木内 保太郎・伊藤 眞義

Structural Analysis of Carbon Gel

Yasutaro KIUCHI, and Masayoshi ITO (Dept. of Chemistry, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan)

The normal carbon black or oxidized carbon black was incorporated into polyisoprene rubber by a solution blend, then the blends were treated by a toluene to get carbon gels from the composites. Transmission electron microscopy (TEM) observation and NMR measurements were carried out for the gels. It was evident from TEM observation that the rubber gels with the thickness of 2~3 nm developed homogeneously on the normal carbon black. Further, the thickness increased when the oxidized carbon black was utilized. NMR results revealed that the carbon gel from normal carbon black was composed of soft and hard rubber phases. An additional phase (intermediate phase) was observed in the carbon gel from oxidized carbon black. Although the amount of carbon gel was larger for oxidized carbon black than for normal carbon black, the increase was primarily dependent on the increase of the content of intermediate and soft rubber phases. Based on these results combined with the surface characterization of carbon black, the formation mechanism and structure of bound rubber were discussed.

(Received on October 6, 1998)

Key Word: Carbon black, Polyisoprene, Carbon gel, TEM, NMR

1. 緒 言

ゴムにカーボンブラック (CB) を配合すると、カーボンブラックを中心にバウンドラバー構造が形成され、この構造発現がカーボンブラック配合ゴム複合材の力学的補強効果を生み出していることはよく知られた事実である。それゆえ、バウンドラバーの生成機構やその構造に関する研究が長い間精力的に行われてきた。しかし、バウンドラバー量はゴムの化学構造¹⁾と分子量^{2,3)}、カーボンブラック種⁴⁻⁸⁾、配合条件⁹⁾など多くの要素に支配されること、またその構造は基本的に非晶性の不均一体¹⁰⁾であること、が原因で生成機構やその構造に関する明確な解答はまだ得られていない。

我々は、種々の充てん剤とゴムの組み合わせによるゴム複合材中のバウンドラバーについて、その量と NMR 情報から推定した構造に基づいてバウンドラバーの生成機構を検討してきた。その結果、バウンドラバーの生成にはゴムと充てん剤の界面における化学的相互作用が大きな影響を与えていることが分かった¹¹⁻¹⁴⁾。

最近、前原と秋山は、カーボンブラック配合ゴム複合材の電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、カーボンブラックとゴムが形成する界面状態の直接観察結果を報告している¹⁵⁾。この事実は、TEM がバウンドラバーの生成機構を考察するうえで有用な情報を提供してくれる可能性を示唆している。

本研究では市販のカーボンブラックとそれを酸化処理したカーボンブラックを充てん剤として、

ポリイソプレン複合体を作製し、そのなかに含まれるバウンドラバーのTEM観察を行うと同時に、それらのNMR測定を行い、得られた情報をもとにバウンドラバーの生成機構と構造をカーボンブラック表面の化学構造と結び付けて考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

ゴムとして、市販のポリイソプレン(Nipol 2200, $M_w=1,240,000$)を用いた。粒子径の異なる市販のカーボンブラック(N 220:三菱化学, N 330:東海カーボン, N 550:三菱化学, N 762:旭カーボン)を用意した。それらをベンゼンおよびアセトンでソックスレーを用いて一週間洗浄し、オイルマターを除去したものを未処理カーボンブラック(original CB)とした。この洗浄によってカーボンブラックの表面形状に変化はなかった。また、original CBを濃硝酸(60 wt%)中、沸点で5時間処理し、水、アセトンを用いて洗浄したものを酸化カーボンブラック(oxidized CB)とした。

2.2 カーボングルの作製

original CBおよびoxidized CB約0.01 gをテトラクロロエタン25 ml中に超音波分散させ、TEM観察用メッシュ(カーボン支持膜付)上に滴下した。これからテトラクロロエタンを除去後、ベンゼンに溶解させたポリイソプレン(0.001 wt%)をメッシュ上にキャストし、ベンゼンを除去したものをコンポジットとした。次にコンポジットを24時間ごとにトルエンを交換しながら120時間、室温にてゴムの可溶部を除去したものを減圧乾燥し、TEM観察用カーボングルを得た。NMR測定にはTEM観察用サンプルと同様の作り方をした試料を用いた。

2.3 測 定

2.3.1 酸化処理カーボンブラックの基本特性評価

(1)表面の化学的性質に関する情報は電気伝導度測定、元素分析、熱重量分析(TGA)により、(2)粒子径と凝集構造の観察には透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型プローブ顕微鏡(AFM)また、(3)比表面積測定にはBET吸着法、凝集構造の測定にDBP吸着法、を用いた。なお、AFM観察用サンプルにはカーボンブラックを臭化カリウム中

に均一に分散させ、打錠器を用いて圧縮成形したものをを用いた。

2.3.2 カーボングルの構造解析と観察

(1)カーボングルの直接観察は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用い加速電圧200 kVにより行った。

(2)バウンドラバー量(Gt値)の測定は熱重量分析(TGA)により行い、カーボンブラック1 gあたりの不溶ゴム質量(g/g)として表した。oxidized CB表面には熱分解を起こす官能基が多く含まれるため、カーボングルの燃焼中にoxidized CB単体からの官能基の重量減少を考慮する必要があった。したがって、oxidized CB単体を熱重量分析し、次式にしたがってGt値を算出した。

$$Gt = \{A(100 - C - D - E) - B(100 - C - D)\} / B(100 - C)$$

ここで、Aはカーボングル中のバウンドラバーの燃焼によって重量減少が始まった重量%, Bはカーボングル中のバウンドラバーの燃焼によって重量減少が終わった重量%, Cはoxidized CB単体に吸着していた水分子の重量%, DおよびEはoxidized CB単体の燃焼による表面官能基の重量%を示し、前者はバウンドラバーが燃焼する前に減少した重量%, 後者はバウンドラバーの燃焼中に減少した重量%である。この値は、コンポジットのフリーラバー抽出によって、減少した重量から求めたバウンドラバー量の計算値とほぼ一致した。

(3)NMR測定は、JEOL製パルスNMR装置(JNM-MU 25)を用い、ソリッドエコー法により行った。得られたFIDの解析には次式により行った。

$$h(t) = \sum_i h_{oi} \exp[-(t/T2_i)^{E_i}]$$

ここでtは時間、 E_i は成分iのWeibull係数、 h_{oi} は時間ゼロにおける成分iの信号強度、 $h(t)$ は時間tにおける信号強度、 $T2_i$ は成分iのスピンスピン緩和時間である。成分jの成分分率 f_j は次式で与えられる。

$$f_j = h_{oj} / \sum_i h_{oi}$$

また、カーボングルからのFIDにはカーボンブラック表面のプロトンを含む官能基からの信号も含まれている。したがって、カーボンブラック単体を用いてFIDを測定し、カーボングルのそれから差し引いたdecay curveを解析した。

Table 1 Acid group concentration on the CB surface

Sample	pH ^{a)}	pH ^{b)}	Acid Group Concentration (mmol/g)		
	Strong Acids	Strong Acids	Total Acids	Strong Acids ^{c)}	Weak Acids
original CB	6.8~7.1	—	—	—	—
N220 oxidized CB	2.9	2.8	0.978	0.121	0.857
N330 oxidized CB	3.4	3.4	0.294	0.033	0.261
N550 oxidized CB	3.6	3.4	0.267	0.034	0.233
N762 oxidized CB	3.7	3.6	0.177	0.023	0.154

a) observed, b) calculated from c, c) obtained by electrometric titration

Table 2 Elemental analysis and concentration of functional groups of CB

	original CB	oxidized CB
C(%)	96.74	83.30
O(%)	1.75	13.62
H(%)	0.30	0.50
N(%)	—	0.40
total(%)	98.79	97.81
COOH (mmol/g)	—	0.145
OH (mmol/g)	—	0.627
Acid groups (mmol/g)	—	0.772
NO ₂ (mmol/g)	—	0.571
C=O (mmol/g)	1.094	7.166
Neutral groups (mmol/g)	1.094	7.737

Table 3 Surface area and structure of CB

Sample (N220)	N ₂ SA (m ² /g)	DBP (ml/100g)
original CB	106.6	114.0
oxidized CB	263.4	112.0

れ、酸性官能基が10%、中性官能基が90%の存在比となることが分かった。

CB(N 220)の比表面積および凝集構造は、BET 吸着法およびDBP 吸着法で定量した。その結果を Table 3 に示す。original CB に比べ、oxidized CB の窒素吸着量はおよそ2.5倍に増加しており、比表面積が増加していることが分かった。しかし、DBP の吸油量に変化はみられず、カーボンブラック粒子の凝集構造の変化はないと考えられる。

これらのことを確認するため、TEM およびAFM を用いてカーボンブラック粒子の形態観察を行った。その結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 のTEM 観察結果から、酸化処理によるカーボンブラックの粒子径および凝集構造の変化は認められなかった。しかし、oxidized CB の表面にコントラストの濃淡が確認できた。

この濃淡をAFM で解析した。Fig. 2 は、AFM のタッピングモードにおけるPhase 画像である。Phase は試料の高さ情報のほかに、カンチレバーが入り込めないような小さな凹凸をその微分像として与えてくれる。したがって、粒子の表面が滑らかな場合はフラットになり、粒子の表面に凹凸がある場合には針の振動が画像化される。このとき oxidized CB には、original CB にはない直径1.5~2.5 nm の小さな凹凸が確認できた。また、この凹凸の大きさはカーボンブラックの粒子径の大小にかかわらず一致した。

3. 結果および考察

3.1 酸化処理カーボンブラックの基本特性

酸化処理によって original CB の表面に導入された酸性官能基量を電気伝導滴定で定量した。その結果を Table 1 に示す。Strong Acids は主にカルボキシル基、Weak Acids は主にヒドロキシル基である^{12,13)}。この結果から、カーボンブラックを同一条件で酸化処理した場合、粒子径が小さく比表面積の大きいものほど、その酸化度は増加する傾向が認められた。このことは、本実験で行ったカーボンブラックの酸化が主としてカーボンブラック表面上で行われたことを示唆している。

CB(N 220)の元素分析結果を Table 2 に示す。酸化処理によって、酸素および水素の占める割合が増加し、酸化前にはなかった窒素の存在が認められた。また、先の電気伝導度滴定の結果を考慮すると、original CB の酸化によって導入された官能基はすべて酸性を示すものだけではなく、酸素を含むカルボニル基などの中性官能基も導入さ

Fig. 1 Transmission electron micrographs of N550 (a) and the oxidized one (b).

(a) original CB

(b) oxidized CB

Fig. 2 Perspective-view AFM images of original CB (a) and oxidized CB (b) (Phase mode).

以上の結果より、カーボンブラックの酸化により比表面積が増大するものの凝集構造には変化がないことが分かった。

3.2 カーボングルの構造解析

original CB(N 550)とその酸化物から得られたカーボングルの TEM 写真を Fig. 3 に示す。カーボンブラック表面およびカーボンブラック粒子のストラクチャーに、数 nm の厚みをもったポリイソプレン (PIR) がまとわりつくように吸着しており、トルエンに不溶なカーボングルを構成していることが確認できた。また、我々は本研究で用いた TEM 観察用試料作成法を PIR-Si(シリカ)系に適用し TEM 観察を行った。その結果、今回観察されたようなゲル構造はほとんど認められないことを確認している¹⁰⁾。これらの結果は、PIR-CB 系バウンドラバー形成機構として、ゴム分子鎖のカーボンブラック表面への物理吸着に加えて、PIR-CB 表面の化学的相互作用も考慮に入れなければならないことを示している。

前原と秋山は¹⁵⁾、SBR にカーボンブラックを機械混合した複合材を有機溶剤に侵せきして溶解するゴム分を除いた試料の TEM 観察を行った。その結果、混合過程でカーボンブラックのアグリゲート構造が破壊した点にゴム分子が集まっていることを確認し、アグリゲート破断面にラジカル活性点ができ、この活性点とゴムとの相互作用がバウンドラバー生成の一因、と推察している。本研究で用いたカーボンブラックとゴムの混合は溶液法で行ったものであり、混合過程におけるカーボンブラック構造の破壊は考えにくく、また、ゲルはカーボンブラック表面に比較的均一に生成していることから、カーボンブラックのアグリゲート破断面のみがバウンドラバー成長点とは考えにくい。しかし、本研究において、ポリイソプレンに対するカーボンブラック表面の化学的活性点を特定化することはできなかった。

original CB を用いたゲルの TEM 写真(Fig. 3(a))ではカーボンブラックと非可溶ゴムとの界面がはっきりと確認できるのに対し、oxidized CB を用いたゲルの TEM 写真(Fig. 3(b))では、前者のように非可溶ゴムとカーボンブラックの界

Fig. 3 Transmission electron micrographs of carbon gels from original CB (a) and oxidized CB (b).

Table 5 NMR data of CB-gel at 30°C

Sample	T_{21} (us)	T_{2m} (us)	T_{2s} (us)	F_1	F_m	F_s
original CB-gel	650.5	—	16.9	0.70	—	0.30
oxidized CB-gel	892.0	53.8	16.0	0.55	0.30	0.15

Table 6 Content of each phase at 30°C

	G1 (g/g)	Gm (g/g)	Gs (g/g)
original CB-gel	0.053	—	0.022
oxidized CB-gel	0.058	0.032	0.016

面をはっきりと区別することはできない。この原因について検討を加えた。

Table 4 は、original CB (N 550) とそれから得られた oxidized CB を用いて TEM 用試料と同様な方法で作製した複合材中に存在するバウンドラバー量をカーボンブラック 1 g あたり (Gt) で示したものである。original CB を用いた場合の Gt 値は、従来報告されている値に比べ、かなり小さい^{17,18)}。この理由は、通常用いられているカーボンブラック (N 220) に比較して、小さい比表面積を有する N 550 を用いたことに加えて、試料作成上の特徴が考えられる。すなわちゴム分子鎖がカーボンブラックとなるべく接触しやすいように、混合に用いるゴム溶液をなるべく希薄にしたこと (0.001 wt%)、更にトルエン可溶ゴムの抽出を充分に行っていること、によるものである。このような状態のもとで、両カーボンブラックが

Table 4 Content of Bound Rubber

Sample	Gt (g/g)
N550 original CB-gel	0.075
N550 oxidized CB-gel	0.106

形成するゲル量 (Gt) を比較すると、oxidized CB を用いた場合の Gt は original CB の場合に比較して、約 1.4 倍の値を示す。このような Gt 値の増大が Fig. 3 (b) で認められた界面の不明瞭化の要因と考えられる。そこで、oxidized CB を用いたことによる Gt 値増大の原因を NMR からの情報をもとに検討を加えた。

Table 5 は、TEM 観察用試料と同様な方法で作製したカーボングル試料について、30°C における NMR 測定から得られたスピンスピン緩和時間 (T_2 (T_{21} , T_{2m} , T_{2s})) と、その成分分率 (F_1 , F_m , F_s) をまとめたものである。

Table 6 には、各成分の絶対量 (G_1 , G_m , G_s) を示した。なお、各成分の絶対量は Gt × 成分分率より算出した。original CB によるカーボングルは 2 種類の T_2 (T_{21} , T_{2s}) を示す。これらの値について従来報告されている値と比較すると、 T_{21} は短く、また T_{2s} 成分分率 (F_s) はかなり大きい¹⁷⁾。このような違いは前述したように試料作成上の違いによるもの、すなわち、溶剤可溶ゴム分を徹底的に取り除いたことによるものと考えられる。これに対し、oxidized CB によるカーボングルは 3 種類の T_2 (T_{21} , T_{2m} , T_{2s}) を示す。 T_{21} 値は original CB によるゲルに比較して約 250 μ s も長い値を示す。一方、 T_{2s} に近い値を有する T_{2m} 成分 (F_m) が全体の 30% も存在することが特徴的である。Table 3 でも示したように、oxidized CB の比表面積は original CB に比較して約 2.5 倍である。本研究において、カーボンブラック上へのゴム分子鎖吸着機構を明確にすることはできなかった。しかし、吸着機構が物理的あるいは化学的のいずれであれ、比表面積の増加が吸着点の増加をもたらすと考えられる。したがって、両カーボンブラックにおける Gt 値の差は比表面積の違いが大きく関与していると思われる。oxidized CB を用いた場合、比表面積の増加によ

る吸着点の増加だけならば、ゲル量の増加のみが観察され、ゲル構造も original CB の場合と類似するものと考えられる。もし、そうであるならば両者の T_2 や成分分率に差が認められないはずであり、今回の得られた結果とは異なる。Table 2 でも示したように、oxidized CB 表面には親水性のヒドロキシル基が多量に存在し、疎水性であるゴム分子との親和性はよくないと考えられる。それゆえ、ヒドロキシル基近傍に吸着点が存在した場合、ゴム分子鎖はその点に吸着できない可能性

があるのと同時に、吸着によって形成されるゴム分子鎖のループが親水基を避けて形成されるため、長くなる可能性がある。そのため、oxidized CB 表面における有効吸着点数は original CB のそれよりも多いものの、比表面積増加(約 2.5 倍)による吸着点の増加とは完全に一致しない。もし、このような構造形成が可能ならば oxidized CB を用いることによる G_t 値の増大や T_{21} の長時間化がループ長の増大によるゴム分子鎖の運動性の増大で無理なく説明できる。

oxidized CB によるゲルで認められた T_{2m} 成分の厳密な帰属は現在のところ不明である。しかし、次のような可能性が考えられる。吸着点近傍におけるゴム分子鎖の運動性はかなり束縛されており、これが T_{2s} 成分と考えられている¹⁹⁾。前述のごとく、oxidized CB を用いた場合、カーボンブラック表面に形成されるゴム分子鎖のループ長は original CB の場合に比較して長い場合、その運動性が高くより長い T_{21} を示す。このような運動性の増大は吸着点近傍におけるゴム分子鎖の運動性にも影響を与え、本来 T_{2s} 成分であるべきゴム相の一部が運動性増加のため T_{2m} 相になったと考えられる。したがって、 T_{2m} 成分(G_m)と T_{2s} 成分(G_s)を合わせたゴム相が original CB を用いたゲルの T_{2s} 成分(G_s)に対応すると考えられる。oxidized CB を用いたことによる吸着点の増加はカーボンブラック表面に形成されるゴム分子鎖のループ本数増大をもたらす。この増大によ

Fig. 4 Schematic representations of the bound rubber structures. CB-PIR system (a), CB-PIR system with larger surface area (b), oxidized CB-PIR system (c).

り、original CB のゲルにおける G_s に比較して oxidized CB のゲルにおける $G_s + G_m$ が大きい値を示している。

このような考えに基づいたバウンドラバー構造の模式図を Fig. 4 に示した。(a)は original CB に生成するバウンドラバー構造、(b)は original CB より比表面積が約 2.5 倍大きいカーボンブラックに生成するバウンドラバー構造である。表面積の増加に伴い、吸着点数も増加するため、(a)と同様の構造で存在するループの本数が増加し、その結果としてバウンドラバー量が増加する。しかし、NMR から得られる成分分率は(a)の場合と同じと考えられる。(c)は oxidized CB に生成するバウンドラバー構造の模式図である。original CB に比較して比表面積は約 2.5 倍であり、それに対応して吸着点数も多いと考えられるが、カーボンブラック表面に存在するヒドロキシル基がゴム分子とカーボンブラックとの接触を妨げるため、ループ本数の増加は(b)ほど期待できない。しかし、バウンドラバー量と T_{21} 値が original CB の場合よりも大きいという事実より、両者の間でのループ長差が考えられる。

4. 結 論

1) 溶液混合法で得られたカーボンブラック充てんゴム複合体中のカーボンブラック周辺に形成されるゲル構造が TEM により観察できた。また、観察された構造と NMR 情報をもとに推定

した構造は無理なく関連付けられた。

2) カーボンブラック周辺に形成されるゲルの構造は、カーボンブラック比表面積のみならず表面の化学構造と密接な関係があることが分かった。

謝辞

本研究を行うにあたり、有意義なディスカッションをいただいた横浜ゴム㈱の海藤博幸氏、八柳史氏に深く感謝いたします。

付記

本研究結果は日本ゴム協会年次大会(東京, 1998年5月21日)において発表した。

文 献

- 1) Gessler, A.M.: *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 858 (1958)
- 2) Gilliland, E.R., Guto, E.B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 26 (1960)
- 3) 八柳 史, 海藤博幸, 伊藤眞義: 日ゴム協誌, **67**, 707 (1994)
- 4) 占部誠亮: ポリマーダイジェスト, **41**, No. 7 ~ No. 9 (1989), **42**, No. 8 ~ No. 12 (1990)
- 5) 住田雅夫, 浅井茂雄: 日ゴム協誌, **67**, 752 (1994)
- 6) Asai, S., Kanei, H., Sumita, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1253 (1991)
- 7) Gessler, A.M.: *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 850 (1969)
- 8) Sweitzer, C.W., Goodrich, W.C., Rurgess, K.A.: *Rubber Age*, **65**, 651 (1949)
- 9) Sircar, A.K., Voet, A.: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 973 (1970)
- 10) 藤本邦彦, 西 敏夫: 日ゴム協誌, **43**, 465 (1970)
- 11) Serizawa, H., Ito, M., Tanaka, K.: *Polymer J.*, **14**, 149 (1982)
- 12) Serizawa, H., Nakamura, T., Ito, M., Tanaka, K., Nomura, A.: *Polymer J.*, **15**, 201 (1983)
- 13) Ito, M., Nakamura, T., Tanaka, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3493 (1985)
- 14) 八柳 史, 海藤博幸, 木田信虎, 伊藤眞義: 日ゴム協誌, **70**, 274 (1997)
- 15) 前原昭弘, 秋山節夫: 日ゴム協誌, **71**, 90 (1998)
- 16) 木内保太郎, 小野茂之, 伊藤眞義, 八柳 史, 海藤博幸: 高分子学会予稿集, **47**, No. 14, 4143 (1998)
- 17) Kida, N., Ito, M., Yatsuyanagi, F., Kaido, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1345 (1996)
- 18) 安倍大輔, 木内保太郎, 小野茂之, 伊藤眞義, 八柳史, 海藤博幸: 高分子学会予稿集, **47**, No. 5, 1063 (1998)
- 19) Herd, C.R., McDonald, G.C., Smith, R.E., Hess, W.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 491 (1993)

*

*

*

*

*