カーボンブラック開発の動向

浅井 邦彦*

Carbon Black Development Situation

Kunihiko ASAI (Technical Service Laboratory, Showa Cabot K.K.
3, Yawatakaigan dori, Ichihara, Chiba 290-0067, JAPAN)

The particle size, structure and surface activity of carbon black are important factors in controlling rubber compound properties. In accordance with technical analyses advances, several new parameters are proposed in carbon black characterization. Aggregate size distribution control is an effective measure to adjust the tangent delta ($\tan \delta$) of rubber compounds. The hydrogen content (Hc) of carbon black is used for a simplified parameter of surface activity. The amount of Hc is used to quantify reinforcement and electrical conductivity for a rubber compound. AFM analysis is used to explain the carbon black surface nano-structure, and to examine the interaction with rubber molecules. These new parameters are used in combination with conventional characteristics to improve carbon black. Rigorous control of carbon black properties satisfies the customers' demands for diversified rubber products.

Key Words : Carbon black, Rubber, Particle, Aggregate, Structure, Surface activity, Hydrogen content

1. はじめに

工業用ゴム製品におけるカーボンブラックに対する要求特性は多種多様にわたる。防振ゴム分野においては使用環境や部品ごとに動的粘弾性や耐久性などの要求レベルが細分化され、電気・電子機器分野における機能性ゴム材料の原料の一つとしても、カーボンブラックの大きな特徴である導電性を改良する要求が強い。一方、タイヤ用途におけるカーボンブラックに対する要求特性は、シリカ-シランカップリング剤の配合が普及してから少なからず変化していると考えられる。特に、乗用車向けタイヤのトレッド配合に用いられているシリカとのブレンド配合系では、それぞれの役割分担が明確になってきた。ウェットグリップ性能や転がり抵抗の改善はシリカが、常温・高温域でのグリップ性能の改善は比表面積の高いカーボンブラックが担っている。また、トラック・バス用タイヤのトレッド配合においても耐摩耗性の改善だけでなく、環境改善や道路事情の変化から発した低発熱化の要求が高まっている。即ち、低発熱性と高耐摩耗性との両立が課題であり、一部ではカーボンブラックとシリカのブレンド系の適用も提案されている。¹⁾

各分野においてカーボンブラックのもつ特異な性能を更に磨きを掛ける要求が高い。本報では読者の皆様にカーボンブラックの基本特性を理解して頂くと共に、細分化・特

異化されつつある要求に対し、どのような開発を進めているか、最近のカーボンブラック開発品と照らし合わせながら報告する。

2. カーボンブラックの基本特性

図1にカーボンブラックの基本特性及びその代表的な評価法を示す。粒子と凝集体の大きさ及びそれらの分布、表面の微細構造と化学的性質が配合ゴム物性に影響する主因子となる。図1に挙げる以外にも基本特性をより詳細に判別する評価方法が提案されており、従来からの評価技術と組み合わせることで、要求される多様なゴム物性に適合するカーボンブラックを提案する有力な手掛かりとなることが多い。種々の要求ゴム物性のバランスを最適化すべく、複合的な視野でカーボンブラック特性を設計することが必要となる。

2.1 粒子

カーボンブラックの粒子径はグレードにより10～300

*昭和キャボット(株)(〒290-0067 市原市八幡海岸通3番地) シニア・リサーチャー。昭和61年、京都工芸繊維大学繊維学部繊維化学科卒業。同年、昭和電工(株)入社、平成11年、昭和キャボット(株)出向、現在に至る。専門は、高分子化学

図1 カarbonブラックの基本特性と評価法

nmの範囲であり、電子顕微鏡観察による写真の解析から、平均粒子径や分布が求められる。しかし測定には多大な時間と労力を要するために簡便性に欠ける。

一般的には粒子径の指標として比表面積を用いる。Carbonブラック表面に種々の分子を吸着させ求める手法であり、ヨウ素、窒素(BET法、STSA法)、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTAB)等の吸着による測定法があげられる。簡便性の高いヨウ素吸着量の測定は工程及び品質管理等に非常に有効であるが、残存する油成分や官能基種によっては吸着されないため、表面性状の影響を受けた複合的な指標とならざるを得ない。窒素吸着BET法は物理的吸着による測定法であり、吸着時の窒素圧と吸着量の関係から、細孔を含むカーボンの全比表面積(内部比表面積+外部比表面積)が求められる。また、CTAB吸着法による測定値は、実質的にゴム分子との相互作用に関与する外部比表面積の指標とされているが、ヨウ素吸着と同様に油成分や表面官能基の影響を受ける。外部比表面積の測定には、窒素BET法と同様に物理的吸着による窒素STSA(Statistical Thickness Surface Area)法がある。図2にBET法とSTSA法の比較を示す。BET法よりも高圧下にて、吸着した窒素量と厚さの関係から外部比表面積が算出される。BET法とSTSA法は共に異なる圧力による複数の測定結果から比表面積を算出するため時間が必要となる。

それぞれの測定法は微細構造や官能基などの表面性状の違いを反映した測定であるゆえ、各測定データの相互比較はCarbonブラックの表面性状を間接的に知りうる指標となる。例えば、ヨウ素吸着量/窒素比表面積やヨウ素吸着量/CTAB比表面積からは、表面官能基量や残存する油成分などの量の指標としてCarbonブラック開発に利用されている。

2.2 凝集体

ゴム補強の発現において凝集体の果たす役割は大きい。一般的に凝集体の形態(ストラクチャー)の指標には、空隙容積を間接的に測定するジブチルフタレート(DBP)吸収

図2 BET法とSTSA法の比較

量がある。また、配合ゴム中では分断されるようなファンデルワールス力、付着、絡み合いなどによる弱い凝集体間の結合の影響を打ち消すために、Carbonブラック試料を165MPaで繰り返し4回圧縮した後のDBP吸収量(CDBP)が利用される。古くから用いられている間接的な評価法ではあるが、現在でも各種ゴム物性の発現に対する研究・開発に利用されており重要な指標となっている。

例えば最近の研究から、CDBP吸収量から計算されるオクルーデッドドラバー量とパルスNMR法により測定される緩和時間の短い T_{2M+S} の成分量が、Carbonブラック充填ゴムの貯蔵弾性率(E')の温度依存性に密接に関連する²⁾ことが示されている。Carbonブラック凝集体がゴム物性に与える効果を複合的かつ定量的に解析することで、ゴム補強理論の解明を検証している。

凝集体の大きさとその分布の測定は簡便で精度の高い遠心沈降法(Disc Centrifuge Photosedimentometer: DCP)が広く用いられている。本質的な凝集体構造の解明とはならないが、凝集体のストークス相当径の最大頻度(D_{st})や分布の指標として半値幅(ΔD_{50})などが定量的に表現される。凝集体分布は配合ゴム物性と密接な相関を示しており、DCPによる解析はCarbonブラック開発に非常に有効な手段となっている。

図3に一次粒子径及びDBP吸収量が同等で凝集体分布の異なるCarbonブラックの凝集体分布頻度曲線を示す。サンプルAは狭い分布、サンプルBは広い分布、サンプルCは D_{st} の値は小さいが大きな凝集体成分の比率が高い分布の特徴を示している。これらのCarbonブラック特性値と天然ゴム配合物性の比較を表1に示す。比表面積やDBP吸収量が同等であっても、 ΔD_{50} の大きい、即ち凝集体分布の広いサンプルBはゴム物性における50℃の $\tan \delta$ の値が小さい傾向が観られる。同様にサンプルCの $\tan \delta$ も低い値となっており、同等の $\tan \delta$ を得るにしても、凝集体分布の大きく異なる選択があることを示唆している。

図3 凝集体径の分布

当然ながら凝集体分布の違いは、その他のゴム物性へも影響を及ぼすことから、優先するゴム物性の改善に適応するよう凝集体分布をコントロールすることで新規開発が実行されている。

2.3 表面性状

カーボンブラックの表面性状は、ゴム分子との相互作用を決める基本的な性質であり、配合ゴム物性に影響する重要な因子と言って良い。カーボンブラックの高次構造はTEM, AFM, STMなどの顕微鏡観察³⁻⁵⁾からグラファイト結晶子の積層体であることが判っている。種々の官能基はグラファイト結晶子には取り込まれないため、結晶子の端面に偏在する⁶⁾と考えられる。従って、表面近傍の結晶子の大きさや官能基の種類及び量がゴム分子との相互作用に強く影響する。

カーボンブラックに拘束されたゴム分子(バウンドラバー、オクルーデッドラバー)の質と量の研究は古くから数多くなされている。ゴム補強の理論や高次構造との結びつきを解明することはゴム製品の開発に必要不可欠であり、解析技術の進歩に伴い確実に進歩している。同様に、カーボンブラックの表面性状の定量的な解析とその制御が望まれている。ゴム分子との相互作用を判定する新たな指標が見出されることは、開発の可能性を大きく広げ得る。

表面性状を簡易的に表わす指標の例として、乾燥したカーボンブラックを不活性雰囲気下にて加熱分解・還元して発生する水素量(Hc)があげられる。表面近傍の官能基の種類や量を特定するものではないが、カーボンブラック中に存在する炭素結合水素量と活性水素量(全酸性基量)の和に相当する。特別な酸化処理(後処理)を施さない場合においては、炭素結合水素と活性水素の数は他の官能基の数に比較して非常に多い⁷⁾存在となり、カーボンブラックの表面性状に強く影響すると考えられる。図4に窒素比表面積(NSA)とHcの関係を示す。一般的にNSAが高い程Hcは低下する傾向にある。これは粒子径の小さなカーボンブラックほど高温条件下で製造するために、カーボンブラックに残存する水素が低減することを示している。同程度のNSAにおける比較において、Hcの高いものほど補強性能

表1 凝集体分布の異なるカーボンブラックの天然ゴム配合(CB: 60phr)の物性比較

タイプ	サンプルA	サンプルB	サンプルC
NSA	84	80	83
IA	88	88	88
DBP	75	78	76
CDBP	71	74	69
Dst	76.0	84.0	68.0
Δ D50	55.0	66.0	66.0
Δ D50/Dst	0.72	0.79	0.97
硬度	79	78	79
M300 (MPa)	18.8	18.3	18.4
TB (MPa)	24.5	24.0	23.5
EB (%)	400	405	387
50℃ E' (MPa)	10.9	10.5	10.3
50℃ tan δ	0.191	0.170	0.174

が向上する特徴⁸⁾が得られており、ゴムとの相互作用が高くなることを示唆している。反応の実態は不明であるが、対象となるゴムの種類、官能基種及びその量によってその効果は変化するのであろう。

Hcの高いカーボンブラックは配合ゴムの体積固有抵抗の低下を押さえ、一方、Hcの低いものは導電性の高い配合ゴムを得られると考えられる。カーボンブラックの導電性はグラファイト結晶子の中にある六員環構造の π 電子に起因する。Hcの低い、即ち官能基量の少ないものほどグラファイト結晶子が成長したカーボンブラックであり、電子の移動が官能基により妨げられないことから導電性は高くなる。⁹⁾

3. 開発事例

前述した3つの基本特性、粒子と凝集体及び表面性状の組み合わせにより、特徴のあるカーボンブラックがいくつか提案されている。以下に具体的な開発事例を説明する。

①防振ゴム用途

自動車用防振ゴムに求められる重要な特性の一つに、動的せん断弾性率(Ed)と静的せん断弾性率(Es)との比で表わされる動倍率(Ed/Es)がある。動倍率が小さいほど騒音

図4 窒素比表面積NSAと発生水素量Hcの関係

表2 防振ゴム用開発カーボンブラックの特性

	unit	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	N330	N550	N762
NSA	m ² /g	45	64	36	30	33	36	75	41	23
IA	mg/g	40	55	28	23	25	29	81	45	19
DBP	cm ³ /100g	134	138	142	148	160	158	102	115	65
CDBP	cm ³ /100g	94	103	94	88	90	87	86	78	61
Hc	ppm	4500	4200	5700	4800	4800	4500	3100	3900	4400

図5 防振ゴム用カーボンブラック開発イメージ

図8 一般的品とナノストラクチャー品のフィラー-ポリマー間相互作用¹⁾

カーボンブラック表面のAFM解析結果と配合ゴム物性との関連づけを試みた開発として非常に興味深い。

4. 開発の方向性

今後の開発の方向性として図9に示すようなイメージを提示する。比表面積を横軸にストラクチャー及び表面活性を縦軸にした3つ特性の組み合わせで、配合ゴムの要求特性毎に目標とするエリアを示している。

耐摩耗性：高比表面積領域での高ストラクチャーかつ高表面活性化

低動倍率：低比表面積領域での高ストラクチャーかつ高表面活性化

高 $\tan \delta$ ：高比表面積領域での低ストラクチャーかつ低表面活性化

高導電性：超高比表面積領域での低表面活性かつストラクチャーの最適化(加工性を考慮)

ここでは摩耗特性、防振特性、免震特性、電気特性を例にあげているが、多種・多様なゴム製品の要求に適合したエリアに目標を絞って開発を進めることが必要である。

また、基本特性に加え凝集体分布や結晶子の大きさ、あるいは新規な評価技術による指標を加えることで、更に細分化・特異化したカーボンブラックを提案することが可能となる。

5. おわりに

カーボンブラックがゴムの補強材料として見出されてからおよそ1世紀が経とうとしている。生産・需要の量から観ても、今なおカーボンブラックに取って代わるゴム補強材料は出現していないと言ってよい。シリカーシランカップリング剤の出現は、カーボンブラックメーカーにとって一次的にせよ大きな脅威となった。しかし、結果的にカーボンブラックの役割を再認識することとなり、新たな開発局面に移るカンフル剤となったと考える。

細分化・特異化するゴム製品の要求に適合する開発品を早く安価に供給することが、カーボンブラックメーカーの使命であることを疑わない。前述した

表4 開発品の特性値¹²⁾

		開発品	N347	N220	N115
CTAB	m ² /g	135	88	108	129
Iodine no	mg/g	145	89	118	160
STSA	m ² /g	135	88	106	128
BET	m ² /g	140	87	111	141
DBP	ml/100g	105	122	115	113
DBP 24M4	ml/100g	93	102	102	97
Tint	%	123	108	114	127

種々の評価技術を組み合わせることは、従来では達成し得なかったピンポイント的な要求特性を満足する開発に役立っている。今後の解析技術の進歩による新たなパラメータの出現が、カーボンブラック開発に更なる飛躍をもたらすことを期待したい。

参考文献

- 1) Luginsland, H.-D., Niedermeier, W.: *Rubber World*, **288**, 34 (2003)
- 2) Yatsuyanagi, F., Ito, M., Kaidou, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **74**, 456 (2001)
- 3) Dannenberg, E.M.: "Encyclopedia of Chemical Technology", vol.4, 3rd ed. Wiley-Interscience, N.Y. 631 (1978)
- 4) Niedermeier, W., Raab, H., Stierstorfer, J., Kreitmeier, S., Göritz, D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **47**, 799 (1994)
- 5) Donnet, J.B., Wang, T.K.: Proc. Of Int. Rubber Conf., Oct. 19-23, Kobe, Japan, p.451 (1995)
- 6) Donnet, J.B., Bansal, R.C., Wang, M.J.: "Carbon Black", 2nd ed., Marcel Dekker, N.Y., p.222 (1993)
- 7) Rivin, D.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307 (1971)
- 8) Hess, W.M., Ayala, J.A., Vegvari, P.C., Kistler, F.D.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **41**, 1215 (1988)
- 9) Hattori, T.: "New Conductive Carbon Black" Session 3, Carbon Black World 2004, Nov.15-17, Houston, Texas (2004)
- 10) Nakauchi, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **64**, 719 (1991)
- 11) Asai, K.: "Carbon Black Development situation in Industrial Rubber Product" Session 4, Carbon Black'03, Nov.17-19, Agra, India (2003)
- 12) Forster, F., Freund, B.: Proc. Int. Rubber Conf., Oct.19-23, Kobe, Japan, p.476 (1995)
- 13) Niedermeier, W.: Paper No.8A, ITEC conference (2002)

日本語表記参考文献

- 2) 八柳史, 伊藤眞義, 海藤博幸: 日本ゴム協会誌, **74**, 456 (2001)
- 10) 中内秀雄: 日本ゴム協会誌, **64**, 719 (1991)

図9 カーボンブラック開発のイメージ図