カーボンブラック充てん系ゴム複合材料における不均質構造が貯蔵弾性率に与える効果

八柳 史^{*1}・伊藤 眞義^{*1}・海藤 博幸^{*2}

Effects of Inhomogeneous Structure on the Storage Modulus of Black Filled Rubber Systems

Fumito Yatsuyanagi, Masayoshi Ito (Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan), Hiroyuki Kaidou (Research & Development Center, The Yokohama Rubber Co., Ltd., 2-1 Oiwake, Hiratsuka, Kanagawa 254-8601, Japan)

Temperature dependence of storage modulus was studied as a function of structural changes of black filled rubber systems. Above 10 °C, the storage modulus (E') of black filled rubber systems decreased with increasing a temperature. The change was dependent on the content and grade of carbon black in the filled rubber systems. NMR results revealed that black filled rubber system had a multi-component system depending on the mobility of rubber molecules, which was a function of temperature. The amount of less mobile rubber component decreased with increasing the temperature without noticeable changes in the mobility. The temperature dependence of the E' was affected by the amount of less mobile rubber molecules which was primarily determined by the specific surface area of carbon black. The relation between occluded rubber structure and less mobile rubber component was also discussed. Based on the results, the structural changes of occluded rubber with temperature were proposed.

(Received on December 7, 1999)

(Accepted on July 16, 2001)

Key Word : Carbon Black, Rubber, Storage Modulus, Spin-Spin Relaxation Time, Occluded Rubber

1. 緒 言

カーボンブラックを添加することにより生じるゴムの補強効果は、カーボンブラック表面との相互作用で生成したゴム拘束成分や、カーボンブラック粒子が融着して形成された凝集体の間隙に包蔵されたゴム成分の影響を受けることが知られている¹⁻²²⁾。カーボンブラック充てんゴム中の溶剤不溶なゴム分(バウンドラバー)は分子運動性の異なるいくつかのゴム相からなり、その中に極めて分子運動性が制限されたゴム相が存在することが、広幅パルスNMR解析から明らかになっている^{7-15, 17)}。こうしたゴム拘束成分が力学的にフィラーと同様の振る舞いをするを前提にして、補強性との関係が議論されている^{5, 16-18)}。我々はこれまで広幅パルスNMRを用いてカーボンブラック充てんゴムのバウンドラバー構造について議論してきた^{7, 8, 15)}。その結果、カーボンブラック近辺に存在するゴム拘束相分率は温度上昇に伴い減少すること^{7, 8, 15)}を明

らかにした。これらのことにより、カーボンブラック近辺に形成される不均質構造の温度による変化が弾性率の温度依存性に大きく影響を与えていることが予想される。一方、補強効果はカーボンブラック凝集体中に包蔵されたゴム成分(オクルードラバー)の量に依存する¹⁹⁻²²⁾ことが知られているが、補強効果の温度依存性とオクルードラバーとの関係は明らかになっていない。Wang²²⁾はゴム拘束成分と包蔵されたゴム成分を組み合わせたモデルを提示している。しかし、両成分の相互関係は言及されていない。

カーボンブラック充てんゴムにおける弾性率の温度依存性は、カーボンブラック表面にゴム分子が束縛されることで生じるガラス転移温度の変化で説明されており²²⁻²⁴⁾、HAF級カーボンブラック添加による充てんゴムのガラス転移温度の変化はゴム100重量部に対してカーボンブラック10重量部当たり0.2°Cと見積もられている²⁴⁾。しかし、一般に行われているカーボンブラック充てん量でのガラス転移温度の上昇は1~2°Cであり、カーボンブラック充てんゴムの顕著な弾性率の温度依存性を説明するには不十分であると考えられる。

本研究では、カーボンブラック充てんゴム中のゴム拘束

^{*1}東京理科大学理学部化学科(〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3)

^{*2}横浜ゴム㈱研究本部研究部(〒254-8601 平塚市追分2-1)

相の温度による量的変化と貯蔵弾性率 E' の温度依存性の関係を定量的に検討することを目的とした。更に、オクルードラバーとゴム拘束相の関係を検討し、オクルードラバー構造の温度依存性に関するモデルを提案した。

2. 実験

2.1 試料

原料ゴムとして、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム(Nipol SBR1502: ガラス転移温度 -52°C)を用いた。原料カーボンブラックとして、HAF級2種類、SAF級1種類を用い、それらの特性をTable 1に示した。測定に用いた試料の配合内容をTable 2に示した。原料ゴムと、加硫剤を除く配合剤をバンバリーミキサーで混合して、未加硫ゴムを得た。未加硫ゴムに硫黄および加硫促進剤をロールミル上で混練し、2~3 mm厚のシートにした。このシートを裁断した細片を 160°C で20分間プレス加硫し、寸法 $2 \times 200 \times 200\text{mm}$ の加硫ゴムシートを得た。NMR測定には充てんゴム中にステアリン酸亜鉛や未反応の加硫促進剤等を含まない試料を用いた。これらの試料は、充てんゴムシートを細断し、アセトンを用いてソックスレー抽出を行ったあと、室温で減圧乾燥して得た。

バウンドラバー試料は未加硫ゴム中の溶剤可溶分を除去することで得た。未加硫ゴム分を約1 g細断し、ワイヤーメッシュの籠に入れ、その籠を300mLトルエン中に室温で72時間放置した。その後、メッシュ籠中の溶媒不溶分をアセトンで洗浄し、室温で減圧乾燥したものをバウンドラバー試料とした。

Table1 Characteristics of carbon black

	HAF1	HAF2	SAF
$\text{N}_2\text{SA}(\text{m}^2/\text{g})$	83	93	152
DBP(cc/100g)	75	117	127
24M4DBP(cc/100g)	70	101	114

$\text{N}_2\text{SA}(\text{m}^2/\text{g})$: Surface area by N_2 gas adsorption
 DBP(cc/100g): Dibutyl-phthalate adsorption number
 24M4DBP(cc/100g): Dibutyl-phthalate adsorption number of the filler compressed to 24000psi for 4 times

Table2 Composition of filled rubber system(parts by weight)

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
SBR 1502										100
Carbon Black	unfilled		HAF1			HAF2			SAF	
Loading	0	30	60	90	30	60	90	30	60	90
Aromatic Oil						10				
Zinc Oxide						3				
Stearic Acid						2				
Anti-Oxidant *1						3				
Accelerator *2						1				
Sulfur						2				

(unit: gram)

*1: N-(1,3-dimethyl butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine

*2: N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfenamid

2.2 測定

2.2.1 バウンドラバー量測定 バウンドラバー量(G_t)の測定は、セイコー電子工業製熱重量分析機(TG/DTA220)を用いて行った。 G_t はカーボンブラック1g当たりのゴム量(g/g)として得られ、カーボンブラック充てん未加硫ゴム中に含まれる原料ゴム1g当りの量(g/g)として算出した。

2.2.2 貯蔵弾性率測定 加硫ゴムの貯蔵弾性率(E')は、東洋精機製作所製のRheographsolidを用い、伸長モードにて周波数20Hz、温度 10°C 、 25°C 、 55°C 、 70°C 、動歪 $\pm 0.2\%$ および $\pm 2\%$ で測定した。

2.2.3 NMR測定^{7,8,15)} JEOL製パルスNMRスペクトロメーター(JNM FSE100)を用いて測定を行った。ソリッドエコー法で得られたFID(Free Induction Decay)信号を式(1)のワイブル関数を用いて処理することでスピンスピン緩和時間(T_2)と各々の成分分率を得た。今回の測定において、 90° パルス幅およびパルスインターバル幅はそれぞれ2, 10 μsec とした。

$$h(t) = \sum_i h_{oi} \exp \left\{ - (t/T_{2i})^{E_i} \right\} \quad (1)$$

ここで、 E_i はワイブル係数、 h_{oi} は $t = 0$ における i 成分の信号強度で、 T_{2i} は i 成分のスピンスピン緩和時間である。 T_{2i} が j 個に分離されるときの j 番目の成分分率(F_j)は次式(2)で与えられる。

$$F_j = h_{oi} / \sum_j h_{oj} \quad (2)$$

加硫ゴムにおける各成分量は式(2)から得られる成分分率をゴム1 mLあたりの量 $f_j(\text{mL/mL})$ に換算することで得られた。なお、 T_2 および F_j の実験誤差はそれぞれ $\pm 3\%$ および $\pm 5\%$ であった。

3. 結果および考察

3.1 カーボンブラック充てんゴムの貯蔵弾性率

Fig. 1は、各試料(S2~S4, S7, S10)における貯蔵弾性率 E' の温度依存性を示したものである。 0°C 以上のゴム状領域において、温度上昇に伴う E' の低下はカーボンブラックを添加することにより顕著となり、その程度はカーボンブラック種および充てん量に依存していることがわかる。一方、未充てんゴム(S1)の E' も温度上昇に伴い低下するが、その変化は微少である。HAF級カーボンブラック添加による充てんゴムのガラス転移温度の変化はゴム100重量部に対してカーボンブラック10重量部あたり 0.2°C と見積もられている²⁹⁾。本研究におけるカーボンブラック充てん量の最大はゴム100重量部に対して90重量部であることから、試料の違いによるガラス転移温度(T_g)の差は最大でも約 2°C 以内と考えられる。したがって、Fig. 1で認められるカーボンブラック充てん量の違いが E' の温度依存性に与える影響を T_g の差で説明するには無理があると考えられる。

Fig.1 Temperature dependence of E' at DSA of 2 % for black filled and unfilled rubber systems

Fig.3 Temperature dependence of T_2 for unfilled (S1) and black filled SBR system (S9)

Fig.2 Relation between Φ_{fc} and E'_f/E'_0 at DSA of 2% (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black)

カーボンブラック等のフィラー添加により充てんゴムの弾性率は加速度的に増加する。この現象は、ゴム中に弾性率の高いカーボンブラック部分が増加することでゴムに応力が集中するためと考えられており、フィラー（体積）効果^{19,25)}と呼ばれている。未充てんゴムの貯蔵弾性率を E'_0 、カーボンブラック充てんゴムの貯蔵弾性率を E'_f 、カーボンブラックの体積分率を Φ_f とすると、体積効果 f (Φ_f)は式(3)で表わせる。

$$f(\Phi_f) = E'_f/E'_0 \quad (3)$$

なおカーボンブラック充てんゴム中のゴムの体積を V_r 、カーボンブラック体積を V_f とすると、 Φ_f は式(4)で与えられる。

$$\Phi_f = V_f / (V_r + V_f) \quad (4)$$

しかし、カーボンブラックは微小な粒子（パーティクル）が融着した凝集体（アグリゲート）を形成している。アグリゲートの間隙に包蔵されたゴム成分（オクルードラバー）

はカーボンブラック充てんゴム中で応力変形を受けにくくゴムからの排除体積として振舞う¹⁹⁻²¹⁾と考えられている。Wangらは、カーボンブラックに対する圧縮DBP吸油量(CDBP)から見積もったオクルードラバー量で Φ_f を補正した有効体積分率 Φ_{fc} を提示している(式(5))²¹⁾。

$$\Phi_{fc} = \Phi_f \cdot (1 + 0.0181 \cdot \text{CDBP}) / 1.59 \quad (5)$$

Fig. 2 は、カーボンブラック充てんゴム (S 2 ~ S 10) に関して、 Φ_{fc} に対する E'_f/E'_0 の変化をプロットしたものである。なお、CDBP として Table 1 に示した 24M4DBP 値を用いた。同一温度において Φ_{fc} に対する E'_f/E'_0 の変化はカーボンブラック種によらず同一線上に位置しており、貯蔵弾性率がオクルードラバーを考慮した Φ_{fc} の関数であることを示している。しかし、Fig. 2 で示された結果には明確な温度依存性が認められる。Fig. 1 から明らかなように、10 ~ 70 °C におけるカーボンブラック未充てんゴムの貯蔵弾性率 (E'_0) はほぼ一定値を示していることから、Fig. 2 で認められる E'_f/E'_0 の温度依存性はカーボンブラック充てんゴムの貯蔵弾性率 (E'_f) の温度依存性に基づくものである。カーボンブラックのアグリゲート構造は温度により変化しないと考えられるゆえ、CDBP も温度に対して一定であり、その結果、オクルードラバー量も測定温度範囲内では一定と考えられる。これらのことは、 E'_f の温度依存性がカーボンブラック近辺に形成されたゴムの高次構造が温度によって変化したことと関連があることを示唆している。

3.2 NMR による高次構造解析

パルス NMR 法はゴム分子鎖の運動性の違いや多相構造物の相分率に関する情報を提供してくれる。カーボンブラック充てんゴムの運動性に関する情報を得るために、試料の NMR ソリッドエコー法による FID 信号の温度依存性を測定し、式(1)および(2)を用いて信号解析を行った。Fig. 3 はカーボンブラック未充てんゴム (S1) および、カーボ

Fig.4 Temperature dependence of the content of each component for black filled SBR system (S9)

ンブラック充てんゴム (S9) についてスピン-スピン緩和時間 (T_2) の温度依存性を示したものである。未充てんゴムの T_2 は、 -30°C 以下において約 $20\mu\text{s}$ と非常に短く、ゴム分子の運動性がかなり強い束縛状態にあることを示している。温度上昇に伴い T_2 は長くなり 80°C では約 $800\mu\text{sec}$ となる。伊藤らは未充てんゴム加硫物において、高温においても運動性の低い成分が検出され、それがステアリン酸亜鉛の信号であることを報告している²⁶⁾。本研究で用いた試料は、アセトン抽出によりステアリン酸亜鉛成分が除去されており、その結果、未充てんゴム (S1) の T_2 は、単一成分からなることが確認された。一方、カーボンブラック充てんゴム (S9) の T_2 は、 -30°C 以下では未充てんゴム配合と同様、約 $20\mu\text{sec}$ の値を示すが、高温領域では緩和時間の異なる 3 種の T_2 成分 (T_{2L} , T_{2M} , T_{2S}) が観測された。3 つの T_2 成分に対応する各相の量 (f_L , f_M , f_S) の温度依存性を Fig. 4 に示す。温度上昇に伴い緩和時間の長い T_{2L} の成分量 f_L は増加し、緩和時間の短い T_{2M} と T_{2S} の成分量 f_M と f_S は減少した。カーボンブラック充てんゴムにおける 10°C 以上での T_{2M} は未充てんゴムにおける -20°C から -10°C の T_2 、更に T_{2S} は未充てんゴムにおけるガラス状態における T_2 に対応しており、 T_{2M} と T_{2S} に対応する分子運動性は T_{2L} のそれに比較して極端に低い。このことは、 T_{2M} , T_{2S} に対応するゴム成分が T_{2L} に比べて硬い樹脂状に近い状態にあると考えられる。すなわち、 T_{2M} 相と T_{2S} 相はカーボンブラック近傍で運動が強固に拘束されたゴム相であり、 T_{2L} 相に比較してかなり大きな弾性率を有する成分であると考えられる。そこで、 T_{2M} 相と T_{2S} 相が補強性に関与していると考え、2 つの相を合わせて T_{2M+S} 相として扱った。

3.3 ゴム拘束相と貯蔵弾性率の関係

Fig. 5 は分子運動が高度に拘束されたゴム成分 (T_{2M+S} 相) の量 f_M および f_S の和 f_{M+S} を温度に対してプロットしたもの

Fig.5 Temperature dependence of f_{M+S} for black filled SBR systems (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black, circle: carbon black/rubber = 30/100, triangle: carbon black/rubber = 60/100, square: carbon black/rubber = 90/100)

Fig.6 Relation between f_{M+S} and E'_t/E'_0 at DSA of 2 % for black filled SBR systems (circle: 10°C , triangle: 25°C , square: 55°C , rhomb: 70°C)

のである。 10°C における f_{M+S} は $0.18 \sim 0.33 (\text{mL/mL})$ と大きな値を示すが、この値は温度上昇に伴い急激に減少する。前述のように f_{M+S} は充てんゴム試料の弾性率に大きな影響を与えていると考えられるので試料 S 2 ~ S 4 について f_{M+S} と E'_t/E'_0 との対応を試み、その結果を Fig. 6 に示した。一定のカーボン充てん量において、温度変化による E'_t/E'_0 の変化は f_{M+S} の変化とよく相関している。このことは f_{M+S} の温度変化が貯蔵弾性率の温度依存性に大きく影響を与えていることを示している。Fig. 7 は充てんされたカーボンブラックの比表面積 A とゴム 1g あたりのカーボンブラック充てん量 W_f の積と、いくつかの温度における f_{M+S} に対してプロットしたものである。いずれの温度においても、 f_{M+S} はゴム 1g あたりのカーボンブラック表面積 ($A \times W_f$)

Fig.7 Relation between $A \times W_f$ and f_{M+S} of black filled SBR systems

Fig.8 Relation between G_{occ} and G_t for black filled SBR systems

の増加とともに増加しており、拘束された T_{2M+S} 相がカーボンブラック表面に形成されることを示している。

3.4 オクルードラバーとバウンドラバーの関係

オクルードラバーは、カーボンブラックの構造のみに起因する概念であり、その量はカーボンブラックに対するDBP吸油量で見積もられる¹⁹⁻²¹⁾。一方、バウンドラバーは未加硫カーボンブラック充てんゴムの溶剤抽出不溶分として見積もられ、カーボンブラックとの相互作用により形成された結合ゴム成分と考えられている^{7,8,11,12,14,15)}。Dannenberg³⁾は、カーボンブラック単位表面積あたりのバウンドラバー量から推定して、大きいアグリゲートをもつカーボンブラックほどバウンドラバー量が多いことを示している。このことは、DBP吸油量が多いほどバウンドラバー量が多いことを意味している。Fig.8は、各カーボンブラック種および各充てん量におけるオクルードラバー量 G_{occ} に対してバウンドラバー量 G_t をプロットしたものであ

Fig.9 Temperature dependence of the average thickness of T_{2M+S} phase (ΔR) for black filled SBR systems (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black, circle: carbon black/rubber = 30/100, triangle: carbon black/rubber 60/100, square: carbon black/rubber = 90/100)

る。 G_{occ} は、式(5)から得られる有効体積分率 Φ_{fc} からカーボンブラックの体積分率 Φ_f を差し引き、それをゴム1gあたりの量(g/g)に換算することで得られ、式(6)で表される。

$$G_{occ} = \rho_r \cdot (V_r \cdot V_f) / V_r \cdot \{ (1 + 0.0181 \cdot CDBP) / 1.59 - 1 \} \quad (6)$$

ここで、 V_r はカーボンブラック充てんゴム中のゴムの体積、 V_f はカーボンブラック体積、 ρ_r はゴムの密度である。Fig.8から明らかなように、オクルードラバー量 G_{occ} とバウンドラバー量 G_t は非常に良い相関関係が得られている。このことは、バウンドラバーとオクルードラバーが類似の構造体であることを示唆している。バウンドラバーは、ゴム分子運動性の異なる多相構造を有しており、その構造がバウンドラバー量に依存することが報告されている^{8,15)}。それゆえ、オクルードラバーも、バウンドラバー同様の多相構造を有している可能性がある。

3.5 オクルードラバー構造の温度依存性

バウンドラバーの T_{2M+S} 相がカーボンブラック表面に均一の厚さ ΔR で存在すると仮定すると、 ΔR は式(7)で表される。

$$\Delta R = f_{M+S} / (\Phi_f \cdot \rho_f \cdot A) \quad (7)$$

ここで ρ_f と A はカーボンブラックの密度と表面積である。Fig.9はカーボンブラック充てんゴム(S2～S10)における ΔR の温度依存性を示したものである。今回用いたカーボンブラックの場合、10℃から70℃の温度領域において ΔR は1 nmから6 nmの範囲であり、カーボンブラック粒子径(20nm～27nm)よりかなり小さい。このことはアグリゲート構造の間隙に存在する T_{2M+S} 相の量がオク

Fig.10: Schematic representation of occluded rubber and bound rubber in black filled rubber system

Fig.11 Relation between $f_{M+S} \times G_{occ}$ and E'_f/E'_0 at DSA of 2% DSA for black filled SBR systems (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black, circle: 10°C, triangle: 25°C, square: 55°C, rhomb: 70°C) Fig.12 Relation between $f_{M+S} \times G_{occ}$ and E'_f/E'_0 at DSA of 0.2% for black filled SBR systems (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black, circle: 10°C, triangle: 25°C, square: 55°C, rhomb: 70°C)

ルードラバー量より少ないことを示唆している。それゆえ、ゴム/カーボンブラック界面における、 T_{2M+S} 相、オクルードラバーおよびバウンドラバーの関係を示すモデルは前節の知見に照らし合わせるとFig.10のように示すことができる。オクルードラバーはカーボンブラック上に一部に形成されるのに対し、バウンドラバーはカーボンブラック全表面に形成されることを考慮すると、バウンドラバー量がオクルードラバー量より多いと推定される。今までのバウンドラバー構造解析結果^{7,8,11,12,14,15)}は、バウンドラバー中の運動性の高い成分である T_{2L} 相が本研究における T_{2M+S} 相に比べるとカーボンブラック表面から離れて位置することを明らかにしている。したがって、オクルードラバー成分はバウンドラバーの一部を含み、純ゴムよりは運動性が低い状態にあり、更に、 T_{2M+S} 相および T_{2L} 相からなる構造体とみなせる。また、 T_{2M+S} 相は極めて薄く、硬いことからひずみ印加によるカーボンブラック2次構造の

崩壊^{27,28)}に対して T_{2M+S} 相の変化は極めて小さいと考えられ、外部から加わる変形に対してカーボンブラック/ゴム界面の構造は保たれると考えられる。

オクルードラバー量はカーボンブラックのアグリゲート構造のみに依存している。それゆえ、温度変化に伴いオクルードラバー量が変化したとは考えにくい。オクルードラバーは、 T_{2M+S} 相および T_{2L} 相からなる構造体とみなせることと、過去の知見⁷⁻¹⁷⁾からも裏付けられているように、補強に関わる有効な成分は運動性の高い成分ではなく強固なゴム拘束成分である^{5,16-18)}ことを合わせて考えると、貯蔵弾性率に参与するのはオクルードラバー中の T_{2M+S} 相であり、貯蔵弾性率の温度依存性がオクルードラバー構造の温度変化で説明できると考えた。

カーボンブラック充てんゴムにおけるオクルードラバー中の T_{2M+S} 相は、アグリゲート構造の間隙内部に存在することから、その量はゴム中のオクルードラバーの成分分率

に比例し、 f_{M+S} 量とオクルードラバーの成分分率との積がその尺度となる。Fig.11および12は f_{M+S} とオクルードラバーの成分分率との積に対して動ひずみ2%および0.2%での E'_f/E'_0 をプロットしたものである。各充てん量において、カーボンブラックの種類および温度に依らず E'_f/E'_0 が f_{M+S} とオクルードラバーの成分分率との積に対して同一線上に位置することがわかる。このことは、 E'_f/E'_0 がオクルードラバー中の T_{2M+S} 相の量に依存しており、オクルードラバー中の T_{2M+S} 相の量が温度上昇により減少した結果、貯蔵弾性率の低下をもたらしたものであることを示している。

Fig.11および12において、縦軸の絶対値がひずみの違いで大きく異なっているが、これはカーボンブラック充てんゴムの粘弾性特性のひずみ依存性、いわゆるPayne効果^{27, 28)}に起因するものである。こうした現象は、ゴム中でのフィラー2次構造形成とその崩壊によると考えられる。しかし、Fig.11および12の結果は、 E'_f/E'_0 とオクルードラバー構造との関係がひずみの大小に依存しないことを示しており、カーボンブラックの2次構造崩壊がオクルードラバー構造へ与える影響は極めて小さいことを示唆している。

4. 結 論

カーボンブラック充てんゴムにおいて、広幅パルスNMRにより得られる運動性が拘束されたゴム相に着目し、ゴム拘束成分とオクルードラバーとの関連性および、カーボンブラック充てんゴムの不均質構造と貯蔵弾性率との関係について解析したところ以下の知見を得た。

- ① カーボンブラック充てんゴムにおいて、カーボンブラック表面に分子運動性が拘束されたゴム拘束相 (T_{2M+S} 相)が認められ、温度上昇に伴いその量は減少する。
- ② T_{2M+S} 相の量はカーボンブラック充てんゴムの貯蔵弾性率と密接に関連している。
- ③ オクルードラバー中の拘束されたゴム相の温度依存性により、貯蔵弾性率の温度依存性を説明することができ

る。

引 用 文 献

- 1) 占部誠亮：ポリマーダイジェスト, **41**, No.7, 88, No.8, 81, No.9, 97, No.10, 91, No.12, 95(1990)
- 2) Radok, J. R. M., Tai, C. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 518(1962)
- 3) Dannenberg, E.M.: *Rubber Chem. Technol.*, **41**, 1256(1968)
- 4) Sircar, A. K., Voet, A.: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 973(1970)
- 5) Pliskin, I., Tokita, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 473(1972)
- 6) Cotton, G. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 548(1975)
- 7) 八柳 史, 海藤博幸, 伊藤眞義, 日ゴム協誌, **67**, 707(1994)
- 8) 八柳 史, 海藤博幸, 木田信虎, 伊藤眞義, 日ゴム協誌, **70**, 274(1997)
- 9) Nishi, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 685(1974)
- 10) Kaufman, S., Slichter W. P., Davis, D. D.: *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 829(1976)
- 11) O'Brien, J., Cashel, E., Wardell, G. E., McBrierty, V. J.: *Macromolecules*, **9**, 653(1976)
- 12) Serizawa, H., Ito, M., Kanamoto, T., Tanaka, K., Nomura, A.: *Polym. J.*, **14**, 149(1982)
- 13) Ito, M., Nakamura, T., Tanaka, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3493(1985)
- 14) Kenny, J. K., McBrierty, V. J., Righi, Z., Daglass, D. C.: *Macromolecules*, **24**, 436(1991)
- 15) Kida, N., Ito, M., Yatsuyanagi, F., Kaidou, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1345(1996)
- 16) Tokita, N., Shieh, C-H., Ouyang, G. B., Patterson, W. J.: *KGK Kaut. Gum.*, **47**, 416(1994)
- 17) Asai, S., Kanei, H., Sumita, M., Miyasaka, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1253(1991)
- 18) Eggers, H., Schummer, P.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 253(1996)
- 19) Medalia, A. I.: *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 115(1970)
- 20) Kraus, G.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 199(1971)
- 21) Wang, M.-J., Wolff, S., Tan, E. H.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 178(1993)
- 22) Wang, M.-J.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520(1998)
- 23) 藤本邦彦, 西敏夫, 日ゴム協誌, **43**, 54(1970)
- 24) Kraus, G., Gruver, J. T.: *J. Polym. Sci., A-2*, **8**, 571(1970)
- 25) Guth, E.: *J. Appl. Phys.*, **16**, 20(1945)
- 26) 伊藤眞義, 田中公二, 宇田川好隆: 日ゴム協誌, **59**, 39(1986)
- 27) Payne, A. R.: "Dynamic Properties of Filler-Loaded Rubbers" in Reinforcement of Elastomers, G. Kraus, Ed., Interscience, New York(1965), p.69
- 28) Kraus, G.: *J. Appl. Polym. Sci. : Applied Polymer Symposium* **39**, 75(1984)

*

*

*

*

*