

# 混練条件が CNF /EPDM 複合材の構造に及ぼす影響

岩路 仁・永田員也

Hitoshi IWABUKI and Kazuya NAGATA

キーワード      カーボンナノファイバー／EPDM／ナノコンポジット／分散  
KEY WORDS      Carbon nanofiber／EPDM／Nano composite／Dispersion

## 1 はじめに

昨年度、カーボンナノファイバー(CNF)と各種エラストマーを複合化したナノコンポジットの構造について報告した<sup>1)</sup>。CNF は主鎖に不飽和炭素結合をもつエラストマー(NR、NBR など)への分散は良好であったが、安定なポリメチレン型の飽和主鎖をもつ EPDM にはほとんど分散しなかった。EPDM はガラス転移点が低く、耐熱性にも優れるため、幅広い温度範囲で性能維持が要求される自動車用ゴム部品への適用が広がっている。CNF/EPDM 複合材も CNF の高剛性・高弾性などを生かした高機能なゴム部品として実用化が期待されているが、現状の CNF/EPDM 複合材にはきわめて多いマクロ欠陥が見られ、ゴム部品として致命的な欠点を持っている。ここでは、CNF 強化エラストマー製品の実用化をにらんで、CNF の均一分散が難しかった EPDM への CNF の分散改良について検討を行った結果について報告する。

## 2 実験

CNF (ILJIN 社製、直径の算術平均 13nm)と EPDM (JSR 製 EP22)の複合化は6インチオープンロールで行った。まず、ロール間隙を 0.5mm にして、ロール温度 20°C で EPDM 100 重量部とステアリン酸 1 重量部、CNF 10 重量部を混合した後、所定のロール温度(20~100°C)で所定時間(0~30 分)、混練を追加した。再びロール温度を 20°C として 2 官能性パーオキシサイド(1,3-Bis (t-butyl peroxyisopropyl) benzene) 2 重量部を添加し、ロール間隙 0.3mm で薄通しを 10 回行った。薄通しした試料を約 1.1mm 厚に圧延し、175°C で 20 分間プレス架橋して約 1mm 厚の架橋シートを得た。

架橋シートを JIS 6 号ダンベル形に打ち抜き、室温にて 500mm/min の速度で引張試験を行って 100%引張応力( $M_{100}$ )、引張強さ( $T_B$ )および破断伸び( $E_B$ )を評価した。形態観察は、実体顕微鏡による架橋シートの切断面の観察、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による引張破断面の観察を行った。

## 3 結果と考察

図 1 に追加混練時のロール温度を変えた試料について切断面の実体顕微鏡写真を示した。追加の混練を行わなかった試料は、実体顕微鏡観察で 100  $\mu$ m オーダーの大きな CNF の凝集塊が多数観察され、著しい分散不良を示した。大きな CNF 凝集塊の数はロール温度が低くなるにつれて少なくなった。CNF のマクロな分散性向上には、機械的な剪断力が有効であると考えられる。しかし、ロール温度 20°C では、10 分間の追加混練で大きな凝集塊はほとんど見られなくなるが、混練時間を延ばしても凝集塊の細分化が進むだけであった(図 2)。ロール温度 80°C の場合、混練時間が長くなるにつれて、大きな凝集塊はあまり減少しない一方で、平滑な切断面が占める面積は大きくなり、小さい凝集塊は減少していると思われる。(図 3)。図 4 にロール温度 20°C および 80°C で追加混練した試料の、引張破断面の FE-SEM 像を示した。撮影したのは CNF 凝集塊がない部分で、CNF は白く見えている。20°C よりも 80°C の混練で微細かつ均一に CNF が分散していることが確認された。分子の極性に乏しい EPDM では、混練時に発生するフリーラジカルが、CNF のマイクロ分散に重要な役割を担うと推測される。以上の結

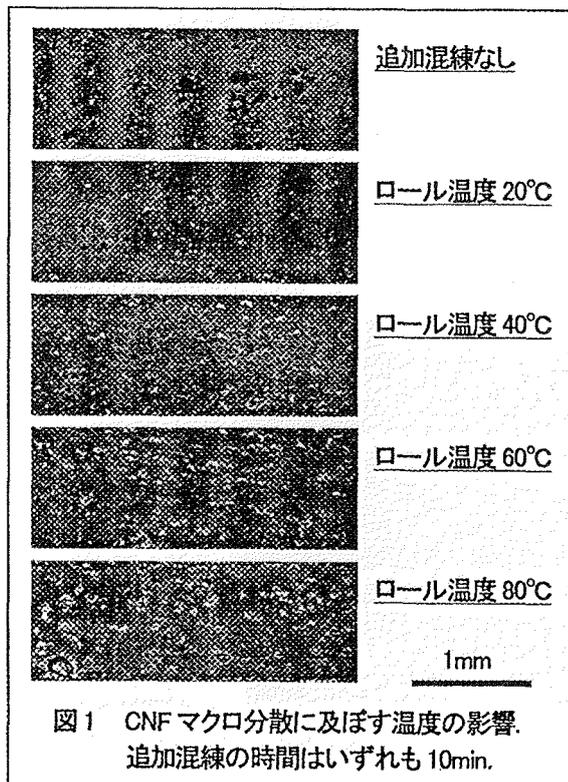


図 1 CNF マクロ分散に及ぼす温度の影響。  
追加混練の時間はいずれも 10min.

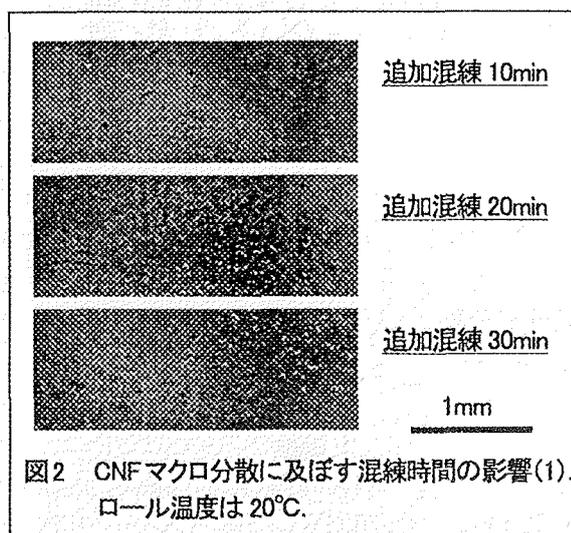


図2 CNF マクロ分散に及ぼす混練時間の影響(1).  
ロール温度は 20°C.

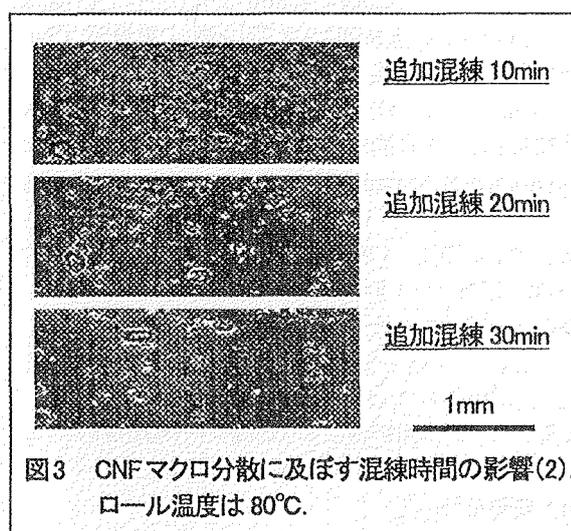


図3 CNF マクロ分散に及ぼす混練時間の影響(2).  
ロール温度は 80°C.

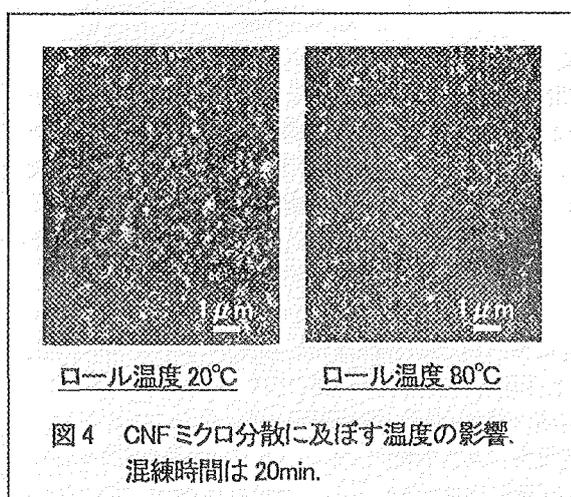


図4 CNF ミクロ分散に及ぼす温度の影響.  
混練時間は 20min.

果から、低温での混練と高温での混練を組み合わせること  
で、良好な分散が得られると推測されるので、20°Cで追  
加混練したのち、さらに高温で追加混練する 2 段階混練  
を施した試料を作製して、CNF 分散を調べた(図5)。1 段  
階目のロール温度 20°Cにおける混練の大きな剪断効果  
により、全ての試料で大きな凝集塊は全く見られなかつ

た。2 段階目のロール温度が高くなるにつれて、切断面  
は平滑となり、2 段階目のロール温度が 100°Cの試料で  
は、欠陥がほとんど観察されなくなった。

複合体の力学物性は CNF の分散状態を反映して変化  
した。今回最も良好な分散が得られた試料(追加混練条  
件:20°C/10 分+100°C/10 分)は、追加混練をしない試料  
と比べて  $M_{100}$  が 1.6 倍、 $T_B$  が 1.7 倍に向上し、 $E_B$  はほと  
んど変化しなかった。EPDM 単体との比較では 10phr(約  
4 vol%)の CNF 配合で  $M_{100}$  が 3.1 倍、 $T_B$  が 4.2 倍に向上  
し、 $E_B$  は 0.9 倍となった。

#### 4 まとめ

優れた低温および高温特性により、今後用途が拡大  
すると予測されながら、CNF の均一分散が難しかった  
EPDM マトリックスについて、CNF の分散向上を目的に  
混練条件の検討を行った。その結果、CNF のマクロ分散  
の向上にはロール温度をより低く設定することが有効で  
あり、ミクロ分散の向上にはロール温度をより高く設定す  
ることが有効であることが分かった。マクロ分散とミクロ分  
散の混練条件は互いに背反するが、低温での混練の後  
で高温の混練を行う 2 段階混練によって、きわめて良好  
な CNF 分散状態を得ることができた。CNF/EPDM 複合  
材の伸長応力および引張強さは CNF 分散の向上によっ  
て大きく向上した。その際、破断伸びの変化はほとんど  
なく、柔軟さは保たれていた。CNF の補強効果は従来用  
いられてきたカーボンブラックと比較しても大きいと言え、  
今後、高剛性・高弾性が要求されるゴム部品への応用が  
期待される。

#### 参考文献

- 1)岩藤 仁, 永田員也 : 岡山県工業技術センター報告,  
31, 49 (2005)

※本研究は、経済産業省フォーカス 21 の『カーボンナノ  
ファイバー複合材料プロジェクト』の一環として NEDO の  
一部助成の元に実施したものである。

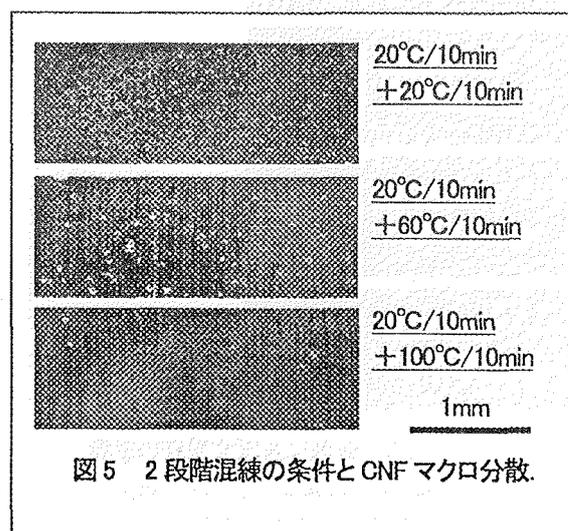


図5 2 段階混練の条件と CNF マクロ分散.