

研究内容及び成果の詳細

所属：久留米工業高等専門学校

研究代表者：平川靖之

研究課題名：テラヘルツ分光による厚物ゴム製品の加硫深度可視化

本研究では、THz 光を利用して、課題の多い厚物ゴム製品の加硫状況可視化を試みた。具体的には、厚物ゴムサンプルをスライスして、各スライスサンプルの THz 計測、網目鎖濃度評価、そして、加硫反応時の熱流計測を行った。以下に、実験装置、実験結果、考察に分けて詳細を報告する。

【実験装置】

本研究では、厚物加硫ゴムを作製し、それを THz 計測するために、薄くスライスするための刃物が必要となる。

(1) 加硫モールド

通常、研究者の所属するグループで使用している加硫モールドは、厚さ $t = 2 \text{ mm}$ までのサンプルまでしか対応できないため、本研究用に厚さ $t = 20 \text{ mm}$ のサンプルが加硫可能なモールドを作製した。Fig. 1 にその図面を示す。中心部に直径 $\phi = 35 \text{ mm}$ 、深さ $d = 20 \text{ mm}$ の穴が空いており、ここにゴムコンパウンドを必要量充填することで、厚さ $t = 20 \text{ mm}$ の加硫ゴムサンプルが作製できる。

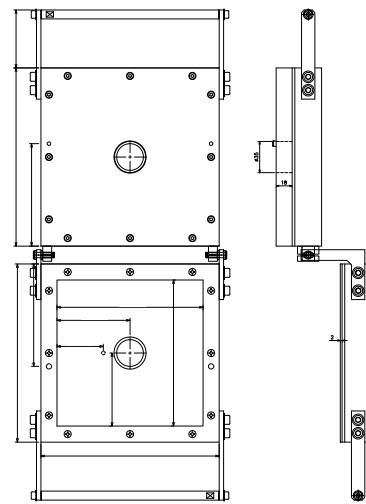


Figure 1 Special curing mold for thick samples.

(2) ゴム専用特製カッター

モールドでできあがった厚物サンプルを THz 光で評価するために薄くスライスするカッター

(ファインテック・超硬製) を Fig. 2 に示す。外観は通常のカッターのように見えるが、刃先に特別な加工が施されており、厚物サンプルを厚さ $3 \text{ mm} \sim 4 \text{ mm}$ に室温に於いて前処理等なしにきれいに切り分けることができる。



Figure 2 Special cutter for slicing thick samples.

(3) 熱流センサー

ゴムコンパウンドを加硫中の熱流を評価するために、熱流センサー（デンソー、

RAFESPA D0002) を導入した。加硫中のゴムコンパウンド内部にセンサーを挿入し、流れる電流を計測することで熱流を評価できる。



Figure 3 Semiconductor thermal flow sensor

(4) THz 分光計測装置

THz 分光計測に於いては、Fig. 4 に示す市販の THz 時間領域分光 (THz-TDS) システム (大塚電子、TR-100KS) を用いて行った。本システムでは、透過計測と反射計測を行うことが可能であるが、本研究では、透過計測により、サンプルの単位厚さ当たりの吸光度として評価した。THz 光は水蒸気による吸収の影響が大きいため、計測中は光路周辺部を乾燥窒素により置換し、湿度を 10% に保つようにした。PC に記録された計測データは、Fourier 変換処理され、吸光度スペクトルを評価するとともに、SN 比の良好な THz 帯域のスペクトル強度を用いてイメージング処理も行った。

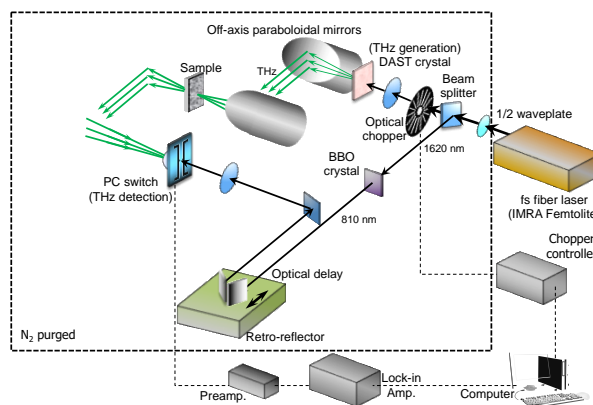


Figure 4 THz-TDS system.

【サンプル】

本研究では当初、加硫反応による網目構造変化を高感度に計測するために、THz 吸光度の大きなカーボンブラック (CB) を配合しないサンプルを用いて計測し、その後、CB 配合の影響を調べるために、CB を少量配合したサンプルを用意する予定であった。しかしながら、厚物サンプル準備に予想以上に時間を要し、本研究では CB 配合のサンプルでの詳細な実験は行うことができなかった。以下に、CB なしの厚物サンプルの配合表を示す。

Table 1 Compound formulation of the samples.

Ingredient	Material	Quantity
Polymer	SBR	100 phr
Accelerator activator	Zinc oxide (ZnO) Stearic acid	5 phr 1 phr
Vulcanizing agent	Sulfur (S)	1 phr
Vulcanization accelerator	TMTD, MBTS, CBS	1 phr, each
Filler	Carbon black (CB)	0 phr

【実験結果】

研究では、まず Table 1 の配合でゴムコンパウンドを用意した後、通常の諸試験で利用している厚さ2 mmの薄いサンプルを作製した。そして、その加硫特性をキュラストメーターと THz 計測で評価した後に、厚物サンプルの評価を実施した。

(1) 通常厚さのサンプル評価[1, 2]

厚さ2 mm専用加硫モールドで作製した薄いサンプルを用いて加硫特性を評価した。キュラストメーターによる結果とそれを元に推測した20 mmの厚物サンプルの加硫時間を Table 2 にまとめた。厚物サンプルは、これまでの研究者の属するグループの経験に基づいて 2 倍の加硫時間とし、この値に基づいて加硫・作製した。Fig. 5 には、THz-TDS を用いて薄いサンプルを評価した結果を示す。図には、T90 の時刻を示す直線を記入している。本グラフは、サンプル中の 9 カ所の計測点における吸光度スペクトル強度の周波数に関する積分値の平均値 (○) と、その 9 点での積分された吸光度値のバラツキを変動係数 CV (Coefficient of Variation, ●) として示したものである。なお、本研究における吸光度

Table 2 Measured and estimated cure time T90 and T100 for thin sample and thick sample, respectively.

Cure time	T90	T100
Thin (2 mm)	12'40"	20'00"
Thick (20 mm)	25'00"	40'00"

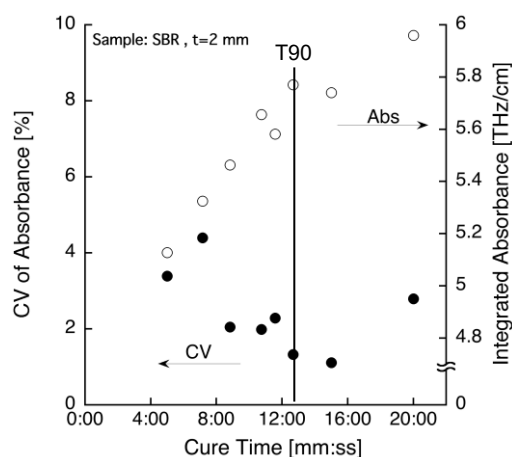


Figure 5 Integrated THz absorbance of 9 points in thin sample and coefficient of variation of the THz absorbance for 9 measured points vs the cure time.

は、サンプルの厚みの影響を排除するために、単位厚み(1 cm)当たりの値に変換している。これまでの研究によると、T90 の直前で吸光度平均値 (○) は一度減少し、その後増加に転ずる、一方、CV (●) は、T90 直前で一度増大し、その後減少していく傾向があることが分かっている。T100 のサンプルを THz-TDS で評価したのは今回が初めてであるが、吸光度平均値は増大し続けるが、CV は減少傾向が一転して増大することが明らかとなった。これは、過加硫状態となり、均一性が逆に損なわれてしまったことを反省しているのではないかと考えている。

(2) 厚物サンプル評価[1-3]

Fig.1 の専用モールドのより作製した厚物サンプルを Fig. 6 のように、Fig.2 に示した専用カッターで 6 枚にスライスした。各スライスサンプルの厚さは、3~4 mm であった。THz 計測では、各スライスの中心部を $5 \times 5 = 25$ 点計測し、イメージング処

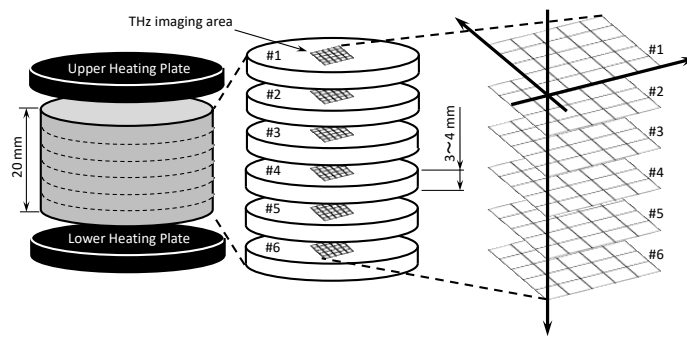


Figure 6 Sliced thick sample and the scanned area by THz-TDS.

理を行うと同時に、Fig. 5 と同様に THz 吸光度平均値と CV で評価した。#1 スライスサンプルと#6 スライスサンプルのそれぞれ上部と下部には、加硫モールドの加熱プレートがあることになる。

Fig. 7 には、加硫時間 T90 と T100 のサンプルの THz 吸光度イメージングをそれぞれ(a)と(b)に示す。イメージングに使用している配色は、吸光度が大きいほど黒に近いことを示している。本イメージングからは、T100 サンプルの方が全体として吸光度が大きいことが分かる。T100 の方が吸光度が大きい点については、 $t = 2 \text{ mm}$ の薄いサンプルで事前に計測を行った結果である Fig. 5 の吸光度グラフ (○) の傾向とも合致しており、また、従来の研究における結果とも整合しており、妥当な結果と考えている。THz 吸光度のバラツキや#1~#6 のスライスサンプル間で THz 吸光度変化の傾向が明確に分からないため、それぞれをグラフにして表示したのが Fig. 8 である。THz 吸光度はイメージングに利用した 25 点の THz 吸光度代表値の平均値、CV は 25 点の THz 吸光度代表値のバラツキを示している。このグラフから分かるよ

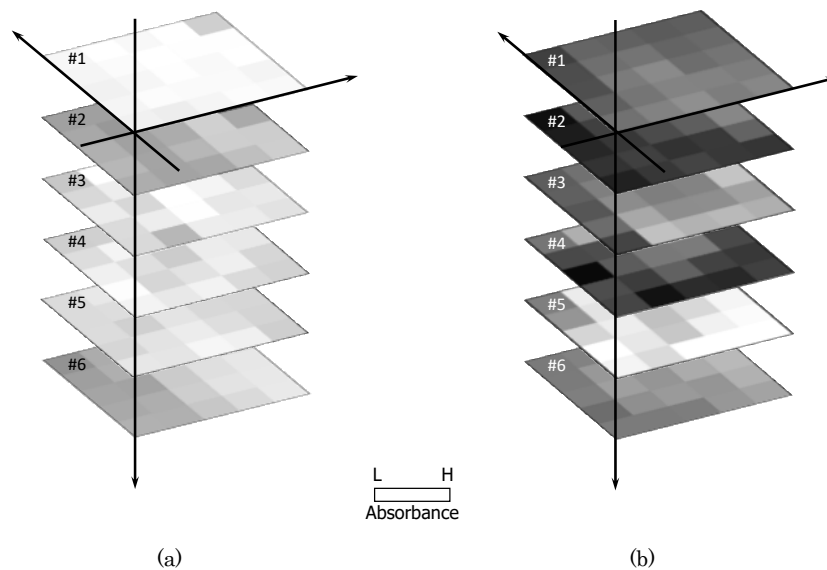


Figure 7 THz absorbance images for T90 sample (a) and T100 sample (b).

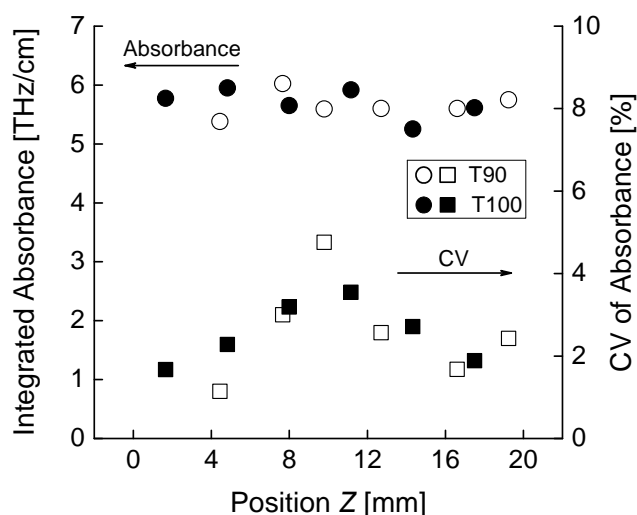


Figure 8 Averages of the THz absorbance and CVs of the absorbance dispersion in each slice.

うに、THz 吸光度については、やはり#1~#6のスライスサンプル間で大きな差異は見られず、ほぼ一定であることが分かる。現段階では、THz 吸光度が加硫ゴム内の網目鎖濃度を反映して変化していることは確認できているため、各スライスサンプルの有効網目鎖濃度 ν の評価を試みた。以下の Flory-Rehner の式に基づき算出した。

$$\nu = \frac{V_R + \ln(1 - V_R) + \mu V_R^2}{-V \left(V_R^{\frac{1}{3}} - \frac{V_R}{2} \right)} [\text{mol/mL}]$$

ここで、 V_R , V , μ はそれぞれ、溶剤で膨潤した加硫ゴム中の膨潤したポリマー(SBR)の体積、溶剤のモル体積、そしてゴム-溶剤間の相互作用定数である。なお、溶剤にはトルエンを用いた。結果を Fig. 9 に示す。この結果から、有効網目鎖濃度は T90、

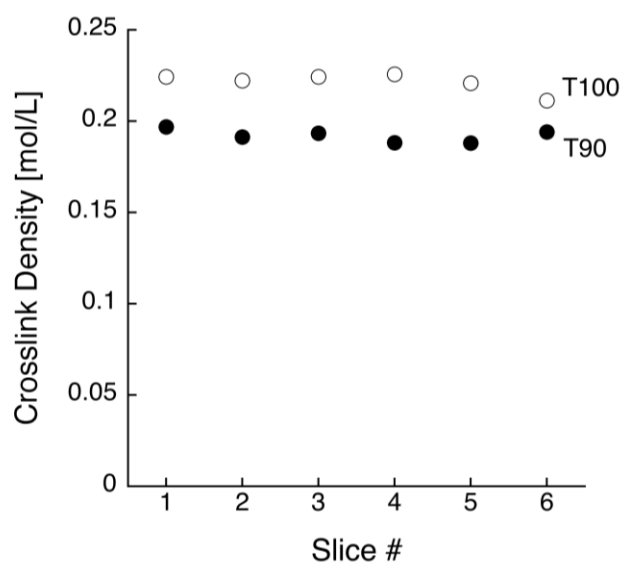


Figure 9 Crosslink densities of each slice obtained by the equilibrium swelling experiment using the same specimens in Fig. 5.

T100 両方のサンプルとも各スライスにおいて大きな差異はなく、THz 吸光度の変化

の傾向と一致していることが確認できる。

一方、Fig. 8 中の CV に関するグラフからは、CV の変化に顕著な傾向があることが明らかとなった。即ち、厚物サンプルの中心部付近の CV が大きくピークが存在し、加熱プレートに近い部位は CV が小さい傾向があることを T90 サンプルにも T100 サンプルにも確認することができる。また、中心部付近のピーク値は、T100 サンプルの方が小さくなっていることも確認できる。

(3) 厚物サンプル内の熱流・温度計測

厚物サンプル内の加硫の状況が THz 分光によりある程度把握できることが分かったため、続いて加硫反応中のサンプル内部の熱流や温度の関連について調べた。これまで用いた厚物サンプル用のモールドでは、熱流センサーをサンプル内部に設置することが困難であったため、別途専用のモールドを用意した。ただし、サンプルの厚さは $t = 15 \text{ mm}$ で加熱温度は熱流センサーの配線耐熱温度の関係で $120 \text{ }^\circ\text{C}$ が上限であった。Fig. 10 にこの結果を示す。(a)と(b)ではポリマーや配合剤、加硫条件等は同じであるが、温度センサーである熱電対と熱流センサーの設置場所がそれぞれ異なる。グラフの上にならされている図に、設置位置の x 座標 (サンプル上側表面からの距離) と熱流の方向と符号の定義を示した。また、熱電対の位置は Upper (赤)、Lower (緑) で示した。なお、熱流の単位は電圧になっているが、サンプルの比熱等の物性値を使うことで熱に変換できる。しかしながら、本研究ではそこまでは現時点では行っていない。熱流センサーの位置により、熱流の符号が逆転しその大きさもかなり異なっ

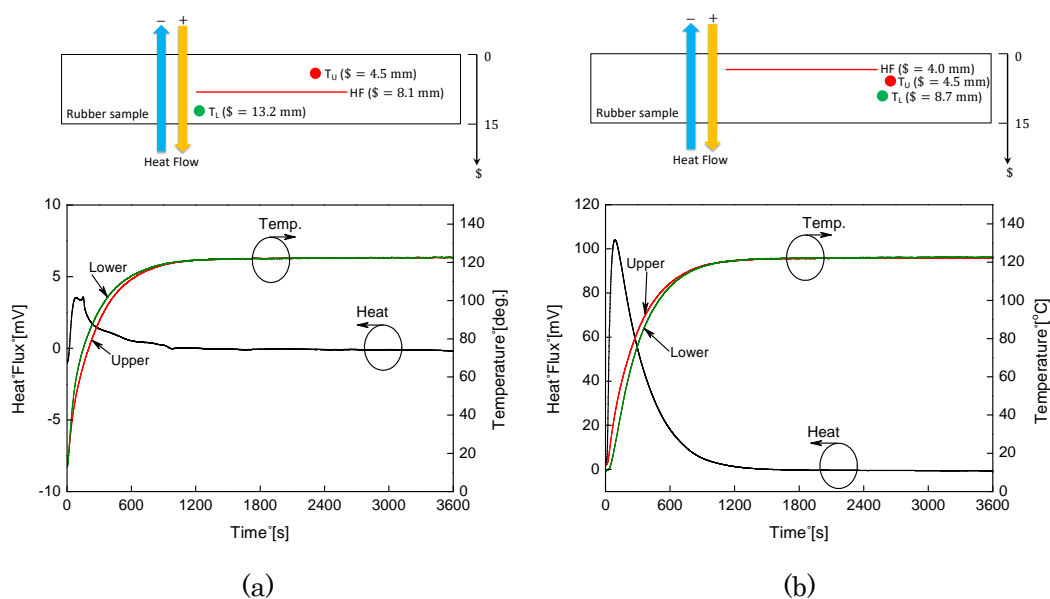


Figure 10 Heat flow and temperature inside rubber samples. (a) heat flow sensor position: almost vertical center of the sample and (b) the sensor position: near the upper surface of the sample.

いることが見て取れる。温度については、熱電対の設置位置で値が大きく変わることがないことも分かる。

【考察】

Fig. 7 と Fig. 8 の THz 分光計測の結果を見ると、THz 吸光度の値そのものからは、各スライスサンプルの加熱プレートからの距離による加硫反応の進展の差異はほとんど認められない。しかしながら、THz 吸光度の各スライスサンプルにおける計測 25 点でのバラツキを示す CV は明確な違いを示すことが判明した。すなわち、加熱電極に近いスライスサンプルでは CV は小さく、つまり THz 吸光度のバラツキ＝加硫反応による生成する網目鎖の状態は 25 点で均一になっているのに対し、加熱電極から遠い中心付近のスライスサンプルでは、CV (=バラツキ) が大きく、加硫反応の進展状況に大きな違いがあることが推測される。この状況は、THz 吸光度が加硫反応の網目構造の進展に比例している (Fig. 5 と Fig.9) ことを考慮すれば、中心付近のスライスサンプルでは、加硫反応が始まったばかりの点があるかと思えば、加硫反応がかなり進んで網目構造がかなりできている点もあるというような状況を反映していると考えるのが妥当である。

一方、加硫反応中の熱の流れ (熱流) については、サンプル表面にある加熱プレートから熱を受けて、その熱が内部に進行していく様子が Fig. 10 から見て取れる。Fig. 10 (a) のようにほぼサンプルの中心付近に熱流センサーを設置すると、熱の動きはセンサーが少し下寄りであるため下から上 (符号がマイナス) であるが、その大きさは (b) の大幅に上側にオフセットさせた場合と比較して 10 分の 1 以下であることが分かる。(b) の場合には、熱流の符号がプラスであるので、(a) の熱と比較すると大きな熱が上から下に向かって流れていることを示している。そして、いずれの場合でも、熱の流れが顕著なのは、サンプル内部の温度が過渡領域にあるときであることも明確に分かる。内部の温度分布については、過渡領域においてもそれほど大きくないことも分かる。今回の実験では、センサーのケーブルの耐熱温度の制約から 120 °C での加硫となったため反応がかなり遅く、Fig. 10 に示された加硫時間内でも T90 に達しているのかは疑問である。よって、加硫反応の進展 (網目構造の進展) と熱流、内部温度との関係は、本実験結果だけでははっきり分からない。当初、カーボンブラックを配合させると、この熱流や温度の曲線がどのように変化するかを調べる予定であったが、時間的な制約のために今回は実施できなかった。今後、継続して調べていく必要があると考えている。

【まとめ】

本研究では、THz 光を利用した厚物ゴム製品の加硫状況可視化を試みた。厚さ 20 mm の厚物ゴムサンプル作製後、6 枚にスライスして、各スライスサンプルについて、THz 計測、網目鎖濃度評価、そして、加硫反応時の熱流計測を行った。今回は、時間の制約からカーボンブラックの配合との関係を調べることはできなかったが、カーボンブラック無配合のサンプルを用いた結果、以下のことが明らかとなった。

- THz 分光により、厚物サンプル内の加硫の進捗状況を可視化することが可能である。
- サンプル評価には、THz 吸光度値そのものよりも、吸光度のバラツキ (Coefficient of variation, CV) をパラメータとするのが好ましい。
- 加硫モールドの加熱電極から遠い部位ほど加硫反応の進行度にバラツキがある。
- 加硫反応初期においては、加熱プレートからの熱の流入が大きいですが、サンプル温度が一定になると熱の流入は非常に小さくなり、一定となる。

今後の課題は、カーボンブラック配合の厚物サンプルを作製し、THz 分光計測ならびに熱流・温度計測を行い、カーボンブラックの加硫反応への影響を明らかにすることである。

参考文献

- 1) 「テラヘルツ光によるゴム内加硫深度評価の試み」、安本勇輝、神野拓也、権藤豊彦、平川靖之、P-7、2018 年日本ゴム協会 2018 年年次大会研究発表会 (2018)。
- 2) "Trial evaluation of vulcanization depth of thick rubber products by terahertz radiation", Yuki Yasumoto, Yasuyuki Hirakawa, and Toyohiko Gondo, International Rubber Conference (IRC) 2018, C02 (2018)。
- 3) 「テラヘルツ光によるゴム構造可視化への挑戦」、平川靖之、日本ゴム協会誌「ゴムの階層構造に迫る」特集号 (2018) 掲載予定。
- 4) "Dependence of THz Signals on Carbon Black Compounding Amount in Vulcanized Rubber", Yasuyuki Hirakawa, Tatsuhiko Yamauchi, Takuya Kamino, Toyohiko Gondo, Seiichi Hirano, and Tsuyoshi Noguchi, Technical Digest of CLEO: Conference on Lasers and Electro-Optics 2017, ATh4B (2017)。