ゴムのカーボンブラック補強

その2. 従来のカーボン補強研究で解かれていること、 いないこと

深堀 美英*

Carbon Black Reinforcement of Rubber Part2, What has been Made Clear in the Researches of the Reinforcement?

Yoshihide FUKAHORI (Polymer Engineering Design)

Here, we have summarized the researches published in the field of carbon black reinforcement of elastomers over 30 years from 1950s to 1980s, including models, ideas and theories for the reinforcement. In particular, it is focused on the following questions, most essential and important from the view points of dynamic mechanics and mechanism of the reinforcement.

- ① Why is it possible to estimate the modulus increase of coarse carbon-filled rubber with the Guth equation, when it gives a value well below that of fine carbon-filled rubbers?
- ② Why does the stress increase in carbon-filled rubber as extension increases?
- ③ Why does the tensile strength of carbon-filled rubber become ten times larger than that of unfilled rubber?
- ④ Why does the addition of carbon black dissipate so much energy under cyclic deformation (Mullins Effect)?

Although the information thus summarized could answer only a part of the above questions, it could not give any total and systematic answer with a clear concept.

Key Word : Carbon black, Reinforcement, Rubber, Interface-Model, Filler

1. はじめに

最近、ナノコンポジット、ナノテクノロジーという言葉が巷に氾濫している。超ミクロの技術制御によって新技術を生み出そうという風潮であろう。しかし考えてみると、高補強性カーボンブラックというのは正にナノオーダーの充てん材であり、カーボンブラック補強ゴムは典型的なナノコンポジットである。思えばこの100年近くの間、ゴム技術者はこのナノコンポジットの実用化とそのメカニズム解明に全力を注いできたのである。

ゴム材料、ゴム製品にとってカーボンブラックはかけがえのない補強材である。カーボンブラックを充てんすることにより、ゴムは弾性率、破断強度、破断エネルギー、引裂強度、引裂エネルギーが大幅に増大し、その結果、耐疲労破壊性も耐摩耗性も大幅に改善される。このようにカーボンブラックの充てんはゴムの特性を画期的に変化させるが、これらのカーボン補強現象の基本をなすものは次の3

つの力学現象に集約される。

- ① 変形の大小によらず系の応力(小変形では弾性率)が大幅に増大する
- ② 破断強度、破断伸び、破断エネルギーが大幅に増大する
- ③ ひずみエネルギー消費(ヒステリシスエネルギー)が大幅に増大する

ゴムのカーボン補強効果とそのメカニズム解析についてはこれまで数多くの報告があり、いろいろな総説も書かれ

*ポリマーエンジニアリングデザイン(〒193-0832 八王子市散田町2-9-7)代表, Ph. D, ロンドン大学客員教授. 昭和45年, 九州大学工学部応用化学科修士卒業. 同年, (株)ブリヂストン入社, 昭和49~51年, ロンドン大学留学. 平成12年, (株)ブリヂストン退社, 同年(株)一条工務店入社. 平成15年(株)一条工務店退社, 同年ポリマーエンジニアリングデザイン設立, 現在に至る. 専門は高分子物性, 免震. 日本ゴム協会評議員.

表1 代表的なカーボンブラックの直径と表面積

カーボン種 ASTM No 旧呼称	粒径(nm)	表面積(m ² /g)
N990 MT	250～450	6～9
N880 FT	150～200	13～17
N770 SRF	60～80	17～33
N550 FEF	40～45	36～52
N330 HAF	22～36	70～90
N110 SAF	18～25	125～155

ている。しかしここで筆者は補強効果を上記3点の力学現象として整理するために、まず1980年ごろまでの報告の中から適宜、取捨選択を行い、そこから“カーボンブラック補強についてこれまでに一体何が解かっていて、何が解かっていないか”を明らかにした後、“ゴムのカーボン補強の全体像を描くには更に何が必要か”を論じたい。なお、参考文献1)、2)は総説としても有用である。

2. カーボン粒子/ゴム界面の構造と役割

2.1 バウンドラバー(カーボンゲル)の生成

(1)カーボン粒子の特徴と凝集性

カーボンブラックとは10～500nmの直径を持つ高剛性(微結晶が表面に平行配列)で細孔を持つ球状微細粒子であり、一般に小さい直径の粒子ほど補強効果が大い(表1)。カーボン粒子は広い比表面積と複雑な微細構造に加え、化学的に活性な表面(表面に酸素を含む各種の官能基が存在)を持っており、ゴム分子鎖との反応性に富んでいる。

カーボンブラック(以後、カーボンと略すこともある)は粒子単体としてよりも、ファンデルワールス力によって結合した凝集体として存在する場合が多く、この集合状態をストラクチャーと呼び、粒径が小さいほど凝集しやすい。ストラクチャーは充てんゴムの加工性、カーボン分散性を大きく左右するが、補強性にはあまり影響ないと言われている。ストラクチャーは、強い凝集結合体である1次ストラクチャー(粒子が数個～10個程度連結)と、1次ストラクチャーが比較的弱い凝集力で集合した2次ストラクチャー(数 μm ～100 μm)に分類されている。ゴムとカーボンの混練では、造粒されたカーボンブラックがまず破壊し、次いで2次ストラクチャーが壊れるが、1次ストラクチャーはほとんどそのままの状態でごム中に分散している(図1)。

ところで、カーボンブラックの凝集性に関して一世を風靡し、今なお議論を呼ぶ現象に“Payne効果”がある。Payne³⁾はカーボン充てんゴムの動的弾性率、動的粘性率の測定を行い、ひずみが数%～10%の大きさになると高充てんゴムの動的弾性率 G' が大幅に低下し、動的粘性率 G'' が極大値を持つことを確かめた(Payne効果)。Payneはこの挙動を、混練時に壊されないで残った1次ストラクチャー同士がファンデルワールス力によって網状構造を作

図1 HAFカーボン充てんNR中のカーボン粒子

り、この構造が数%の振動ひずみによって破壊される現象と捉えた。Payne効果と補強の関係については種々の議論があるが、小変形から大変形までを連続した補強現象と捉える本報告では、微小変形下でのみ発現するPayne効果を対象外とみなしたい。

(2)カーボンブラックとゴムの結合

後述のカーボンゲルの生成を見てもカーボンブラック表面とゴム分子鎖の結合は非常に強い。この強い結合を化学結合と見るか物理的な吸着と見るかには多くの議論があるが、どちらの結合様式も存在すると考えてよい。化学結合とする考えでは、カーボンの活性表面とゴム分子鎖の共有結合を想定しており、事実飽和ゴムに比べ不飽和ゴムの補強性は大きい⁴⁾。例えばBR, SBR, NBRは補強効果が大きく、EPDMやブチルゴムは補強性が小さい。一方、物理的結合とする見方ではカーボン表面とゴム分子鎖間のファンデルワールス力による吸着を想定する。カーボンの表面には多数の微細孔があり、この微細孔や1次ストラクチャーへのゴム分子の吸蔵現象を重視する。いずれにしろバウンドラバーのカーボン粒子表面への強い吸着(結合)がカーボン補強の原点にある。

(3)バウンドラバーの特性

カーボンブラックとゴムを混練すると、非常に短時間内(混練開始数分以内)に良溶媒にも不溶のカーボン粒子/ゴム結合物が生成し、バウンドラバー又はカーボンゲルと呼ばれている。一般にバウンドラバーの生成量は、粒子径の小さいカーボンブラックほど、ゴムの不飽和度が大きいほど、またゴムの分子量が大きいほど多くなる⁵⁾。こうしてバウンドラバーの量が補強性の尺度になると見なされるようになった。

その後、バウンドラバー量はカーボンブラックの粒子径のみならずストラクチャー、粒子表面の化学的反応性や物理的吸着性などによってかなり左右されることがわかり、バウンドラバー量も唯一の尺度にはならないという意見が有力になった。一方、バウンドラバーの役割についても、バウンドラバー最重要説、オクルードラバー(ストラクチャーに吸蔵されたゴム)説、シェルラバー(粒子を取巻く殻

図2 GPFカーボン充てんシスBRカーボンゲルの T_2 緩和時間の温度依存性⁹⁾

ゴム)説, など多くの説が出されたが結論が出ていない。ただしはっきりしているのは, カーボン粒子とマトリックスゴムを連結し, 互いの力学現象をやり取りする要となるのがバウンドラバーだと言うことである。

2.2 パルス法NMRによるバウンドラバーの解析

(1)バウンドラバーの分子運動性

カーボンゲル中のゴム分子鎖の運動性はパルス法NMRのスピン-スピン緩和時間 T_2 測定によって検討され, カーボンゲルが非常に分子運動性の異なった2種類のゴム成分で構成されていることがわかった⁶⁻⁹⁾。O'Brienの測定結果である図2⁹⁾は, GPFカーボンとBRの混練によって得られたバウンドラバーで観察される T_2 の温度依存性を示す。 T_g 以下の温度では総ての成分は短い T_2 を示しており, ガラス状態にある。温度が上昇し室温付近になると, 短い T_2 成分(●, ▲, ■)と長い T_2 成分(○, △, □)に分離し, 前者はやはりガラス状態にあるが後者は非常に分子運動が活発になる。ただしこの長い T_2 成分でも, バウンドラバー以外のゴム成分(○, △, □, これはマトリックス加硫ゴムに対応すると思われる)よりはかなり分子運動が束縛されていることがわかる。またカーボン充てん量の多少によらず, 各成分の分子運動性はほとんど変わらない。

(2)バウンドラバーの厚さ

ところで, 上記の図2でGPFカーボン50phr配合物の場合, バウンドラバー総量がゴム配合量の29%, その内短い T_2 成分の量が14%であった。Pliskin&Tokita¹⁰⁾は, 全バウンドラバーが均一な殻としてカーボン粒子表面を被っているとしたときの厚さ $\Delta R[BR]$ を求め, 各種のゴムにファーネスブラックを混練した時の $\Delta R[BR]$ 値として, BR(5~7 nm), SBR(4~5 nm), IIR(3 nm), EPDM(2~3 nm)を得た。この他, 前出のO'Brienは $\Delta R[BR]$

図3 カーボン充てんゴムの界面構造モデル(点線の内側が分子鎖の密に詰まった層, 外側が粗に詰まった層)⁹⁾

値を7 nm, その内, ガラス状態層を1.3nmと見積もっている。Nishi⁸⁾の報告によると, NRに各種カーボンブラックを混練した時に得られるバウンドラバー中のガラス状態層厚 $\Delta R[NMR]$ はSAF; 0.6~1.0nm, HAF; 1.0~1.4nm, SRF; 2.0~3.0nmであり, 一方 $\Delta R[BR]$ はSAF; 4.3nm, HAF; 7.2nm, SRF; 10.5nmと推定されている。

一方, 動的粘弾性測定よりガラス層の厚さが2 nm¹¹⁾, 3 nm¹²⁾という報告もある。また, 電子顕微鏡観察から, $\Delta R[BR]$ として25~35nmという大きい値¹³⁾も報告されている。

2.3 カーボン粒子/ゴム界面モデル

言うまでもなく, カーボン粒子とゴムの界面がどのような構造になっているかはカーボン補強を考える上で極めて重要な意味を持っており, これまでもに多くのモデルが提出された。それらの中でもバウンドラバーの特性に注目して提出されたものが多く, 例れば前出のオクルードラバー, シェルラバーも一つの界面モデルである。更にシェル(殻)構造の分子運動性に注目したものに, ガラス状態層のみをモデル化したGesslerモデル¹⁴⁾藤本モデル¹⁵⁾等があるが, バウンドラバー内の分子運動の異なる2成分に注目したO'Brienの二重シェルモデル(図3)⁹⁾が有名である。図3では, 点線内部に分子鎖の密に詰まったガラス状態層(短い T_2 成分)を表すA, B, E, F, 点線の外側には分子鎖が粗である, 長い T_2 成分を与えるD, Hがあり, その他架橋ゴム分子鎖を示すCや粒子間を繋ぐGなどが描かれている。勿論, パルス法NMRが与える情報は分子運動性の異なる複数成分の存在についてであり, それらの成分がどの位置にどう結合されているかを示すものではない。

2.4 カーボン充てん系におけるマトリックスゴムの役割

カーボンブラックを充てんすることにより加硫速度はかなり速くなり, カーボンの粒子径が小さいほど, また充てん量が多いほどその効果は大きい。一方, 充てんの有無によってゴムの T_g は殆ど変化しない^{16), 17)}。このことは非常に重要であり, カーボン補強相とマトリックスゴム相が構造的にも補強現象としても独立な存在であることを意味している。

一方, 混練中に出来上がったカーボンゲルが加硫後にど

図4 HAFカーボン充てんSBRにおける応力～ひずみ曲線の充てん量依存性²³⁾

うなるかということについては、バウンドラバーとカーボン粒子の強い結合や、マトリックスゴムの特性がカーボンの存在によってもほとんど変化しない事などを考え合わせると、加硫後の充てんゴム中でもカーボングルがそのままマトリックスゴム中に分散していると考えられている^{18), 19)}。

今一つ、カーボン補強における重要な情報として、カーボン充てんによってゴムがエントロピー弾性体(温度上昇に伴い応力増加)からエネルギー弾性体(温度上昇により応力低下)に変化するということである²⁰⁾。つまり、カーボンが充てんされた系では(それでもまだ系中の最大成分はマトリックスゴムであるにもかかわらず)、マトリックスゴムはエントロピー弾性を発現出来なくなるということであり、後述の分子鎖の滑りと密接に関係する。

3. カーボン充てんによる弾性率増大の解釈

3.1 Guth式の係数の取り扱い

カーボンブラックを充てんした時の小ひずみ下での応力(弾性率)の増加の程度はカーボン種によって異なることが見出された^{21), 22)}。まず粒径の大きい、補強性の少ないMTやFTカーボンでは、弾性率の増加が前回説明したGuthの(2-1)式に合うことがわかった。

$$G = G_0 (1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (2-1)$$

しかし高補強性のカーボンを用いると、充てん系の弾性率は(2-1)式よりもかなり大きくなり、またひずみが大きくなった時の応力の増加も(2-1)式にあわないことが指摘された。そこで改めて(2-1)式の係数 $X (= 1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2)$ が何を意味するかが議論になった。なぜならGuth自身はそのことを説明していなかったからである。

この係数の意味について最も多くの人々の支持を得たのがMullinsの解釈であった。Mullinsら²¹⁾は、粒子を充てんすると粒子近傍に局所ひずみが発生し、その局所ひずみと

図5 MTカーボン充てんSBRの各種伸張下での目玉状はく離²⁵⁾

図6 Mullins効果の模式図

系の平均ひずみの比がGuth式の係数 X である(その結果、充てん系は未充てん系より弾性率が X 倍高くなる)として、 X を“ひずみ増幅因子”と名づけた。Mullinsはこの考え方を後述の応力軟化(Mullins効果)の解釈にも当てはめ、Guth係数を充てん系の微小変形にはもとより大変形にも適用出来る普遍的なものであると捉えた。しかしながら図4²³⁾を見ると、カーボン充てん系の応力～ひずみ曲線は未充てん系のそれに比べると変形が大きくなるにつれどんどん立ち上がる傾向を持っている。つまり充てん系の応力と未充てん系の応力の比 X はひずみの増加に伴い増大する(一定でない)関数となる(次報で詳細説明)。従って X は微小変形には適用出来るが、変形が大きくなると意味を持たなくなるのである。

3.2 高補強性カーボンブラック充てんによる弾性率増大

一方、粒径の小さい、高補強性カーボン充てんゴムの場合、弾性率の増加は(2-1)式の与える弾性率よりかなり大きく、しかも高ストラクチャーのカーボンほど、また高充てん量ほどその差が大きくなることがわかり²⁴⁾、この解釈のためにも議論百出した。例えば、(2-1)式との差はバウンドラバーがカーボン粒子径を実質的に増大させるとか、そうなるとその効果が大きすぎるので係数0.5を掛けるべきとか、いやバウンドラバーでなくオクルードラバーにすべきといったものであったが、決着の着かないままに放置された。

4. カーボン充てんによる破断強度増大の解釈

カーボン充てんによる弾性率増大のメカニズムに関しては、上記の通り多方面からの議論と実験が繰り返されたが、カーボン充てんによる破断強度増大についてはほとんど議論されなかった。しかし図4に示されているように、破断特性に関するカーボン補強の特徴は、①充てん量を最適にすれば破断強度が10倍以上もおおきくなる、②その場合破断伸びも未充てんゴムより増大するという、他の材料では見られない優れた補強効果にある。

4.1 カーボン粒子とマトリックスゴムとの界面接着強度

前報で述べたように、粒子充てんにより大幅な破断強度の増大が起こる必要条件是、①大きな応力集中が発生し、②マトリックスがその集中応力を支え得ること、更に③粒子とマトリックスの界面も集中応力を支え得る強い接着強度を持っていることである。図5²⁵⁾はMTカーボン充てんSBRの各種伸張下における電子顕微鏡写真である。低補強性、大粒径のMTやFTカーボン充てん系の場合、伸張方向のカーボン粒子とマトリックスゴムの接着界面近傍で目玉状はく離が発生し、変形が大きくなると殆ど全界面がはく離することがわかっている^{25), 26)}。一方、HAFなど的高補強性、小粒径カーボンでは大変形下でもこのような界面はく離は観察されたことがない。

このことを受けて、低補強性カーボン充てん系の破断強度が低いのは、界面接着強度が低いために目玉はく離が発生するからだと考えるのが一般的である。しかしながら、ゴムの破壊力学ではクラック進展の開始となる最小クラック(Griffithクラック)の大きさを40 μm 程度と見積もることを考えると、図5に見られる空隙は高々1 μm であり、これがそのままクラック進展の原因になるとは考え難い。ただし、このような系中に混練によっても壊れないカーボンブラックの2次ストラクチャー(数十～100 μm の凝集塊)がある場合、その周りを囲むような数十 μm の空隙が出来る可能性は十分にあると考えてよい。

4.2 マトリックスゴムの強度

しかしながら以上の議論は、高補強性カーボン充てんに比べ低補強性カーボン充てんゴムの強度が低くなることの理由についての議論であり、なぜ高補強性カーボン充てんによってゴムの破断強度が10倍以上も増大するのか、という基本的な問いには何ら答えていない。前報で指摘したように、高補強性カーボン充てん系で界面接着が十分であると言うことは最低限の必要事項であって、例えばそれが満たされていても最大応力集中の発生する部位であるマトリックスゴム自体の強度が増大しない限り、結局系の強度はマトリックスゴムの強度以上にはなれないのである。一方我々は、純ゴム加硫物の強度は、混練や加硫に関する各種

条件を最適化したとしても、それ程増大しないことを経験的に知っている。つまりカーボンブラックを充てんすることによって、弱いマトリックスゴムに代って“巨大集中応力を支え得る何か新しい構造体”が系内に形成されない限り、系の破断強度は10倍も増大しないのである。この点こそ正にゴムのカーボン補強を考える時のキーポイントになるはずであるが、これまでは正確に議論されたことがない。

5. Mullins効果の解釈

ゴム弾性論とともに、多くの高分子研究者の興味を掻き立てた現象がカーボン充てんゴムの繰返し変形による応力軟化であり、最初にこの現象に注目し研究を進めたMullins²⁷⁾にちなんで“Mullins効果”と呼ばれている。これは現象そのものの面白さに加え、ヒステリシスエネルギーの振動減衰や破壊における重要性、逆に、ゴム製品の繰返し使用中の応力低下など、カーボン充てんゴムの特性がここに集約されていると感じられるからであろう。

5.1 Mullins効果の特性

(1) Mullins効果

カーボンブラック充てんゴムのMullins効果とは図6に模式的に示すように、次のような一連の特性を示す。

- ①加荷(load)曲線に比べ除荷(unload)曲線は大幅に応力が低下する。50%以上の応力低下も珍しくない。
- ②2回目の加荷曲線は1回目の除荷曲線よりも若干応力が高くなるが、2回目の除荷曲線は1回目の除荷曲線とほぼ同一曲線になる。3回目以降は2回目とほぼ同一曲線になる。
- ③前に与えた最大ひずみ(λ_p)より大きいひずみを与えると、繰返し変形を経験しない最初の応力～ひずみ曲線にほぼ戻る。
- ④応力軟化は加荷曲線から除荷曲線に移る時瞬間的に起こり、高分子鎖の緩和現象のようにゆっくりした変化ではない。加荷曲線から除荷曲線に移る時および2回目以降の加荷曲線が λ_p に近づく時、応力～ひずみ曲線は急激な立ち上がり(非常に高弾性)を示す。
- ⑤応力軟化の程度は λ_p の増加に伴い増加し、やがて一定値に漸近する。またカーボン充てん量が増すほど軟化の程度は増加する。
- ⑥除荷後試料を放置すると、室温では数日以内、80～100℃では数時間以内に、残留変形のほとんど100%が、また軟化した応力もかなり初期状態近くまで戻る。更に、適当な溶剤に膨潤させると戻りが速くなる。
- ⑦純ゴム加硫物でも類似の応力軟化は起こるが、カーボン充てんゴムに比べると軟化の程度はかなり小さい。室温放置後の残留変形や軟化応力の回復はカーボン充てんゴムに比べてはるかに速く、ほぼ完全に初期状態に戻る。

図7 各種カーボン充てんNRの2回目の加荷曲線(規格化ひずみ使用)²⁸⁾

(○)N358(HAF); (●)lamp black; (◇)N601(HMF);
(×)S301(MPC); (▽)N990(MT); (▼)N330(HAF);
(◆)N880(FT); (*)純ゴム; (□)N770(SRF);
(■)N550(FEF); (△)S330(EPC)

従って純ゴムとカーボン充てんゴムの応力軟化を同一機構と捉えうるかどうかは判断が難しい。

(2)Mullinsらの解釈

Mullinsら²⁸⁾は、いったん前伸張を経験した試料の2回目の加荷曲線は、 λ_P 直前の急な立上がり部と残留変形部を除くと、カーボン充てんの有無や λ_P の大きさに関係なく、ほぼ同じ応力～ひずみ曲線を示すことを見出した。そこでMullinsらは、カーボン充てんゴム中のゴム相は系の平均ひずみに比べるとそのX倍大きくひずんでいる(Xは前述のひずみ増幅因子)と仮定し、整理したのが図7である。この図は種々のカーボンブラックを60phr充てんしたNRの2回目の加荷曲線群であり、カーボン種によらず1本の合成曲線としてNR純ゴムのそれに一致することを示している。これらの結果からMullinsらは、応力軟化はカーボン充てん系中のゴム相で起こっており、充てん剤の寄与は少ないと考えた。

しかし前述の通り、Xを変形の大小を問わず適用出来るとして得られた図7は基本的な問題を含んでいること、一方、カーボン充てんによって発現する多大なヒステリシスエネルギーが大きなひずみ依存性とカーボン種依存性を持つことを考えると、Mullins効果にカーボンブラックが関与しないという結論には無理がある。むしろ図7は、1回目の変形を受けた後のカーボン充てんゴムの応力発現機構は純ゴムと殆ど類似であること、つまり、2回目以降の変形ではカーボン充てん系にも係わらず“マトリックスゴム”が系の大部分の応力を支えていることを示している(本シリーズ第4報で詳細説明)。

5.2 Mullins効果に対する解釈

(1)Mullins効果発現機構に関する諸説

Mullins効果に対し分子論で説明しようとしたのがBueche²⁹⁾であり、伸張によって粒子間が広がる時、鎖長の短い分子鎖から順次切断する(又は粒子界面から分子鎖

図8 カーボン粒子表面での分子鎖の滑りモデル³³⁾

の引剥がされる)ことが応力低下の原因と考えた。一方、佐藤³⁰⁾は図5に示されたカーボン粒子表面とマトリックスゴムのはく離をイメージした界面のはく離-凝着理論を提出した。ただし両理論ともMullins効果の回復性を説明出来ず、また両理論に共通する本質的な問題として、“一方では50%の応力低下(軟化)を説明し、他方ではでは軟化と同時に起こる10倍の応力増加や強度増加を説明しなければならない”という大きなジレンマを抱えている。

(2)カーボン粒子表面での分子鎖の滑り説

Mullins効果発現機構に関する数多くの考え方の中で、アイデア的ではあるがMullins効果の回復性を説明出来る有効な考え方として多くの賛同を得たのが、カーボン粒子表面での分子鎖の滑り理論である。この説はHouwink³¹⁾、Boonstra³²⁾、Dannenberg³³⁾らによって提出された。例えばDannenberg³³⁾が提案した分子鎖滑りによる補強機構(図8)では、カーボン粒子間が伸張されるとまず最も短い分子鎖が完全に伸びきり、更に伸張されるとカーボン粒子表面で次に短い分子鎖が滑り、最後には残りの分子鎖も滑って3本の分子鎖が同等の役割として応力を支える結果、破断強度が増大する。その後伸張を取り去って放置すると、分子鎖のエントロピー弾性により粒子表面上での分子鎖の再滑りが起こり、ほぼ初期状態に戻る、というものであった。

ところで筆者がこれから提案する新しいカーボン補強モデルや補強メカニズム(本シリーズ4, 5報)でも、基本的には加荷-除荷過程における分子鎖の滑り、配向とその座屈を取り扱っている。そこで、新モデルに求められること、新モデルが答えないとはいえないことを明確にするために、ここで上記の分子鎖滑り説の問題点を明らかにしておきたい。

上記の分子鎖滑り説に疑問を持つ人々は次の点を指摘する。例えばバウンドラバーがどのような構造であればそのような滑りが起こるのか、またこの説ではカーボン粒子表

面に強い結合性のバウンドラバーが多く存在する(高補強性カーボン)ほど、Mullins効果(ヒステリシスロス)は起こりにくく、補強効果が出にくいという矛盾した結果になる。また、単にゆっくりとした滑りでは瞬間的に起こる応力軟化は説明できない、等である。

しかしもっと本質的な疑問点として、ある応力以上では分子鎖が結合点で滑るのであれば、(金属等の塑性滑り同様)滑り始めた後の応力(変形に対する抵抗力)は滑り出す直前の応力以上には増加しないということになり、応力も破壊強度もほとんど増加しないはずである。つまり単なる滑りによる応力の均等化はヒステリシスロスと破壊エネルギーの増加はもたすが、大幅な応力や強度の増大はもたらない。更に、上記の分子鎖滑り説では滑った後の分子鎖が再び元の状態まで滑って戻るという必然性が出てこない。つまり未加硫ゴムを放置すると流動してしまうように、結合点で分子鎖が滑ると(つまり結合点が固定点の役割を失うと)エントロピー弾性による戻りは期待できないのである。いずれにしろ分子鎖の滑りを導入する補強論では上記の疑問に明確に答えなければならない。

(3)Mullins効果の回復性についての活性化エネルギー評価

Soos³⁴⁾はMullins効果の回復性を熱による回復過程として捉えた。彼は、各種カーボンを充てんしたSBRを250%まで伸張した後除荷して放置し、これを高温で熱処理した時の応力軟化度の変化を測定した。その際軟化の回復速度と熱処理温度の関係から見かけの活性化エネルギーを求め、カーボン種によって若干の差はあるが、ほぼ10kcal/mol(≒42kJ/mol)程度の低い値を得た。この値は分子鎖の結合や切断の活性化エネルギー(25~30kcal/mol)よりかなり小さく、分子鎖の拡散や滑りに対応すると考えられる。つまり、応力軟化とその回復が方向は逆であるが同一の作動メカニズムと仮定すれば、Mullins効果を分子鎖の切断ではなく滑りと捉えることの妥当性が示されたと考えてよい。

6. 従来のカーボン補強論に欠けているもの

以上見てきたように、ゴムのカーボン補強は1950年頃からの30年間でほぼ議論され尽くした感がある。それにも係わらず、今なお我々は“ゴムのカーボン補強は解かった”という感じがしないのは、従来研究の多くが次の共通の問題点を含んでいるからであろう。

- ①多くの補強論は例えば1つの現象の説明は出来たとしても、カーボン充てんが生み出す膨大な補強現象全体への広がりが無い。
- ②多くのモデルはあまりに抽象的であり、力学解析と具体的に繋がらない。

③補強論に不可欠な応力解析がほとんど行われていない。

参 考 文 献

- 1) Donnet, J. B., Voet, A.: "Carbon Black", translated by Takahashi, H., Yamashita, S., Tsutsumi K.: "Koudansha Scientific" (1978)
- 2) Urabe, N.: Polymer Digest, **41**(7) 88(1989), **42**(4) 100(1990), **42**(6)98(1990), **42**(7)95(1990), **42**(9)97(1990)
- 3) Payne, A. R.: "Reinforcement of Elastomers" (Kraus, G. ed.), Interscience, New York(1965), p.69
- 4) Rivlin, D., Aron, J., Medalia, A. I.: *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 330(1968)
- 5) Watson, J. W.: *Trans. I. R. I.*, **32**, 204(1956)
- 6) Fujiwara, S., Fujimoto, K.: *Rubber Chem. Tech.*, **44**, 1273(1971)
- 7) Kaufman, S., Slichter, W. P., Davis, D. O.: *J. Polym. Sci.*, **A2**, **8**, 829(1971)
- 8) Nishi, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 685(1974)
- 9) O'Brien, J., Cashell, E., Wardell, G. E., McBrierty, V. J.: *Macromolecules*, **9**, 653(1976)
- 10) Pliskin, I., Tokita, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 473(1972)
- 11) Smit, P. P. A.: *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1194(1968)
- 12) Kraus, G., Gruver, J. T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 212(1960)
- 13) Westlinning, H.: *Kaut. Gummi Kunst.*, **15**, WT475(1962)
- 14) Gessler, A. M.: *Rubber Age*, **101**, (12)54(1969)
- 15) Fujimoto, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **37**, 602(1964)
- 16) Kraus, J.: *J. Polymer Sci.*, **A2**, **8**, 571(1970)
- 17) Voet, A., Cook, F. R.: *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1207(1968)
- 18) Dannenberg: *Rubber Chem. Tech.*, **59**, 512(1986)
- 19) Ban, L. L., Hess, W. M., Papazian, L. A.: *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 858(1984)
- 20) Zapp, R. L., Guth, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 430(1951)
- 21) Mullins, L., Tobin, N. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2993(1965)
- 22) Sambrook, R. W.: *J. I. R. I.*, **4**, 210(1970)
- 23) Chikaraishi, T.: Koubunshi Gakkai No 25 Koubunshi Jiyuu Touronkai(1987)
- 24) Kraus, G.: *Rubber Chem. Tech.*, **51**, 297(1978)
- 25) Hess, W. M., Lyon, F., Burgess, K. A.: *Kaut. Gummi Kunst.*, **20**(3), 135(1967)
- 26) Todani, Y., Sagae, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **46**, 1031(1973)
- 27) Mullins, L.: *Rubber Chem. Tech.*, **21**, 281(1948), & **23**, 733(1950)
- 28) Harwood, J. A. C., Mullins, L., Payne, A. R.: *Rubber Chem. Tech.*, **39**, 814(1966)
- 29) Bueche, F.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 271(1961)
- 30) Sato, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **37**, 99(1964)
- 31) Houwink, R.: *Rubber Chem. Tech.*, **29**, 888(1956)
- 32) Boonstra, B. B.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 389(1967)
- 33) Dannenberg, E. M.: *Tran. Inst. Rubber Ind.*, **42**, T26(1966)
- 34) Soos, I.: *Int. Polym. Sci. Tech.*, **9**, T/84(1982)

日本語表記参考文献

- 1) Donnet, J. B., Voet, A.: 「カーボンブラック」高橋浩, 山下晋三, 堤和男共訳, 講談社サイエンティフィック(1978)
- 2) 占部誠亮: ポリマーダイジェスト, **41**(7) 88(1989), **42**(4) 100(1990), **42**(6)98(1990), **42**(7)95(1990), **42**(9)97(1990)
- 15) 藤本邦彦: 日ゴム協誌, **37**, 602(1964)
- 23) 力石利生: 高分子学会第25回高分子自由討論会(1987)
- 26) 戸谷義弘, 寒河江静江: 日ゴム協誌, **46**, 1031(1973)
- 30) 佐藤良泰: 日ゴム協誌, **37**, 99(1964)