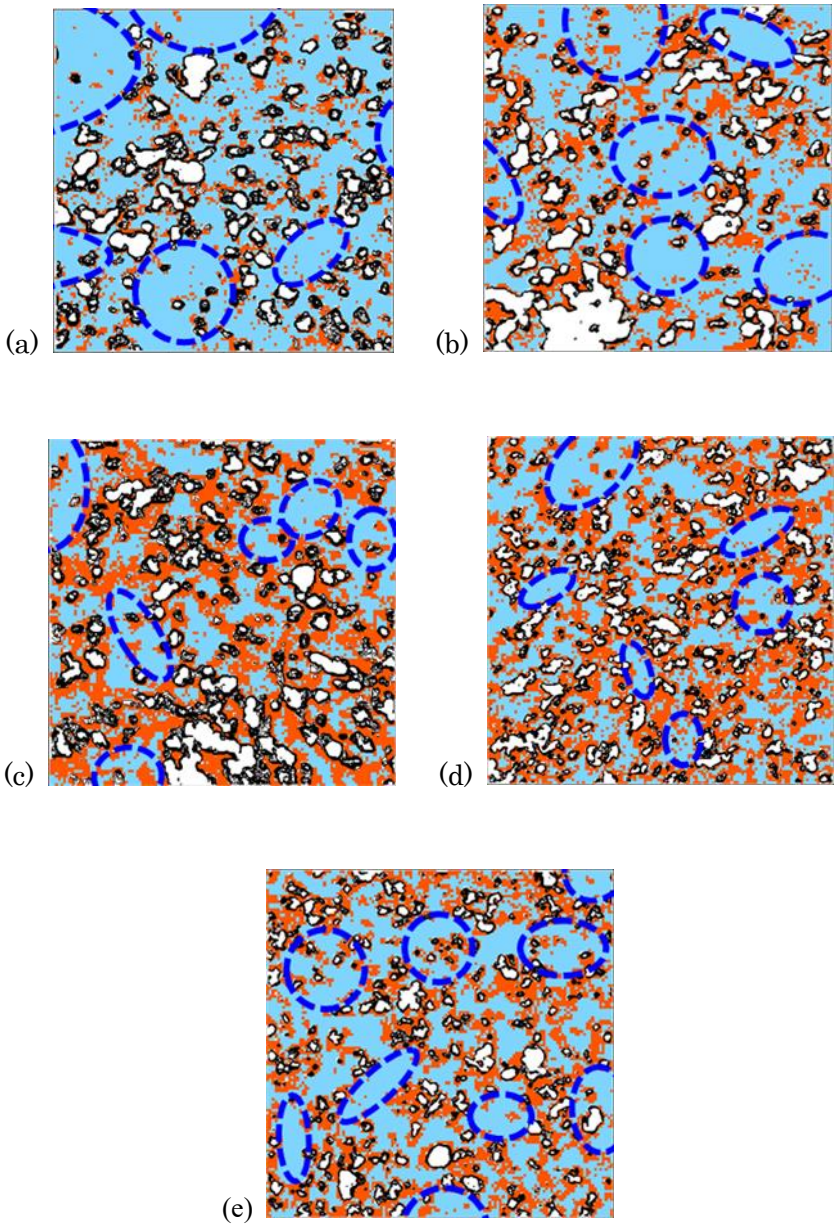


FIG. 4-4 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.
Mastication time: (a) 0.5 min, (b) 1 min, (c) 3 min, (d) 5 min, (e) 10 min.

Fig.4-5 に, 素練り時間に対する低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示す. CB 分散が安定する (c)t＝1 分以降の特徴として, レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域の体積分率が, CB 間を繋ぐ状態に合わせて増減することが挙げられる. (d)t＝5 分から(e)t＝10 分にかけて, 中 JKR 弾性率領域のその繋がりが減る時に体積分率が減少するのは第 2 章の FEF の結果と同様であり, 第 3 章で示したミクロ分散構造の形成過程の概念図と合っている. この時, 中 JKR 弾性率領域の減少に置き換わるように, 低 JKR 弾性率領域の体積分率が増大する.

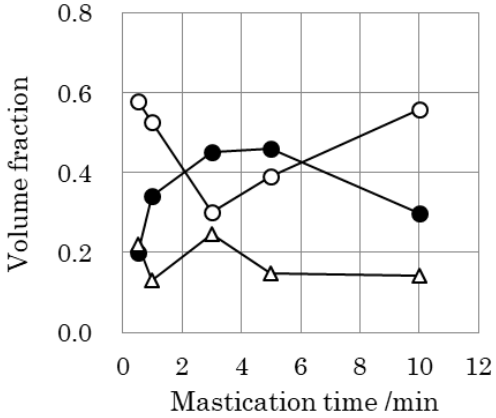
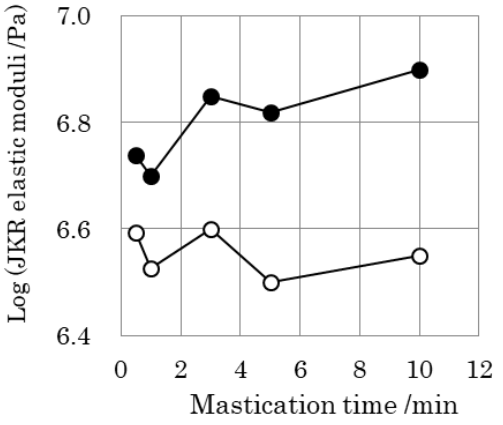


FIG. 4-5 – Relationship between mastication time and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions.

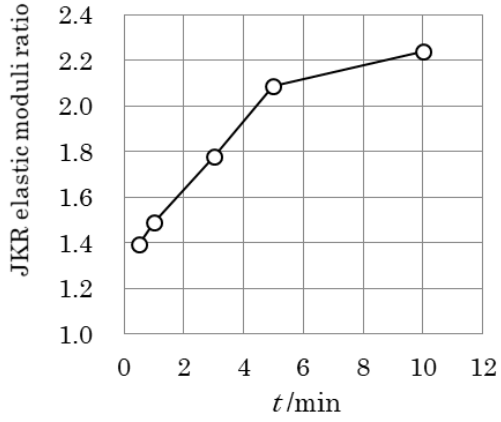
低 JKR 弾性率領域と中 JKR 弾性率領域について, Fig.4-6(a)に素練り時間とピーク JKR 弾性率の関係を, Fig.4-6(b)に素練り時間と中 JKR 弾性率領域の低 JKR 弾性率領域に対するピーク JKR 弾性率比との関係を示す. FEF では素練り時間に関わらず, 2 倍以上のピーク JKR 弾性率比を示した. これに対して HAF の場合, 低 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率と素練り(c)3 分以降のピーク JKR 弾性率比の 1.8 以上は FEF と同等であるが, 素練り(b)1 分までの弾性率比は 1.5 以下と小さい. これは, CB の微細化は進行しているものの, レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域は形成途上であることを示している.



(a)

○ Low JKR elastic moduli region

● Middle JKR elastic moduli region



(b)

FIG. 4-6 – Relationship between mastication time and (a) the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions, (b) ratio of the peak value of middle JKR elastic moduli / the peak value of low JKR elastic moduli in two rubber regions.

4.3.2　CB 種の違いによる素練りがゴム物性に及ぼす影響

Fig.4-7 に, IR の素練り時間と G' (0.1 %)/G' (4 %)比の関係を示す. HAF は FEF とほぼ同様に, 素練り(c)3 分にかけて CB 分散は大きく向上し, それ以降はほぼ一定となる. 次に, Fig.4-8 に, 素練り時間とデマチャ疲労試験の亀裂成長長さの関係を示す. これも FEF と同様に, (c)3 分までは亀裂成長長さは大きく向上し, (d)5 分以降は緩やかに向上する. これらの傾向は, 四値化像を示した Fig.4-4 の(b)1 分を境にした CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域のサイズの傾向と同様である.

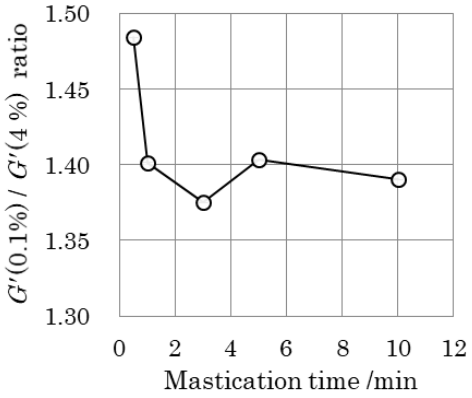


FIG. 4-7 – Relationship between mastication time and the G' (0.1 %)/G' (4 %) ratio at 80 °C of the IR compound.

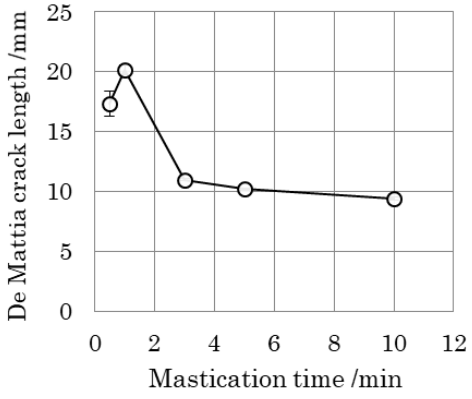


FIG. 4-8 – Relationship between mastication time and the crack length on the De Mattia fatigue measurement at 5000 cycles.

Fig.4-9 に，素練り時間と DIN 摩耗試験の摩耗指数の関係を示す．DIN 摩耗は G'(0.1 %)/G'(4 %)比と亀裂成長長さとは異なり，(d)5 分まで摩耗指数は低下し，その後向上した．レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域は，(c)3 分と(d)5 分の体積分率が高く，その前後では体積分率が減少する．この摩耗指数はその中 JKR 弾性率領域の体積分率と関係があるようにも見えるが，今のところこの傾向の原因は分からない．

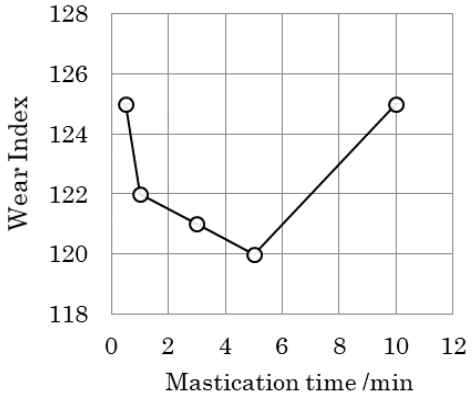


FIG. 4-9 – Relationship between mastication time and the wear index in DIN abrasion measurement.

4.4 結論

第 2 章, 第 3 章で用いたソフトカーボンの FEF からハードカーボンの HAF に変更して, CB 種の違いによる, 素練りがミクロ分散構造の形成に及ぼす影響を検討した.

粒子径が FEF の約 1/2 の HAF の場合, 短い素練り時間であっても大きな CB 凝集塊はなく, 低JKR 弾性率領域も 1 μm 程度にまで細分化されることが分かった. これは, CB の粒子径の差, 比表面積の差が, CB 投入後のレオロジカルユニットの細分化に影響したことが考えられる. 一方, レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域について, CB を含む繋がりが減る時にその体積分率が減少するのは FEF の結果と同じであり, これは第 3 章で示したミクロ分散構造形成の過程の概念図と合っている.

第 5 章　ニーダー混練り後のオープンロールによる増し練りの影響

5.1　目的

ニーダーで混練りした後のオープンロールによる増し練りの影響について, ゴムのミクロ分散構造とゴム物性から検討する.

5.2　実験

5.2.1　ニーダーの混練りとオープンロールの増し練り

配合に Table 2-I の IR/CB 補強ゴムを, 混練機に Fig.2-1 のニーダーを用いて, 第 2 章 2.2.1 と同じ条件で, まず次のように混練りした. IR を 0.5, 1, 3, 5, 10 分の 5 水準で素練りし, CB 等の投入から電力第 2 ピーク後の 3 分間の混練りを行って, ゴムを排出した. 次に, そのニーダーから排出した直後のゴムについて, 温調 60 °C, フロントロール 15 rpm, ロール間隙 1.7 mm, 左右の切返し各 2 回の条件で, 8 インチオープンロールにより約 1 分間の増し練りを行った.

5.2.2　未加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.2 に示した方法で行った.

5.2.3　加硫

第 2 章 2.2.3 に示した方法で行った.

5.2.4　ゴム物性の測定

デマチャ屈曲疲労試験と DIN 摩耗試験を, 第 2 章 2.2.4 に示した方法で行った.

5.2.5　JKR 弾性率の測定

第 2 章 2.2.5 に示した方法で行った.

5.3　結果と考察

5.3.1　増し練りのゴムミクロ分散構造への影響

Fig.5-1 にオープンロールでの増し練り前後の JKR 弾性率像と凝着力像を, Fig.5-2 にそれらの JKR 弾性率像の四値化像と, 想定されるレオロジカルユニットを破線で示す. なお, オープンロールの増し練り前の結果は, 第 2 章の Fig.2-11 と Fig.2-12 を用いた. 四値化像より, ニーダーからの排出時に既に大きな CB 凝集塊とゴム領域のない素練り 5 分以上の条件のゴムには, 大きな変化は見られない. 一方, 素練り 1 分以下の大きな CB 凝集塊とゴム領域のあるゴムは, オープンロール

の増し練りによって，混練りが大きく進行することが分かる．オープンロールの約 1 分間の増し練りによって，素練り 1 分のゴムもゴム領域のサイズは素練り 10 分のゴムとほぼ同等の，約 1 μm 程度にまで細分化される．

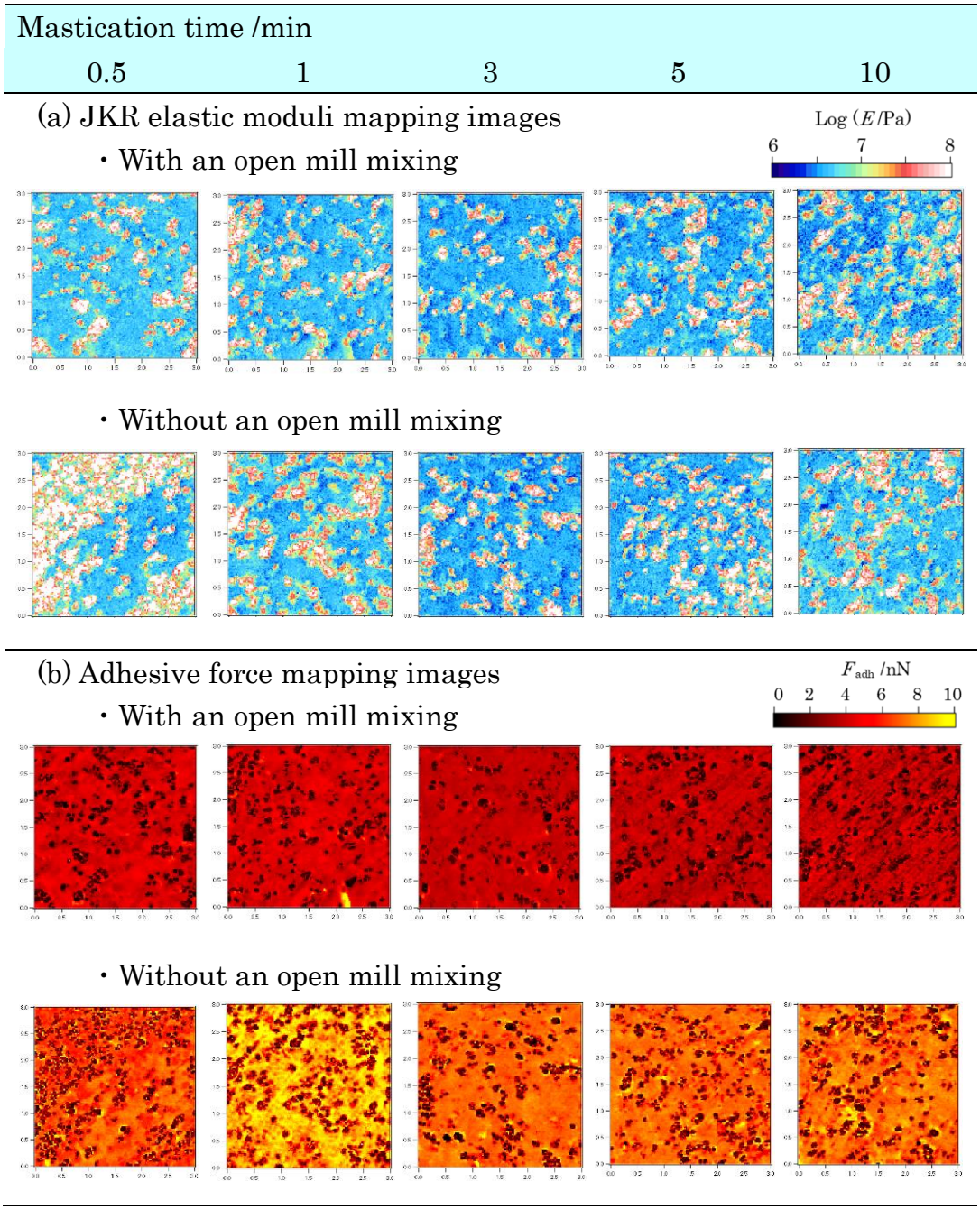


FIG. 5-1 – (a) JKR elastic moduli mappings, (b) adhesive force mappings by AFM. The scan size of AFM is 3.0 μm.

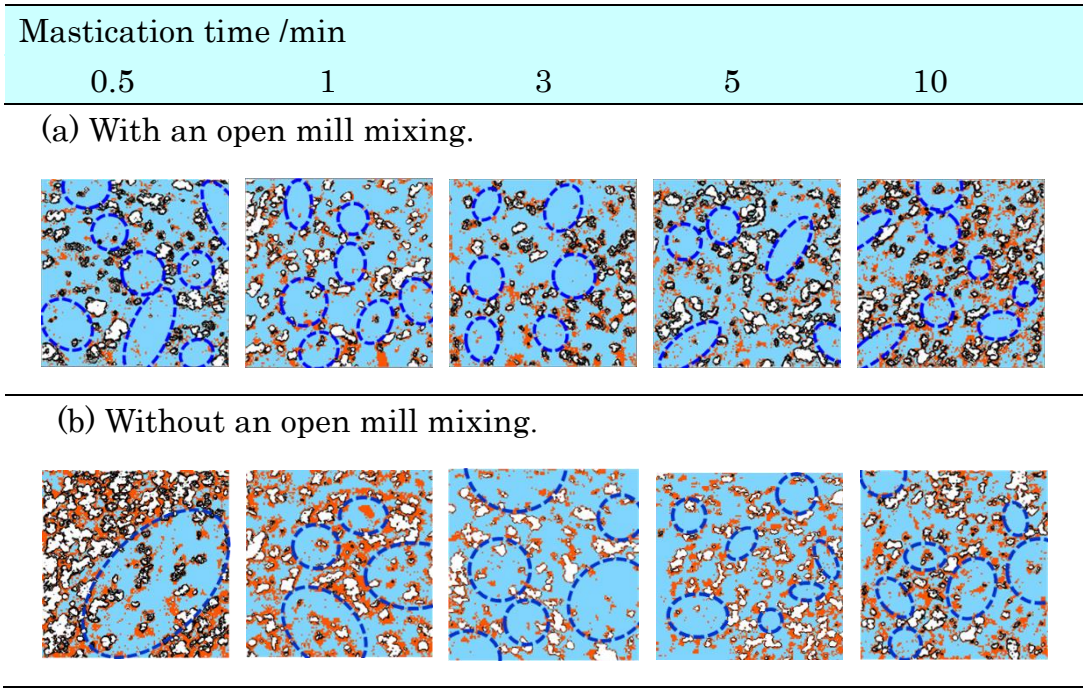


FIG. 5-2 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.
(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

Fig.5-3 に，増し練り前後の素練り時間と低 JKR 弾性率領域，中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示す．なお，オープンロールの増し練り前の結果は，第 2 章の Fig.2-15(a)を用いた．増し練りを行うと，素練り時間の違いによる体積分率の差は小さくなる．また，素練り 3 分以降の高 JKR 弾性率領域が増大することが特徴的であり，これは第 3 章で見られた，混練りが進行すると高 JKR 弾性率領域が増大する傾向に似ている．次に，Fig.5-4 に増し練り前後の素練り時間と低 JKR 弾性率領域，中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率との関係を示す．オープンロールの増し練り前の結果は，Fig.2-15(b)を用いた．増し練りによって，中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率は 10～35 %低下する．一方，低 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率はほぼ同等だが，増し練り前に見え難かった素練り時間の延長による弾性率の低下が明確に見えるようになった．

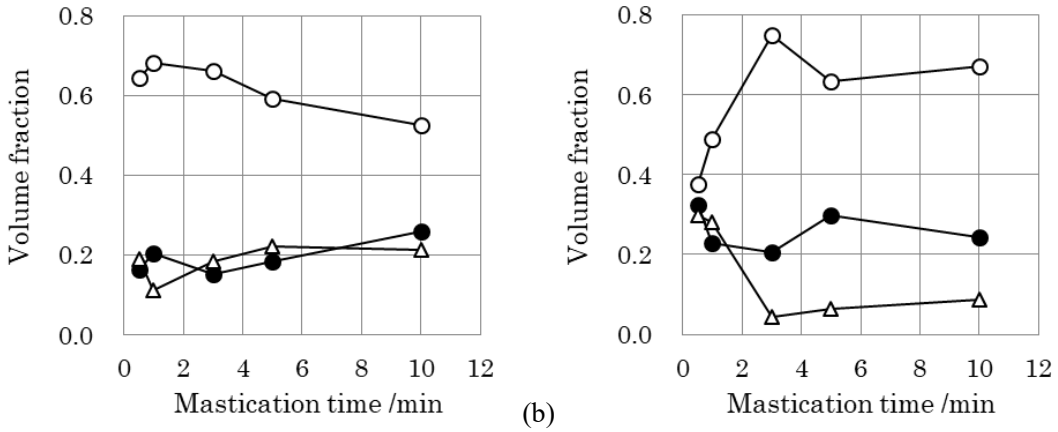


FIG. 5-3 – Relationship between mastication time and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

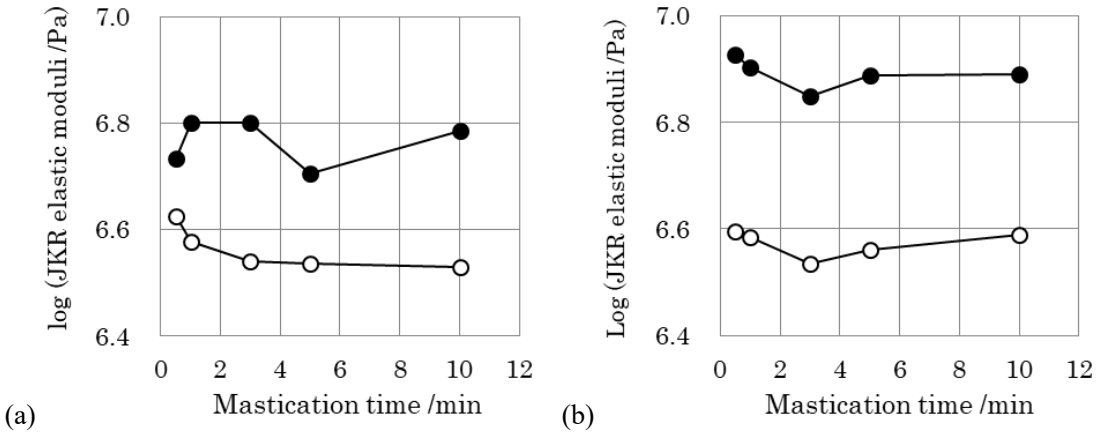


FIG. 5-4 – Relationship between mastication time and the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

5.3.2 増し練りのゴム物性への影響

Fig.5-5 にオープンロール増し練り前後の素練り時間とデマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さの関係を示す. なお, オープンロールの増し練り前の結果は, 第 2 章の Fig.2-10(a)を用いた. オープンロールの増し練りにより, 亀裂長さの成長が 7～20 %抑制されることが分かる. 次に, Fig.5-6 に増し練り前後の素練り時間と DIN 摩耗試験の摩耗指数の関係を示す. オープンロールの増し練り前の結果は, Fig.2-10(b)を用いた. 摩耗指数は亀裂成長長さの結果とは異なり, オープンロールによる増し練りに, 摩耗指数向上の傾向は見られなかった.

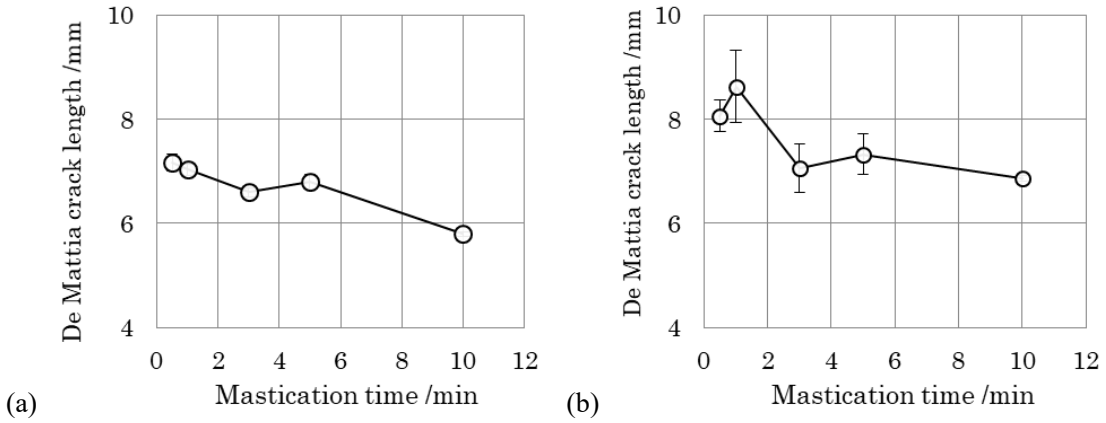


FIG. 5-5 – Relationship between mastication time and the crack length on the De Mattia fatigue measurement at 5000 cycles.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

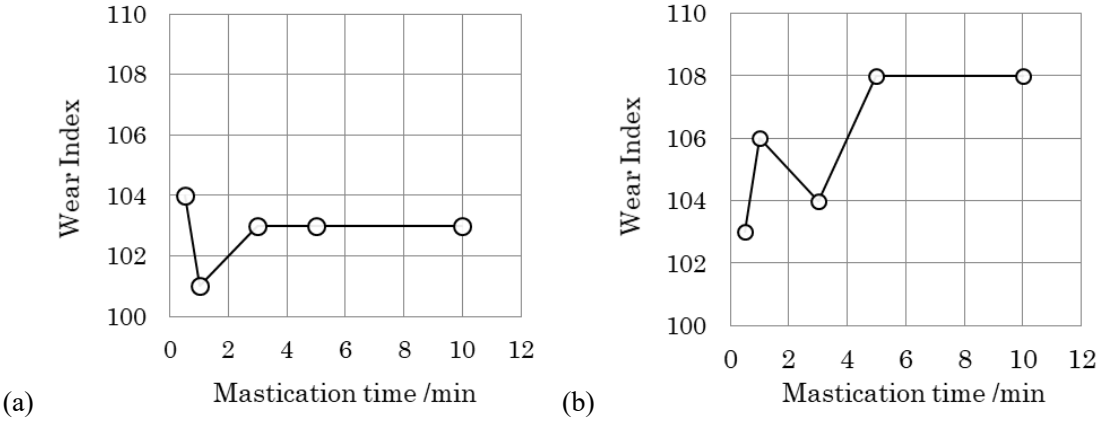


FIG. 5-6 – Relationship between mastication time and the wear index in DIN abrasion measurement.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

5.3.3 デマチャ屈曲疲労試験によるミクロ分散構造の変化

Fig.5-2 の素練り 0.5 分と 1 分のオープンロールによる増し練り前後の四値化像において, CB 凝集塊とゴム領域のサイズには大きな差が見られた. それに対して, Fig.5-5 のデマチャ屈曲疲労試験の亀裂成長長さでは, 素練り 10 分の増し練り前後の差に比べて素練り 0.5 分と 1 分の増し練り前後の差は小さいように思われる. そこで, オープンロールの増し練りを行っていない屈曲疲労試験 1 万回後のサンプルについて, ナノ AFM 触診でミクロ分散構造を確認した. Fig.5-7 に, サンプリング方法を示す. 亀裂の影響を受けていないサンプルの厚み方向の中央部から, 試験時の引張方向が分かるようにサンプリングした. 屈曲疲労試験後の JKR 弾性率像を Fig.5-8 に, その四値化像を Fig.5-9 に示す. また比較のために, Fig.5-1(a)と Fig.5-2 の結果を, 各々同時に示す. 図中に, 試験時の引張方向を示した. 素練り時間の短い素練り 0.5 分と 1 分はデマチャ試験により大きな CB 凝集塊とゴム領域が消失し, さらに CB の微細化とゴム領域の細分化が進行して, これらはオープンロールの増し練り後と同等のサイズとなっていた. 一方, 素練り時間の長い素練り 5 分と 10 分の CB 凝集塊とゴム領域のサイズには, 大きな変化は見られなかった. これより, 加硫ゴム中の大きな CB 凝集塊とゴム領域は, デマチャ試験の繰り返し引張りによって, 微細化, 及び細分化されることを見出した. ただし, デマチャ試験前に既に CB の微細化とゴム領域の細分化が進行している場合は, 試験前後での変化は小さい. このデマチャ試験時の加硫ゴム中に起こる CB の微細化とゴム領域の細分化の進行により, 素練り時間が短いサンプルにおいて, オープンロール増し練り前後での亀裂成長長さの差が小さかったことが考えられる.

さらに素練り 0.5 分, 1 分, 10 分の四値化像からは, デマチャ試験時の引張方向に CB 凝集塊とゴム領域が縞状に並んでいるように見ることができる. これより, デマチャ試験の繰り返し引張りの影響を受けて, この CB の微細化とゴム領域の細分化が起こったことが読み取れる.

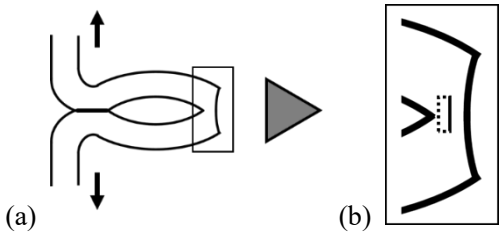


FIG. 5-7 – Sampling of AFM-based nanomechanical measurement samples from test samples after De Mattia test (10,000 cycles).
(a) Tensile direction during De Mattia test.
(b) The broken line is the sample, the solid line is its measurement surface.

以上の結果は，ゴムの疲労 [56] や破壊，熱劣化 [57] という現象の解析で既に実績のあるナノ触診 AFM が，この引張方向の繰り返し疲労の解析にも適用できることを示唆している．

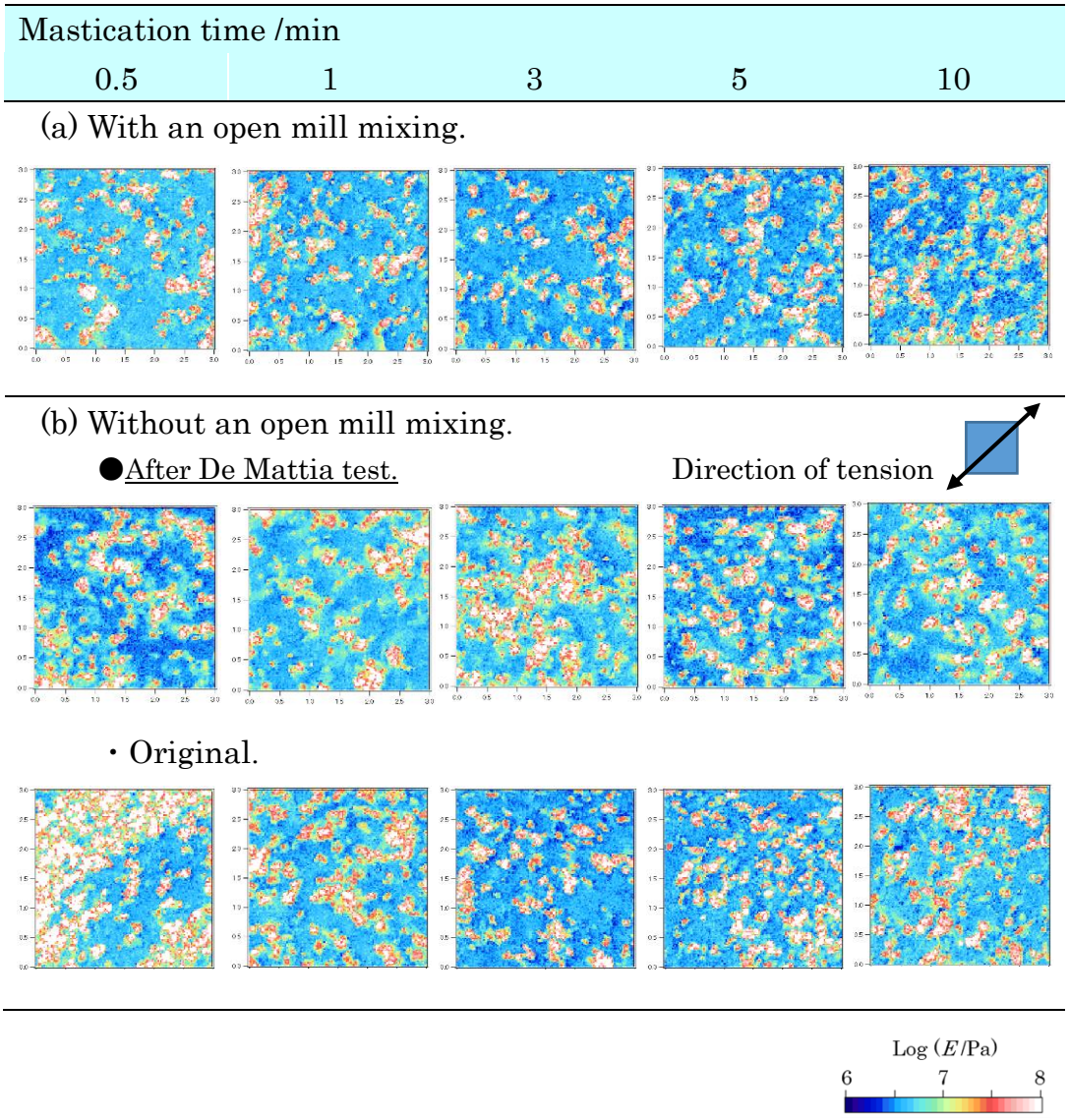


FIG. 5-8 – JKR elastic moduli mappings after De Mattia test (10,000 cycles) by AFM.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

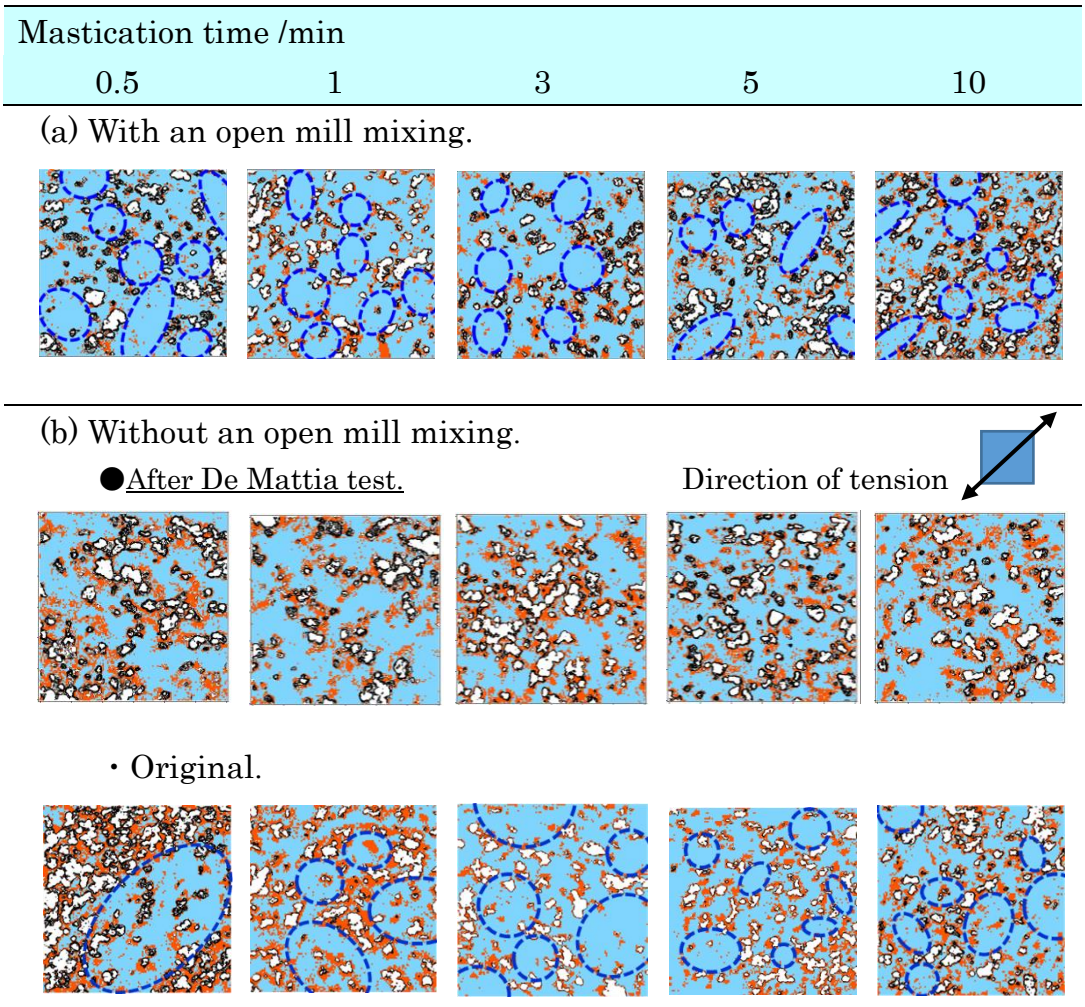
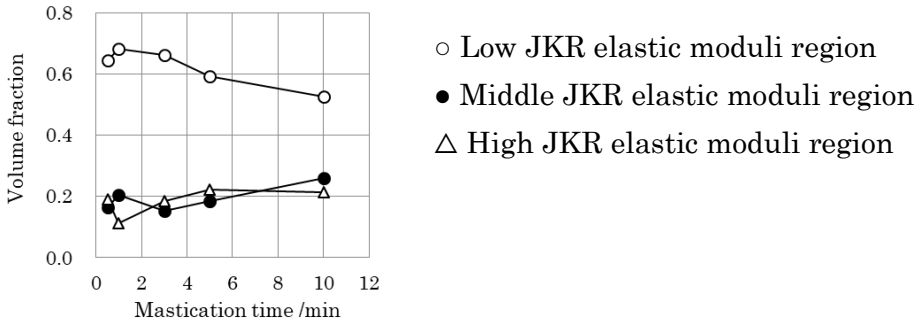


FIG. 5-9 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli after De Mattia test (10,000 cycles).

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

次に, デマチャ屈曲疲労試験後の素練り時間と低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を Fig.5-10 に示す. また比較のために, Fig.5-3 のオープンロール増し練り前後の結果を同時に示す. 四値化像より, デマチャ屈曲疲労試験前に既に CB の微細化とゴム領域の細分化が進んでいる素練り 3 分以上の条件について, デマチャ屈曲疲労試験後とオープンロール増し練り後は共に, 高 JKR 弾性率領域の体積分率が同じように増大することが分かる. 未加硫ゴムに増し練りを行うことと加硫ゴムに疲労を与えることに対して, 高 JKR 弾性率領域の体積分率が同様の増大傾向を示すことは興味深い. なお, 第 2 章, 第 3 章と, 第 5 章のオープンロール増し練りのデマチャ試験の全ての結果について, 3 つのゴム領域の体積分率と亀裂成長長さの関係を各々線形近似したところ, 寄与率 R^2 は各領域共に 0.01 よりも小さく, これらに相関性は見られなかった.

(a) With an open mill mixing.



(b) Without an open mill mixing.

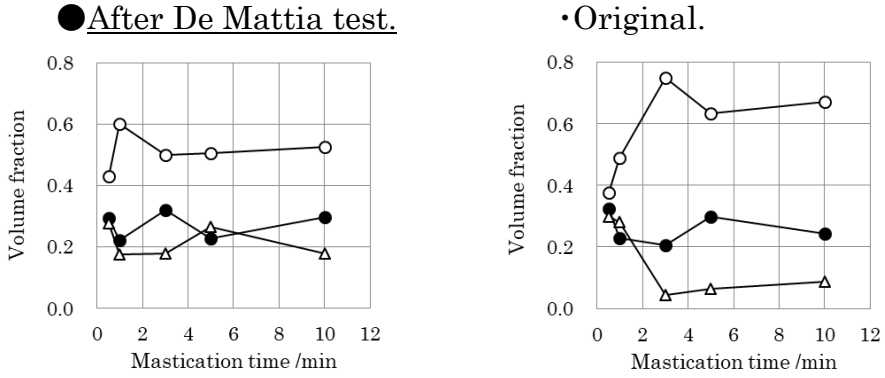
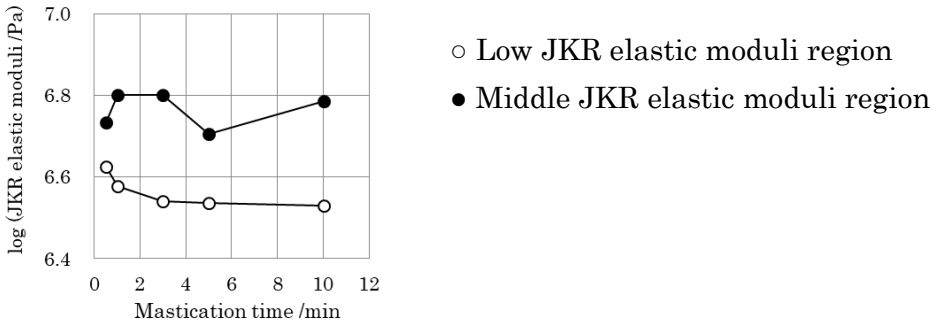


FIG. 5-10 – Relationship between mastication time and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions.

(a) With an open mill mixing.
(b) Without an open mill mixing.

また, デマチャ屈曲疲労試験後の素練り時間と低 JKR 弾性率領域, 中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率との関係を Fig.5-11 に示す. 比較のために, Fig.5-4 のオープンロール増し練り前後の結果を同時に示す. デマチャ試験前とデマチャ試験後, オープンロールの増し練り後と比較すると, 低 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率はほとんど変わらず, 中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率は同じように低下した. 未加硫ゴムの増し練りと加硫ゴムの疲労について, ピーク JKR 弾性率も体積分率と同様の傾向を示した.

(a) With an open mill mixing.



(b) Without an open mill mixing.

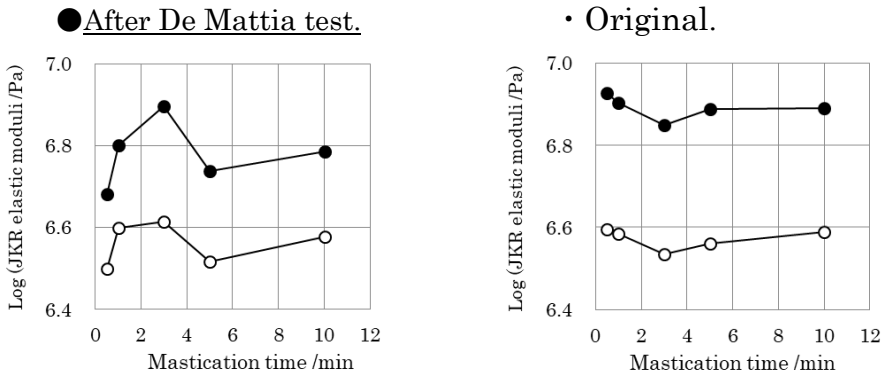


FIG. 5-11 – Relationship between mastication time and the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions.

(a) With an open mill mixing.

(b) Without an open mill mixing.

.

5.4 結論

ニーダーで混練りした後のオープンロールによる増し練りの影響について，ゴムのミクロ分散構造とゴム物性から検討した．

素練り時間が短く， CB 凝集塊とゴム領域のサイズが共に大きい CB 分散の悪いゴムに対して，オープンロールの増し練りは，混練りを大きく進行させることを示した．この増し練りにより，ゴム領域のサイズは素練り時間が長いゴムと同等の約 1 μm 程度となる．一方，素練りを十分に行った場合は，オープンロールの増し練り前後のミクロ分散構造に大きな変化は見られない．密閉型混練機によるゴムの混練りで CB 分散性の向上を行う場合，電力第 2 ピーク後の混練り時間の延長や，排出ゴムのオープンロールでの増し練り，あるいは一旦排出したゴムのリミル（再練り）等の方法が行われる．しかしながら，この結果より，IR/CB 補強ゴムにおいては，原料ゴムの素練りを適切に行うことにより，オープンロールによる増し練りと同等の CB 分散性をニーダーの混練りで期待できることを明らかにした．

また，デマチャ屈曲疲労試験 1 万回後のサンプルのミクロ分散構造より，繰り返し引張りによって加硫ゴム中の CB 凝集塊が破壊されて微細化し，ゴム領域が細分化されることを明らかにした．この疲労試験中の CB の微細化とゴム領域の細分化の進行により，疲労試験前の CB 分散の悪さの程度ほど，疲労試験の結果が悪くならないことが考えられる．また，この結果は，ナノ触診 AFM が，ゴムの疲労解析にも適用できることを示唆している．

第 6 章　ニーダーとオープンロールとの混練りの比較

6.1　目的

第 2 章のニーダーで混練りした IR/CB 補強ゴムに対して，オープンロールで混練りしたゴムのミクロ分散構造と CB 分散を比較する．

6.2　実験

6.2.1　混練り

Table 2-I の IR/CB 補強ゴムの配合について，8 インチオープンロールで混練りを行った．始めに IR の素練りを 4 分程度行って，前ロールに巻き付かせたバンドゴムを穴開きのない適切な状態にした後，CB，酸化亜鉛，ステアリン酸を加え，次いで硫黄と加硫促進剤を加えた．混練り時間は，約 25 分であった．

6.2.2　未加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.2 に示した方法で行った．

6.2.3　加硫

第 2 章 2.2.3 に示した方法で行った．

6.2.4　ゴム物性の測定

粘弾性試験は，第 2 章 2.2.4 に示した方法で行った．

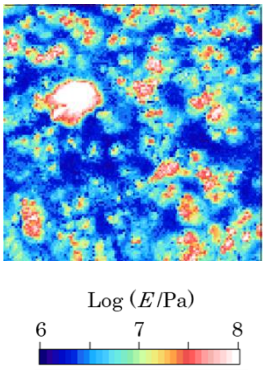
6.2.5　JKR 弾性率の測定

第 2 章 2.2.5 に示した方法で行った．

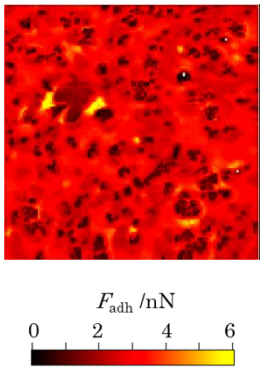
6.3　結果と考察

6.3.1　ミクロ分散構造の比較

Fig.6-1 に加硫ゴムの JKR 弾性率像と凝着力像を，Fig.6-2(A)にその JKR 弾性率像の四値化像と，想定されるレオロジカルユニットを破線で示す．また参考として，第 3 章の Fig.3-7 の四値化像から，素練り 10 分で電力第 2 ピーク後の混練り継続時間 t =3 分の(d)と，t =6 分の(e)を Fig.6-2(B)に示す．



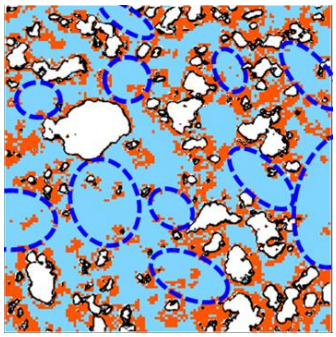
(a)JKR elastic moduli mapping image.

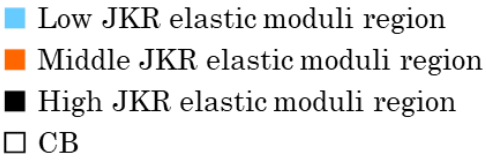


(b)Adhesive force mapping image.

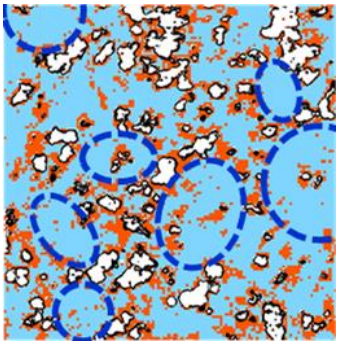
FIG. 6-1 – (a) JKR elastic moduli mapping image, (b) adhesive force mapping image by AFM.
The scan size of AFM is 3.0 μm.

(A)





(B) (d)



(e)

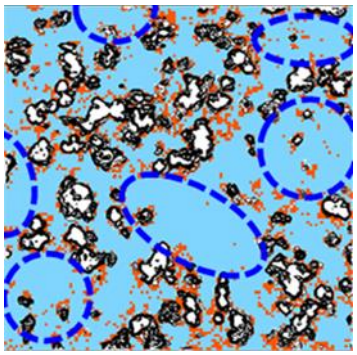


FIG. 6-2 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.
(A)An open mill mixing.
(B) (d) A kneader mixing (mastication=10 min, mixing time t =3 min).
(e) A kneader mixing (mastication=10 min, mixing time t =6 min).

オープンロールによる IR/CB 補強ゴムの混練りは，CB の微細化と均一化が十分に行われるのと同時に，低 JKR 弾性率領域のサイズが 1 μm 程度まで十分に細分化される．さらにレオロジカルユニットの周縁部に接する中 JKR 弾性率領域は，複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態となることが分かる．このミクロ分散構造はニーダーの混練りで高いゴム物性を示した，素練り 10 分の混練り継続時間 t=3 分の状態と似ている．次に，第 3 章の素練り 10 分における混練り継続時間 t と低 JKR 弾性率領域，中 JKR 弾性率領域，高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示した Fig.3-8 に，このオープンロールの混練りの結果を加えた関係を Fig.6-3 に示す．これよりオープンロールの混練りは，ニーダーで十分に素練りを行い，混練り継続を十分に行った時の傾向である，低 JKR 弾性率領域の体積分率の減少と，高 JKR 弾性率領域の体積分率の増大の延長線上にあると共に，中 JKR 弾性率領域が複数の CB を含む繋がりを多くもつ状態である時の体積分率を占めることが分かる．

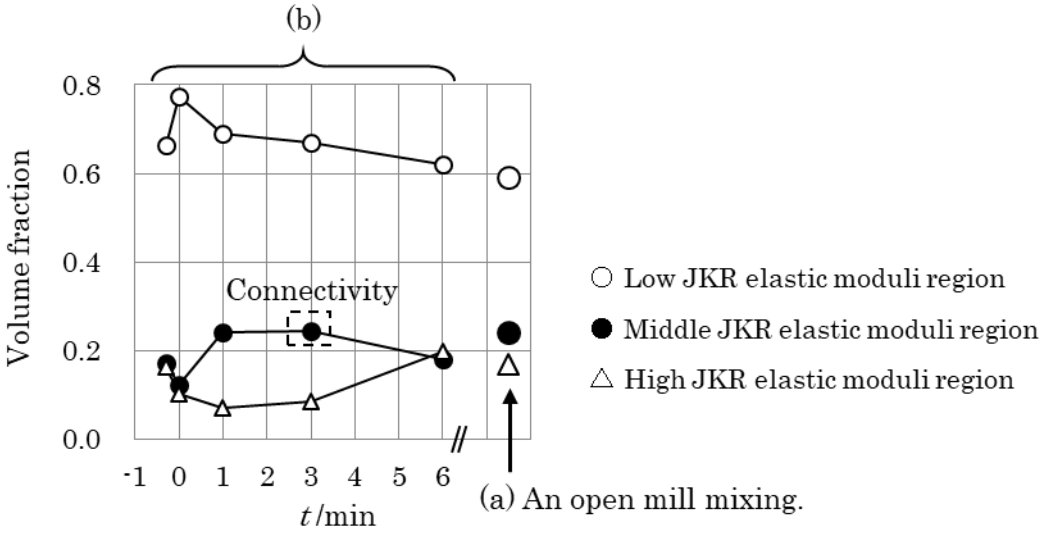


FIG. 6-3 – Relationship between mixing time t and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions.
(a) An open mill mixing. (Total mixing time is around 25 min)
(b) A kneader mixing. (Mastication time = 10 min)

6.3.2 CB 分散の比較

Fig.6-3 と同様に，第 3 章の素練り 10 分における混練り継続時間 t と G'(0.1 %)/G'(4 %)比の関係を示した Fig.3-10(b)に，オープンロールの混練りの結果を加えた関係を Fig.6-4 に示す．これより，オープンロールの混練りは，ニーダーで十分に素練りした後に混練り継続を十分に行った時の G' 比と同等，つまり CB の分散が同等であることが分かる．

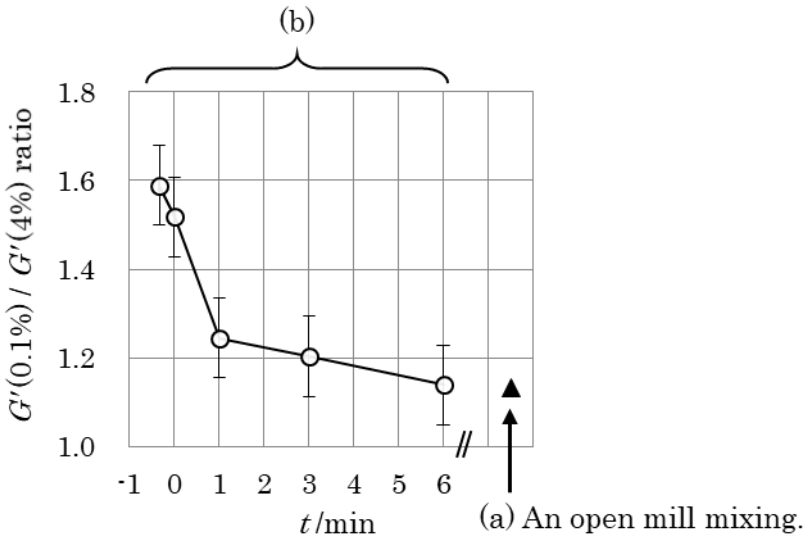


FIG. 6-4 – Relationship between mixing time t and the G'(0.1 %)/G'(4 %) ratio of the IR compound.

(a) An open mill mixing. (Total mixing time = around 25 min)
Measurement temperature = 100 °C

(b) A kneader mixing. (Mastication time = 10 min)
Measurement temperature = 80 °C

6.4 結論

第 2 章のニーダーで混練りした IR/CB 補強ゴムに対して, オープンロールで混練りしたゴムのミクロ分散構造と CB 分散を比較した.

その結果, オープンロールの混練りは, ニーダーで素練りと電力第 2 ピーク後の混練り継続を十分に行った時のミクロ分散構造, 及び CB 分散と同等であることを示した.

オープンロールによる混練りは一般的に, 時間が掛かること, CB などの飛散があり作業環境が良いとはいえないこと, 作業に技能が必要であること, 安全性が高いとはいえないこと, などの短所がある一方で, 混練りゴムの物性が高いという長所のあることが知られている. しかしながらこの結果より, IR/CB 補強ゴムの混練りにおいて, 素練りと第 2 ピーク後の混練り継続を十分に行うことにより, これらの短所のないニーダーでオープンロールの混練りと同等の混練りができることを明らかにした.

第 7 章　ニーダーとバンバリータイプの混練機との混練りの比較

7.1　目的

混練機種による素練りが及ぼす影響の違いとして，ニーダーとバンバリータイプの混練機との混練りを比較する．

7.2　実験

7.2.1　バンバリータイプの混練機による素練りとその後の混練り

配合に Table 2-I の IR/CB 補強ゴムを，混練機にバンバリータイプの混練機（神戸製鋼，4 翼，容量 1.6 L，日本，兵庫県立工業技術センター所有）を用いて混練りを行った．バンバリータイプの混練機と加圧型ニーダーの最も大きな違いは，ゴムの排出方法にある．Fig.7-1 に，バンバリータイプの混練機と加圧型ニーダーを示す．バンバリータイプの混練機は混合槽上部の投入口から原材料を投入して，下部のドロップドアを開けて，下からゴムを排出する．これに対して，加圧型ニーダーは混合槽上部の投入口から原材料を投入するのは同じだが，ゴムを排出する時は混合槽を反転して，原材料を投入した同じ混合槽上部の投入口からゴムを排出する．このため，バンバリータイプの混練機は混合槽の開口部を小さくすることができるが，加圧型ニーダーは混合槽の開口部を広くする必要がある．このような違いから，バンバリータイプの混練機は高馬力の仕様にしやすく，混練りが速いことが長所であり，一方で，混合槽の中の様子を目視し難いことや混練り材料の昇温が速いことが短所である．これに対して，加圧型ニーダーはこの逆の，混合槽内を容易に目視でき，異物の混入を防ぐことができやすいのが長所であり，バンバリータイプの混練機に比べて混練りが遅いことが短所である．ゴムメーカーは混練りする材料の特徴や，その使用方法などによって，これらの密閉型混練機の使い分けをしている．

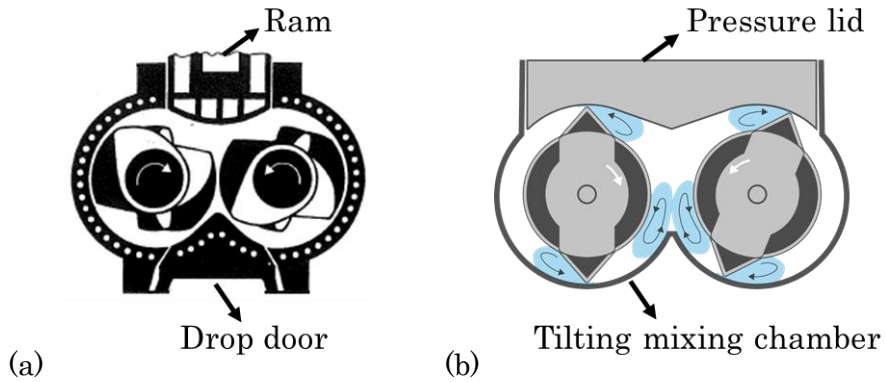


FIG. 7-1 – (a) A Banbury type mixer[2], (b) A kneader.

混練りは，第 3 章 3.2.1 のニーダーを用いて行った条件の中の，一部の条件で行った．まず，IR を 1 分間素練りし，CB を含むその他全ての原材料を投入した．次に各々の BIT を $t=0$ とする混練り継続時間 t について，(a) $t=0$ 分（電力第 2 ピーク時に排出），(b) $t=1$ 分（第 2 ピーク後，1 分間の混練り後に排出），(c) $t=3$ 分，(d) $t=5$ 分の 4 水準で混練りを行った後，ゴムを排出した．ローター回転数は 30 rpm 一定で，フィルファクターはラムが適切な位置となる 0.70 で行った．

7.2.2 未加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.2 に示した方法で行った．

7.2.3 加硫ゴムのシート成形

第 2 章 2.2.3 に示した方法で行った．

7.2.4 ゴム物性の測定

粘弾性試験を，第 2 章 2.2.4 に示した方法で行った．

7.2.5 JKR 弾性率の測定

第 2 章 2.2.5 のフォースボリューム測定とは異なる PeakForce QNM で測定した以外は，2.2.5 と同じ方法で行った．

7.3 結果と考察

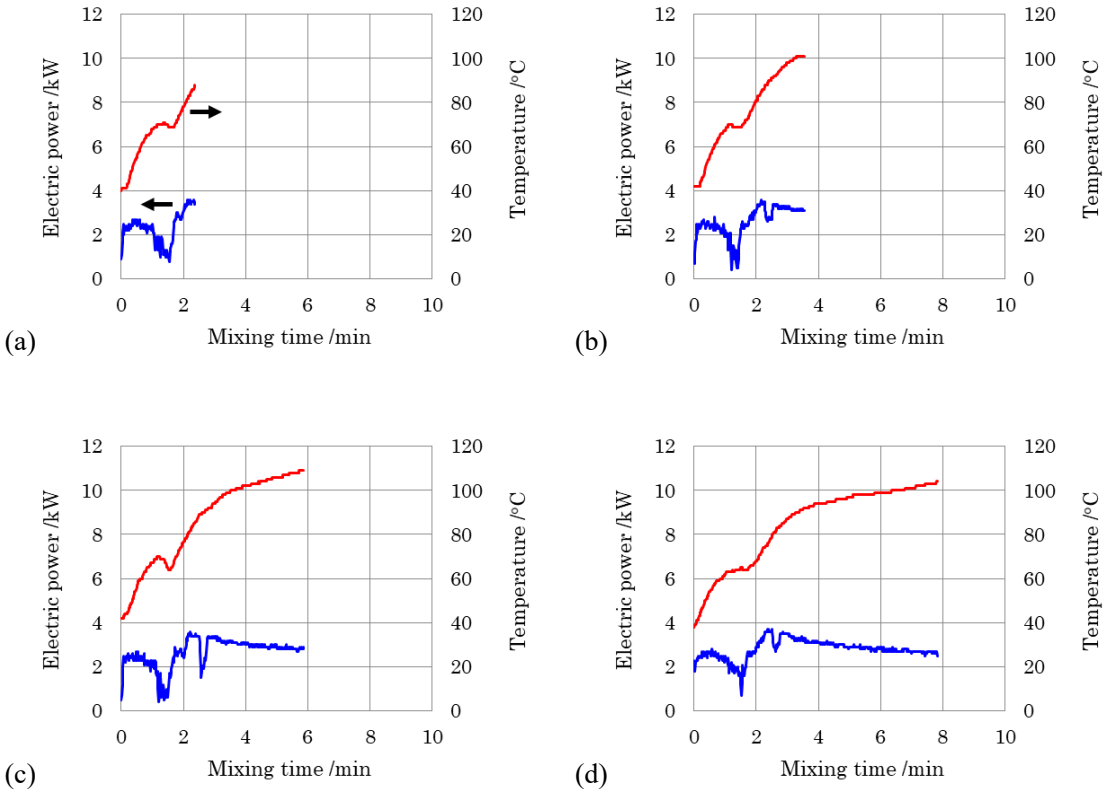
7.3.1 混練りとゴムのミクロ分散構造の比較

Fig.7-2（A）に，1 分間の素練り後に CB 等を投入し，4 水準の混練り継続時間で混練りしたバンバリータイプの混練機の混練りチャートを示す．また比較のために，Fig.3-1（d）で示した素練り 1 分，混練り継続時間 $t=1$ 分のニーダーの混練りチャートを，横軸のスケールを変えて Fig.7-2（B）に示す．バンバリータイプの混練機は，CB 等を投入してから電力第 2 ピークまでの時間，つまり BIT が非常に短いことが分かる．これは一つには，バンバリータイプの混練機の方が機械的に，CB の取り込みや微細化が速いことが考えられる．もう一つは同じ機械的な混練り効率の理由から，IR の素練り時間が同じ 1 分の場合，バンバリータイプの混練機の方が原料ゴムの細分化が速く，その結果，IR のレオロジカルユニットのサイズが小さく，CB の取り込みと微細化が速いことが考えられる．また，原料ゴムをより適切な粘弾性体の挙動を示す状態にしていることが考えられる．

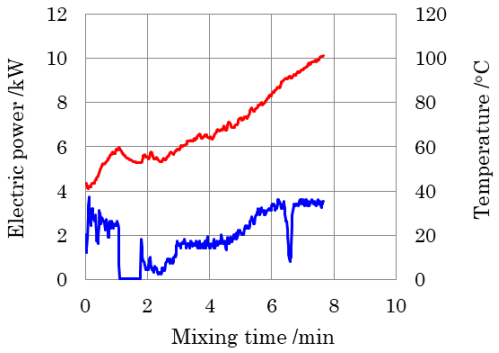
混練り継続時間による排出ゴムの状態は次の通りである：(a) $t=0$ 分（第 2 ピーク時に排出）はまとまりのない小さなゴム塊と少量だが粉状の CB が排出され，未だ CB

の取り込み途中という状態，(b) t＝1 分以降はゴム表面に光沢があり，良く混練りされたゴムの状態．なお，大きな塊のゴム状となるのは第 2 ピーク後，おおよそ 10～20 秒程度経過した後であった．これに対してニーダーの場合は，表面に CB が薄く付着する砕けやすい状態ではあったが，t＝-0.33 分の時点で既に大きな塊状となっている．さらに t＝0 分の時点では，ゴム状の大きな塊である．このように，第 2 ピークの時点でのゴムの状態は，密閉型混練機種によって異なる．密閉型混練機が示す電力第 2 ピークは CB の取り込み終了の一つの目安ではあるが，その時のゴムの状態や電力が第 2 ピークを示すメカニズムについては，今のところ明らかにされていない[54]．

Fig.7-3 に(b) t＝1 分と(d) t＝5 分の JKR 弾性率像と凝着力像を，Fig.7-4(A)にそれらの JKR 弾性率像の四値化像を示す．また比較のために，ニーダーで素練り 1 分，混練り継続時間 t＝1 分と t＝6 分の条件で混練りした時の，Fig.3-3(c)と(e)の四値化像を Fig.7-4(B)に示す．(b) t＝1 分で既に大きな CB 凝集塊はなく，1 μm 程度から 2 μm 未満のサイズの低 JKR 弾性率領域となっている．レオロジカルユニットの周縁部に接する中 JKR 弾性率領域については，一部に複数の CB を含む繋がりを多くもつ箇所が見られる．(d) t＝5 分は低 JKR 弾性率領域が 1 μm 程度以下でバラツキが小さく，良く混練りされた状態である．レオロジカルユニットの周縁部に接する中 JKR 弾性率領域については，(b) t＝1 分よりも CB を含む繋がりが減少している．これに対してニーダーは，混練り継続時間 t＝1 分には CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな CB 凝集塊が見られ，バンバリータイプの混練機よりも混練りの進行が遅い．しかしながら，混練り継続時間 t＝6 分の状態は，バンバリータイプの混練機の混練り継続時間 t＝5 分と同等である．



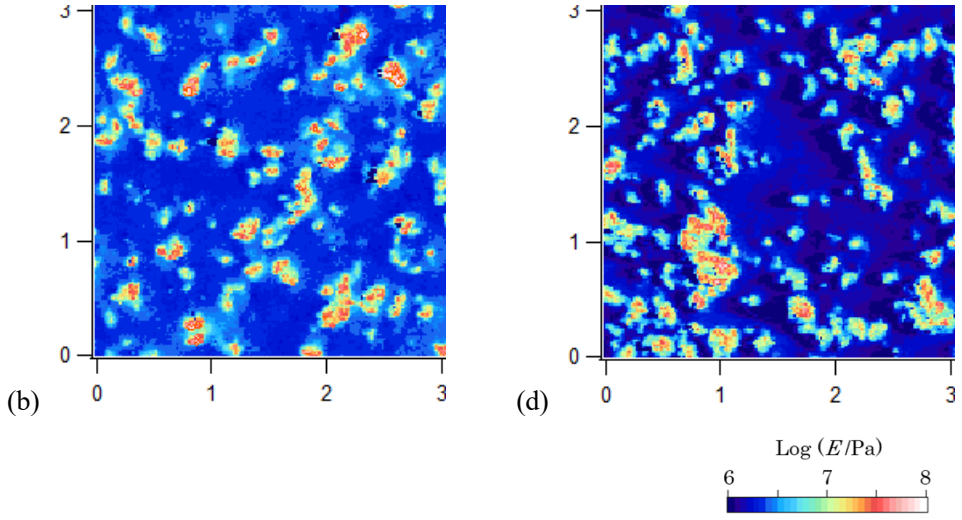
(A) Mixing chart of a Banbury type mixer.



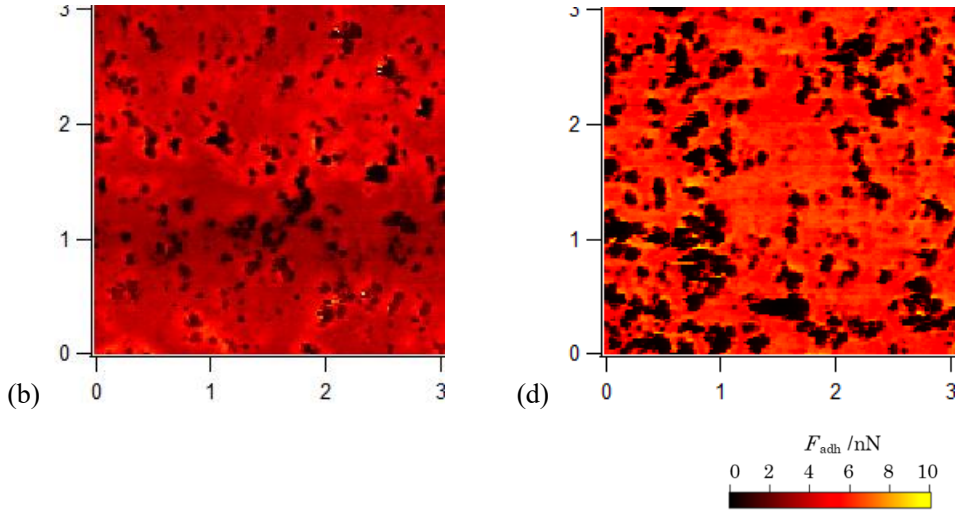
(B) Mixing chart of a kneader.

FIG. 7-2 – (A) Mixing chart of a Banbury type mixer at 1 minute of mastication. Mixing time t : (a) $t = 0$ min, (b) $t = 1$ min, (c) $t = 3$ min, (d) $t = 5$ min.

(B) Mixing chart of a kneader at 1 minutes of mastication.

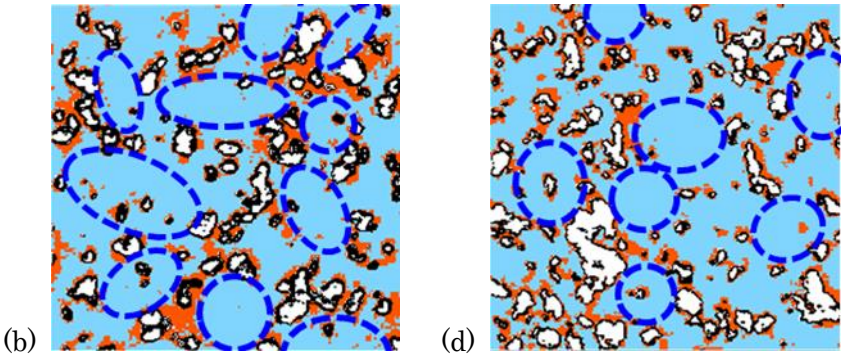


(A) JKR elastic moduli mappings.



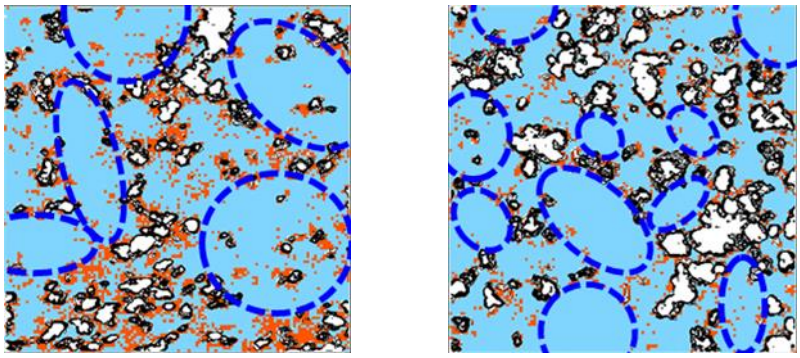
(B) Adhesive force mappings.

FIG. 7-3 – (A) JKR elastic moduli mappings, (B) adhesive force mappings by AFM.
Mixing time t : (b) 1 min, (d) 5 min.
The scan size of AFM is 3.0 μm.



t =1 min　　t = 5 min

(A) Mixing by a Banbury type mixer.



t = 1 min　　t = 6 min

(B) Mixing by a kneader.

■ Low JKR elastic moduli region　　■ High JKR elastic moduli region
■ Middle JKR elastic moduli region　　□ CB

FIG. 7-4 – Four-valued mapping images of the JKR elastic moduli.

(A) Mixing by a Banbury type mixer at 1 minute of mastication.
Mixing time t : (b) t = 1 min, (d) t = 5 min.

(B) Mixing by a kneader at 1 minute of mastication.
Mixing time t : t = 1 min, t = 6 min.

Fig.7-5(a)に，混練り継続時間 t と低 JKR 弾性率領域，中 JKR 弾性率領域と高 JKR 弾性率領域の体積分率との関係を示す．また，比較のために，Fig.3-4 で示した素練り 1 分時のニーダーの結果を Fig.7-5(b)に示す．これらは高 JKR 弾性率領域の体積分率が同等である一方で，低 JKR 弾性率領域の体積分率はバンバリータイプの混練機の方がニーダーよりも大きく，その分，中 JKR 弾性率領域が小さい．これらの違いは，バンバリータイプの混練機の方がニーダーよりも原料ゴムの分子鎖切断が進むことや，混練りの進行が速く，中 JKR 弾性率領域の他の領域への変化が速いことが理由として考えられる．

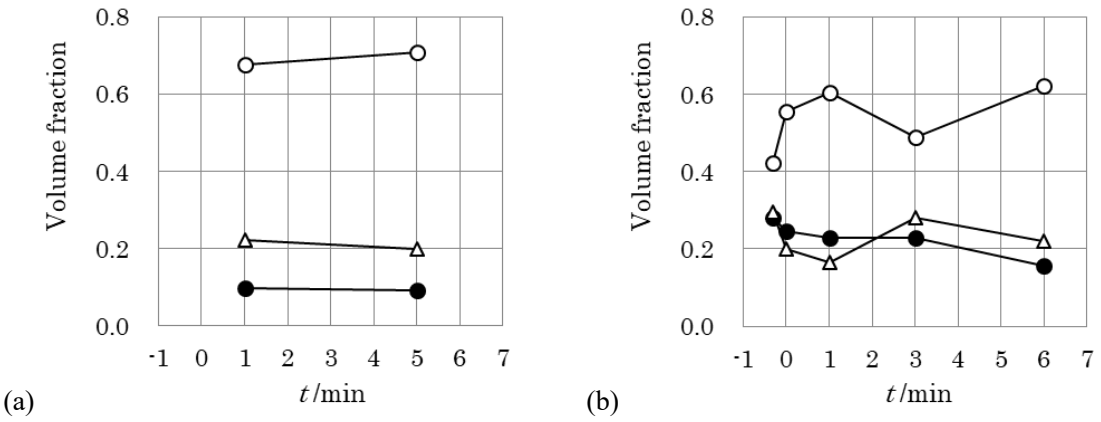


FIG. 7-5 – Relationship between mixing time t and the volume fractions of JKR elastic moduli in three rubber regions.

(a) Mixing by a Banbury type mixer at 1 minute of mastication.
(b) Mixing by a kneader at 1 minute of mastication.

Fig.7-6(a)に，混練り継続時間 t と低 JKR 弾性率，中 JKR 弾性率領域の各ピーク JKR 弾性率との関係を示す．また，比較のために，Fig.3-9(A)で示した素練り 1 分時のニーダーの結果を Fig.7-6(b)に示す．バンバリータイプの混練機の方がニーダーよりも，低JKR弾性率領域，中JKR弾性率領域共に低い．さらに，低JKR弾性率領域に対する中 JKR 弾性率領域のピーク JKR 弾性率の比については，ニーダーの 1.5 倍以上に対して 1.3 倍程度と低い．これらの違いも，体積分率の結果と同じ理由が考えられる．

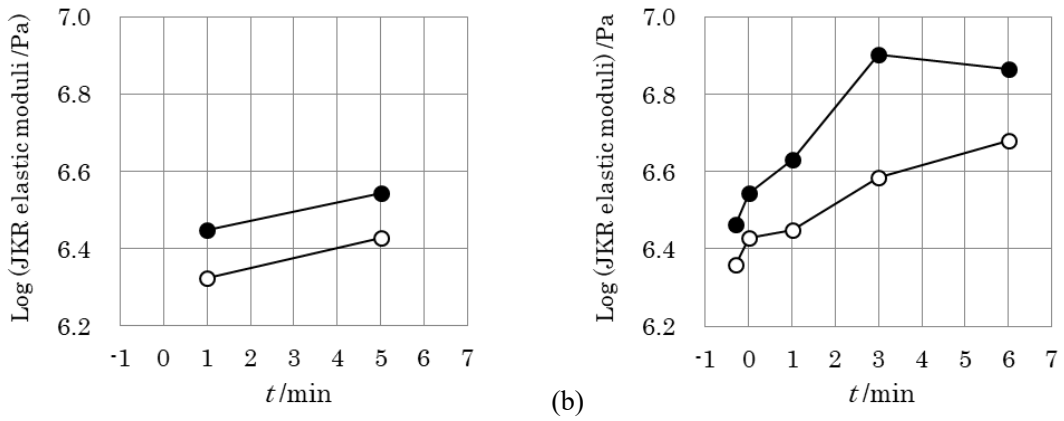


FIG. 7-6 – Relationship between mixing time t and the peak values of JKR elastic moduli in two rubber regions.

(a) Mixing by a Banbury type mixer at 1 minute of mastication.
(b) Mixing by a kneader at 1 minute of mastication.

7.3.2 CB 分散の比較

Fig.7-7(a)に，混練り継続時間 t と G'(0.1 %)/G'(4 %)比の関係を示す．また参考データとして，第 6 章の 8 インチオープンロールで約 25 分間混練りしたゴムの結果のプロットもグラフの中に加えた．さらに比較として，ニーダーによる素練り 1 分の条件である，Fig.3-10(a)で示した混練り継続時間 t と G'(0.1 %)/G'(4 %)比の関係を Fig.7-7(b)に示す．この結果より，容量 1.6 L のバンバリータイプの混練機と容量 2.5 L のニーダーは，第 2 ピーク以降の CB 分散の進行が同等であることが分かる．一方，8 インチオープンロールの混練りは約 25 分掛かるものの，バンバリータイプの混練機とニーダーよりも G'(0.1 %)/G'(4 %)比が小さく，CB 分散は良好である．しかしながら，ニーダーで IR を 10 分素練りした時の混練り継続時間 t=6 分は G'(0.1 %)/G'(4 %)比＝1.14 であり(Fig.3-10(b))，このオープンロールの G'(0.1 %)/G'(4 %)比＝1.13 と同等である．したがって，バンバリータイプの混練機においても，素練り時間を延長して適切に IR の素練りを行えば，オープンロールと同等の G'(0.1 %)/G'(4 %)比となる，CB 分散の良いゴムを得ることができると考える．

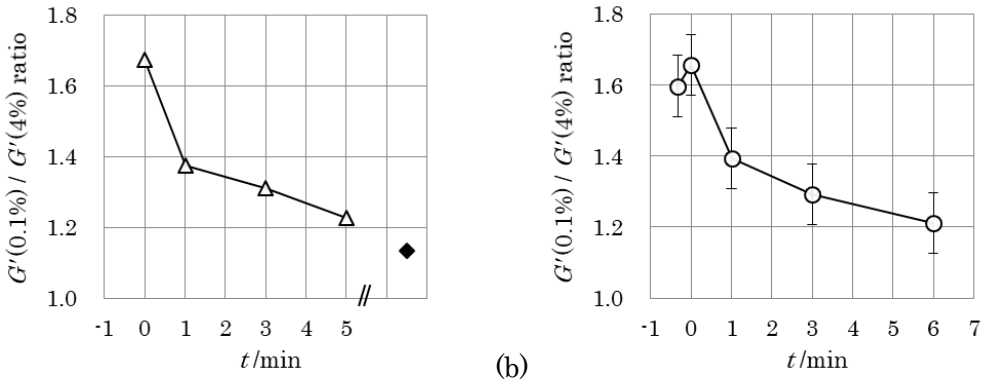


FIG. 7-7 – Relationship between mixing time t and the G'(0.1 %)/G'(4 %) ratio of the IR compound.

(a) △ Mixing by a Banbury type mixer at 1 minute mastication.
◆ Mixing by an open mill.
Measurement temperature = 100 °C

(b) ○ Mixing by a kneader at 1 minute mastication.
Measurement temperature = 80 °C

7.4 結論

混練機種による素練りが及ぼす影響の違いとして，容量2.5 Lニーダーと容量1.6 Lのバンバリータイプの混練機との混練りを比較した．

バンバリータイプの混練機は，ニーダーに比べてBITが短い．これは機械的な混練り効率が高いこと，及び素練り時間が同じ場合，レオロジカルユニットのサイズをより小さくすることと，原料ゴムをより適切な粘弾性体の挙動を示す状態にすることが理由として挙げられる．一方，電力第 2 ピーク後の混練り継続時間を同じにした場合，ミクロ分散構造と G' 比からの CB 分散について，両者は同等であった．また，オープンロールによる混練りと比較すると，1 分以下の短時間の素練りでは，これらの密閉型混練機よりもオープンロールの方が CB 分散は優っていた．しかしながら，ニーダーとバンバリータイプの混練機共に，適切に IR の素練りを行うことで，オープンロールと同等のCB分散を実現できることを明らかにした．

さらに，短時間の素練り条件における電力第 2 ピーク時のゴムの状態について，ニーダーとバンバリータイプの混練機で比較した．ニーダーは第 2 ピーク前から大きな塊状となり，第 2 ピーク時にはゴム状の大きな塊となっている．これに対してバンバリータイプの混練機は，第 2 ピークではまとまりのない小さなゴム塊と，少量だが粉状の CB が排出された．このように，第 2 ピークの時点でのゴムの状態は，密閉型混練機種によって異なることを示した．密閉型混練機が示す電力第2ピークはCBの取り込み終了の一つの目安ではあるが，その時のゴムの状態や電力が第 2 ピークを示すメカニズムについては，今のところ明らかにされていない[54]．

第 8 章　結論

本研究は加圧型ニーダーによるIRとCBの混練りにおいて，CB投入時の素練りIRの状態が，その後の混練り，ミクロ分散構造，ゴム物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．さらに，原料ゴムが素練りにより μm オーダーにまで細分化されるレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて，未だ確認されていないレオロジカルユニットと実際の混練り及び，ミクロ分散構造の形成との関係を考察した．

第 2 章では，IR の素練りを 0.5 分から 10 分の 5 水準で行い，電力第 2 ピークからの混練り継続時間 $t=3$ 分一定の混練りを検討した．まず，素練り時間の延長によって，IR に高分子量成分の減少と，G' の低下，G'' と損失正接の増大が見られた．その結果，BIT は短くなり，CB 分散は向上し，それによって加硫ゴム物性は向上した．次に，ナノ触診 AFM から，IR の素練り時間の違いが，CB 凝集塊とゴム領域のサイズに影響することを明らかにした．具体的には，IR の素練りが不十分の場合，CB と中 JKR 弾性率領域が混在する大きな凝集塊と大きな低 JKR 弾性率領域のゴム領域が形成される．これに対して，素練りを十分に行うと，その大きな CB 凝集塊と低 JKR 弾性率領域のゴム領域のない，CB 分散とゴム物性が良好な状態となる．さらにこれらの結果を，Mooney らによって提案された素練り等によって原料ゴムを破壊した際に生じる，絡み合いでまとまる μm オーダーのサイズの微粒子であるレオロジカルユニットの概念を念頭に置いて次のように考察した．IR の素練り時間が短く，IR の細分化が不十分な場合，レオロジカルユニットのサイズは大きく，CB との接触面積が小さいことから CB の微細化が進み難く，大きな CB 凝集塊と大きなゴム領域となりやすい．これに対して，十分な素練りでレオロジカルユニットのサイズが小さくすると，レオロジカルユニットは CB と効率的に接触し，CB の取り込みがスムーズで，CB の微細化が速く，均一に分散され，さらにゴム領域のサイズも小さくなる．このように，CB 分散の進行は CB 投入前の IR の素練り時の細分化によってできる，レオロジカルユニットのサイズに影響されると結論付けた．

第 3 章では，素練り時間の違いによる CB 投入時の IR の素練り状態の違いが，電力第 2 ピーク 20 秒前から 6 分後までの，ゴムのミクロ分散構造の形成過程に及ぼす影響を検討した．素練りが不十分で，CB 投入時のレオロジカルユニットのサイズが大きい場合，CB の微細化よりもレオロジカルユニットの細分化が優先的に起こり，第 2 ピークまでに CB の微細化が十分に進まず，第 2 ピーク以降に CB の微細化と均一化が進行し始める．また，素練り時の大きなレオロジカルユニットがそのまま残り，大きなゴム領域となりやすい．これに対して，十分な素練りによってレオロジカルユニットのサイズが既に小さい場合，CB 投入後すぐに CB の微細化が始まり，第 2 ピークまでに CB の微細化はほぼ終了し，CB の均一化が始まる．さらに，レオロジカルユニットのサイズが小さいので，大きなゴム領域のあるミクロ分散構造となり難い．

このように，CB の微細化とゴム領域の細分化の進行は，CB 投入前の IR レオロジカルユニットのサイズに影響されることを明らかにした．一方，素練りが不十分であっても，第 2 ピーク以降に十分な混練りの継続を行うと，素練りを十分に行った場合と同等の微細化された CB の状態となる．しかしながらこの場合，第 2 ピークから長い時間混練りの継続を行う必要があり，時間－電力曲線の混練りチャートから混練りの終期を判断することが難しい．したがって，IR/CB 補強ゴムで品質が安定するゴムの混練りを目指す場合は，IR の素練りを適切に行うこと，つまり CB 投入時に IR のレオロジカルユニットのサイズを適切に小さくすることが有効な手段の一つと考えられる．また，レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域は，CB の微細化とゴム領域の細分化と共に CB の周囲に形成されていき，これらの進行と共に複数の CB を含む繋がりを多くもつようになる．しかしながら，さらに CB の微細化と均一化が進行すると，その繋がりは少なくなり，体積分率は減少する．このように，CB の微細化とゴム領域の細分化の進行には，レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域の形成が必ず伴うことが考えられ，それらが終期に近づくことで，中 JKR 弾性率領域は減少，消失すると結論付けた．以上の結果を基に，IR/CB 補強ゴムにおける，ミクロ分散構造の形成過程の概念図を示した．この概念図については，今後さらに，ナノ触診 AFM により検証していくことを考えている．

第 4 章では，第 2 章，第 3 章で用いたソフトカーボンの FEF からハードカーボンの HAF に変更して，CB 種の違いによる，素練りがミクロ分散構造の形成に及ぼす影響を検討した．その結果，粒子径が FEF の約 1/2 の HAF は，短い素練り時間であっても CB 凝集塊のサイズは小さく，ゴム領域のサイズも 1 μm 程度にまで細分化されることを示した．これは，CB の粒子径の差，比表面積の差が，CB 投入後のレオロジカルユニットの細分化に寄与したことが考えられる．また，レオロジカルユニットの周縁部に接する CB を囲む中 JKR 弾性率領域について，CB を含む繋がりが減る時にその体積分率が減少するのは FEF の結果と同じであり，第 3 章で示したミクロ分散構造の形成過程の概念図と合っていることを示した．

第 5 章では，ニーダーで混練りした後のオープンロールによる増し練りの影響について，ゴムのミクロ分散構造とゴム物性から検討した．素練りが不十分で，CB 凝集塊とゴム領域のサイズが共に大きい CB 分散の悪いゴムの場合，オープンロールの増し練りは CB 分散を大きく進行させることを示した．一方，十分な素練りで既に CB 分散が良好な場合は，オープンロールの増し練り前後のミクロ分散構造に大きな差は見られない．この結果から，ニーダーの混練りにおいて，素練りを適切に行うことは，オープンロールの増し練り後と同等のミクロ分散構造を期待できることを明らかにした．

第 6 章では，第 2 章のニーダーによる混練りに対して，オープンロールで混練りした時のゴムのミクロ分散構造とゴム物性を比較した．オープンロールの混練りは，ニーダーで素練りと電力第 2 ピーク後の混練り継続を十分に行った時のミクロ分散構

造，及び CB 分散と同等であることを示した．オープンロールによる混練りは一般的に，時間が掛かることや安全性などの短所がある一方で，混練りゴムの物性が高いという長所のあることが知られている．しかしながらこの結果より，IR/CB 補強ゴムの混練りにおいて，素練りと電力第 2 ピーク後の混練り継続を十分に行うことにより，これらの短所のないニーダーでオープンロールと同等の混練りができることを明らかにした．

第 7 章では，混練機の違いによる素練りが及ぼす影響の違いとして，容量 2.5 L ニーダーと容量 1.6 L のバンバリータイプの混練機の混練りを比較した．バンバリータイプの混練機は，ニーダーに比べて BIT が短い．これは機械的な混練り効率が高いこと，及び素練り時間が同じ場合，レオロジカルユニットのサイズをより小さくすることと，原料ゴムをより適切な粘弾性体の挙動を示す状態にすることが理由として挙げられる．一方，電力第 2 ピーク後の混練り継続時間が同じ場合，ミクロ分散構造と CB 分散について，両者は同等であることを示した．

ゴムにおいてもデータサイエンスを仲立ちとするシミュレーション，分析と計測，生産プロセスの 3 ステップの協調を鍵に，材料インフォマティクスの取り組みが始まっている．狙いのゴム物性を達成する適切なゴムのミクロ分散構造を見出し，そのミクロ分散構造を実現する混練り方法が確立されれば，要求されるゴムの製造により近づくことができる [58]．今後，この取り組みに本研究で得た素練りと混練りによるゴムのミクロ分散構造の変化の知見を利用することによって，狙いのゴムのミクロ分散構造となるように混練りを制御し，要求されるゴム物性を達成することが期待できる．

今後は，本研究で示した混練り中のミクロ分散構造の形成過程の概念図について，その検証に取り組むことを考えている．同じく，加硫ゴムの繰り返し引張りによる CB の微細化とゴム領域の細分化の進行については，更なる検討を行いたい．また，NBR やエチレンプロピレンゴム（EPDM）などの合成ゴム，及び天然ゴムについて，素練りがその後の混練り，ミクロ分散構造，ゴム物性に及ぼす影響を明らかにすることを課題として取り組みたい．さらに，これらの知見をゴムメーカーと共有して，これからのゴム工業の発展に貢献したいと考えている．

参考文献

1) *ゴム用語辞典*,第 3 版 日本ゴム協会編; 丸善出版: 東京, **2013.**
2) W. M. Wiedmann and H. M. Schmid, Rubber Chem. Technol. **55**, 363 (1982).
3) 吉田武彦 *日本ゴム協会誌* **1992**, *65*, 325.
4) 編集委員会 *日本ゴム協会誌* **2011**, *84*, 382.
5) 編集委員会 *日本ゴム協会誌* **2000**, *73*, 240.
6) J. Clarke and P. K. Freakley, Rubber Chem. Technol. **67**, 700 (1994).
7) *ゴム工業便覧*,第四版 日本ゴム協会編;丸善出版: 東京, 1994, pp639.
8) 沖繁喜 *ポリマーの友* **1972**, *9*, 834.
9) 前田守一 *ポリマーの友* **1968**.*5*, 150.
10) 庄司重敏; 大内重男; 小出具視 *日本ゴム協会誌* **1955**, *28*, 141.
11) 中島伸之 *日本ゴム協会誌* **1994**, *67*, 9.
12) M. Mooney and W.E. Wolstenholme, J. Appl. Phys. **25**, 1098 (1954).
13) M. Mooney and W.E. Wolstenholme, Rubber Chem. Technol. **28**, 488 (1955).
14) N. Nakajima and E. A. Collins, Rubber Chem. Technol., **47**, 333(1974).
15) 安田紘市; 谷山巖; 日高隆; 二宮和彦 *日本ゴム協会誌* **1967**, *40*, 472.
16) 岡本浩二; 藤道治 *日本ゴム協会誌* **2017**, *90*, 505.
17) H. Palmgren, Rubber Chem. Technol., **48**, 462(1975).
18) J. L. White, Rubber Chem. Technol., **50**, 163(1977).
19) N. Tokita and I. Pliskin, Rubber Chem. Technol. **46**, 1166 (1973).
20) 古田勲 *日本ゴム協会誌* **1977**, *30*, 370.
21) K. C. Beach, L.F. Comper, and V.E. Lowery, Rubber Age **85**,253 (1959).
22) 日本ゴム協会ゴム練り研究分科会 *日本ゴム協会誌* **2020**, *93*, 183.
23) P. C. Ebell and D. A. Hermsley, Rubber Chem. Technol. **54**, 698 (1981).
24) W. M. Hess, R. A. Swor, and E. J. Micek, Rubber Chem. Technol. **57**, 959 (1984).
25) A. Y. Coran and J. B. Donnet, Rubber Chem. Technol. **65**, 998 (1992).
26) J. Narongthong, P. Sae-Oui, and C. Sirisinha, Rubber Chem. Technol. 91, 521 (2018).
27) C. Koolhiran and J. L. White, J. Appl. Polym. Sci. **78**, 1551 (2000).
28) B. B. Boonstra and A. I. Medalia, Rubber Chem. Technol. **36**, 115 (1963).
29) E. S. Dizon and L. A. Papazian, Rubber Chem. Technol. **50**, 765 (1977).
30) S. Shiga and M. Furuta, Rubber Chem. Technol. **58**, 1 (1985).
31) S. P. Rwei, I. Manas-Zloczower, and D. L. Feke, Polym. Eng. Sci. **30**, 701 (1990).
32) P. K. Freakley and C. Sirsinha, J. Appl. Polym. Sci. **65**, 305 (1998).
33) C. Sirsinha and W. Sittichokchuchai, J. Appl. Polym. Sci. **76**, 1542 (2000).
34) B. B. Boonstra, Rubber Chem. Technol. **50**, 194 (1977).

35) H. H. Le, S. Ilisch, B. Jakob, and H. J. Radusch, Rubber Chem. Technol. **77**, 147 (2004).
36) T. Nishi, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **12**, 685 (1974).
37) H. Serizawa, M. Ito, T. Kanamoto, K. Tanaka, and A. Nomura, Polym. J. **14**, 149 (1982).
38) K. Nakajima, M. Ito, D. Wang, H. Liu, H.K. Nguyen, X. Liang, A. Kumagai, and S. Fujinami, Microscopy **63**,193 (2014).
39) D. Wang, X. Liang, T.P. Russell, and K. Nakajima, Macromolecules **47**, 3761 (2014).
40) K. Nakajima, M. Ito, H. K. Nguyen, and X. Liang, Rubber Chem. Technol. **90**, 272 (2017).
41) N. Nakajima, Rubber Chem. Technol. **53**, 1088 (1980).
42) N. Nakajima and E. R. Harrell, Rubber Chem. Technol. **57**, 153 (1984).
43) S. Rolere, F.Deme, J. Sainte-Beuve, and F. Bonfils, *Rubber Chem. Technol.* **90**, 445 (2017).
44) S. Dubascouxa, C. Thepchalerm, E. Dubreucqa, S. Wisunthorn, L. Vaysse, S. Kiatkamjornwong, C. Nakason, and F. Bonfils, Journal of Chromatography A **27– 34**, 1224 (2012).
45) A. Ahagon, Rubber Chem. Technol. **71**, 975 (1998).
46) A. Morikawa, K. Min and J. L. White, Adv. Polym. Technol. **8**, 383 (1988).
47) 深堀美英 *日本ゴム協会誌* **2015**, *88*, 397.
48) 額賀英幸; 藤波想; 渡部浩行; 中嶋健; 西敏夫 *日本ゴム協会誌* **2006**, *79*, 509.
49) 岡本浩二; 藤道治 *日本ゴム協会誌* **2019**, *92*, 376.
50) K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, Proceedings of the Royal Society of London A **324**, 301 (1971).
51) A. R. Payne, J. Appl. Polymer. Sci. **9**, 2273 (1965).
52) K. Okamoto, M. Toh, X. Liang, and K. Nakajima, International Rubber Conference, London, 2019.
53) H. K. Nguyen, X. Liang, M. Ito, and K. Nakajima, Macromolecules, **51**, 6085 (2018).
54) 占部誠亮 *日本ゴム協会誌* **1988**, *61*, 689.
55) 新井啓哲 *炭素* **2006**, *223*, 232.
56) 芳倉佑樹; 川井智博; 安富隆明; 鈴木清宏; 鈴木望; 伊藤万喜子; 梁暁斌; 中嶋健 日本ゴム協会年次大会要旨集, 2019; 発表番号A-6.
57) 小林亘 東京工業大学卒業論文, 2020.
58) 小石正隆 *日本ゴム協会誌* **2016**, *89*, 164.

謝辞

本研究を行うにあたりまして，社会人博士課程という機会を与えて下さり，終始変わらぬご指導を賜りました東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コースの中嶋健教授に深く感謝いたします．

東京工業大学の芹澤武教授，宍戸厚教授，扇澤敏明教授，古屋秀峰准教授には，論文の審査をお引き受けいただきました．深く感謝いたします．

久留米工業高等専門学校の藤道治名誉教授には，論文の起案，推敲の段階で多くのご指導，ご助言をいただきました．深く感謝いたします．

また，中嶋研究室のスタッフの皆様には，サンプルの作製方法や測定装置の操作方法など，丁寧に教えていただきました．ありがとうございました．

最後に，三島守前社長を始め，日本スピンドル製造株式会社には，この研究を行うにあたり多くのご助力をいただきました．お礼申し上げます．