

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：ゴム練り工程評価のための電流曲線の等価電気回路による理解

本研究では、申請者等が見出した、加熱・圧縮したゴム試料に電圧を印加して流れる電流を計測することでゴム評価を行う手法について、ゴム試料の等価電気回路を導出し、電流変化の経時変化の理解を試みた。ゴム試料として、電流が大きく評価の容易な NBR を取り上げ、ゴム製品製造工程に従い、5 種類の状態を評価した。研究においては、社会情勢の急激な変化に伴う円安・原材料・工賃等の上昇により予算が逼迫し、研究にかなりの制限が課せられた状態となってしまった。以下に、その点を含め、実験装置、実験結果、考察に分けて詳細を報告する。

【予算の逼迫】

申請は、予算総額 100 万円で採択いただいたが、設備備品として考えていたゴム試料 Al 製金型、等価電気回路導出ソフトウェアの見積もりを再度取り直したところ、金型は当初予定の 1.5 倍、ソフトウェアは外国製であることもあり 2 倍近い価格となり、研究の進展状況にも大きな影響を受けた。

【実験装置】

ゴム試料の電流評価は、Fig. 1 のスイッチ S1 がオン、S2 がオープンの状態、ゴム試料を金型で加熱・圧縮しながら電圧を印加し、流れる電流を計測するものである。等価回路算出は、この時にスイッチ S2 もオンとして、電気的インピーダンスをインピーダンスアナライザにより計測するのが理想的である。しかしな

がら、申請者等の研究室には電圧印加状態で計測可能なインピーダンスアナライザは持ち合わせず、新規導入するには高額なため、今回は、ゴム製造工程のそれぞれの段階で得られるゴム試料を金型にセットし、インピーダンス計測に適した加熱・圧縮状態で S1 をオープン、S2 をオンとして評価を行った。試料は、金型（モールド）上側の主電極と下側の対電極で挟まれることになり、その状態でインピーダンスを計測する。

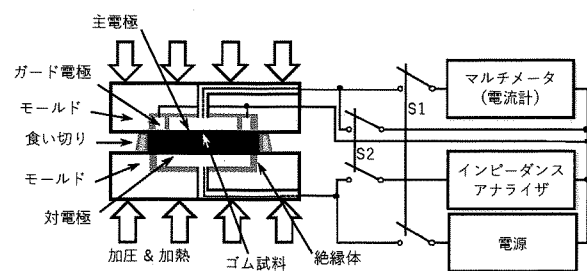


Figure 1 Experimental setup for electrical current and impedance measurements.

(1) 評価用専用金型

これまで研究者の所属するグループで使用してきた金型は、電流計測専用のものに、追加でインピーダンス計測ができるようにしたもので、使い勝手が良好とは言えず、頻繁に断線するなど課題が多かった。そのため、本研究用に専用の金型を設計し作製した。その際に、電極周辺部を大幅にブラッシュアップし、ある程度の厚さの試料まで対応した。従来の金型は、配線には接続端子がなく、その影響のため断線が頻発したため、電流計測用とインピーダンス計測用、それぞれにSMA コネクタを設置した。Fig. 2 にその図面を示す。従来であれば、外注するものであるが、近年予想以上に工賃が上昇し、必要な物品が購入できなく恐れが出たため、多少時間と、材料費+ α 程度で作製することができた。

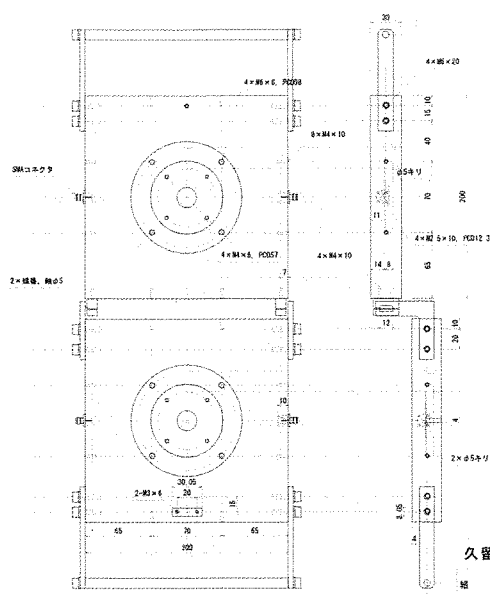


Figure 2 Technical drawing of special mold for impedance measurements.

(2) 等価電気回路導出ソフトウェア

本研究では、既設備品のケミカルインピーダンスアナライザー (HIOKI, IM3590) で計測したデータを元に等価電気回路を考えていくが、その際に市販ソフトウェアを利用すると、非常に便利で時間の節約にもなる。そのため、申請時には ZView® For Windows (Scribner) を考えていたが、想定外の急激な円安のために、価格が 2 倍近くに跳ね上がってしまい、上記の専用金型の製作や、その他の調達にも支障をきたすことが判明した。そのため、急遽計画を変更し、Fig. 3 に示すような手順で等価回路を検討することとした。図のグレーで示された箇所が (市販ソフトでは自動であるが) 手作業になり、ソフトウェアを汎用数学処理ソフトの Mathematica と PC を複数用意し、処理速度の低下を抑えた。

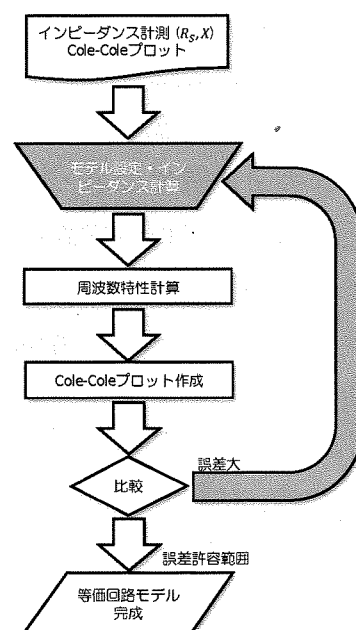


Figure 3 Flowchart of equivalent electrical circuit derivation.

【試料】

本研究における試料は、より大きな電流が流れる極性ゴムの NBR をベースとし、系が単純になるようにカーボンプラック等のフィラーを含まない白ゴムとした。配合は、Table 1 の通りとしたが、当初は配合比を数通り試みる計画としていた。しかし、上記のように、機器調達等で計画に狂いが生じたため、今回は表の通りの基本配合のみの評価としている。また、これまでの研究により、原材料状態が結果に大きく影響することが明らかとなったため[3]、全て新しいものを用意した。

Table 1 Compound formulation of the samples.

Ingredient	Material	Quantity
Polymer	NBR	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

実験では、Table 2 に示すような 5 種類の試料を用意し、インピーダンス計測を行った。並行実施した研究により、コンパウンド等の保管状態・期間が結果に影響することが判明した[4]ため、試料作成後可能な限り 2 週間以内に計測を行なった。便宜上、①～⑤の試料番号を付けた。インピーダンスを正確に計測するには、試料と計測用の電極が安定して接触していることが不可欠であるため、温度 50°C、圧力 10 MPa の条件下で 2 時間放置後に計測を開始することとした。また、計測する周波数範囲は、1 mHz~200 kHz とした。

Table 2 Tested samples for electrical impedance measurements.

Sample#	Process	Rotation Number [rotations]	Sample Weight [g]
①	Polymer	0	3.5
②	Premass	10 rpm × 5 min = 50	3.5
③	Masterbatch mixing	20 rpm × 10 min = 200	3.5
④	Final mixing	20 rpm × 30 min = 600	3.5
⑤	Vulcanized	—	3.5

【実験結果】

実験では、所定の条件で金型に設置した試料をケミカルインピーダンスアナライザーで複素インピーダンス $\dot{Z} = Z' + jZ''$ を計測した。Z' はインピーダンスの実部で抵抗

成分、 Z'' はインピーダンスの虚部でリアクタンス成分を表す。 j は電気電子分野での虚数単位である。 ω を電源各周波数とすると、 Z'' にはコイルによるインダクタンス L 成分(ωL)、コンデンサによるキャパシタンス C 成分($1/\omega C$)をそれぞれ含むことになるが、金型が平行平板コンデンサ様の形状のため、キャパシタンス成分が支配的である。

一つの試料の計測が終了すると、インピーダンスの周波数特性をナイキスト線図の虚軸を上下反転させた Cole-Cole プロットを作成し、想定した等価回路モデルでこのプロットを如何に正確に再現できるのかで評価した。なお、等価回路は、電気化学インピーダンス法[1, 2]を参考に導出した。

(1) ①ポリマー試料の等価回路

NBR ポリマーのみを金型にセットして、インピーダンスを計測した結果を Cole-Cole プロットにしたものを Fig. 5 に示す。電気化学では、半円状の変化は容量性半円と呼ばれ、RC 並列回路に対応する。しかし、この容量性半円は、若干歪んだ半円であるため、等価回路モデルとしては、Fig. 6 に示す RC 並列回路に直列に抵抗が接続されたものが最適であるとの結論を得た。

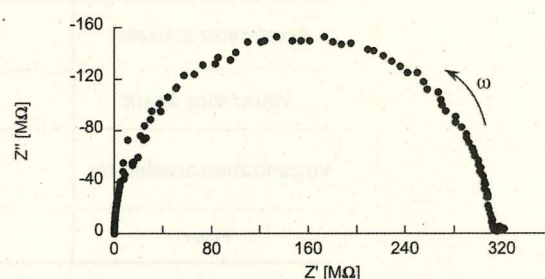


Figure 5 Cole-Cole plot of NBR polymer. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

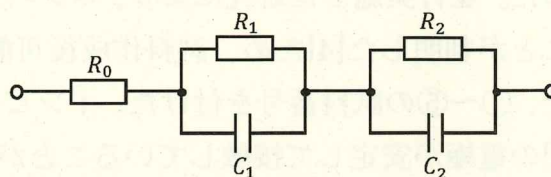


Figure 6 Equivalent circuit of NBR polymer.

(2) ②素練り試料の等価回路

NBR ポリマーを密閉型混練機で 50 回転素練りした試料を金型にセットして、インピーダンスを計測した。結果を Cole-Cole プロットとして Fig. 7 に示す。この試料の場合も、容量性半円が得られたため、ポリマーの場合と同様に RC 並列回路が、等価回路モデルとして想定される。各回路素子の値をフィッティングパラメーターとして評価したところ、ポリマー試料の等価回路 Fig. 6 と同様な等価回路が得られた。ただし、各素子の値は異なり、特に抵抗値が小さくなる。

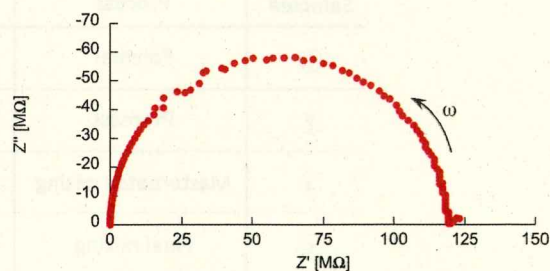


Figure 7 Cole-Cole plot of NBR premass sample. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

(3) ③A 練り試料の等価回路

素練り試料に加硫促進剤の ZnO とステアリン酸を加えて、密閉型混練機で 200 回転追加練りした A 練り試料を金型にセットして、インピーダンスを計測した。結果を Cole-Cole プロットとして Fig. 8 に示す。この試料の場合にも、容量性半円が得られているが、グラフの赤丸部分の極低周波域にヒゲのような立ち上がりの成分が観察された。このヒゲは、ポリマー試料や素練り試料の場合にも小さなものが観察されており、ポリマー⇒素練り⇒A 練り、と練り工程が進むにつれて、左側の容量性半円に対する割合が大きくなっていることが読み取れる。A 練り試料の場合には、無視できないほどの大きさになってきている。このヒゲが直線である場合には、電気化学ではワールブルグインピーダンス $\dot{Z}_W$ と呼ばれる回路素子で再現できる。電極上での還元体もしくは酸化体の拡散に由来する項とされる。 σ を拡散条件に関する定数とすると、

$$\dot{Z}_W = \frac{(1-i)\sigma}{\sqrt{\omega}}$$

で表すことができる。回路としては、Fig. 9 (a) で与えられる。一方、直線ではなく、小さな容量性半円の一部であると見ることもできる。その場合には、Fig. 9 (b), (c) のような 2 種の RC 並列回路の直列もしくは並列接続で再現できる。

A 練り試料の等価回路については、現在も検討中である。ただし、抵抗値は素練りよりもさらに小さくなることは Cole-Cole プロットから自明である。

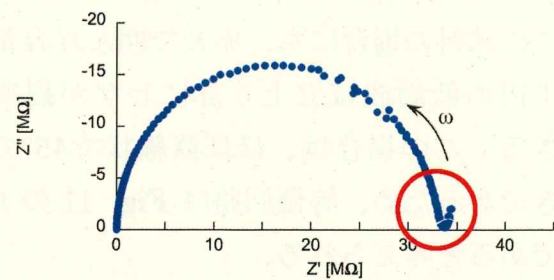


Figure 8 Cole-Cole plot of NBR masterbatch sample. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

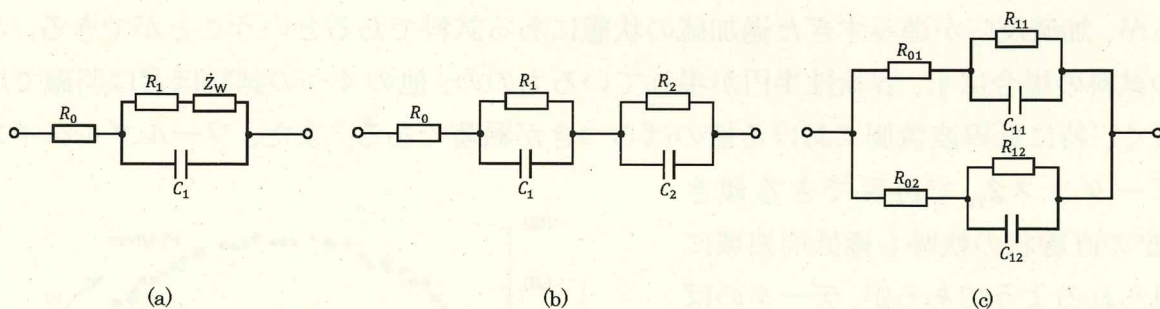


Figure 9 Equivalent circuit consisted of (a) Warburg impedance (b) series connection of two RC parallel circuits and (c) parallel connection of two RC parallel circuits.

(4) ④B 練り試料の等価回路

A 練り試料に加硫剤 S、3 種の加硫促進剤を加えて、密閉型混練機で 600 回転追加練りした B 練り試料を金型にセットして、インピーダンスを計測した。結果を

Cole-Cole プロットとして Fig. 10 に示す。この試料の場合にも、赤丸で囲んだ容量性半円の低周波域立上り部にヒゲが観察できる。この場合は、ほぼ直線状で45°の傾きであるため、等価回路は Fig. 11 のようであると考えられる。

(5) ⑤加硫ゴム試料の等価回路

B 練り試料を温度150°C、圧力10 MPaの条件下で加硫した加硫ゴム試料を金型にセットして、インピーダンスを計測した。加硫ゴムは、(1) ~ (4) までの試料とは異なり、架橋の効果により形状を保つため、金型の上下の電極間にきれいにセットされないと、事前に2時間の予備的な圧縮を行っても、安定した結果を得ることが困難であった。そのため、本試料も継続して計測を行っている最中である。ここに示す Fig. 12 の Cole-Cole プロットは、最適加硫時間 T90 の2倍近い時間、加熱・圧縮したものを、そのまま24時間程度放置・冷却し、他の試料と同条件で計測したものである。上下の電極間にはきれいに密着しているが、加硫反応が進みすぎた過加硫の状態にある試料であるということが出来る。この試料の場合にも、容量性半円が現れているものの、他の4つの試料ほどは明確ではなく、特に低周波数側における値のばらつきが顕著である。また、ワールブルグインピーダンス $\dot{Z}_W$ で再現できる傾き45°の直線状の軌跡も極低周波域に見られるようであるが、データのばらつきにより、やはり不明確である。インピーダンスの値に注目すると、加硫前の4種類の試料とは桁違いに大きくなっていることを確認できる。

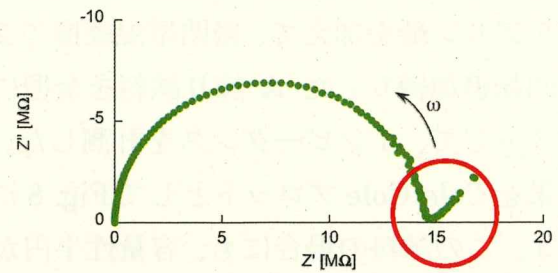


Figure 10 Cole-Cole plot of NBR final mixing sample. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

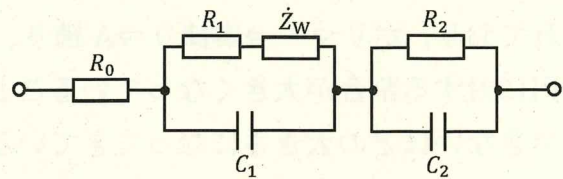


Figure 11 Equivalent circuit of NBR final mixing sample.

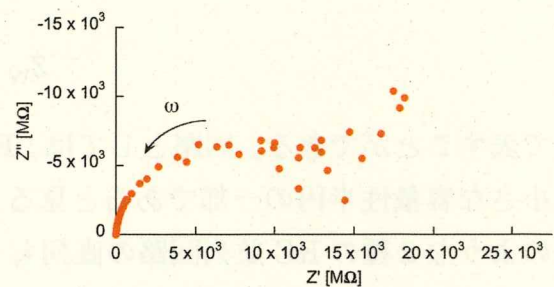


Figure 12 Cole-Cole plot of NBR vulcanized sample. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

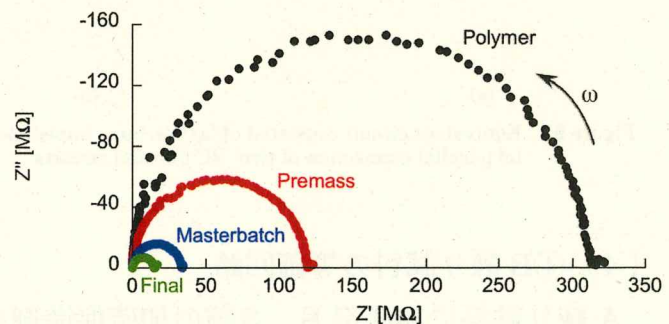


Figure 13 Cole-Cole plots of four NBR samples. Angular frequency ω varies from 1 mHz to 200 kHz.

現在、最適加硫時間で加硫を中止し、その後自然冷却した状態に近い試料を作成する条件を検討している。準備が整い次第、再度インピーダンス計測を試みる計画である。

最後に、加硫ゴム試料を除いた 4 種類の試料の Cole-Cole プロットをまとめた結果を Fig. 13 に示す。練り工程が進むとインピーダンスが小さくなっていった様子がよく分かる。

【考察】

今回の NBR 試料のインピーダンス計測から、基本的な等価回路の構成は、Fig. 6 のようなものであると考えられる。これに、ワールブルグインピーダンスが追加されたり、RC 並列回路が更に直列・並列になっているだけと推察できる。これらのことを元に、Fig. 14 の等価回路が共通する回路構成として考えられる。つまり、2 つの電極（主電極と対電極）により決まる回路と、内部のポリマーを含む化学種（化学反応を含む）に相当する回路である。電気化学インピーダンス法[1, 2]によると、電極側の抵抗 R_{ct} 、キャパシタンス C_{dl} は、それぞれ電荷移動抵抗と電気二重層容量を示している。そのため、電極部の回路成分も接している化学種に依存するため、回路素子の値を固定して議論することはできない。一方、化学種の方では、ポリマーのみ、ポリマー+加硫促進剤、ポリマー+加硫剤+加硫促進剤、加硫ゴムと状態が大きく変わっていくことを反映して、お互いに大きな差異が生じるものと予想される。

既述のように大半の試料は容量性半円が 2 つ直列接続された回路が再現性が高かったが、議論を単純にするため、Fig. 15 に示すような容量性半円一つの理想的な等価回路を考えることにする。容量性半円の頂点の箇所に対応する角周波数から、以下の関係式で R_1 と C_1 を求めることができる[1]。

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_1 C_1}$$

Fig. 12 の加硫ゴムの結果は、このプロットから大きく外れるため除外し、その他の 4 つの試料のプロットから読み取れるパラメーター（ ω_{max} , R_0 , R_1 ）と、その結果算出できるパラメーター C_1 を Table 3 にまとめた。

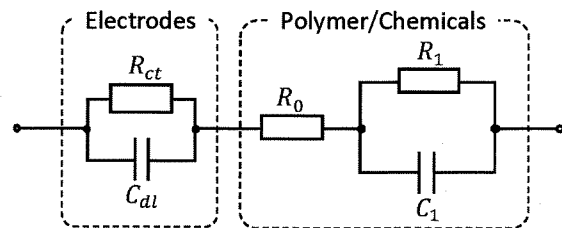


Figure 14 Possible configuration of equivalent circuit of NBR samples.

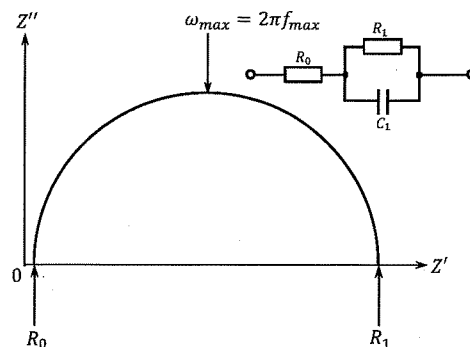


Figure 15 Simple and ideal Cole-Cole plot with the equivalent circuit for discussion.

Table 3 Estimated C_1 based on experimental values under assumption of capacitive semicircle plots.

Samples	ω_{max} [rad/s]	R_0 [Ω]	R_1 [M Ω]	C_1 [pF]
①Polymer	76.655	629	314	41.6
②Premass	191.64	583	119	43.9
③Masterbatch mixing	779.12	890	47.8	26.9
④Final mixing	1.7216×10^3	729	14.6	39.8
⑤Vulcanized	0.73513	1040	—	—

容量性半円のピーク値を取る角周波数 ω_{max} は、練り工程が進むに従い増大するが、半円の低周波側の立ち上がり点に相当する低周波極限抵抗 R_1 は、逆に減少していく傾向が見える。 ω_{max} と R_1 から求まる C_1 も、似た傾向を示すが、 R_1 ほど顕著な変化を示していない。また、半円の高周波側の終着点である高周波極限抵抗 R_0 は、 R_1 とは逆に増大傾向である。加硫ゴムのデータは参考値であるが、加硫ゴムでは大きく値が異なっている。

これらの傾向を、電気化学の溶液に主電極と対電極の2つを挿入しただけの単純な系[1, 2]に当てはめて考えてみる。 C_1 は、電極表面における溶液との間の電気二重層容量に相当するが、ポリマーしか存在しない①ポリマー試料と②素練り試料では、ほぼ値に差はなく NBR ポリマー自身の電気的な特性（誘電率）を反映しているものと考えられる。そして、③A 練り試料では一度値が低下し、④B 練り試料で再び増大する。電気化学では電荷移動抵抗に相当するものと考えられている低周波極限抵抗 R_1 は、②素練り試料で1/3程度に低下し、②A 練り試料、③B 練り試料と配合試薬が増えるにつれ、値が劇的に減少する。これは、電気的には不純物が多く存在するようになり、その分だけ電荷移動を担う化学種が増え、結果として抵抗が低下していると考えられることができる。

一方、高周波極限抵抗 R_0 は、電気化学では溶液抵抗とされている。本実験では、値に若干の変化は見られるものの、低周波極限抵抗 R_1 ほどではなく比較的安定している。そのため、今回のようなゴム試料では、ポリマー自身、もしくはコンパウンドのベース（マトリクスのようなもの）により決定される抵抗と考えることができる。ただし、通常のゴムポリマーの電気抵抗率（体積抵抗率）から決定される値とは全く別のものである。なぜならば、抵抗値が桁違いに小さいためである。素練りで可塑性が向上する②素練り試料で値が低下していることから、2つの電極と試料との接触抵抗と考えるのが妥当である。逆に、③A 練り試料での R_1 の上昇は、無機物である亜鉛華の添加の影響が可塑性に影響した結果と考えられる。⑤加硫ゴム試料では急激に R_0 の値が増大しており、①～④の試料とは全く異なる特性を有すると考えることができる。

Table 4 Derived volume resistivity and relative permittivity for evaluated samples except for cured sample.

Samples	R_1 [M Ω]	C_1 [pF]	ρ [Ω /cm]	ϵ_r
①Polymer	314	41.6	1.110×10^{10}	13.3
②Premass	119	43.9	4.206×10^9	14.0
③Masterbatch mixing	47.8	26.9	1.689×10^9	8.60
④Final mixing	14.6	39.8	5.160×10^8	12.7

これは、加硫反応による網目鎖による影響と考えることができる。

通常、ゴムの電気的物性値として知られている値は、この実験結果では低周波極限抵抗 R_1 と電気二重層容量 C_1 と考えるのが妥当である。そこで、①～④の試料について、電極直径3 cmと電極間距離2 mmの寸法を元に、電気抵抗率、並びに比誘電率を算出した結果が Table 4 である。NBR ポリマーの体積抵抗率が $10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{cm}$ 、比誘電率15~20との参考値と非常に近い値[5]が得られていることが確認できる。つまり、この RC 並列抵抗回路部に各試料の情報が入っていると考えることができる。通常、合成ゴムポリマーでは素練りは必要ないと言われているが、今回の結果からは、素練りによる分子鎖の切断・弾性の減少が生じ、結果として可塑性が増し、抵抗値が半分程度に下がったと考えられる。また、その効果の一つとして、先述のように電極との接触抵抗に相当する R_0 も低下している。誘電率に関しては、素練りでの効果は殆どないと考えられるが、③A 練り試料、④B 練り試料では無視できない変化が見られる。

以上は、単純な容量性半円であるとの仮定に基づいた考察であるが、実際には半円状の曲線は歪んでおり、Fig. 6, 9, 11 に示したような追加の回路成分の考慮が不可欠になる。これらの回路を用いた解析は完了していないため、ここでは、①ポリマー試料の Fig. 6 の等価回路に関する考察（途中経過）をここに示したい。Fig. 15 (b)に改めてこの二つの RC 並列回路の直列接続回路を示す。2つの容量性半円のうち、高周波側に電荷移動抵抗 R_{21} の大きな RC 並列回路が、低周波側に R_{22} の小さな RC 並列回路が配置されることになる。しかし、明確に2つの容量性半円が分離できるような実験データではないため、二つの電荷移動抵抗 R_{21}, R_{22} ($R_{21} > R_{22}$) の差異は一桁程度であった。この二つの電荷移動抵抗 R_{21}, R_{22} と Fig. 15 (a)の一つの電荷移動抵抗 R_{11} との関係は、理想的には

$$R_{11} = R_{21} + R_{22}$$

であり、現在の解析結果では、この関係をほぼ満足する結果となっている。一方、電気二重層容量 C_{21}, C_{22} は、2つの容量性半円の頂点における角周波数に大きな差異がないため、 $R_{21} > R_{22}$ の関係を相殺するため、 $C_{22} > C_{21}$ の関係となっている。また、

$$1/C_{11} = 1/C_{21} + 1/C_{22}$$

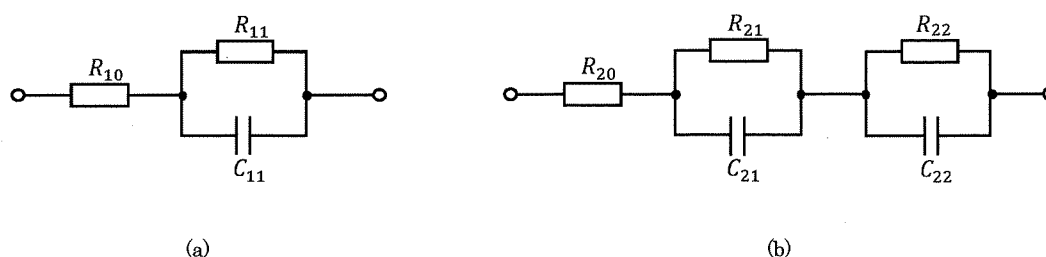


Figure 15 Equivalent circuit consisted of (a) single RC parallel circuit and (b) two RC parallel circuits.

の静電容量の直列接続の関係を理想的には満たすことになるが、現在の解析結果も、ほぼこの関係を満足している。これらの電荷移動抵抗と電気二重層容量の関係から、Fig. 15 (a)の単一の RC 並列回路が、同図(b)の二つの RC 並列回路に分割されていることが、①ポリマー試料では解析上でも確認できたことになる。

実験データへのフィッティングを改善するために、③A 練り試料と④B 練り試料については、Fig. 11 に示す二つの RC 並列回路の片方の電荷移動抵抗に直列にワールブルグインピーダンス Z_w を直列に接続した等価回路について解析を行った。その結果、③A 練り試料の方が、④B 練り試料よりも拡散条件に関する定数 σ が 2 倍程度大きい結果となった。拡散は、化学反応に関する電荷（イオンもしくは電子）の拡散と考えられるため、③A 練り試料の方がコンパウンド内部で反応が相対的に活発化している可能性がある。ただし、フィッティングが十分ではないところもあるため、あくまでこれらは途中経過である。

これらに関する詳細な考察は、各試薬の配合量を変えた試料による実験が不可欠である。また、RC 並列回路の並列接続については未検討である。さらに、非理想的なコイルやコンデンサを再現するための CPE (Constance Phase Element) 素子を含めた回路についても検討を行っている。これらも含めて、今後の課題としたい。

【まとめ】

本研究では、申請者等が見出した、加熱・圧縮したゴム試料に電圧を印加して流れる電流を計測することでゴム評価を行う手法について、ゴム試料の等価電気回路を導出し、電流変化の経時変化の理解を試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ゴム製品製造工程に伴い、Cole-Cole プロットの形状も変化する。
- 最終的な加硫ゴム試料以外は、練り工程が進むにつれ、電氣的インピーダンスの大きさが減少する。
- Cole-Cole プロットでは容量性半円が得られ、等価回路には RC 並列回路と抵抗が直列接続されている回路が基本要素として含まれている。

- RC 並列回路に直列接続される抵抗は、二つの電極と試料との接触抵抗である可能性が高い。
- 得られる容量性半円は厳密には歪んでおり、二つの RC 並列回路を直列接続、もしくは並列接続する等価回路が考えられる。
- ワールブルグインピーダンスや CPE を回路要素として考える必要がある。

今後は、各試薬の配合量を変えた試料による実験により、等価回路の各部の役割を明確化し、ゴム製品製造時における各試料のゴム等価回路を明らかにしたい。

参考文献

- 1) 板垣昌幸、「電気化学インピーダンス法 第2版 原理・測定・解析」、丸善出版 (2011)。
- 2) 城間 純、「電気化学インピーダンス 数式と計算で理解する基礎理論」、化学同人 (2019)。
- 3) 平川靖之、権藤豊彦、渡邊剛志、「ゴム電流評価におけるポリマー・試薬変性の電流曲線への影響」日本ゴム協会 2023 年年次大会研究発表 A-9, 神戸, (2023)。
- 4) 平川靖之、権藤豊彦、渡邊剛志、「電流計測によるゴムコンパウンド保管状態の評価」日本ゴム協会 2024 年年次大会研究発表 B-17, 名古屋, (2024)。
- 5) https://kayo-corp.co.jp/common/pdf/rub_propertylist.pdf