

木材由来ナノカーボンを配合したシール用ゴム材の特性  
Characteristics of Seal Rubber Material Mixing Wood-derived Nano-carbon

内山工業（正）\*石田 浩規 香川大・工（正）大宮 祐也

Koki Ishida\*, Yuya Omiya\*\*

\*Uchiyama Manufacturing Corp., \*\*Kagawa University

1. はじめに

気候変動が地球規模の課題となる中、近年ではカーボンニュートラル社会に向けて温室効果ガス排出量の削減と同時に、何らかの手段で温室効果ガスを大気中から吸収もしくは除去することが求められている。それを可能にする手法の一つとして、二酸化炭素を吸収・固定する木質材料を有効利用することが考えられる。これまで木質材料からカーボンブラック(CB)を合成する研究は多く行われてきた<sup>1)</sup>。しかしながら、そのCBをゴム材料に配合し、各種特性を示した研究は十分ではなく、現在でもオイルファーンネス法で製造される石油由来CBが、タイヤなどゴム製品の補強材として広く利用されている。そこで本研究では、細かく粉碎したスギ木粉を成分抽出といった前処理をせずに直接炭化させ、木材由来ナノカーボン(WNC; Wood-derived Nano-carbon)を合成した。そして、WNCを配合したゴム材の特性を石油由来CB配合のゴム材の特性と比較し、今後の工業利用への可能性を検討した。

2. 木材由来ナノカーボン(WNC)の合成

鉄イオンを核としてカーボンを収集するため、原料のスギ木粉には予め5 mass%の硝酸鉄水溶液を含浸させ、乾燥後に電気炉を用いて窒素雰囲気下で炭化させた。炭化時の温度履歴は、まず500℃で保持して木粉中の水分や木酸といった揮発分を除去し、その後で850℃まで昇温して炭化させた。

この時点のWNCには鉄イオンが含まれるため、その除去とWNC自体の微細化のため酸洗浄を行った。酸洗浄は、電気炉から取り出したWNCに硝酸1.38 mol/Lを加え、ホットスターラー上で60℃に保温して24 h 攪拌した。その後、吸引ろ過を行い、ろ液のpHが5以上になるまで精製水で洗浄を繰り返して鉄イオンと酸を除去した。

洗浄後は更に微細化と均一化を目的としてホモジナイザーで処理し、最後に冷凍乾燥で脱水することで、Fig.1に示す外観の粉末状WNCを得た。

Fig.2に示したWNCのTEM観察結果から、カーボンの1次粒子径は30 nm前後と推定される。次に、JISに基づく粉体特性の測定結果をTable 1に示す。WNCは一般的なCB（例えば分類FEF）と比較して、ヨウ素吸着量や窒素吸着比表面積は大きな値を示す一方、DBP吸収量は同等であった。これらのことから、アグリゲートは同程度のストラクチャー構造を有するが、1次粒子の内部空洞化が進んだ材料であると推察出来る。



Fig.1 Appearance of WNC powder

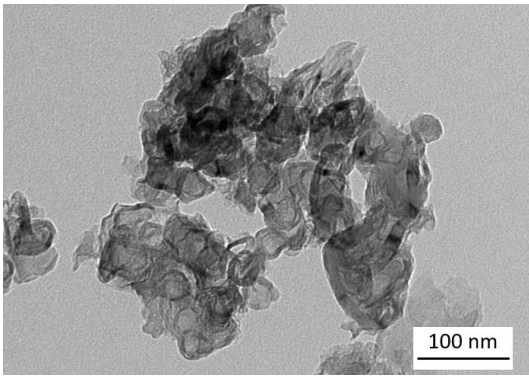


Fig.2 TEM micrograph

Table 1 Measurement results of WNC properties

Carbon		WNC	FEF <sup>2)</sup>
Iodine adsorption ability	mg/g	218	41
Specific surface area (BET)	m <sup>2</sup> /g	269	58
DBP absorption	ml/100g	101	112

### 3. ゴム材料の加硫特性および力学的特性の確認

アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)は、耐油性や耐摩耗性に優れるため、自動車ハブベアリングのシール製品に多く使用されている。本研究では、NBRに配合されるCBとして一般的なFEFとWNCを用いたゴム材料をそれぞれ作製し、加硫特性と力学的特性を比較した。

Fig.3に示すように、キュラストメーターで加硫特性を測定した結果、WNCのpHは製造過程の酸洗浄の影響で酸性に傾いているため、加硫速度の低下が見られたが、十分加硫を終えた際にはほぼ同等のトルクを示した。

Fig.4に引張試験で得たS-Sカーブを示す。試験片形状はダンベル型試験片JIS6号形とし、引張速度500 mm/min、チャック間隔40 mmで行った。タイプAデュロメータ硬さは、FEF配合が70 pts., WNC配合が71 pts.であった。

力学的物性として、硬度に違いは見られず、またひずみ100%以下の低伸長域では応力も同等の値を示した。一方、ひずみ100%を超える高伸長域では差が生じ、破断強度は小さく、破断伸びは大きくなる特徴を示した。カーボンの1次粒子内部の空洞化が一つの要因として考えられる。

### 4. シール評価結果

リップシールは、ゴム製のリップと呼ばれる部位の先端を相手面に押し付けながら摺動して、機能を発揮するシール製品のひとつである。この時の押し付け力は、ゴム自身が低伸長域で生じる反力のみであるため、シール製品に本研究で作製した2種のNBRをそれぞれ用いても同等の性能を発現する可能性があると考えた。そのため、CBを変えた2種類のシール製品を作製し、密封性試験と摺動トルク測定を実施した。

密封性試験は、水にJIS8種関東ロームを10 mass%分散させた試験液中にシール製品の軸中心より下面を浸漬させ、乗用車でおよそ100 km/h相当の摺動速度で作動させながら、20 h作動と4 h停止を1サイクルとして繰り返した。結果、20サイクルを超えてもいずれのシール製品でも漏れを生じず、十分なシール性能を発揮することが確認された。Table 2に密封性試験結果と初期リップ反力を示す。

シール製品の摺動トルクは、車両が動き始めの極低速から、市街地走行である50 km/h相当と高速走行である100 km/h相当の値を測定した。Table 3に摺動トルクの測定結果を示す。極低速の測定では、WNCを用いたシール製品のリップ反力がわずかに高いため、高い摺動トルクを示した。一方、潤滑状態がより流体潤滑に近づくと考えられる50 km/h相当と100 km/h相当の測定では、ほぼ同等のトルク値を示した。

### 5. 結言

NBRに配合するCBとして、木材由来のWNCと一般的な石油由来のFEFをそれぞれ用いた場合で特性を比較した。さらに、シール製品を作製してその性能を比較した。結果、低伸長域の材料力学的特性には顕著な違いは見られず、その領域で使用されるシール製品では、密封性能や摺動トルク特性に大きな違いは見られなかった。

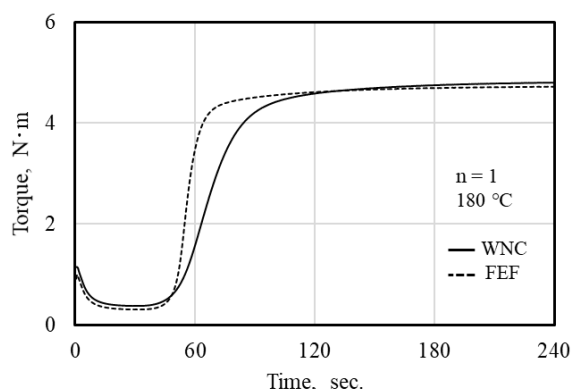


Fig.3 Vulcanization curves

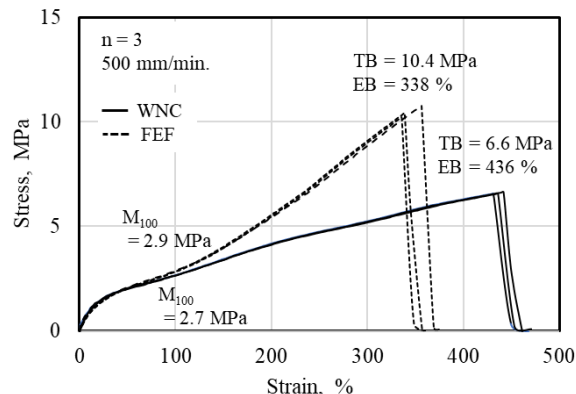


Fig.4 S-S curves

Table 2 Sealing test results

Evaluated sample		WNC-1	WNC-2	FEF-1	FEF-2	
Endurance priod	h	500 (Suspended)				
Lip contact force	Axial	N	5.9	5.9	5.4	5.2
	Radial	N	4.5	4.8	4.6	4.4

Table 3 Sliding torque measurement results

Evaluated sample			WNC-1	WNC-2	FEF-1	FEF-2
Sliding torque	Low	N·m	0.19	0.17	0.15	0.14
	50 km/h	N·m	0.27	0.24	0.26	0.28
	100 km/h	N·m	0.27	0.23	0.27	0.25
Lip contact force	Axial	N	5.4	5.5	5.3	5.5
	Radial	N	4.8	4.8	4.2	4.6

### 文献

- 1) H. Kinoshita, Y. Nishina, Investigation on Tribological Mechanisms of Graphene Oxide and Oxidized Wood-Derived Nanocarbons as Water-Based Lubrication Additives, Tribology Online, 11, 2(2016)235-241.
- 2) 山崎：ゴム技術者のための入門講座[Ⅲ] わかりやすいゴムの物性, 日本ゴム協会誌 53, 3(1980)162