

1994 BANDO TECHNICAL REPORT IVVF- F7=DUUT-F(BTR)



バンドー テクニカルレポート (BTR)

No.3 1999年2月

目 次

巻 頭 言

 「バンドー テクニカルレポート」第3号刊行にあたって
 1

 常務取締役 中央研究所長 池 村 征 四 郎
 1

 研究論文
 ブロックタイプCVTベルトの伝動特性に関する研究
 2

 草野 隆行/高橋光彦/松岡 宏/網島 貞男/藤井 透/細川 達也
 ガスアシスト射出成形による短繊維強化材の大口径中空成形の実用化
 7

 松本 憲明
 ポリウレタンカチオノマーの構造と物性に及ぼすポリオール組成とイオン濃度の影響
 12

 武居 正史/平岡 教子/横山 哲夫
 ゴム混練り条件の最適化
 19

 森田 繁
 ゴムの摩擦試験方法
 27

 和田 法明
 高分子表面に導入された極性基の安定性と高分子表面の分子運動
 34

 山口 勝也
 第
 34

最近の新製品・新技術アレコレ

加古川工場・建設資材生産棟の竣工について

最近の海外関係会社のISO認証取得について

中国・天津での伝動ベルト生産・販売会社設立について

会社概要(事業所所在地) 主な製品開発の歴史 国内関係会社・海外関係会社

BANDO TECHNICAL REPORT (BTR)

No.3 (February, 1999)

CONTENTS

Message to Readers
Seishiro IKEMURA, Managing Director &
General Manager of Central Research and Laboratory
REPORTS
Study on Characteristic of Transmission for Block-Type CVT Belt ······2 Takayuki KUSANO/Mitsuhiko TAKAHASHI/Hiroshi MATSUOKA Sadao AMIJIMA/Toru FUJII/Tatsuya HOSOKAWA
Gas-Assisted Injection Molding of Fiber-Reinforced Engineering Plastics into Large Hollow Articles Having Low L/D Ratio
Effects of Composition and Ion Concentration on Structure and Properties of Polyurethane Cationomers 12 Masafumi TAKESUE/Kyoko HIRAOKA/Tetsuo YOKOYAMA
Optimization of Rubber Mixing Conditions 19 Shigeru MORITA
Friction Test Methods of Rubber Specimens
Mobility of Molecular Chains and Change in Functional Group Profiles on Plasma-treated Polymer Surfaces
PATENTS
NEW PRODUCTS48
TOPICS
OUTLINE OF BANDO



巻頭言

「バンドー テクニカルレポート」第3号刊行にあたって

常務取締役 中央研究所長 池 村 征 四 郎

平素は、当社に対し格別のご支援、お引立てを賜り厚くお礼申し上げます。

一昨年2月当レポート第1号を創刊以来、今年で第3号を刊行いたすこととなりました。

昨年のわが国経済は大変厳しい状態で終始いたしました。本年は政府の様々な景気対策の効果が期待されますが、 当面は厳しい経済環境が続くのではないかと懸念されます。

企業にとりましては、ボーダレス化した産業社会のなかで、メガコンペティションに勝ち残る戦略とその施策の実行 が求められております。

このような状況下、当社が従来から注力してまいりました新製品・新技術開発の重要性が益々高まると予想されます。 昨秋、世界初の製品として軽自動車に当社のCVTベルトが搭載され、またエンジンの補機駆動用サーペンタインドライ ブシステム (ベルトとオートテンショナ)の採用も決まりました。

当レポートでは、ゴム等エラストマーについての基盤技術蓄積やこれらの技術をベースとした製品開発など最近の当 社の研究陣の研究成果の一端をご紹介いたしました。皆様からの忌憚のないご意見を賜りますようお願い申し上げます。

当社は、今後とも引き続きユニークで当社独自の新技術や新製品の開発に注力してまいります。

皆様各位の一層のご指導とご鞭撻を心からお願い申し上げます。

Managing Director's Message

Dear Readers,

First and foremost, I would like to extend my warmest greetings to everyone, and thank you for your loyal support.

Februaries of 1997 and 1998 have witnessed the respective publications of the first and second editions of the Bando Technical Report. It gives me great pleasure to continue this nascent tradition with the publication of the third edition of the Bando Technical Report this year.

The Japanese economy languished under prolonged sickness in 1998. The infusion of the recently announced record-breaking financial stabilization measures and imminent planned economic reform lend cautious optimism to the prospect of revitalizing Japan's economy.

Today's increasingly borderless economic society mandates vitality for a company to successfully pursue the strategies needed to survive in this highly competitive environment. The realization of innovative technical developments and their resulting new products are now more than ever of paramount importance. I would like to mention here that last autumn we succeeded in having our Continuously Variable Transmission (CVT), Serpentine Drive Belt for auxiliary drive purposes, and Auto-tensioner adopted for use in compact cars, the first time ever such an application has been utilized. I strongly believe that new and unique products such as these will be representative of our company's research and development efforts.

In this report, we introduce the research results of our engineers who, by building on accumulated base technology, continue to push rubber and other elastomer product development to new heights.

Your candid opinions and/or suggestions regarding any of the articles in this issue would be more than welcome at any time. We sincerely hope that you will be able to continue to extend the spirit of cooperation exhibited in the past that has helped make Bando what it is today. Thank you for your continued support.

Sincerely,

ie HI San it

Seishiro Ikemura Managing Director & General Manager of Central Research and Laboratory

ブロックタイプCVTベルトの伝動特性に関する研究

Study on Characteristic of Transmission for Block-Type CVT Belt

苴野 降行*1 光彦*1 完*2 高橋 松岡 Takayuki KUSANO Mitsuhiko TAKAHASHI Hiroshi MATSUOKA **貞男***³ 诱*3 網島 藤井 **诸**也*3 細川 Sadao AMIJIMA Toru FUJII Tatsuya HOSOKAWA

The purpose of this paper is to show the force distribution between pulleys and blocks of the CVT belt. Three components of the force(transmitting, normal and frictional forces)were measured directly using a newly devised pulley. It was found that all blocks in contact with the pulley shared the transmitting load. The experimental force distribution was compared with the result calculated from a theory using the discrete spring model. Until the block slipped in the groove of the pulley, the theoretical result on the driven pulley well coincides with the experimental one, while it does not agree with the experimental one for the drive pulley.

1. 緒 言

弊社によって開発された乾式CVT用のブロックタイ プVベルト(図1参照)について、著者らは先に、プー リ側面からブロックに作用する力、プーリ軸推力等を 解析した¹⁾。その場合、ブロックに作用する力はブロッ ク側面に1列に張り付けたゲージから実験的に求めた。 しかし、ブロックには曲げ応力やその他の応力が複雑 に作用するため、この測定法ではプーリ出入口付近で ブロックに作用する力が必ずしも精度良く測定できて いない恐れがある。また、プーリ推力をはじめとして、 本ベルトを用いたCVTの伝動特性を把握するためには 本ブロックタイプVベルトとプーリ間の荷重の伝達機 構が十分明らかにされなければならない。

本研究は、独自に考案した測定用プーリを用い、ブ



図1 Block type V belt: "BANDO AVANCE[®]"

*1 伝動技術研究所

*2 建設資材事業部

ロックVベルトの各ブロックとプーリ間に作用する力、 すなわち、伝達力、プーリからブロックに働く垂直抗 力、半径方向摩擦力(これらを以下3分力と呼ぶ)を 明らかにするものである。また、ブロック/プーリ間 ですべりが起こらないとして伝達力分布を理論的に解 析し、実験結果と比較した。

2. プーリに作用する力

ベルトブロックとプーリの間に作用する力を図2に 示すように定義する。伝達力Frはプーリの円周方向 に作用する摩擦力でブロック間ベルト張力Tの増分と なる。その総和は伝達トルクに対応する。垂直抗力FN はプーリ面に対して垂直な力であり、摩擦力Frはプー リ面に生じる半径方向の摩擦力である。垂直抗力FN と摩擦力Frの合力をFNFで表す。FTFは伝達力FTと摩 擦力Frの合力である。また、FRはプーリの半径方向 に作用する力で、その値はブロックに作用する押し込



図2 Force components applied to the block

BANDO TECHNICAL REPORT No.3/'99

^{*3} 同志社大学工学部



図 3 Devised pulley for measuring force components individually



図4 Location of strain-gauges mounted near the slits

み力Pと遠心力Fcの和の半分の値である。F_Aはプーリの軸方向に作用する力で、その円周方向の積分値はプーリ軸推力に相当する。

3. 伝達力、垂直抗力、半径方向摩擦力の測定

3.1 3分力の測定法

(1)測定用プーリ 本実験に用いた測定用プーリを図3 に示す。図に示すようにプーリには2本のスリットが 設けられており、この部分が片持ち梁になっている。 この片持ち梁の根元付近にひずみゲージを貼った。 (2)測定原理 スリット部分の拡大図を図4に示す。3分 力が同時に作用すると見かけ上複雑な応力分布となる が、実際の3分力は小さいため、スリットが塑性変形 することはなく、弾性変形範囲内でスリット各部分の 応力(あるいは応力に対応するひずみ)はそれぞれの 力に対する応力の重ね合わせとなる。従って、各3分 力の影響係数が求められておれば、適当な場所、3箇 所の応力(ひずみ)を知ることにより3分力を求める ことができる。ひずみゲージは適当な場所に3枚あれ ばよい。各ゲージのそれぞれのひずみをG1、G2、G3 とし、ゲージから出力される電圧をV1、V2、V3とする。 次に、伝達力FTによるゲージ1の電圧をVT1、垂直抗 力FNによるものをVN1、摩擦力FFによるものをVF1と

し、他のゲージについても同様の表記とする。この時 ゲージ電圧V1、V2、V3は次式で表される。

$$\begin{cases} V_{1} \\ V_{2} \\ V_{3} \end{cases} = \begin{cases} V_{T1} + V_{N1} + V_{F1} \\ V_{T2} + V_{N2} + V_{F2} \\ V_{T3} + V_{N3} + V_{F3} \end{cases}$$
(1)

次に、各力から電圧への変換式は

$$\begin{split} V_{\text{T1}} &= K_{\text{T1}} \cdot F_{\text{T}} \quad V_{\text{N1}} = K_{\text{N1}} \cdot F_{\text{N}} \quad V_{\text{F1}} = K_{\text{F1}} \cdot F_{\text{F}} \\ V_{\text{T2}} &= K_{\text{T2}} \cdot F_{\text{T}} \quad V_{\text{N2}} = K_{\text{N2}} \cdot F_{\text{N}} \quad V_{\text{F2}} = K_{\text{F2}} \cdot F_{\text{F}}(2) \\ V_{\text{T3}} &= K_{\text{T3}} \cdot F_{\text{T}} \quad V_{\text{N3}} = K_{\text{N3}} \cdot F_{\text{N}} \quad V_{\text{F3}} = K_{\text{F3}} \cdot F_{\text{F}} \\ \vec{x}(1) \ (\vec{x}) \ (2$$

 $\begin{cases} V_{1} \\ V_{2} \\ V_{3} \end{cases} = \begin{bmatrix} K_{T1} & K_{N1} & K_{F1} \\ V_{T2} & V_{N2} & V_{F2} \\ V_{T3} & V_{N3} & V_{F3} \end{bmatrix} \begin{cases} F_{T} \\ F_{N} \\ F_{F} \end{cases}$ (3)

となる。すなわち実験によって得られた任意位置にお けるデータを上記の連立方程式に代入し、その解を解 く事によって、その位置での3分力 F_{T} 、 F_{N} 、 F_{F} が得ら れる。実験に当たって測定の信頼性を増すため、当初 図示するように①~⑥の6箇所にひずみゲージを張り 付けた。しかし、実際の計算には出力状態の良い任意 の3箇所のゲージ出力のみを用いた。

式(3)のK_{F1}については、片持ち梁のピッチ円部分に、 それぞれの方向に集中荷重を与えることによって予め 実験的に求めておいた。

3.2 3分力の測定および測定結果

今回の実験はプーリの回転を極めて遅くした(約5 rpm)準静的なものである。試験条件は、速比1、巻 き付け半径80 [mm]、軸間力980 [N]、負荷トルクTr= 0.0 (無負荷)、9.8、14.7、19.6 [N·m] とした。これ らの条件下で、駆動側および従動側においてプーリ入 口から出口にかけてブロックとプーリの間に作用する 3分力の分布を測定した。

従動側について3つのゲージ出力の一例を図5に示す。 図中、縦軸はひずみ計からの出力電圧をそのまま表示 してある。この結果から式(3)を用いて3分力を求めた のが図6である。両者を比較すると、それぞれのゲー ジ位置でのひずみに各分力が互いに影響しあっている ことがわかる。伝達力について見ると、ブロックがプー リと接触するや否やプーリからブロックに力Frが伝 えられ、張り側プーリ出口に向かうにつれてFrは増 加し、出口で最大となる。この図から、平ベルト伝動 に見られるIdle arc部分は見られず、ベルトのブロッ クとプーリの接触域全域で摩擦による動力伝達を行っ ているようである。垂直力FNはブロックがプーリと 接触した時点で大きな値を示す。その後回転とともに 僅かに減少した後、Frと同様増加している。出口直 前ではFrと同様急激に大きな値を示す。プーリ入口 側から張り側である出口側にかけてベルト張力が増え ることから、全体にFNが出口側に向かって増加する ことも納得されるが、入口から1/3辺りまでのFNの



図 5 Outputs from three strain-gauges



図6 Force distribution calculated by Eq.(3)

挙動については理解できない面がある。一方、プーリ 半径方向に働く摩擦力F_Fの挙動もF_Nと似ており、F_F はF_Nにある摩擦係数を掛けた値に近いが、60°付近で F_Nが増加し始めるとき、F_Fはまだ増加せず、90°を過 ぎた付近からようやく増加するなど、細部で傾向の違 いがみられる。

 F_{T} および F_{N} について一連の荷重条件における測定 結果を図7および図8に示す。駆動側については図9お よび図10に示す。なお、図9で駆動側の場合、 F_{T} が負で 示されているのは伝達力の作用方向が従動側とは反対 になることを強調して示したものである。伝達力 F_{T} に ついて見ると、従動側、駆動側共にその絶対値は指数 関数的に増加していることが分かる。但し、駆動側 Tr=19.6 [N·m] において出口付近で伝達力が頭打ち となっている。これはブロックがベルトの走行方向に 滑ったためと考えられる。このことを除けば伝達力の プーリ上での変化は駆動側でも従動側と同様な傾向が あると考えられる。また、いずれの負荷においても従 動側と同様、Idle arcは存在せず、プーリ全域にわたっ て F_{T} は存在する。

垂直抗力については、従動側と駆動側の分布に大き な違いがみられた。伝達トルクが増すにつれて従動側 ではブロックのプーリ内の位置の変化にともないF_N は指数関数的に増加している。トルクの増加にともな い分布曲線は135°付近を軸として傾きを増加させてい る。駆動側がプーリ内の位置にかかわらずほぼ一定の



 \boxtimes 7 Transmitting force (F_T) distribution for the driven pulley



 $\boxtimes 8$ Normal force (F_N) distribution for the driven pulley



図 9 Transmitting force distribution for the drive pulley



図10 Normal force distribution for the drive pulley

値となっている。伝達トルクが増せば全体にF_Nも増 す。省略したが、F_Fの分布についても従動側と駆動 側でその値の違いは小さいが、F_N同様、その傾向に 明らかな違いが認められた。これらのことから、CVT で実用上大変問題となるプーリ推力には主として従動 側と駆動側プーリ上でのF_NとF_Fの分布の違いが大き く影響していることがわかる。

4. 伝達力に関する理論

4.1 CVT ベルトのバネモデル

伝達力Fr分布の測定結果から、従動側、駆動側い ずれにおいてもベルト(ブロック)とプーリの接触領 域全面にわたって両者の間で力が伝達されていること が分かった。このことはCVTベルトの伝動機構を考え る上で重要な意味を示している。すなわち、従来の摩 擦伝動理論だけではこのことは説明されない。また、 図9から伝達トルクが大きい場合にはブロックがプー リ上でいわゆるSliding slipしていることが伺える。 このことから、通常ではベルト・ブロック/プーリ間 で滑りがない、すなわち、両者は固着しているとして 第1近似的に本CVTベルトの伝動機構(ベルト張力分 布)を考えることができよう。そこで、張力分布は次 のような3つの仮定を基に誘導した。

(1)CVTベルトの走行曲線は、CVTベルトがその側面 をプーリ表面によって拘束される部分で円弧、拘束さ れない部分で直線である。

(2)テンションメンバの断面に分布している張力の圧力 中心は、テンションメンバ内の心線位置に一致する。 また心線の位置はプーリのピッチ円に一致する。

(3)プーリ表面と接触しているブロック間のピッチは、 ブロック側面とプーリ表面の接触の位置によらないで 一定で、ブロックがプーリに入り込む位置におけるピッ チに等しい。物理的にはブロック側面とプーリ表面が 接触状態ではCVT ベルトの走行方向に互いに滑らな い事を意味する。

CVTベルトの張力分布状態は、アラミド繊維ででき た心線の変形によるベルトの引張り変形および心線を 取り巻くゴム層の変形によるせん断変形によって表さ れる。これら2つの変形(心線の変形とゴム層の変形) を各々バネの変形に置き換えると、ベルトは図11のよ うなバネモデルで表される。図中K_Fは心線のバネ定



図11 Discrete spring model for the block type CVT belt

数であり、K_Rはゴム層のバネ定数である。また伝達 力は節点力ベクトル | F | の一部分として求められ、 ブロック間のピッチは節点変位ベクトル | U | から得 られる。以下、このモデルを用い、各ブロックに作用 する伝達力を求める。

このモデルの力の釣合(剛性方程式)は次のように なる。

 $\{F\} = [K] \{U\}$ (4)

 $\{F\} = \{F_{T_1}, \dots, F_{T_i}\}, \{U\} = \{U_1, \dots, U_i\}, [K]$ は全体剛性マトリックスである。よって式(4)より任意 の位置iにおける従動側および駆動側の張力T_iは次の ようになる。

駆動側; $T_1 = T_s$ (ゆるみ側張力)

 $T_i = T_s + \sum_{k=1}^{i-1} F_{T_k}$, $i=2 \sim (n_N+1)$ (5)

従動側; $T_1 = T_T$ (張り側張力)

 $T_i = T_T + \sum_{k=1}^{|T_k|} F_{T_k}$, $i=2 \sim (n_R+1)$ (6)

次に押し込み力 + P + を求める。張力分布式は式(5)、 (6)で表されるから、i番目のブロックがある位置での 押し込み力P₁はブロック間のピッチ角をθとすると 次のようになる。

$$P_1 = (T_i + T_{i+1}) \sin \theta \tag{7}$$

4.2 理論による3分力の分布

本理論より計算した伝達力 F_r 、垂直抗力 F_N をそれ ぞれ図12、13に示す。ここで、 F_N は最大摩擦力がブ ロックとプーリの間に作用している($F_F = \mu F_N$, μ :





図12 Calculated transmitting force distribution

最大摩擦係数)として求めた。

伝達力F_Tについて見ると、計算結果はほぼ測定結 果に一致するものである。

垂直抗力F_Nについて計算結果と測定結果を比較す ると、従動側では入口および出口付近の挙動を除けば、 定性的な一致が見られる。よって、従動側でプーリ入 口から出口にかけての全域において最大摩擦力に近い 力が作用しているという本研究の考え方は妥当なもの である。しかし、駆動側で計算結果は入口から出口に かけて指数関数的な減少が見られるのに対し、測定結 果は入口から出口にかけてほぼ一定の値を示しており、 駆動側で従動側のような考え方は測定結果を上手く表 わすことはできなかった。これは、ブロックとプーリ 間で最大摩擦力以下の力が作用しているためと考えら れる。

5. ま と め

独自に考案したプーリを用い、CVT用Vベルトのブ ロックに作用する3分力を測定することができた。伝



草野 隆行 Takayuki KUSANO 1992年入社 伝動技術研究所



高橋 光彦 Mitsuhiko TAKAHASHI 1985年入社 伝動技術研究所

達力分布は従動側、駆動側とも同様な傾向がみられ、 プーリ入口から出口にかけて全てのブロックで力を伝 達し、その伝達力FNは指数関数的に増加する。垂直 抗力の分布は従動側と駆動側では傾向が全く異なって おり、駆動側で張力変化に伴うFNの変化がみられず、 ほぼ一定値の分布となった。

バネモデルにより求めた伝達力分布は、測定結果と 定性的に一致した。ブロック/プーリ間に最大摩擦力 が作用するとして求めた垂直抗力の分布は、従動側に ついては定性的に一致するものの駆動側では一致しな かった。

[付記]

(口頭発表:1991年自動車技術秋季学術講演会、1991 年10月)

[引用文献]

1)網島貞男、藤井 透、松岡 宏、池田英一朗、自動 車技術会論文集、No.41 (1989).



松岡 宏 Hiroshi MATSUOKA 1970年入社 建設資材事業部

ガスアシスト射出成形による短繊維強化材の大口径中空成形の実用化

Gas-Assisted Injection Molding of Fiber-Reinforced Engineering Plastics into Large Hollow Articles Having Low L/D Ratio

松本 憲明*

Noriaki MATSUMOTO

In injection molding of large articles with a thick wall, the demolded articles are often deformed by the residual stress caused by the orientation of polymer molecules. This makes the dimension and the shape of the finished products inaccurate. Gas-assisted injection molding process can solve this problem by injecting inactive gases at a thick part of the article. As a result, a thick wall is transformed into a thin wall having a hollow.

By making use of this mechanism, we succeeded in fabricating a large hollow article of fiber-reinforced plastics having a low $L \swarrow D$ ratio. This product can replace the expensive die-cast aluminum parts used in automobile engines.

In order to achieve the above process, two major problems were solved. One was a very rough inner surface of the finished molded article because of the reinforcing short fibers. The other was a large material loss in the process since a large edge part must be removed after being demolded to achieve thin wall thickness of the product. The former problem was solved by using a mixture of fiber-reinforced plastics pellets and matrix plastics pellets. The latter problem was solved by controlling the pressure in the cavity and the movement of the front end of the melt. The control was made by a holding cap which pressurizes the front end and moves outward along with the front end to keep the pressure inside the cavity at a desired level.

By this new technology, a large hollow article with 1 to 3 L/D ratio at more than 80% of cavity ratio was produced successfully.

1. 緒 言

プラスチックの部品を成形する方法として、射出成 形法が最も良く知られている。この射出成形法は製品 設計上の自由度の高さや量産性に優れることから、OA 市場から自動車市場、医療機器分野等、あらゆる市場 で用いられるようになり、急速に発展を遂げてきた。 しかしながら、樹脂を溶融して金型内で冷却固化させ る過程において、樹脂の収縮によるひけ、そりの発生 は避け難く、高精度化を計るための薄肉均一化と、高 強度化を計るための厚肉化(リブの設置)は相反する 様相を示す。

この問題を解決するための手法として、ガスアシス ト射出成形(Gas-Assisted Injection Molding以下、 GIMとする)が開発された。このGIMは、成形品の厚 肉部に不活性ガスを注入し中空化することにより、製 品の剛性を確保しつつ、ひけ、そりを低減する効果が ある。

このように本来はひけ、そりを抑制するために開発 されたGIMであるが、我々はこの中空部を積極的に利

* MMP事業部

用することに着目し、自動車の循環系エンジン部分で 中子を用いた高級な(技術的にも、コスト的にも)製 造法でなければ製作できないアルミダイキャスト(以 下、ADCとする)製中空体を代替できる樹脂部品の 開発を実現するため、このGIMを基に短繊維強化エン ジニアリングプラスチックを材料とした大口径中空成 形品の実用化技術を開発し(以下Cプロセスとする)、 初の量産製品である富士重工業(株向けスーパーチャー ジャー用ダクト・エア・インテークが、1997年の米国S PI自動車部門賞を受賞したことは、BANDO TECH-NICAL REPORT No.2誌で紹介した。本報では、通 常のGIMと比較しながらCプロセスの中核技術とその 効果について述べる。

2. GIMの概要と問題点について

まず、CプロセスのベースとなるGIM技術の概要と、 これをADC製中空体の代替製品の成形に適用する際 の問題点について述べる。

2.1 GIM工程

GIMは、金型キャビティ内に溶融樹脂と加圧流体

(通常は窒素ガス)を射出・充填し、加圧流体の圧力に より金型転写・保圧を行い、冷却完了後に流体の圧力 を開放し離型する。



このように、GIMでは成形品の中空率は、樹脂充填 工程においてキャビティ容量に対し何%の体積の樹脂 を射出するかによって定まる。

2.2 問題点

ADCを代替できるような樹脂材料は、要求される 性能からガラス繊維などで強化したエンジニアリング プラスチックを採用せざるを得ない。また、対象製品 の形状が低L/D(口径と長さの比が1:1程度)のパイ プ状中空体(ハウジング状を含む)である場合が多い。 GIMを基に開発を進めるにあたり、これらが障害となっ た。すなわち、

①加圧流体の圧力では、中空面側のガラス繊維の浮き 出しを防止できずに表面が荒れる。

②要求される中空率に達するのはキャビティ内のごく 一部であり、材料ロスがあまりにも大きい。

という2点が、ADC製中空体の代替製品の成形に適用 する際の問題点であった。

当社が開発したCプロセスは、ここで指摘したGIM の問題点を解決し得るものであることは言うまでもないが、各々の問題解決に開発した技術はそれぞれ独立 に作用する。ただし、二つの技術を同時に適用した場 合を当社ではCプロセスと呼んでいる。

本報では、CプロセスによるADC製中空体の代替製 品の開発の中で、特に基本的な問題となる①を解決す るためにガラス繊維量の変量と樹脂種による中空面の 粗度の関連について検討し、さらに繊維強化材と非強 化剤をドライブレンドし成形する新しい樹脂投入法に ついて検討した。

3. 実 験

3.1 ガラス繊維量の変量と樹脂種による中空面の粗 度の関連

ADC製中空体は、砂型を用いるためにその十点平 均粗さ $R_z \Rightarrow 50 \mu m$ 、中心線平均粗さ $R_a \Rightarrow 8 \mu m b c s b$ 、 非常に粗いものとなる。そのため面精度を出すために 研削加工が必要である。

ここでは、ガラス繊維強化樹脂による成形品の表面 粗度について検討する。

3.1.1 試 料

求められる製品強度からガラス繊維量を20~30%と

し、樹脂種による表面粗度の違いについて検討した。 具体的には含有ガラス繊維量を20%含む樹脂2種と、 30%含む樹脂4種であり、それらを以下に示す。

6PA (GF20)	東レ(株) アミランCM1046K4-B
PC (GF20)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) ユーピロンGS-2020M
6PA (GF30)	東レ(株) アミランCM1011G30
66PA (GF30)	東レ(株) アミランCM3001G30
MXD-PA (GF30)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) レニー1002F
PPS (GF30)	東レ(株) トレリナA503X01
3.1.2 装置	

成形機 住友プラスチックマシナリー(㈱製 SG-220MIV GIM CINPRESユニット(供給元:三菱エンジニアリ ングプラスチック(㈱)

金型 Ø20×周長300 傘の柄状試験片型

表面粗度計 ミツトヨ サーフテスト501

3.1.3 実験方法

射出成形機に試料を投入し、金型内に射出し、 CINPRESユニットにより中空化しその表面粗度を測 定した。

3.1.4 結 果

表1 単独系におけるガラス繊維量の変量と 樹脂種による中空面の粗度の関連

No.	ガラス繊維量(wt%)	樹脂種	表面粗度R ₂ (µm)
1	ガラス繊維;20	6PA(GF20) 単独	258
2	Î	PC(GF20) 単独	364
3	ガラス繊維;30	6PA(GF30) 単独	427
4	Ť	66PA(GF30) 単独	475
5	Ť	MXD-PA(GF30) 単独	385
6	1	PPS(GF30) 単独	512

同一樹脂種でガラス繊維量を変量したNa1とNa3を比 較することにより、ガラス繊維量が増加すると表面粗 度が粗くなることがわかる。様々な樹脂種の中では、 MXD-PAが表面粗さが比較的良好であることがわかっ た。しかし、ガラス繊維含有樹脂単独の射出成形品で は、目標とするADC製中空体の表面粗さよりかなり 悪くなっており、この方法では目標をクリアできない ことがわかった。

3.2 繊維強化材と非強化材をドライブレンドする樹 脂投入法についての検討

樹脂の流動性を改良し、内面粗度を向上させること を目的として、ガラス繊維高含有量の樹脂とガラス繊 維なしの樹脂とをドライブレンドして射出成形し、そ の表面粗度の向上について検討した。さらに樹脂種、 全ガラス繊維量を変量した試料を用いて、その内面粗 度に対する影響について検討した。

3.2.1 試 料

以下に示す樹脂材料から2種類の組み合わせを種々

選択し、全ガラス繊維含有量が20%、30%、40%にな ストラにドライブレンドしたものを試料とした

るようにドライブレ	シドしたものを試料とした。
6PA (GF0)	東レ(株) アミランCM1056K48-B
6PA (GF20)	東レ(株) アミランCM1046K4-B
6PA (GF30)	東レ(株) アミランCM1011G30
6PA (GF45)	東レ(株) アミランCM1011G45
66PA (GF0)	東レ(株) アミランCM3001N
66PA (GF30)	東レ(株) アミランCM3001G30
66PA (GF45)	東レ(株) アミランCM3001G45
MXD-PA (GF0)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) レニー6002
MXD-PA (GF30)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) レニー1002F
MXD-PA (GF50)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) レニー1002H
MXD-PA (GF60)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) レニー1032
PC (GF0)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) ユーピロンS-2000
PC (GF20)	三菱エンジニアリングプラスチッ
	ク(株) ユーピロンGS-2020M
PC (GF45)	三菱エンジニアリングプラスチッ

- ク(株) ユーピロンGS-2040M PPS (GF0) 東レ(株) トレリナA670X01
- PPS (GF30) 東レ(株) トレリナA503X01
- PPS (GF60) 東レ(株) トレリナA506

樹脂種による中空面の粗度の関連

3.2.2 装置および実験方法

3.1と同様に行った。

3.2.3 結 果

表2

No. ガラス繊維量(wt%) 樹脂種 (重量混合比) 表面粗度R2(µm) ガラス繊維:20 6PA(GF30):6PA(GF0)=2:1 1 24 2 Ť PC(GF40):PC(GF0)=1:1 65 ガラス繊維;30 3 66PA(GF45):6PA(GF0)=2:1 71 4 Ť 6PA(GF45):66PA(GF0)=2:1 74 66PA(GF45):66PA(GF0)=2:1 5 t 80 6 t 36 MXD-PA(GF50):66PA(GF0)=3:2 7 1 MXD-PA(GF50):MXD-PA(GF0)=3:2 25 1 8 MXD-PA(GF60):MXD-PA(GF0)=1:1 11 9 1 PPS(GF60):PPS(GF0)=1:1 52 10 ガラス繊維:40 MXD-PA(GF60):MXD-PA(GF0)=2:1 45 ガラス繊維:30 66PA(GF30):MXD-PA(GF30)=1:1 11 431 比較 MXD-PA(GF30) 単独 Ť 385

ドライブレンド系におけるガラス繊維量の変量と

強化材/非強化材ドライブレンド系の全てにおいて 100μm以下の表面粗度となっており、表面粗度改善 の効果がみられる。特に単独系と同様に樹脂がMXD-PAである場合に効果が大きく、MXD-PA(GF60):M XD-PA(GF0)=1:1の系においては、表面粗度11μm というかなり小さな表面粗度を示すことがわかった。

ガラス繊維強化樹脂単独で最も表面粗度が小さかっ たMXD-PA(GF30)単独系に比べ、同一繊維含有量 で比較した場合、同じ樹脂系の強化材/非強化材ドラ イブレンド系(No.6、7、8)の表面粗度改善の効果はか なり大きい。

一方、ドライブレンドする組み合わせが強化材/強 化材(No11)となった場合は、それほどの改善効果は みられない。すなわち、中空側表面での繊維の絡み合 いの程度差を大きくすればするほど、平滑化の効果が 大きいといえる。

また、ドライブレンドすることにより、通常では中 空体成形には適さない材料系(ポリフェニレンサルファ イド;PPSなど)でも、容易に高中空率の成形品が得 られることも確認できた(No.9)。

3.3 ドライブレンド成形品の機械物性

ある程度の体積を持つ製品について機械物性のバラ ツキを検討したところ、製品重量のバラツキが通常成 形と同程度であれば、機械物性のバラツキも通常材料 での成形と同程度に納まることを確認している。

ここでは、自動車部品としての性能安定性を確認す るために圧管強度ならびに曲げ強度を測定した。

3.3.1 試料

ドライブレンド法による試料として、最も表面粗度 が平滑であったMXD-PA (GF60):MXD-PA (GF0)= 1:1を選定し、比較として、同じ樹脂種・ガラス繊維量 となるMXD-PA (GF30)単独系を選定した。これら の材料を実験3.1で行った成型法と同様にして、強度 測定用試料とした。

3.3.2 装 置

島津 オートグラフ AG-5000A

3.3.3 実験方法

曲げ強度は中空曲管のX点に力を加える方法(図2(a)) であり、圧管強度は中空曲管の直線部60mmを切断し、 この直線部に力を加える方法(図2(b))である。それ ぞれの破壊強度(N)をもって曲げ強度、圧管強度と した。



図2 曲げ強度·圧管強度測定方法

3.3.4 結果

表3 ドライブレンド材料成形品と通常材料成形品の 初期強度比較

	圧管強度(N)	曲げ強度(N)
MXD-PA(GF60):MXD-PA(GF0)=1:1	2381	1686
MXD-PA(GF30) 単独	2401	1580

圧管強度、曲げ強度ともに単独系とブレンド系では ほとんど差のない値を示し、樹脂ドライブレンド法に よる成形品が自動車用部品として、十分に機能しうる ことが判明した。

4. 考 察

4.1 中空部表面が粗くなる原因

通常、繊維強化材の射出成形では、成形機側から射 出工程で98MPa程度、保圧工程においてはその40% ~80%程度の圧力を与えて、金型への転写・賦形を行 う。対して、GIMで加圧流体がキャビティ内で発生す る圧力は現在のところ、せいぜい最大で10MPa程度 である。GIMにおいてはこのような低圧でも金型面へ の転写は充分に達成されるため、製品中の残留応力歪 が小さくなり、反りなどの冷却後の変形の問題が生じ ないというメリットがある。金型壁面付近は溶融樹脂 温度に対してかなり低温で、かつ熱伝導の大きい金属 との界面接触であるため、より流動圧力損失の少ない 成分が主体的に流動する。結果的に、金型壁面近くは 樹脂リッチな層が形成されるため、通常成形とほとん ど変わらない外観が得られる。

一方、加圧流体による樹脂再流動中に形成される中 空部側は、界面で接触する対象が気体であるため溶融 樹脂の放熱が遅い。従って、保圧・冷却中の中空側表 面付近は半溶融状態の樹脂の海に繊維が絡まりながら 漂ったような状態で、10MPa程度のおだやかな圧力 で保持されている。

GIMで中空が形成される過程ではこの繊維の絡み合いが一様で大きいと、加圧流体は樹脂の海から繊維を引抜くような力を界面に作用させながら、流動・進展していくと考えられる。上記のようにおだやかな保持圧力では、一旦浮き出した繊維を再び半溶融状態の樹脂母材の海に沈めることができず、結果として繊維の浮き出しにより、ささくれたような表面となる。

これが、中空部表面粗度悪化のメカニズムと考えられる。

以上の考察から、最も簡単な平滑化手段は補強繊維 の配合量を少なくすることであるが、これでは開発の 目的が達成されない。3.2の実験で示したように繊維 強化材と非強化材をドライブレンドして所望の強化材 配合量を得、これを射出成形機に投入した結果、中空 壁面の繊維の絡み合いが意識的に乱され、流動圧力損 失が部分的に異なる界面を連続的に形成されることで、 この問題を解決できた。¹¹ 検討した結果から明らかなように、同一繊維含有量 で比較した場合、強化材/非強化材ドライブレンド系 の表面粗度改善の効果が劇的とも言える。一方、ドラ イブレンドする組み合わせが強化材/強化材となった 場合は、それほどの改善効果はみられない。すなわち、 中空側表面での繊維の絡み合いの程度差を大きくすれ ばするほど、平骨化の効果が大きいということであり、 上記、表面粗度悪化のメカニズムの推測が正しいこと を示唆していると考える。

4.2 Cプロセスへの適用樹脂種と中空率

GIMでの中空率は、基本的にはキャビティ容量に対 しどれくらいの樹脂量(体積)を射出するかで決まっ てしまう。中空構造は、前述の通り、加圧流体の進展 に伴って形成されるが、この進展は爆発的速度で進行 するので、進展過程で樹脂の壁が破れ易い材料では安 定した中空成形ができない。GIM中空成形において、 PPSは典型的な難成形材料である。

一方、比較的中空成形に向いたエンジニアリングプ ラスチックとしては、PA(特にMXD-PA)、PCなど が上げられる。自動車エンジンルーム内で使用する材 料としてはPCは耐油性において不適当であるが、中 空成形の容易さでは全ての熱可塑性樹脂の中でも上位 に入ると考える。このような難易度の差は、溶融粘度 だけでは説明できない。例えば、PPSのブローグレー ドは通常のPA同等の溶融粘度を示すが、射出成形グ レード同様、中空成形に適した材料とは言えないこと を実験的に確かめている。未加硫ゴムのグリーンスト レングスのような加工性指標を導入することで理論的 なアプローチが可能ではないかと考えるが、これにつ いては今後の研究課題となる。

5. 結 言

繊維強化材と非強化材をドライブレンドすることに より、中空表面が平滑でかつ所望の樹脂強度を持つ樹 脂部品を成形できた。

前述の方式を用いて、中子を用いた高級な(技術的 にも、コスト的にも)製造法でなければ製作できない アルミダイキャスト製中空体を代替できる短繊維強化 エンジニアリングプラスチックを材料とした樹脂部品 の開発を実現した。

本研究と実用化にあたっては、富士重工業(株)、三菱 エンジニアリングプラスチック(株)のご協力をいただき ました。改めてお礼申し上げたいと存じます。

[引用文献]

 1)特開平8-34048号、バンドー化学(株)
 2)和田明鉱、プラスチックスエージ、5 (1997)
 3)K.Ochiai, S.Kiboshi, Y.Kayano and A.Kaneishi, PPS-14 p.73~74 (1998)



松本 憲明 Noriaki MATSUMOTO 1981年入社 MMP事業部

ポリウレタンカチオノマーの構造と 物性に及ぼすポリオール組成とイオン濃度の影響

Effects of Polyol Composition and Ion Concentration on Structure and Properties of Polyurethane Cationomers

武居 正史*1	平岡 教子*2	横山 哲夫*3
Masafumi TAKESUE*1	Kyoko HIRAOKA*²	Tetsuo YOKOYAMA* ³

A series of polyurethane cationomers (PUCs) with different mixing ratios of polyethers and with different contents of ionic groups were prepared by a non-solvent technique. NCO-terminated prepolymers were prepared from 2,4-tolylene diisocyanate and polyols including poly (oxytetramethylene) glycol (PTMG), poly (oxypropylene) glycol (PPG), and the mixture of PTMG/poly (oxyethylene) glycol (PEG) and PPG /PEG in 70/30 molar ratio (7T3E, 7P3E). PUCs were obtained by chain-extension with the mixture of 1, 1, 1-trimethylolpropane, 1, 4-butanediol, and cationic diol, dimethyldiethanolammonium iodide.

Thermal, dynamic mechanical and tensile properties and electric conductivity (complex impedance) were examined. The compatibility between polyols and ionic groups decreased in the order of PEG > PPG > PTMG. The difference in compatibilities caused variations in phase structure among PUCs. Tensile strength at break increased with ion concentration owing to microphase separation between ion-contained urethane segment and matrix. PUCs containing PEG such as 7P3E and 7T3E showed high ionic conductivity. While PEG results in good ionic conductivity for cation carriers, in general, PEG gave relatively high ionic conductivity even in the case of using an anion carrier, iodide ion.

1. 緒 言

ポリウレタン (PU) は、この60年の間に工業材料 として大きな発展を遂げ、フォーム、塗料、接着剤、 合成皮革、あるいはエラストマーなど、極めて多方面 へ応用展開されている。エラストマーに限っても、そ の優れた力学特性、耐摩耗性、耐油性などの特性を生 かして、汎用ゴムでは賄えない多くの用途に用いられ ている。エラストマーは一般的には絶縁体であり、 PUエラストマー (PUE) もその例にもれない。しか し、近年の導電性高分子に関する研究の進展に伴って、 PUE にも半導電性あるいは導電性を付与する要求が 強くなっている。

導電性高分子は、荷電担体(キャリヤー)により電 子伝導系とイオン伝導系に分類でき、導電性PUEにも その分類が適用できる。電子伝導系PUEには、カーボ ンブラック、金属微粉体のような導電性充てん剤を PUEのマトリックスに分散させた系がある。このよう な系は、配合や加工方法を大きく変えることなく導電 性が付与できるが、添加量が大きくなるとPUEの優れ

た性質が失われるとともに、粘度上昇が生じて加工性 が悪化する欠点がある。後者のイオン伝導系PUEには、 PUに電解質を複合させた系^{1),2)}や、分子中にイオン 基を組み込んだPUアイオノマー(PUI)がある。PUI は、主鎖あるいは側鎖につながれたイオンの符号によっ てPUカチオノマー(PUC)^{3)~10)}、PUアニオノマー^{11),12)}、 および両方を含むPUツヴィッターアイオノマー¹³⁾に 分類できる。我々は、工業的な利用を前提として、無 溶媒下で合成可能な導電性PUEを得るためにPUCの 可能性に着目した。もともとPUCを含むPUIの研究は、 吸水性エラストマーを得る研究3).8)や、水素結合より 強いイオン結合によるハードセグメントドメインを形 成して力学強度を向上させる研究3).9)から始まった経 緯があり、電解質複合系とは異なり、導電性に関する 研究例は意外と少ない¹²⁾。またこれらのPUIの研究の 大部分は溶液重合で試料を合成している。PUCの合成 方法は、三級窒素を含んだ短鎖ジオールを用いて予め PUを合成し、酸やハロゲン化アルキルなどを用いて 四級化させる方法^{3),9)}が一般的であるが、このような ゲル化反応以後に四級化させる方法では溶媒の使用が 不可欠となる。先に四級化させたジオールを合成して から、PUを合成する方法も最近の研究で用いられて いる^{6),10)}。研究例^{6),10)}はいずれも溶液重合で試料を作 成しているが、理論的には無溶媒系での合成が可能と

^{*1} 中央研究所

^{*2} 長崎大学環境科学部

^{*3} 長崎大学

考えられる。

イオン伝導系導電性高分子の研究ではマトリックス にポリ(オキシエチレン)グリコール (PEG) が用い られることが多い。これはPEGのイオンへの配位能が 高く、ガラス転移温度が低いために、伝導キャリヤー の生成と移動に有利だからである14)。しかし、PEGは 機械的強度が低いため、ポリオールにPEGのみを用い たPUEを工業的に利用している例はない。一方、ポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (PTMG)、ポリ (オキシプロピレン) グリコール (PPG) のようなポ リオールは、機械的強度の点ではPEGより優れている ものの、イオンへの配位能の点では劣ると考えられる。 したがって実用性を損わない範囲でPEGを混合した系 が有望であると考えられる。PTMGに対するPEGの添 加量が30mol%ならば、エラストマーとして実用上問 題のないゲル分率と機械的強度を与えるとの報告⁸⁾が ある。

本研究は、四級アンモニウム塩構造を持つカチオン 性ジオールを鎖延長剤に用いて、PUCの無溶媒系での 合成方法を確立することと、PTMG、PPG、PEGを ポリオールに用いて、ポリオールの混合比とイオン基 濃度がPUCの相構造、力学物性、および電気特性に及 ぼす影響について検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1. 試 薬

ポリオールには、PEG1000(三洋化成工業(株製 PEG-1000、Mn=1011)PTMG1000(保土谷化学(株製 PTG-1000、Mn=980)、PPG1000(三洋化成工業(株製 PL-910、Mn=884)を、減圧乾燥して用いた。

ジイソシアナートには、2,4-トリレンジイソシアナート(TDI、日本ポリウレタン工業(㈱製コロネート T-100)を、アミン当量法によりNCO濃度を確認したうえで、そのまま用いた。

鎖延長剤には、1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP、 東京化成工業(株)製)、1,4-ブタンジオール(BD、和光純 薬工業(株)製特級)、メチルジエタノールアミン(MEA、 和光純薬工業(株)製特級)を、減圧乾燥して用いた。

MEAの四級化剤には、ヨウ化メチル(和光純薬工 業㈱製特級)をそのまま用いた。

2.2 四級アンモニウム塩構造を持つジオールMEAI の合成

室温下でMEA に当量よりやや過剰のヨウ化メチル をよく攪拌しながらゆっくりと滴下し、窒素雰囲気下 で24時間放置した後、ヨウ化メチルの沸点(42.5℃) 以上に加熱して過剰のヨウ化メチルを追い出すことに より、ヨウ化ジメチルジエタノールアンモニウム(M EAI)を得た。

2.3 PUカチオノマーの合成

プレポリマー法による試料合成手順を図1に示す。



図1 Preparation of PUC by prepolymer method with non-solvent.

ポリオール(PTMG、PPG単独、またはそれぞれ30 mol%PEG を混合したもの)に、2倍モル量のTDIを 加え、65~75℃の初期温度、窒素雰囲気で約15~40分 反応させることにより、NCO両末端プレポリマーを 合成した。この際アミン当量法により反応終点を確認 した。次にプレポリマーを減圧脱泡した後、TMP、B DおよびMEAIを混合した鎖延長剤を、(混合鎖延長剤 中のOH基モル数)/(プレポリマー中のNCO基モル数)= 0.9となるように加え、初期温度80~100℃で約1~10 分反応後、100℃に予熱した金型に注型した。さらに100 ℃のオーブン中で型内キュアーを1~3時間行い、脱型 した後、100℃で24時間アフターキュアーを行って試 料を得た。

なお鎖延長剤の混合比は、3官能性のTMPを必要な OH基の30mol%に固定して、残りの70mol%のなかで BDとMEAIの割合を変えて、試料のN⁺濃度(wt%)を 調整した。

試料は、ポリオールの混合比とN⁺濃度を用いて7P 3E-0.6のように略称した。7P3Eは70mol%PPG/30 mol%PEGの混合ポリオールを用いたことを示す。10T は100mol%PTMGを示す。

2.4 物性測定方法

すべての物性測定において、温度50℃、真空度3mmHg の条件で2hrs以上乾燥させた試料を用いた。

硬度測定 高分子計器(株)製、ASKER-A型硬度計を 使用して、JIS-K6301にしたがって測定した。

吸水率測定 50℃のイオン交換水に24時間浸漬前後 の重量測定より吸水率(wt%)を求めた。

DSC測定 セイコー電子工業㈱製、示差走査熱量計 DSC-210を用い、昇温速度10℃/min、温度範囲-150 ~200℃で測定した。Tgは熱容量変化の中点をとる常 法により決定した。 動的粘弾性測定 レオメトリックスファーイースト (株製、Rheometrics RSA-IIを用い、ひずみ0.1%、昇 温速度2℃/min、温度範囲-150~200℃の条件で周波 数10Hz (62.8rad/s) における貯蔵弾性率E'、損失弾 性率E' および損失正接tan δ の温度分散を測定した。 短冊状試験片には約1mm厚のシート試料から長さ40× 幅5mmに打ち抜いたものを用いた。

破断引張試験(㈱島津製作所製、オートグラフAGS-100Aを用い、JIS-K6251にしたがって室温下、引張速 度500mm/minで行い、破断強度と破断伸度を求めた。 試験片には約2mm厚のシート試料からダンベル状3号形 に打ち抜いたものを用いた。

複素インピーダンス測定(㈱エヌエフ回路設計ブロック製、周波数特性分折器5020と、(㈱)東方技研製、ポテンシオスタット/ガルバノスタット2000を組み合わせて使用して、交流電圧振幅0.5Vrms、周波数範囲10mHz~20MHzの条件で、複素インピーダンスの周波数分散を温度を変えて測定した。測定プログラムには、(㈱エヌエフ回路設計ブロック製、ケミカルインピーダンス測定プログラム0508を用いた。試験片は約1mm厚のシート試料から25mm角に切り出したものの両面に、日本電子(㈱製、イオンスパッタリング装置JFC-1100により、Auを直径11mmの円状に蒸着させたものを用いた。導電率は複素インピーダンスの実数部と虚数部からCole-Coleプロット¹⁵⁾によって求めた。

3. 結果と考察

3.1 試料の合成

MEAIの生成は、元素分析と¹H-NMR スペクトル より確認した。結果は示さないが、¹H-NMR スペク トルには、副反応物の生成を示すピークは見られず、 ヨウ化メチルは求電子試剤としてMEAのN原子を選 択的に攻撃していると考えられる。

PUCは、熱硬化性PUEの一般的な合成方法である プレポリマー法で無溶媒下でも合成できることが実証 できた。プレポリマーと鎖延長剤の反応において、イ オン基を含む系のゲル化時間は含まない系と比べて短 縮した。これはイオン基を含むウレタンセグメントが 強い凝集力を示しゲル化を促進させるためと考えられ る。

3.2 PUCの性状

試料の外観性状を表1に示す。すべての試料とも室 温ではゴム状であった。N⁺=0wt%ではすべての系と も無色透明であったが、N⁺濃度の増加とともに、10T は不透明に、10Pは半透明になった。PEGを混合した 系は透明性が若干良く7T3Eは半透明になったが、7P 3Eは実験範囲内では透明性を保った。N⁺濃度を増加 させることは混合鎖延長剤中のBDをMEAIに置き換え ることであり、結果的に、水素結合で結合しているウ レタンセグメント中に、より結合力が強く方向性の無 いイオン結合を導入することである。このことを考え ると、透明性の低下の原因は、イオン基との相溶性が 低いポリオールの場合、N⁺濃度の増加とともにイオ

Sample Codes)	Composi	ition (OF	H mol%)	[N ⁺]	٨	Hs ^{b)}	WA ^{c)}	$TB^{d)}$	EB ^{e)}	Tg	ΔTg	ΔCp
Sample Code	TMP	BD	MEAI	(wt%)	Appearance	(JIS A)	(wt%)	(MPa)	(%)	(°C)	(°C)	(J∕K·g)
10T-0	30	70	0	0	Colorless, Transparent	66	3	8.7	390	-41	36	0.60
10T-0.2	30	45	25	0.22	White, Translucent	68	6	15.3	380	-49	32	0.49
10T-0.4	30	25	45	0.39	White, Opaque	74	10	34.0	410	-51	32	0.47
10T-0.6	30	0	70	0.59	White, Opeque	81	15	38.6	400	-55	34	0.44
7T3E-0	30	70	0	0	Colorless, Transparent	60	10	4.5	350	-47/-23	37/10	0.41/0.20
7T3E-0.2	30	45	25	0.21	White, Translucent	58	19	9.2	610	-55/-22	32/24	0.30/0.28
7T3E-0.4	30	25	45	0.38	White, Translucent	65	25	10.7	650	-58/-13	37/45	0.27/0.38
7T3E-0.6	30	0	70	0.57	White, Translucent	70	28	23.6	560	-58/-6	37/42	0.26/0.40
10P-0	30	70	0	0	Colorless, Transparent	55	5	4.9	320	-13	18	0.69
10P-0.2	30	45	25	0.23	Light Yellow, Translucent	54	9	10.6	430	-15	21	0.79
10P-0.4	30	25	45	0.42	Light Yellow, Translucent	63	14	30.7	500	-15	26	0.74
10P-0.6	30	0	70	0.62	Yellow, Translucent	69	16	43.2	460	-15	42	0.79
7P3E-0	30	70	0	0	Colorless, Transparent	46	14	2.0	280	-22	15	0.77
7P3E-0.2	30	45	25	0.22	Light Yellow, Translucent	48	23	3.6	550	-20	19	0.72
7P3E-0.4	30	25	45	0.40	Light Yellow, Translucent	53	28	6.7	690	-22	25	0.71
7P3E-0.6	30	0	70	0.61	Yellow, Translucent	62	31	15.3	660	-18	32	0.77

表1 Composition and various properties of all samples of PUCs.

a) Correspondence of sample code to polyol : 10T, PTMG100mol%; 7T3E, PTMG70mol%/PEG30mol%; 10P, PPG100mol%; 7P3E, PPG70mol%/PEG30mol%.

c) WA, water absorption.

d) TB, tensile strength at break.

e) EB, elongation at break.

b) Hs, hardness.



⊠ 2 DSC Thermograms of PUCs.



図 3 Dynamic Mechanical Properties for 10T.

ン基を含むウレタンセグメントが、ポリオール相から ミクロ相分離したためと考えられる。以上からイオン 基とポリオールとの相溶性はPEGが最も高く、PPG、 PTMGの順に低くなると考えられる。この順序はポリ オールのエーテル基濃度の高い順序と一致する。色調 はN+濃度の増加とともに、7T3Eと10Tでは無色から 白色へ、7P3Eと10Pでは無色から黄色へと変わった。

試料の硬度を表1に示す。硬度は、N⁺濃度の増加と ともにおおむね上昇した。この原因は、ウレタンセグ メント間の凝集力がイオン結合によって強められたた めと考えられる。ただしN⁺=0wt%からN⁺=0.2wt%



図4 Dynamic Mechanical Properties for 7T3E.

における硬度の上昇はわずかであり、一部の系では逆 に硬度の低下が見られた。これは、イオン基の絶対量 が少ない場合では、かさ高いヨウ化物イオンやメチル 基がウレタンセグメントの配列秩序を乱し、ウレタン セグメント間の凝集力を弱める効果が優先して現れた ためと考えられる。

吸水率を表1に示す。すべての試料とも、吸水率は N⁺濃度とともに増加した。このことから試料には系 統的にイオン基が導入されていることが示唆される。 また同じN⁺濃度においては、10T<10P<7T3E<7P3E の順に吸水率は増加したが、この順序は試料中のエー テル基濃度の順序と一致した。

3.3 PUCの相構造の推定

DSC曲線を図2に、ガラス転移温度Tgと転移前後の 比熱容量差ΔCpを表1に示す。動的粘弾性の温度分散 を、10T系と7T3E系を代表として、図3、4に示す。

イオンを含まない試料のガラス転移挙動は、DSC曲 線と動的粘弾性とも比較的シャープな挙動を示したこ とから、均質一相系に近い構造を取ると考えられる。 7T3E-0のガラス転移は、DSCが低温側のPTMGに由来 する転移と高温側のPEGに由来する転移とに分かれた が、動的粘弾性に見る力学分散では一体化している。

イオン基を含む試料は、外観の透明性に違いが現れ たように、イオン基とポリオールの相溶性の差によっ て様々な相構造をとると考えられる。10T系では、N⁺濃 度の増加とともにTgと動的粘弾性のtan∂の主分散ピー クは低温側にシフトした。これは、イオン基とPTMG との相溶性が低くミクロ相分離が進行して、PTMG相 が純粋化した結果と考えられる。ただし△CpはN⁺濃 度の増加とともに減少したこと、tan∂の主分散ピー クはブロード化したことから、明確な二相の相分離構 造を取るのではなく、相界面にある程度の濃度勾配を 持った相分離構造で存在していると考えられる。以上 から、10Tの相構造は、イオン基とPTMGとの相溶性 が低いため、N⁺濃度の増加とともにイオン基を含む ウレタンセグメントの凝集が進行し、純粋に近い PTMG相にイオン凝集相が分散している構造に近づき、 相境界は広いイオン濃度勾配を持っていると考えられ る。

7T3E系では、図2では図が小さいため明確ではない が、DSC測定においては二つのガラス転移領域を示し た。N⁺濃度の増加とともに、低温側のPTMGに由来 するTgは10T系と同様に低下したが、高温側のPEGに 由来する転移ではTgは上昇し転移領域はブロードに なった。この原因は、PEGのほうがPTMGよりイオン 基との相溶性が高いためと考えられる。PTMG相は純 粋に近づき、Tgが原料PTMGのTg(約-80℃)に近 づくように低下した一方で、PEG相はイオン基を含む ウレタンセグメントと相混合したことによりTgが上 昇したと考えられる。PTMG/PEG=70/30mol%と いうポリオールの混合比から考えても、一部のPTMG は当然MEAIとも連結しておりPEG相と混合している と考えられる。動的粘弾性測定におけるtanδの主分 散ピークは、N⁺濃度の増加とともに、高い相互作用 を持つイオン基の増加のために高温側にシフトし、さ らに前述のようなイオン基の濃度勾配のために相構造 が多様化してブロードになったと考えられる。7T3E-0.6では、約-60℃付近に明瞭なショルダーが現れた。 これは、10T-0.6のピーク温度とほぼ一致することか ら、純粋化したPTMG相に由来するものと考えられる。 以上のように7T3Eでは、イオン基に対する相溶性が PTMGとPEGとでは異なるため複雑な相構造を取る。 N⁺濃度の増加とともに、均質一相系に近い構造から、 「イオン基を多く含むPEG相とイオン基を少し含む PTMG相との混合相」と、「純粋に近いPTMG相」と の二相構造に変化すると考えられる。

10P系では、N+濃度の増加とともに、DSC測定にお けるガラス転移域はブロードになったが、TgとΔCp の大きな変化は見られなかった。図示していないが、 tanδの主分散のピークはN+濃度の増加とともにやや 高温側にシフトした。したがって10P系の相構造は、 10T系と同様に、ポリオール相とイオン基を含むウレ タンセグメントのミクロ相分離構造を取るが、10T系 よりイオン凝集の進行が抑えられていると考えられる。

7P3E系は、7T3E系とは異なり、DSC測定や動的粘 弾性の結果から一つのガラス転移領域しか示さなかっ た。これは、PPGがPTMGよりもイオン基やPEGとの 相溶性が高いためと考えられる。したがって7P3E系で は7T3E系より相混合が進んでいると考えられる。イオ ン基とポリオール相の相溶性が比較的高いため、相境 界は明瞭でなく幅広い濃度勾配を持つと考えられる。

3.4 PUC の破断特性

破断試験から求めた破断強度TBを表1に示す。N⁺= 0wt%でのTBは、7P3E<7T3E<10P<10Tの順に高い 値を示した。TBの増加は、伸長応力下における伸長 配向結晶性の増加を表しており、高い伸長配向結晶性 を示すPTMGを含む系が、側鎖メチル基を持つために 伸長配向結晶性が阻害されるPPGを含む系よりも高い 値を示した。またPEGを含む系のTBは含まない系よ りも著しく低下したが、もともとPEGは伸長配向結晶 性が低いためPPGより低いTBを示すと予想されるう えに、二種類のポリオールを混合することでさらに伸 長配向結晶性が阻害されたためと考えられる。

N⁺濃度の増加とともに、すべての系ともTBは増加 した。その原因として、ミクロ相分離の進行によって、 補強充てん効果が強まることと、網目鎖の伸長配向結 晶性が高まることが考えられる。10P-0.6が全試料中 最大のTBを示した。10T-0は7T3E-0の2倍のTBを示し たが、10T-0.6と7T3E-0.6はほぼ同じ値を示した。10P 系と7P3E系でも同様の傾向が認められた。PPGや PEGの伸長配向結晶性が本質的に低いことを考慮すれ ば、補強充てん効果の寄与が大きいと考えられる。

破断伸度EBを表lに示す。N⁺濃度の増加とともに、 EBは最初は増加した。これは、水素結合によって物 理架橋を形成しているハードセグメントの規則性が、 かさ高いヨウ化物イオンの導入によって乱され、架橋 点が減少したためと考えられる。10TはEBの増加の度 合が小さかった。これは低いN⁺濃度からイオン基の 凝集が進行し、それが物理架橋点として働くため、架 橋密度が大きく減少しないことが原因と考えられる。 またPEGを含む7T3Eと7P3EのEBが大きく増加したが、 これらの系ではイオン基が分散し、イオン基の凝集に よる物理架橋点を生じにくいためと考えられる。

3.5 PUC の電気特性

N⁺濃度を変えたときの導電率の温度依存性を、 7P3E系を代表例として図5に示す。イオンを含む試料 の導電率は、含まない試料と比べて3オーダー程度上 昇した。イオンを含まない系のイオン伝導は、ポリオー



図 5 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for 7P3E.

ル合成反応時の開始剤のような微量のイオン性不純物 や、試料内部に微量に存在する水や未反応物のような 極性低分子に起因すると考えられる。そのバックグラ ウンドの寄与を差し引いても、イオンを含む系におい てN+濃度の違いは導電率に影響しなかった。このこ とは他のすべての系に共通して見られたが、N+濃度 の増加が単純にキャリヤーイオン数の増加に寄与して いないことを示唆している。N+濃度の増加とともに イオン基のミクロ凝集が進行することも、導電率に負 の効果を与える理由の一つと考えられる。

各系のN⁺=0.6wt%の試料の導電率の温度依存性を 図6に示す。PEGを含む7T3E-0.6と7P3E-0.6が比較的 高い導電率を示した。前節で推定した相構造を考慮す ると、PEGはイオン基との相溶性が高いためイオン基 の分散性を高める。イオン基が凝集した状態ではイオ ン対の解離が妨げられるため、キャリヤーイオン数の 低下が生じる。また、PEGの高い極性はイオン対の解 離を容易にするとともに、発生したキャリヤーイオン のモビリティを高める。このようなPEGの寄与によっ て、PEGを含む系の導電率が高い値を示したものと考 えられる。

イオン伝導機構は物質移動であり、粘性流体におけ



⊠ 6 Temperature Dependence of Ionic Conductivity for N⁺=0.6wt%.



⊠7 Replot from Fig.6 according to VTF Equation.

る粘度の温度依存性を表す経験式、Vogel-Tamman Fulcher式(1)に従うことが知られている。ここで σ は 導電率、Eaは見かけの活性化エネルギー、Rは気体定 数、Toは理想的なガラス転移温度、Aは定数である。 各系のN⁺=6wt%の試料のVTF式への適用結果を図7 に示す。

 $\sigma = \mathbf{A} \cdot \mathbf{T}^{-1/2} \exp\left[-\mathbf{E}\mathbf{a}/\mathbf{R} \left(\mathbf{T} - \mathbf{T}_{0}\right)\right]$ (1)

すべての系とも適切なT。の選択により良い直線性を 示した。導電率がVTF式に従うことは、この試料系の イオン伝導も一般的なイオン伝導系高分子と同様に自 由体積理論に基づくことを示唆している。図7の傾き がEaである。PEGを含む系が低いEaを与えた。なか でも7T3E系が低いEaを示した。7T3E系のイオン基は ポリオールとの相溶性の違いからほとんどがPEG相に 含まれていると前節で推定した。このため7T3E系のE aが7P3E系より低くなったと考えられる。このような PEG相に含まれるイオン基含量の違いがEaに影響し たと考えられる。

4. 結 言

本研究では、N⁺I⁻からなるイオン基を含むPUCの ポリオールの組成とイオン濃度を変えた試料を合成し、 物性測定した結果、次の結論を得た。

1)プレポリマー法により無溶媒下でPUCを合成できる ことを実証できた。

2)イオン基とポリオールの相溶性はPEGが最も高く PEG<PPG<PTMGの順に低くなる。PUCの相構造 は、この相容性の差によって大きく異なる。DSC測定 や動的粘弾性測定の結果、PUCの相構造を次のように 推定した。10T系では、相溶性が低いためイオン基の ミクロ凝集が進行した結果、イオン基を含むウレタン セグメントとPTMG相とのミクロ相分離構造を取る。 10P系では、10T系ほどミクロ凝集は進行しておらず、 10T系よりは均質な構造を取る。7T3E系では、「イオ ン基を多く含むPEG相とイオン基を少し含むPTMG相 との混合相」と、「純粋に近いPTMG相」とのミクロ 相分離構造を取る。7P3E系では、PPG相とPEG相の 明確な分離はなく、イオン基を含むウレタンセグメン トとPPGとPE の混合相とのミクロ相分離構造を取る。 3)イオン基の添加は、イオン基を含むウレタンセグメ ントのミクロ凝集による補強効果を生じさせて、PPG のような力学強度の低い系に対しても破断強度を大き く増加させる。ただし、PEGを含む系では、ミクロ凝 集が緩和されるため破断強度は低下する。

4)イオンを含む試料の導電率は、PEGを含む7T3E系 と7P3E系が比較的高い値を示した。予想したように PEGの添加は導電率の向上に有効である。導電率の温 度依存性は、一般的なイオン伝導系高分子と同様に VTF式に従った。

5) PTMGやPPGに30mol%のPEGを添加することで、

力学強度を損なうことなく導電性を向上させることが 可能である。

[付記]

本報告は、下記報告に補足修正を加えたものである。 〔発表誌:日ゴム協誌、69、491(1996)〕

〔口頭発表:1995年日本ゴム協会年次大会研究発表会、 1995年5月19日〕

 Saki, M., Sato, K., and Yosomiya, R.:Makromol. Chem., 193, 2971 (1992).

2)Van Heumen, J.D. and Stevens, J.R.: Macromolecules, **28**, 4268 (1995).

3)Dieterich, D., Keberle, W., and Witt, H.:Angew. Chem. Internat. Edit., 9, 40 (1970).

4) Kohjiya, S., Ohtsuki, T., and Yamashita, S.: Makromol. Chem., Rapid. Commun., 2, 417 (1981).
5) Al-Salah, H. A., Xiao, H. X., Mclean, J. A. Jr., and Frisch, K. C.:J. Polym. Sci. Polym. Chem., 26,

1609 (1988).6) Varma, S. C., Ahsan, M. A., George, M. H., and Barried, J. A.:Polym. Commun., 31, 11(1990).

 Chen, S-A. and Chan, W-U.: J. Polym.Sci. Polym. Phys., 28, 1499 (1990), *ibid.* 28, 1515 (1990).

8) 寺田貴子, 平岡教子, 横山哲夫 : 日ゴム協誌, 65, 233 (1992).

Yang, C-Z., Grasel, T. G., Bell, J. L., Register,
 R. A., and Cooper, S. L. : J. Polym. Sci. Polym.
 Phys., 29, 581 (1991).

10) Goddard, R. J. and Cooper, S. L.: J. Polym. Sci. Polym. Phys., **32**, 1557 (1994).

 Lee, D-C., Register, R. A., Yang, C-Z., and Cooper, S. L.:Macromolecules, 21, 998 (1998), *ibid.* 21, 1005 (1988).

12) Xu, H-S. and Yang, C-Z.:J. Plym. Sci. Polym. Phys., **33**, 745 (1995).

13) Yu, X-H., Okkema, A. Z., and Cooper, S. L.:J. Appl. Polym. Sci., **41**, 1777 (1990).

14) 緒方直哉編:導電性高分子, 講談社 (1990), p.97.

 Watanabe, M., Rikukawa, M., Sanui, K., Ogata,
 N., Kato, H., Kobayashi, T., and Ohtaki, Z.: Macromolecules, 17, 2902 (1984).



武居 正史 Masafumi TAKESUE 1990年入社 中央研究所

[〔]引用文献〕

ゴム混練り条件の最適化

Optimization of Rubber Mixing Conditions

森田 繁*

Shigeru MORITA

Rubber Mixing operations consist of many operative variables which have a significant influence on degree of mixing, subsequent processing behaviors and physical properties of curatives. Therefore, optimization of mixing conditions is very important in designing a product with a reliable quality at a reasonable cost.

The optimization using customary design of experiment is very difficult because of strong correlation among the variables.

In this report, effectiveness of quality engineering approach for optimization of many variables is emphasized. As an example, this approach is used to optimize one-stage mixing operation of a chloroprene rubber with a intermeshing mixer.

1. 緒 言

ゴム練りにおいては、目的とする品質をいかに安定 に作り込むかが重要である。すなわち練りゴムの分散 の微細性、均一性、一貫性である¹⁾。ゴム練りの出来 栄えは原材料、混練条件、標準化条件(日常の管理) などの多数の要因に影響され、しかも要因間の相互作 用が強いことから、いかにして多要因の中から最適条 件を少ない実験で求めるかが問題となる。特に、混練 設備やゴム配合の大幅変更に際しては、混練条件の見 直しが必要である。今回の事例は噛み合い式密閉型混 練機において、ミキサーの混練特性の把握と最適混練 条件の設定を、CR系配合を用いて検討したものであ る。

環境条件、原材料等のノイズ成分にタフで安定した、 生産性(コスト)も考慮した製造条件の確立のためには 開発設計段階でばらつきを考慮した安定性、信頼性の ある最適条件を求めておくことが大切である。それに は、品質工学手法(タグチメソッド)^{2)~5)}が有効である ことから本実験に導入した。

2. 品質工学手法の特長

新製品開発、工程改善、工場設計などの開発設計段 階における最適化実験で、品質工学手法は大きな威力 を発揮するといわれている。この品質工学の手法につ いては種々の文献²⁾⁻⁵⁾があるが、本項ではその概要に つき説明する。

パラメータ設計のための特性値
 企業では機能のばらつきが少ない製品、特性値のば

* 中央研究所

らつきの少ない生産工程を設計することが重要である。 このような目的に対する最適設計のパラメータを決め ることをパラメータ設計という。

パラメータ設計では、機能品質を合理的に表現する 特性値としてSN比で解析する。今までの実験計画法 が平均値を中心にしていたのに対して、パラメータ設 計では、平均値とバラツキを考慮して、技術のロバス トネス(安定性、頑健性)を示すSN比を求めること により、安定性のよい製品設計が行える。

2.2 品質評価のための特性の分類

特性は静特性と動特性に分けられる(表1)。

表1 特性の分類

	特性の種類	理想関係	具体例
静	望小特性	y =0	摩耗 有害成分
	望大特性	y =∞	強度
特 -	望目特性	y = m	寸法 出力電圧
性	ゼロ望目	y=m (ゼロの場合が多い)	コピーずれ そり
動	受動的動特性	$y = \beta M$	計測器 複写機
特性	能動的動特性	$y = \beta M$	工作機械 ハンドル

静特性:いかなる入力(条件)に対しても、一定の 出力を維持したいものをいう。

動特性:入力の変化に対応し、出力を変化させたい ものをいう。

本混練実験は静特性に相当する。

静特性は次のように分けられる。

- 望小特性:非負で小さいほど良い特性(摩耗、不純物、漏曵電流など)
- 望大特性:非負で大きいほど良い特性(接着力、強 度、耐久性など)
- 望目特性:ある有限の目標値があって、目標値より も小さくても大きくてもまずい特性(出 力電圧、粒径、粘度など)

2.3 SN比の求め方

特性の種類(望小、望大および望目特性)に応じて、 SN比(ηと略記する)を下記のデータ変換により求 める。

望小データ: $\eta = -10 \log\{(y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_n^2)/n\}$ 望大データ: $\eta = -10 \log\{(1/y_1^2 + 1/y_2^2 + \dots + y_n^2)/n\}$ 望日データ: $\eta = 10 \log\{(S_m - V_e)/nVe\}$ $S_m = (y_1 + y_2 + \dots + y_n)^2/n$

$$V_e = (y_1^2 + y_2^2 + \cdots y_n^2 - S_m) / (n-1)$$
動特性データ: $\eta = 10 \log(\beta^2 / \sigma^2)$

ここで、y₁, y₂,…y_n:出力(データ)

- β:信号因子の単位変化量に対する目的特性の変化
- Sm:修正項
- V。:誤差分散
- σ:標準偏差
- 2.4 パラメータの2段階設計法
 - ステップ1:SN比より、ばらつきを最小にする因子 と水準の組み合わせ(SN比の大きい条 件)を選択する。
 - ステップ2:次にばらつきを大きくしない要因(調 整因子という)により、出力を目標値 に合わせる。

但し、望小、望大特性はステップ1のみである。

すなわち2段階設計法は非線形要因効果の有効利用法 である。

図1の(a)図は非線形要因(SN比の水準間変動が大きい要因)、図1の(b)図は線形要因(SN比の水準間変動が小さい要因)を示す。

ステップ1では、非線形要因を見つけだして、より 平らな部分((a)図のノイズの影響を減衰する水準A₂) に水準を設定する。

ステップ2で、制御因子の中でばらつきに影響が小



図1 パラメータの水準決定の考え方

さく、感度(平均値mの二乗の推定値)の大きく変わ る要因((b)図)を取り上げて、目標値に合わせるべく その水準をB1に設定する。

2.5 直交表の使用

開発設計に有効な直交表としてL₁₂、L₁₈、L₈₆が使われる。品質工学では、実験に際して、直交表には交互 作用を各列に均等に交絡させるため、制御因子の主効 果だけを割りつければよく、「それらの間の交互作用 は取り上げなくてよい」といわれる。

少々の交互作用があったしても、それよりも大きい 主効果であれば、実験室レベルでの確認実験における 再現性が高く、実際の生産の場においても再現する可 能性が高いと言える。

かくして、ゴム混練りやゴム配合などの系の最適化 に当たって、従来の実験計画法では、因子間の交互作 用が不明の場合、直交表のわりつけが難しかったのに 対して、品質工学手法では誰でも簡単にわりつけ可能 になったのである。

3. 実験方法

3.1 混練方法

混練実験の対象ゴム配合はGタイプクロロプレンゴムの標準配合である。当配合ゴムにはカーボンブラックおよび架橋剤が配合されており、1ステージ練りを 目標とする。

混練機としては冷却能力と混練効率の優れる噛合い 式ミキサー(三菱重工製GK-5E ミキサー、容量5ℓ) を用いた。今回最適化する混練りの制御因子には8因 子を取り上げ、それらはi)練りパターン(コンベンショ ナル法またはアップサイドダウン法、ii)充填率、iii) 排出エネルギー、iv)ローター回転数、v)回転数減速 率、vi)フローティング圧(ゲージ圧)、vii)冷却水設 定温度(混練開始時水温)、viii)原料ゴム保管温度で

表2 練り方法検討L18実験

	水準因子	1	2	3
А	基本練りパターン	CONV.	USD	- <u></u>
В	充填率 (%)	55	62.5	70
С	排出エネルギー (Wh/ ℓ)	100	150	200
D	回転数 (rpm)	30	50	70
E	回転数減速率(%)	0	20	40
F	フローティング圧 ゲージ圧(MPa)	0.5	0.7	0.9
G	冷却水温 (℃)	15	25	40
Η	原料ゴム保管温度 (℃)	保冷 5~10	常温 20~30	保温 40~50

表3 制御因子と割りつけ表

									A 基本練り パターン	B 充填率 (%)	C 排出 エネルギー (Wh/ℓ)	D 回転数 (rpm)	E 回転数 減速率 (%)	F FW圧 ゲージ圧 (MPa)	G 冷却水温 (℃)	H 原料ゴム 保温温度
	Ą	В	С	D	Е	F	G	Н								
1	1	1	1	1	1	1	1	1	CONV.	55	100	30	0	0.5	15	保冷
2	1	1	2	2	2	2	2	2	CONV.	55	150	50	20	0.7	25	常温
3	1	1	3	3	3	3	3	3	CONV.	55	200	70	40	0.9	40	保温
4	1	2	1	1	2	2	3	3	CONV.	62.5	100	30	20	0.7	40	保温
5	1	2	2	2	3	3	1	1	CONV.	62.5	150	50	40	0.9	15	保冷
6	1	2	3	3	1	1	2	2	CONV.	62.5	200	70	0	0.5	25	常温
7	1	3	1	2	1	3	2	3	CONV.	70	100	50	0	0.9	25	保温
8	1	3	2	3	2	1	3	1	CONV.	70	150	70	20	0.5	40	保冷
9	1	3	3	1	3	2	1	2	CONV.	70	200	30	40	0.7	15	常温
10	2	1	1	3	3	2	2	1	USD	55	100	70	40	0.7	25	保冷
11	2	1	2	1	1	3	3	2	USD	55	150	30	0	0.9	40	常温
12	2	1	3	2	2	1	1	3	USD	55	200	50	20	0.5	15	保温
13	2	2	1	2	3	1	3	2	USD	62.5	100	50	40	0.5	40	常温
14	2	2	2	3	1	2	1	3	USD	62.5	150	70	0	0.7	15	保温
15	2	2	3	1	2	3	2	1	USD	62.5	200	30	20	0.9	25	保冷
16	2	3	1	3	2	3	1	2	USD	70	100	70	20	0.9	15	常温
17	2	3	2	1	3	1	2	3	USD	70	150	30	40	0.5	25	保温
18	2	3	3	2	1	2	3	1	USD	70	200	50	0	0.7	40	保冷

ある。これらの因子の水準を表2のように決め、表3に 示す品質工学手法によるL18直交表に割りつけた18種 類の組み合わせで混練を行った。

3.2 評価特性

評価特性として、混練挙動特性と練りゴム品質特性 を調べた。各々の評価内容と方法は次の通りである。

3.2.1 混練挙動

1)混練時間

前述した18通りの混練方法で所定の投入エネルギー (排出エネルギー)に達し練りが終了するまでに要し た時間である。

2) 排出ゴム温度

練り終了時のゴム温度でミキサー内部に備え付けた サーモカップルにより測定した。

3)混練りチャート

混練り時の瞬時電力、積算電力、計器温度、ラム圧 力、ローター回転数、冷却水の出入口温度、ラムの位 置の8指標を出力した。

4)投入エネルギーに占めるゴム発熱と冷却水の奪う熱 量の各割合

混練の排出エネルギー、冷却水の出入口温度、冷却 水量およびゴム温度等より計算して求めた。^{6),7)}

3.2.2 練りゴム品質

混練排出直後にロールミルに1回通し、未加硫ゴム シートを作製した。このゴムシートよりランダムに所 定の個数のサンプルを採取し評価した。加硫ゴムの評 価用サンプルは全て148℃、30分でプレス加硫した。 評価項目およびサンプルのn数はi)ムーニー粘度(MS (1+4) 100℃, n=3)、ii)ムーニースコーチ(MS125℃, t3, n=2)、iii)引張特性(JISK6251, n=2)、iv)動的粘 弾性(引張モード,静至5%,動至1%,周波数10rad/ s,温度25℃, n=2)、vi)カーボン分散度(n=50)で ある。

カーボン分散度はOptiGrade社製ディスパグレーダー 1000(反射光方式自動測定、30倍率)で測定した。分 散度xはフィリップススケールの10段階法で求めた。 後述する解析では分散度xをy=10(10-x)で変換し た。

4. カーボン分散度の評価

上述したように混練条件の最適化にはフィリップス スケールの10段階法で求めた分散度を数値変換して用 いた。本節ではカーボン分散度を評価する別の指標と して未分散カーボン粒子の粒径分布の測定につき検討 した。測定には上述と同様のディスパグレーダー1000 を用い100倍率で評価した。分布図には各粒径範囲に 存在するカーボン粒子の個数に基づくものとカーボン 粒子の占有面積に基づくものの2 種類について検討し た。どちらの分布図においても3µm未満の径をもつ カーボン粒子は完全分散と見なしてカウントしなかっ た。

フィリップススケールに基づくカーボン分散度6.2 、 標準偏差0.21の供試サンプルを用いて、練りバッチ内 のn=5のばらつきを個数(図2)および占有面積(図3) に関して調べた。両図とも、比較的ばらつきは小さい といえる。図からみて高い存在頻度を示すのは、個数 については3~11µm、占有面積については9~11µm (ピーク)である。また37µm以上の大きなカーボン凝 集塊は見られない。以上の諸結果はカーボン分散度6.2 が良好な分散レベルにあることを確認するものである とともに、詳細な粒径分布が容易にえられることを示 しており、今後のカーボン分散の研究レベルの向上に つながるものである。次に、カーボン分散度を変量し た4 サンプル(0.5以下、2.0、3.9、6.5)の個数(図4) および占有面積(図5)の分布曲線を求めた。個数に 関しては、14µm以上の領域ではカーボン分散度の序 列に一致した曲線を与えるが、11µm以下では逆転が みられる。占有面積に関しては、カーボン分散度に応 じたピークの粒径位置と高さを示し、個数の場合より サンプル間の差異が明瞭であって、より適切な曲線を 与えるといえる。



図2 未分散カーボン粒子の粒径分布(個数)





5. 結果と考察

5.1 混練挙動

混練時間、排出ゴム温度および投入エネルギーに占 めるゴム発熱の割合は各練り実験で一度しかデータが 得られない為SN比は算出できず、主効果図(図6)と して求めた。上記3特性に共通して効果的な因子は排 出エネルギーとローター回転数である。

排出エネルギーが増加する程、混練時間と排出ゴム 温度は増大し、投入エネルギーに占めるゴム発熱の割 合は減少する。また、ローター回転数を速くする程、 混練時間は短くなり、排出ゴム温度と投入エネルギー に占めるゴム発熱の割合は増大する。



排出エネルギーが増大するほどゴム温度は上昇する にも関わらず、投入エネルギーに占めるゴム発熱の割 合が減少していくことは、ゴムの温度上昇速度が混練 中に経時的に減少していくことと関係しており、主と して噛合い式ミキサーの冷却能力の高さに起因するも のと考えられる。

混練時間は練りゴムの生産性に影響する為、加工コ ストと密接な関係があり、排出ゴム温度はスコーチに 対する加工安定性、ゴムの混練機内付着残留トラブル に関係する指標である。上記の結果より、排出エネル ギーが小さい程、混練時間が短縮でき排出ゴム温度も 低く押さえることができるので加工コスト低減、スコー チ安定性、ゴム残留トラブルの減少に有利であること がわかる。一方、ローター回転数を速めると加工コス トは低減できるが、スコーチ安定性およびゴム残留ト ラブルの発生には不利な状況となる。これらの傾向と 後述する練りゴム品質の結果を総合的に判断して、最 適な混練条件を決定する必要がある。

5.2 練りゴム品質

練りゴム品質の各特性(ムーニー粘度、スコーチ時 間、引張特性、動的粘弾性、カーボン分散度)は各練 りバッチからの複数個のサンプルにつき測定を行った ため、SN比を計算し品質工学的手法により、各特性 を望みの値(望目、望大または望小)にし、かつ、バッ チ内の特性の均一性を向上させる為の最適混練条件の 選定を行った。

まず、練りゴム品質の中で最重要なカーボン分散度 (数値変換後のy値)のSN比に関する分散分析表を表4

Source	S	f	V	F ₀	S'	$\rho(\%)$
練りパターン	1.0500	1	1.0500	6.23	0.8816	0.46
充填率	12.4322	2	6.2161	36.91	12.0953	6.31
排出エネルギー	169.7563	2	84.8781	503.93	169.4194	88.45
回転数	3.8091	2	1.9045	11.31	3.4722	1.81
FW面圧	1.6417	2	0.8209	4.87	1.3048	0.68
冷却水温	1.8333	2	0.9167	544	1.4965	0.78
е	1.0106	6	0.1684	-	2.8633	1.49
Т	191.5331	17			191.5331	100.00

表4 カーボン分散度(SN比)の分散分析



表5 ムーニー粘度(SN比)の分散分析

Source	S	f	V	F ₀	S'	$\rho(\%)$
排出エネルギー	2.3874	2	1.1937	22.88	2.2831	31.73
回転減速率	0.2399	2	0.1199	2.30	0.1355	1.88
FW面圧	0.5720	2	0.2860	5.48	0.4677	6.50
冷却水温	1.4359	2	0.7179	13.76	1.3315	18.50
原料温度	2.1951	2	1.0975	21.03	2.0907	29.06
e	0.3653	7	0.0522	-	0.8871	12.33
Т	7.1956	17			7.1956	100.00





に示す。ここで、数値変換後のy値が小さいほど、カー ボン分散は良好であるため、y値は望小特性として解 析した。表4よりカーボン分散度の要因効果としては、 寄与率の大きい順番に、排出エネルギー(88.45%)、 充填率(6.31%)であり、その他の要因は誤差項(1. 49%)なみに小さい。図7にSN比に関する要因効果図 を示す。図中、SN比の変動の大きい因子(要因効果 の変動幅の大きな要因)は要因Bと要因Cであり、SN 比が最大になる条件はB₈C₈(排出エネルギー、充填率 ともに大きい)であることがわかる。

図8にはカーボン分散度(数値変換後y値)の感度の 要因効果図を示す。なお、同図には数値変換前のカー ボン分散度xも併記している。前述したSN比を最大に する水準C₃、B₃では感度は望ましい水準を示しており、 望小特性の取扱いではパラメータ2段階設計法の第1ス テップのみで選択は完了することがわかる。

カーボン分散以外の練りゴム品質特性に対しても同様の解析を行った。加工性の指標であるムーニー粘度のSN比の分散分析表(表5)、要因効果図(図9)を示す。この場合の選択すべき組み合わせはH₃、G₁、C₃となる。図10にその他の品質特性のSN比の要因効果図を示す。表6に以上の結果を要因効果表としてまとめた。表6より排出エネルギー(C因子)が各特性に大きく寄与していることがわかる。



図10 各種特性のSN比の要因効果図

C F Η A B D E G 特性の 特 性 良方向 計算 練り 排出 回転数 原料ゴム 扱い 充填率 回転数 FW圧 冷却水温 エネルギ パターン 減速率 保管温度 カーボン 0 10 − X ↓ 望小 SN比 分散度 Ba Ca 0 TB×EB î 望大 SN比 Ca E_1, E_2 粘度 0 0 Ļ 望小 SNH C_3 F_1 Gı H_3 スコーチタイム 0 0 0 0 0 1 望大 SNH C_1, C_3 H₁ A_2 B. E Ga E'(25℃) 0 0 0 0 Ļ 望小 SN比 C Da E_1, E_2 F3 0 0 tan d 0 望小 SN比 (25°C) C_3 D_3 E_1

表6 要因効果表

注)上欄 ◎効果有り(大) ρ10%以上 ○効果有り(小) ρ5%以上10%未満 空白 効果なし 下欄 最良水準

6. 最適混練条件の決定

表6の練りゴム品質を最良にする混練条件の中で混 練り時間(加工コスト)を最小にし、排出ゴム温度を 最低にする(スコーチ安定性とゴムの混練機内付着残 留トラブルの防止)条件を最終の最適混練条件とする。 まず、表6から練りゴム品質を最良にする要因水準は A2C3D3E1であることがわかる。これらの要因の中で、 要因A(練りパターン)については図6より混練時間 の短縮にはAi水準が有利であるのでAi水準を選択する。 また、要因CのC₃水準は混練時間、排出ゴム温度のど ちらにも不利な条件であるが、練りゴム品質の方を重 視してC₃水準を選択する。D₃水準については排出ゴム 温度は上昇するが混練時間短縮と練りゴム品質を重視 し、そのままD₃条件を選択することにする。以上より、 要因A、C、D、Eの最適水準はA₁C₃D₃E₁とする。残 りの要因(B、F、G、H)はいずれも図6より混練時 間、排出ゴム温度には大きな影響を及ぼさないことか ら、表6の練りゴム品質とゴム練りに関する一般論か ら判断する必要がある。まず、要因Bについてはスコー チタイムとカーボン分散の間でトレードオフの関係に あるが、カーボン分散を重視しB₃水準を選択した。こ

のB₃水準は充填率が最高の水準であるため、ゴム練り の生産性向上にも有利な条件である。要因F のフロー ティング圧についてはムーニー粘度とE'の間でトレー ドオフの関係になっている。一般的にフローティング 圧が大きいほど、硬度の高いゴムに対しても安定して 高いせん断を与えるのに有利であるため、要因Fの最 適水準としてはF3を選択することにする。要因G、H についてはムーニー粘度とスコーチタイムの間でトレー ドオフの関係にある。冷却水温(要因G)は一般的に 高すぎると加工安定性に問題が生じ、低すぎるとカー ボンの分散性が悪くなり、また、冷却設備に対するコ ストも余分に必要となる。したがって、冷却温度につ いては中間のG₂水準を選択する。原料ゴム保管温度 (要因H)に対しても同様に練りゴム品質面と温度管理 設備に対する設備コストの両方を加味して中間のHa水 準を選択した。

以上より最終の混練最適条件はA₁ B₈ C₈ D₃ E₁ F₃ G₂ H₂となる。この混練条件の特徴は、高いせん断速度と 投入エネルギーを高ラム圧力下でかけることによりカー ボン分散を上げ、ポリマー鎖の絡み合い度を下げた (ムーニー粘度を低下させた)高シェア型である。結 果的にこの混練条件は練りゴム品質と加工コストには

tiet: bit.	SN比	寄与率 ρ 5% 以上で要因	最適水準	約 五7 +4	確認	
府 住 感度		選択水準 推定值		推定值	松牛均	実験値
カーボン - 分散度	SN比		-30.761		(6.06)	6.5
	感度	B ₃ C ₃	33.935 (6.61)	(6.83)		
TB×EB	SNH		76.678		(5850)	7315
	感度	C ₃ E ₁	76.744 (6874)	(7770)		
粘度	SN比		-30.821	(34.488)	(33.84)	34.5
	感度	$C_3 \ F_3 \ G_2 \ H_2$	30.821 (34.76)			
スコーチタイム	SN比		24.83		(14.67)	17.5
	感度	$A_1 \ B_3 \ C_3 \ E_1 \ G_2 \ H_2$	24.83 (17.42)	(19.00)		
E'(25℃)	SN比		-20.671			
	感度	$C_3 D_3 E_1 F_3$	20.669 (10.80)	(11.00)	(12.20)	10.9
ton S	SN比		17.885		(0.1549)	
tanδ (25℃)	感度	$C_3D_3E_1$	-17.885 (0.1276)	(0.1333)		0.130

表7 選択水準の組み合わせでの各特性値の推定値 (選択水準 A₁ B₂ C₂ D₃ E₁ F₃ G₂ H₂)

注)感度の推定値下欄()内は特性の元の単位に変換した値を示す。

有利な条件であるがゴム発熱によるスコーチ安定性に は不利な条件である。しかし、幸いにも本混練実験に 用いたGK-Eミキサーは大きな噛み合い型ローターを もち、冷却効率が優れており、この問題をカバーでき る。

7. 最適混練条件での練りゴム特性の推定値と 確認実験結果

表7に最適混練条件での各練りゴム品質特性値の推 定値と確認実験による実測値を示す。両者はよく一致 しており、良好なカーボン分散度が得られていること がわかる。

推定値と実測値が良く一致することから、本混練条 件では主効果に比べて交互作用が小さく、加法性が高 いことがわかる。

8. 結 言

8.1 混練条件の最適化

噛合い式密閉型混練機によるクロロプレンゴムの最 適混練条件を設定するため、主要8制御因子をとりあ げ品質工学手法による実験を行った結果、排出エネル ギーの因子が、練りゴム諸品質に及ぼす効果が絶大で あった。排出エネルギーを200Wh/ℓのレベルに高く すれば、SN比が抜群に大きく均一で良好な練りゴム 品質を達成できることがわかった。

最適混練条件は練りゴム品質とコストの両面から設

計した。当条件ではカーボン分散度6.5の高レベルが 確保できた。

8.2 カーボン分散の評価方法

カーボン分散はゴム練りの基本特性と考えられる重 要な練りゴム品質である。練りゴムの品質評価として、 代用特性を使わず、直接カーボン分散を簡便で定量的 に評価可能な機種がディスパグレーダーである。本機 によればフィリップススケールの10段階法によるカー ボン分散度の他に、詳細な未分散カーボンブラックの 粒径分布が容易に得られ、カーボン分散の新しい評価 方法として有用な手段となる。

〔引用文献〕

- 1) 吉田武彦: 第36回ゴム技術シンポジウム, p.1 (1994)
- 2)森 輝雄:最適化工学講座 2. 実験計画法入門(1988)
- 3)森 輝雄:最適化工学講座 3. 新最適化工学入門 (1990)
- 4)田口玄一:品質工学講座 1. 開発・設計段階の品質 工学 (1988)
- 5)田口玄一:品質工学講座 3. 品質評価のためのSN比 (1988)

6)H. Palmgren, H.:Rubber Chem.Technol., **48** 462 (1975)

- 7)N.Nakajima, N.:Rubber Chem.Technol., **55** 456 (1982)
- 8)田中満穂、西原喜代志:第48回ゴム技術シンポジウム, p.46 (1996)
- 9)野島岳史:RIPSES for Windows 操作説明書 (株リ コー)



森田 繁 Shigeru MORITA 1983年入社 中央研究所

ゴムの摩擦試験方法

Friction Test Methods of Rubber Specimens

和田 法明*

Noriaki WADA

This paper consists of two parts. First, various friction test machines were introduced. Friction test machines were classified as simple spring type, pin-plate type, pin-cylinder type, pin-disc type, pendulum type, etc.

Second, the friction behaviors of rubber specimens were examined by various test machines and test methods. With Heidon(pin-plate) type friction machine, method 1 (pin part: SUS, plate: rubber) yielded more reliable data compared to method 2 (pin part: rubber, plate: SUS). In the repetitive tests of rubber specimens with pin-disc type and Lambourn (cylinder-cylinder) type instruments, the coefficient of friction gradually fell to their constant values by repeated sliding for the CR and EPDM specimens. The coefficient of friction decreased as surface roughness of the rubber and mating materials increased. Therefore it is important to provide information on the surface roughness of both sides when presenting friction test data.

1. 緒 言

ゴム材料の摩擦試験方法についてJISとして規格化 されている方法はなく、ISOでも規格化された方法は ない。タイヤ関係の用途では振り子式の"Portable Skid Resistance Tester¹⁾"などがASTMで規格化さ れているが、他のゴム製品の摩擦挙動は各社独自の方 法で評価されているのが実状である。これは摩擦試験 の結果は製品が使われる状況をいかに忠実にシュミレー トしているかが求められるのに、摩擦係数の値が湿度、 速度、荷重条件のみならず、摩擦界面の状態(表面の あらさ、酸化、移着、汚れなど)や摩擦方法(滑り、 転がりなど)で大きく異なり、絶対的な評価が難しい ことに起因しているようである。また摩擦特性は促進 を要求される特性ではなく、データの変化や再現性に ついてもまだまだわかっていないことが多い。

一方、ゴムの摩擦の研究はAmontonとCoulombの 摩擦の古典的法則にはじまり、Herzの弾性接触理論²⁾、 BowdenとTaborによる摩擦力=凝着項+変形項の関 係の報告、Schallamachによる"Schallamach wave" の観察³⁾、Groschによるゴムの摩擦係数のWLF式で の整理⁴⁾などが行われてきた。その中でそれぞれの研 究のため、各研究者独自の摩擦評価機が使われている。 本報では、これら各種の摩擦試験機の紹介と最近日本 ゴム協会トライボロジー研究分科会で筆者らが共同で 進めてきた各種摩擦試験機と試験方法によるゴム材料 の摩擦挙動の比較と摩擦評価の共通性と相違点⁵⁾につ いて述べる。

* 中央研究所

2. 各種摩擦試験機の紹介

代表的なゴム材料の摩擦試験は次のように分類される。 1)簡易法

傾斜法、おもりと滑車による方法、ばね秤りや動力 計による方法など

2)平面滑り方式

ピン-平面法、一定引張り方式、スライド法など 3)回転円板方式

3)回転円板万式

ピンーディスク方式、ボールーディスク方式、ディ スクー平面方式など

4)振り子法による試験

Portable Skid Resistance Tester, Westover試験 機⁶⁾など

- 5)ドラム法による試験
- 6)実用製品に近い方式

ベルト法、ロール法など

この中で代表的な試験機や著名な研究に使われた試 験機についてまとめてみる。

2.1 Groschによる摩擦試験機

Groschは広範囲の温度、速度で各種ゴムの摩擦係 数を調べた結果、摩擦係数 μ と摩擦速度vの関係を表 す $\mu - v$ 曲線は高温において高速度側にシフトさせる と一本のマスターカーブが得られ、その移動係数はW LF換算則にしたがっていることを実験的に確かめた。 図1にはこの実験に使用された装置を示す。装置の恒 温槽は温度コントロールができるようになっており、 温度、速度などの変量範囲は次のように示されている。 温度: $-50~100 \ C$ (除湿付) 速度: $10^{-6}~3 \text{ cm/s}$ 接触圧力: 0~0.054 MPa



2.2 Schallamach, Bartenevによる摩擦試験機

Schallamachは半球状のガラスがゴム上を滑ってい る場合のゴム表面を観察し、ゴム面は相手面に対して いつも接触しながらスムーズに滑っているのではなく、 条件によっては"Schallamach waves"と呼ばれる滑 り面に直角のさざ波のようなパターンを生じながら滑っ ていることを明らかにした。またBartenev⁷¹は各種条 件で摩擦力と接触面積を実測し、運動・分子摩擦理論 を適用させた。図2にはこれらの研究に用いられた装 置の原理的概念図⁸¹を示す。装置ではガラス板の下側 でゴム試料との摩擦面からの反射光を光電池1で受け、 ガラス板と空気界面からの反射光を光電池2で受け、 接触面積に比例する電流差を生ずるようにしてある。 また内山は図3のような装置でこのさざ波パターンの 生成条件に及ぼす摩擦速度、荷重、ゴム表面あらさの 影響について調べている⁹¹。

2.3 引張り方式の摩擦試験機^{10)~12)}

広く用いられている方法で種々の形式があるが、引 張り試験機等を利用して、ロードセルより摩擦力を求 める方法、おもりを増加させていき試験片が動き始め るときの値から静摩擦係数を求める方法などがある。 プラスチックの摩擦係数評価方法としてASTM D 1894やBS2782 Part3-311Aにも規格化されている。国 内では新東科学㈱製のヘイドン14型がこの形式の試験 機である。図4にこのヘイドン14型摩擦試験機の模式 図を示す。モータにより下部の移動台に直線運動を与 え、縦アームと横アームから構成された抵抗力伝達機 構により検出された抵抗力は、動歪みアンプにて増幅 されて記録装置に出力される。なお、後述する共同研 究においても、この装置を用いている。

2. 4 Portable Skid摩擦試験機

Sabey¹³⁾による摩擦試験機でタイヤの走行状態をシュ ミレートするために開発された。ASTM E303に規格 化されている装置の概要を図5¹⁴⁾に示す。装置はハンディ で実路面での測定や実験室で路面を製作して測定でき る。また得られるSkid抵抗値はタイヤのコーナリング 係数と関係があるといわれており、温度、路面のあらさ、 路面の湿潤状態を変化させて評価が行われている。



図2 Schallamach, Bartenevによる摩擦試験機の原理的概念図



図3 内山による試験機の模式図 (1)ゴム試料(2)スライダーレンズ(3)光学顕微鏡 (4)撮影機(5)半透明ミラー(6)ランプ(7)集光レンズ



図4 ヘイドン14型試験機の模式図



図5 振り子法の摩擦試験機(スキッドテスター)

2.5 ピンーディスク摩擦試験機

回転円板法の代表的な試験装置で、ピン状試験片を 定荷重下で回転円板に押しつけて摩擦係数を測定する 方法である。図6¹⁵⁾に筆者らが研究に用いた装置(縦 型のピン-ディスク装置)を示す。軌道径100mmのガ ラスディスクと3mm角柱のゴム(短繊維強化ゴム)試 料を摩擦させ、リングばねに貼りつけたひずみゲージ で摩擦力を測定し、接触圧力、摩擦速度を変化させた 場合の摩擦挙動や濡れ面での摩擦挙動を調べた^{16),17)}。 この形式の装置も後述する共同研究に使用している。



図 6 ピンーディスク式摩擦試験機(縦型)の一例 (1)ゴム試料(2)ガラスディスク(3)ウェイト (4)ひずみゲージ(5)リングばね(6)平行ばね (7)試料ホルダー

2.6 実用製品に近い摩擦試験機

ベルト法としてはプーリにベルト状の試験片を巻き 付け、プーリを回転させて摩擦係数を測定する方法が ある。図7¹⁸⁾ にその模式図を示す。この場合見かけの 摩擦係数µ'は次式により、求められる。

 $\mu' \theta = \log (T_1 / T_2)$

ロール法としては2本ロール(ゴム試料ロールとテ フロン製フリーロール)の間に相手材を挟み、試料ロー



図7 ベルト式摩擦試験機の一例



図8 ロール式摩擦試験機(スリップ率測定装置)の一例

ルを回転させてロードセルで摩擦係数を測定する方 式¹⁹⁾ やローラ起動加速時のすべりを動的計測する方 式^{20)、21)} などがある。図8に後者の装置を示す。前者の 方式に比べ、通常スティック滑りを生ずる高摩擦領域 でのすべりを検知できる特徴がある。また前者は共同 研究に用いた。

3. 各種摩擦試験方法の比較

日本ゴム協会トライボロジー研究分科会において主 としてベルト、ロール関係の企業5社(バンドー化学、 三ツ星ベルト、ニッタ、金陽社、北辰工業)と金沢大 学の6団体にて、ゴムの摩擦挙動と摩擦試験法に関す る共同研究を行ってきた。その中で得られた各種摩擦 試験方法による違いを紹介する。

3.1 検討したゴム種および摩擦試験方法

実験に用いたゴム試料はベルト、ロール関係で比較 的よく使用されるCR、NBR、H-NBR、EPDM、CSM の5種とした。摩擦係数はゴムの硬度に大きく影響す るので、カーボンブラック量を調整して硬度70前後の 試料とした。表1にこれらの試料の摩擦特性以外の力 学的性質を示す。また摩擦の相手材は金属(SUS304、 S45C、SS41)とした。

	CR	NBR	H-NBR	EPDM	CSM
TB(MPa)	23	20	34	14	24
EB(%)	410	290	510	340	380
M100(MPa)	4.5	6.4	3.1	4.2	5.3
Hs(JIS A)	72	76	68	72	68
TR-B(N∕mm)	63	49	58	49	45
粘弾性試験 3±0.3%、52Hz 20℃ E′(MPa)	10	21	11	18	10
20℃ tan∂	0.15	0.28	0.18	0.14	0.20
100℃ E′ (MPa)	7.8	6.5	3.7	11.8	6.7
100℃ tan∂	0.04	0.17	0.13	0.11	0.08
-30℃ E′ (MPa)	228	1370	1130	38	1060
-30℃ tan∂	1.21	0.27	0.18	0.38	0.30
tanδピーク温度(℃)	-26	-11	-10	-42	-6

表1 実験試料の力学的性質

摩擦試験法としては前述のヘイドン式、ピンーディ スク式(前述のものは縦型であったが横型)、ロール 式の他にランボーン式の計4種の摩擦試験機について 比較検討を行った。ランボーン式はJIS K 6264に規 定された摩耗試験機の摩耗輪をSS41に置き換えて、ゴ ム試料と摩擦させて、その摩擦係数を測定した。図9 にランボーン摩耗試験機を示す。





図9 ランボーン摩耗試験機の一例

3.2 ヘイドン式摩擦試験機における試験方法の比較

ヘイドン式摩擦試験機を用いて2つの方法でゴムの 摩擦係数を評価した。相手面はSUS304-CPを用い、方 法1としてはSUS小片を上部に固定して下部のゴムシー トを貼りつけた試料台を引っ張って移動させる方式で 評価を行った。方法2はゴム小片を上部に固定して下 のSUS板台を移動させる方式で評価を行った。図10(a)、 (b)にこの2つの方法で評価した静摩擦係数の比較を示 す。摩擦速度は300mm/minに固定し、接触圧力は図 の範囲で、荷重と小片の大きさ(面積)を変えて変化 させている。2つの方法を比較すると、接触圧力大で 摩擦係数が減少する傾向は同じであるが、同じ接触圧 力でみた場合、方法2の方がかなり摩擦係数が高くなっ ている。また試料の大きさを変えて接触圧力を変化さ せたときに不連続性が生じていることがわかる。これ は図11(b)に示すように、方法2の場合ゴムのせん断変 形が大きいため、滑り進行側のゴム端でのエッジ効果 がゴム小片の面積の違いによって変化し、接触面積も 変化するため不連続性が生じたものと考えられる。一 方図11(a)に示すように、方法1ではゴムのせん断変形 が小さいため、SUS小片の大きさが変わってもエッジ 効果はほとんど生じず、結果として不連続性は生じて いない。従って方法1の方がゴムの変形に伴う片あた りの影響を受けにくいと考えられ、比較的安定したデー タが得られたと判断される。

3.3 ピンーディスク式摩擦試験機とランボーン式摩 擦試験機の比較

図12にはピンーディスク式摩擦試験機を用い、摩擦 速度を変化させて繰り返し動摩擦係数を測定した結果 を示す。相手材はS45C(表面あらさはRa=0.2µm)、 接触圧力は0.01MPaである。実験した範囲での摩擦速 度による動摩擦係数の変化は比較的小さかったが、繰



図10 ヘイドン式摩擦試験機によるゴムの静摩擦係数と接触圧力の関係 (a)方法 1, (b)方法 2



図11 方法1と方法2の摩擦状態比較の概念図

り返し測定によりCRとEPDMは摩擦係数が大きく低 下しているのがわかる。この2種のゴムには繰り返し 摩擦(摩擦距離)に伴う相手面へのゴムの移着や試料 表面の配向の影響が生じているようである。図13には ランボーン式摩擦試験機を用いて、摩擦速度を変化さ せて動摩擦係数を測定した結果を示す。相手材はSS41 である。試験機の能力からピンーディスク式よりも高 い速度領域で評価を行っており、接触圧力も0.3MPaと 高く、相手面あらさもRa=0.5~0.9µmとあらい条件 で行っている。図13より、速度により摩擦係数は上昇 傾向を示している。測定データは実験開始5秒後のデー タであるが、ゴム種での摩擦係数の大きさを比較する と、ピンーディスク式の繰り返し1回目の結果とよく ー致している。また図14にはランボーン式でのCR、 NBR、EPDMの摩擦距離に伴う動摩擦係数変化の測 定チャートを示すが、CRとEPDMの摩擦係数が徐々 に低下しているのがわかる。この点もピンーディスク 式の評価結果とよく一致した。



図13 ランボーン式摩擦試験機によるゴムの動摩擦係数と 摩擦速度の関係

3.4 ヘイドン式とロール式の比較

図15にはロール式摩擦試験機を用いて、摩擦速度を 変化させて静摩擦係数を評価した結果を示す。相手材 はSUS304-CP (表面あらさRa=0.13 µm)、接触圧 力は0.35MPaである。EPDMの摩擦係数は摩擦速度が 増加するに従って上昇傾向を示すが、その他はH-NB R を除いて比較的減少傾向にあり、ランボーン式の 結果とは一致しない。しかし、CSMとCRが比較的静 摩擦係数が高く、NBR、EPDM、H-NBRが比較的低 い結果については、図10(a)のヘイドン式の結果とよ く一致している。これはこの2つの試験機が繰り返し 摩擦を伴わないものを評価する試験機であることに起





図14 ランボーン式摩擦試験機の摩擦力測定チャート;摩擦速度10⁵mm/min(a)CR、(b)NBR、(c)EPDM



図15 ロール式摩擦試験機によるゴムの静摩擦係数と摩擦速度の関係



図16 ゴムの摩擦係数と試料表面あらさ、相手材表面あらさの関係

因していると考えられる。

3.5 摩擦におよぼすあらさの影響

図16(a)には、ヘイドン式で評価したゴム試料あらさ 変化による摩擦係数の変化のグラフを示す。ゴム試料 は表面あらさをコントロールしやすいようにロール形 状の試料を用い、相手材のSUS304-CPを移動させる方 法で評価した。接触圧力は0.11MPa、摩擦速度は300 mm/minである。図16(b)には同じくヘイドン式でSUS 小片のあらさを変化させて評価した摩擦係数の変化の グラフを示す。接触圧力は0.01MPa、摩擦速度は300 mm/minである。いずれのグラフにおいても、摩擦界 面でゴム試料または相手材のいずれかのあらさがあら くなれば摩擦係数が大きく低下することがわかる。こ のことは逆にいえば、表面あらさをきっちり規定して 摩擦試験を行わなければ、実用のシミュレーションに 対し再現性に乏しい評価になってしまうことを意味し ている。

4. おわりに

種々の摩擦試験方法について述べてきたが、最初に も述べたように、現在はそれぞれの実用や目的に応じ た形で種々の評価方法が行われているのが実状であろ う。共同研究を進めてきて、摩擦というものは諸条件 や試験方法をきっちり規定しなければ大きく変動する ものであることを改めて再認識した。ゴムは摩擦係数 が大きいことが特徴である。また変形も大きい。した がって平面での摩擦では、かなりの条件範囲でスティッ ク滑りとなり、この場合は評価も難しくなる。さらに 繰り返し摩擦では、相手面への移着、表面あらさの変 化により界面の状態も変化してくる。この場合単に得 られた数値の比較だけでは、得られる情報も少なくな る。やはり界面がどういう状態であるかをはっきりと 認識した上で、摩擦力、摩擦係数の値を議論していく ことが必要であろう。しかし、逆にいえば、これらの 諸条件をきっちり規定してかつ界面の状態を再現でき

る形で評価できる摩擦試験機と方法を用いれば、信頼 性の高い評価結果が得られるものと考えられる。

〔付記〕 〔発表誌:日ゴム協誌, 70, 172 (1997)〕

- 〔引用文献〕
- 1)ASTM E 303-93

2)Herz, H.: "Miscellaneous Papers", Macmillan, London (1896)

3)Schallamach, A.:Wear, 17, 301 (1971)

4)Grosch, K.A.: Proc. Roy. Soc., A274, 21 (1963)5)和田法明、井上昭良、栗田康史、中嶋正仁、野嶋嘉昭、大窪和也、川崎 勇、常念博志、村主学、内山吉

隆:日ゴム協誌, 69, 430 (1996)

6)ASTM D 3208

7)Bartenev, G.M.:Rubber Chem. Technol., **45**, 1094 (1972)

8)三橋健八:「トライボロジーデータブック」、(㈱テク ノシステム (1991), p.314 9)内山吉隆:日ゴム協誌, 58, 319 (1985) 10)日本ゴム協会編:新版・ゴム試験法, p.337 (1980) 11)Schnumann, R.:Wear, 5, 31 (1962) 12)James, D.I.:Polymer Test, 1, 9 (1980) 13)Sabey, B.E.:Road Research Tech., 66 (1964) 14) 三橋健八:日ゴム協誌, 68, 673 (1995) 15)Uchiyama, Y.:Wear, 74, 247 (1981) 16)和田法明、内山吉隆、増実一夫:日ゴム協誌, 66, 189 (1992) 17) Uchiyama, Y., Wada, N., Iwai, T. and Sado, S.: Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium, Vol.1, p.618 (1993) 18) バンドー化学(株): 自動車用ベルト技術資料 19)日本ゴム協会研究部会:「摩擦および摩耗に関する 共同研究 データ集 | p.2-60 (1994) 20)小俣順昭、塩瀬淳一、戸川信介、西小路富和、野 嶋嘉昭、加藤昭夫:機械学会 第72期通常総会論文集、 p.15 (1995) 21)太田博昭:日ゴム協誌, 69, 200 (1996)



和田 法明 Noriaki WADA 1974年入社 中央研究所

高分子表面に導入された極性基の安定性と 高分子表面の分子運動

Mobility of Molecular Chains and Change in Functional Group Profiles on Plasma-treated Polymer Surfaces.

山口 勝也*

Katsuya YAMAGUCHI

Polymeric substrates were modified by gas plasmas, and the change in the water contact angle on these surfaces with aging at various temperatures was investigated. The contact angle decreased drastically after the plasma treatment, but gradually increased with aging because the hydrophilic functional groups introduced at the polymer surface by the plasma treatment rotated and moved into the bulk. The motion of the functional groups is allowed above the temperature at which the receding contact angle, θ r begins to increase, and it is hardly allowed below the temperature at which the advancing contact angle, θ a increases rapidly. At a temperature between these two temperatures, the motion of the functional groups is partly allowed, so some part of the surface becomes hydrophobic, and other remains hydrophilic. These temperatures are closely related to the various relaxation temperatures of the molecular chains in the bulk.

1.緒 言

高分子材料は一般的に表面自由エネルギーが低く、 そのままでは接着性や印刷性などに実用上問題がある。 そのため、さまざまな表面処理が目的に応じて行われ ている。なかでも、高周波プラズマ処理は、①ドライ プロセスである。②あらゆる素材に適用できる。③選 択的な表面改質が可能であるなどの特長を有してお り¹⁾、高分子材料の表面処理手段として優れている。 高分子材料をプラズマで処理すると、材料表面とプラ ズマ中の活性種との反応、および活性化された材料表 面と空気中の酸素との反応により、極性基の導入が起 こる²⁾。このような極性基は、親水性の付与、反応性 の向上など、表面の機能化に大きく貢献する。

ところで、プラズマ処理により極性基が導入され、 親水化された表面においては、時間の経過とともにそ の親水化が低下することが知られている。この原因と しては、従来、表面の汚染あるいは凹凸の変化、表面 からバルクへの極性基のもぐりこみなどが考えられて きたが³⁾、処理フィルムを高温下にエージングすると 親水性がより速く低下する⁴⁾ことから、極性基のもぐ りこみが重要な因子であることが示された。たとえば、 筏ら⁵⁾は、アルゴンプラズマ処理を施した各種高分子 フィルムに対する水の接触角をエージング時間と関係 づけて検討しており、また、安田ら^{6),1)}および多留 ら⁸⁾は、4フッ化メタンプラズマにより表面に含フッ

* 化成品事業部

素官能基を導入した高分子フィルムを水に浸漬し、浸 漬前後のX線光電子スペクトルおよび水の接触角につ いて検討している。これらの報告は、いずれもプラズ マ処理効果の低下の原因を、処理により不安定になっ た表面を安定化させるため、表面に露出している官能 基がバルク内にもぐり込むものと考察している。

ここで、官能基の潜り込みは高分子材料表面の分子 運動と密接な関係があると考えられる。それゆえ、プ ラズマ処理効果の経時変化の挙動を詳細に検討するこ とによって高分子材料表面の分子運動に関する知見を 得ることができると考えられるが、この点に着目した 研究はいまだに数少ない。^{6),8)}

本研究では、代表的ないくつかの高分子材料につい て、酸素プラズマ処理後の表面の親水性の経時変化の 温度依存性を詳細に検討することにより表面近傍にお ける分子鎖の運動性に関する知見を得るとともに、こ れとバルク内の分子運動との関係について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

ポリスチレン (PS) フィルムは、アタクチックポ リスチレン (旭ダウ(㈱製スタイロン679) ペレットを アルミ板に挟み、130℃でメルトプレスした後、空気 中で徐冷することにより得た。フィルムの膜厚は0.5 mmであった。また、ポリカーボネート (PC) フィルム は、ペレット (帝人化成(㈱製パンライトL-1225) をア ルミ板に挟み、260℃でメルトプレスした後、空気中 で徐冷することにより、厚さ0.35mmのフィルムを作製 し、用いた。

ナイロン6フィルムとしては、市販品のナイロン6フィ ルム (ユニチカ(株)製バランス延伸タイプ、厚さ26µm 以下、市販フィルムと称する)、ペレット状ナイロン6 (宇部興産(株製UBE1022B)をアルミ板にはさみ、280℃、 5×10⁶Paで2分間のメルトプレスを行った後、プレス 板に挟んだままプレスのヒーターをOFFとして徐冷し たもの(徐冷フィルム)、およびアルミ板ごと氷水中 で急冷したもの(急冷フィルム)を用いた。ここで、 メルトプレスの際には、アルミ板にフッ素系離型剤 (ダイキン(株)製DAIFREE-A841)を塗布した。これら3 種のフィルムの結晶化度は、ペンゼンー四塩化炭素混 合液を用いた浮沈法により密度を測定し、非晶密度お よび結晶密度をそれぞれ1.10および1.23g/mLとし て計算した結果、それぞれ40%、39%、21%であった。 これらのフィルムの超音波洗浄をアセトン中で5分間 行い、アセトンを交換してさらに5分間行った後、減 圧下(7×10⁻³Pa)で10時間乾燥させ、五酸化リンと ともにデシケーター中に保存したものをプラズマ処理 に用いた。

プラズマ処理ガスの酸素は、神戸酸素(株)製の純度 99.5%のものをそのまま用いた。また、接触角測定用 の水は蒸溜水を用いた。

2.2 プラズマ処理

PSフィルムおよびPCフィルムのプラズマ処理は図1 に示した装置を用い、以下の手順にて行った。まず、 基板ホルダーに試料フィルムを設置し、油回転ポンプ により系内を1.3×10Pa(0.1Torr)まで排気した。つ ぎに排気を続けながら酸素を導入し、系内の気圧を 6.5×10Pa(0.5Torr)にした。その後誘導コイルによ り周波数13.56MHzの高周波電界を印加し、プラズマ を発生させて所定時間の処理を行った。

一方、ナイロン6フィルムのプラズマ処理は、図2に 示した装置を用い、以下の手順にて行った。まず、基 板ホルダーにナイロン6フィルムを設置し、油回転ポ ンプにより7Pa (5×10⁻²Torr)、さらに油拡散ポンプ により4×10⁻³Pa (3×10⁻⁵Torr)以下まで系内を排 気した。つぎに、排気を続けながら酸素を導入し、圧 力を5Pa (4×10⁻²Torr)にした。その後、誘導コイ ルを用いて周波数13.56MHzの高周波電界を印加しプ ラズマを発生させ、所定時間の処理を行った。

なお、高周波出力ならびに処理時間はいずれの場合 も100W、60秒とした。試料フィルムは処理後ただち にシリカゲルとともに密閉容器に封入し、所定の温度 に調節した熱風乾燥器中でエージングした。

2.3 接触角測定

ナイロン6フィルムと水との接触角の測定は滴形 法^{*)}により行った。すなわち、試料フィルム上に水滴 を置き、これをマイクロシリンジを用いて徐々に大き くしていく時の液滴の高さ(Ha)および液滴と試料



図1 Schematic diagram of the apparatus of plasma treatment.



図2 Schematic diagram of the apparatus for plasma treatment.

との接触面の直径(Ra)より前進接触角(θ a) 徐々 に小さくしていく時の液滴の高さ(Hr) および液滴 と試料との接触面の直径(Rr)より後退接触角(θ r) を(1)および(1')式に基づき求めた。

θa,θr≦90のとき

θa.θr>90のとき

 $\theta a = 90 + \cos^{-1} [Ha \cdot Ra / Ha^{2} + (Ra / 2)^{2}]$

 $\theta r = 90 + \cos^{-1} \left[\text{Hr} \cdot \text{Rr} / \frac{1}{2} + (\frac{1}{2})^2 \right]$

ここで、RaおよびRrが1mm~3mmとなるよう水滴の 大きさを調節した。

つぎに、得られた θ aならびに θ rを(2)式に代入し、 接触角(θ)を求めた。

 $\theta = \cos^{-1} | (\cos \theta a + \cos \theta r)/2 |$ …(2) なお、 θa および θr の値は、15回の測定値の平均を用 いた。また、プラズマ処理直後のデータについてはプ ラズマ処理終了から5分以内にすべての測定を完了し た。

2.4 X線光電子分光法 (XPS) による表面分析

PSフィルムのXPS測定は、(株)島津製作所製ESCA 750/ESCAPAC760システムにより行った。X線源と してはMgKα線を用い、X線出力は8kV、30mAとした。

2.5 ガラス転移温度(Tg)の測定

試料フィルムのTgは示差走査熱量計(セイコー電 子工業㈱製SSC-560S)を用い、昇温速度10℃/min、 試料重量約30mgで測定した。

2.6 動的粘弾性の測定

試料フィルムの引張モードの動的粘弾性は、レオメ トリックス・ファーイースト(株製RSA-Ⅱを用い、周 波数10Hz、昇温速度2℃/min、計測間隔1minの条 件で測定した。

3. 結果および考察

3.1 PSフィルム

3.1.1 プラズマ処理による表面の変化

本研究においては、エッチングにともなう表面凹凸 の増大を抑制しつつ、試料表面に十分かつ一様に官能 基を導入するため、プラズマ出力100W、処理時間60 秒の条件でプラズマ処理を行った。

PSフィルム上の水の接触角は、プラズマ処理前に は64°($\theta = 73^\circ$ 、 $\theta = 53^\circ$)であったが、酸素プラズ マ処理により著しく低下し、処理直後には8°($\theta = 11$ 、 $\theta = 0^\circ$)となった。また、酸素プラズマ処理を行う ことにより、PSフィルム表面に水酸基やカルボキシ ル基などの含酸素官能基が導入されたことをXPSによっ て確認した。

3.1.2 接触角の経時変化とその温度依存性

図3には、酸素プラズマ処理に続いて種々の温度で エージングしたPSフィルムと水との接触角の経時変 化を示した。酸素プラズマ処理によって著しく低下し ていた接触角は、エージング時間とともに大きくなっ た。接触角は、エージング温度が高いほど速く増大し、 とくに87℃以上ではエージングの初期に急激に増大し た。このことから、接触角の増大すなわち親水性の低 下の速さとエージング温度との間には密接な関係があ ると考えられる。

図4には、図3をもとに、各エージング時間ごとのP Sフィルムと水との接触角とエージング温度との関係 を示した。図より明らかに、温度上昇にともなう接触 角の変化は、エージング温度が2℃~70℃の範囲では 緩やかであったが、87℃以上では急激であった。この ことは、接触角の増大すなわち表面親水性の低下が極 性基の表面から内部へのもぐり込みに基づくものと考 えるならば、80℃付近を境として、もぐり込みのメカ ニズムが変化することを示している。

3.1.3 極性基の深さ方向の分布とその経時変化

つぎに、極性基の深さ方向の分布とその経時変化に 関する知見を得るため、試料角度変化法¹⁰⁾ によるXPS 測定を行った。

表面からの深さがz+dzの微少領域において、着目 する原子から特定の運動エネルギーを持って発生した



⊠3 Contact angle of water on PS film as a function of aging time after O₂ plasma treatment at various aging temperatures.

O:2℃ :room temperature 0:40℃ 0:70℃ 0:87℃ 0:90℃ 0:100℃



☑ 4 Relationship between the contact angle of water on O₂-Plasma-treated PS film and the aging temperature at various aging times.
 ○:20minutes ●:40minutes ①:2hours
 ①:4hours ●:8hours ●:2lhours

光電子に基づくシグナル強度dIについて、次式が成り 立つ。

 $dI = K \cdot n(z) \cdot \sin^{-1} \theta \cdot \exp(-d \varkappa \cdot \sin \theta) \cdot dz$ (3)

ここで、n(z)は深さzにおける着目する原子の濃度、 θ は検出器と試料表面とのなす角度、 λ は試料中にお ける光電子の平均自由工程、KはZおよび θ に依存し ない定数である。なお、Kは、本来ならば θ の関数で ある検出器の応答性ならびに試料表面の粗さに関する 係数を含むが、ここでは無視した。

さて、次のように、試料を表面から順に一定の厚さ ∂を持つ区間に分割し、各区間においてn(z)がそれぞ れ一定の値をとるとする。

区間	A ₀	A 1	A 2	A ₃	 A P	
n(z)	n o	n 1	n 3	n 4	 n P	

Apについての結果を示す。

 $I_{P} = K \cdot n_{P} \cdot \lambda \cdot [\exp(-p \delta / \lambda \cdot \sin \theta)]$ $-\exp\{-(p+1)\delta/\lambda\cdot\sin\theta\}$ (4) また、測定によって実際に得られるシグナルIは、

 $I = I_0 + I_1 + I_2 + \dots + I_P + \dots$ (5)である。したがって、濃度プロフィールno、n1、n2、… np、…を仮定することによって、(4)式および(5)式によ りIを予測することができる。いくつかの日について 得られたIの実測値に対して、種々の仮定の濃度プロ フィールによるIの予測値とを順次対応させ、実測値 と予測値とが最も良くフィッティングする濃度プロフィー ルを採用した。なお、ここでは光電子の平均自由行程 λとして2.7nmを採用した^{III}。また、着目するシグナ ルIとして、全炭素数(C)に対するカルボニル型および カルボキシル型の炭素数(C')の割合(C'/C)を用 い、濃度プロフィールの解析を行った。

図5には、まず(A)にC'/Cとsin θ との関係の実測値

をプロットで示し、これに最もよく適合する濃度分布

Δ B After 15 15 treatment 10 Calcd. 10 5 5 15 RT Iweek 15 Calcd C 10 10 2 25 U 15 RT 2 months 15 o 10 10 Calcd. 5 0 100 °C 1week 15 10 10 Caled 0.6 0.8 20 sin 0 Depth,

図5 Hypothetical depth profile for O2-plasmatreated PS films stored at various conditions (after treatment, for 1 week at room temperature, for 2 months at room temprature and for 1 week at 100° C). Graph A presents the relationship between the C /C, which is the ratio of C_{1s} arising from carbonyltype and carboxy1-type carbon atoms to total C_{1s} , and the photoelectron detection angle (θ). Symbols in A are the experimental data, and the solid line in A represents the calculated data to fit the experimental data. Graph B shows the hypothetical depth profile of the C' /C.

を(B)に示した。くわえて、(A)には、(B)より算出される計 算値を実線で示した。処理直後のPSフィルムおよび 常温で1週間エージングしたものでは、極性基は表面 に最も多く、内部に向かって単調に減少していた。こ れを引続き常温で2か月エージングしたところ、極性 基は表面から1~2nmの深さの領域に最も多く分布し ていた。一方、100℃でエージングしたものについて は、1週間という短い時間でも極性基は表面から2nm 以上の深さにまで潜り込んでいた。

3.1.4 表面の不均質化

本実験では水の接触角は前進接触角と後退接触角と をもとに算出したが、前進接触角および後退接触角は おのおのそれ自身にも重要な意味がある。たとえば、 試料表面に親水性のばらつきがあるとき、前進接触角 はより疎水性の部分、後退接触角はより親水性の部分 を反映した値となる。このため、前進接触角と後退接 触角との差、すなわち接触角のヒステリシスは、一様 な表面と比較して不均質な表面のほうが大きくなる。 エージングの際にも表面の不均質化が起こる可能性が あるので、つぎにこのことについて検討した。

図6には、図4と同様の関係を前進接触角および後退 接触角について示した。前進接触角は接触角と同様に 70℃以下では緩やかに変化し、87℃以上では短時間に 急激に変化した。一方、後退接触角は70℃以下では常 にゼロであったが、87℃以上ではエージング時間が長 くなるにつれて徐々に大きくなった。なお、室温での エージングでは1か月後においても後退接触角がゼロ を保つことを確認した。これらのことから、少なくと も70℃以下のエージングでは接触角のヒステリシスは 明らかに増大しており、PSフィルム表面の不均質化 が進行しているものと考えられる。そして、この温度 範囲のエージングでは、前進接触角の増大にもかかわ らず、後退接触角が依然としてゼロのままであること から、表面親水性は依然として保たれているといえる。 これに対し、87℃以上のエージングでは後退接触角の



12 6 Relationships between the advancing and receding contact angle of water on the oxygen-plasma treated PS film and aging temperature.

増大が起こっており、表面親水性は明らかに失われて いる。

3.1.5 表面およびバルクにおける分子鎖の運動性

これまで述べたように、酸素プラズマで処理したP Sフィルムにおいては、約80℃を境として親水性の経 時変化の挙動が変化していた。これより低温では比較 的長時間にわたって表面親水性が保たれ、多くの極性 基は表面から2nmよりも浅い領域に分布していた。一 方、これより高温では数時間程度で後退接触角の増大 が認められ、表面から2nm以上の深さにまで多くの極 性基が分布するようになった。

このような親水性の経時変化、すなわち極性基のも ぐりこみは、PSフィルムの表面付近の分子鎖の運動 に基づくものである。そして親水性の経時変化の挙動 がある温度を境に変化したということは、表面付近の 分子鎖の運動性がこの温度を境に変化したことを示し ている。この変化の原因を明らかにするため、バルク の分子鎖の運動性を評価し、これと表面付近の分子鎖 の運動性との関連性について検討した。

まず、DSCにより測定したPSフィルムのガラス転移温度(Tg)は87℃であり、接触角の経時変化の挙動が変化した温度と一致した。このことから、表面近傍の分子鎖の運動性は、バルクのTgと密接な関係があると考えられる。つぎに、バルクの分子鎖の運動性を直接反映する動的粘弾性を測定し、接触角の挙動と比較した。

図7には、PSフィルムの動的粘弾性の損失正接 (tan ∂)の温度変化を示した。tan ∂は110℃にガラス 転移に対応するピークを有していた。表面親水性の経 時変化の挙動が変化する温度は、tan ∂の温度分散に おいて、ガラス転移が始まる温度におおむね対応した。

高分子は、Tg以下の温度では分子鎖の運動は抑制 されており、側鎖の運動や主鎖の一部の内部回転のみ が許される。したがって、表面付近の分子鎖の運動が バルクの分子鎖の運動に影響されるならば、プラズマ 処理により導入された極性基の運動も、Tg以下では 抑制されると考えられる。そのため、極性基の潜り込



 $\boxtimes 7$ Temperature dependence of the viscoelastic tan δ of the melt-pressed and slowly-cooled PS film (Tensile mode, $10H_z$).

みは局所的にしか起こらず、しかも表面からわずかに 内部に移動するだけにとどまると考えられる。その結 果として、エージングにともなう接触角の増大は緩や かであり、とりわけ後退接触角はゼロを維持するもの と考えられる。

一方、Tg以上では分子鎖の運動が活発であり、そ のため極性基の潜り込みは試料表面のあらゆる場所で すばやく起こり、また潜り込む深さも増すと考えられ る。このことにより、エージングの初期に接触角は急 激に増大するとともに、後退接触角についても増大が 起こったものと考えられる。

3.2 PCフィルム

図8には、酸素プラズマ処理を施したPCフィルムに ついて、種々の温度におけるエージング時間と接触角 との関係を示した。PCと同様に、プラズマ処理によっ て接触角は顕著に低下したが、その後エージングによ り増加した。

図9には、図8をエージング温度と接触角との関係に



 $\boxtimes 8$ Contact angle of water on PC film as a function of aging time after O₂ plasma treatment at various aging temperatures.

O:2℃ O:room temperature O:40℃ D:70℃ O:90℃



 ☑9 Relationship between the contact angle of water on O₂-plasma-treated PC film and the aging temperature at various aging times.
 ◯:15minutes ●:35minutes

O:1hour O:3hours

改めて示した。図より急激な接触角の増大は60℃以上 で起こったが、この温度はTg(145℃)よりもかなり 低く、ポリスチレンの場合とは異なる挙動を示した。

図10には角度変化XPSによる極性基のdepth profile を示した。ここで、PCはPSとは異なり、分子鎖中に 酸素原子を有しているために、PSに採用したC'/C をそのまま適用しても、精度ある解析を行うことがで きない。そこで、PCについては、酸素プラズマに代 えて窒素プラズマによって処理することにより窒素原 子を含む官能基を導入し、N₁s/C₁sを極性基の分布 の指標とした。窒素プラズマで処理したときの接触角 の経時変化は、酸素プラズマ処理のときと同様の挙動 を示すことを確認した。図10より、90℃のエージング では極性基はたかだか表面から2nm程度の深さまでし かもぐり込まないが、Tg以上となる160℃では、短時 間のエージングでもこれより深くもぐり込んだ。

図11には、図9と同様の関係を、接触角にかえて前 進接触角および後退接触角について示した。接触角と 同様に、前進接触角の急激な増大は60℃以上で起こっ た。しかし、後退接触角は測定の範囲内でゼロのまま であった。このことから、60℃以上のおける接触角の 急激な変化は、局所的に極性基が潜り込んだ結果、試



⊠10 Hypothetical depth profile for N₂-plasmatreated PC film stored at various conditions (after treatment, for 3 days at 90°C and for 5 hours at 160°C). Graph A presents the relationship between the N∕C for the film and the photoelectron detection angle (θ). Symbols in A are the experimental data, and the solid line in A represents the experimental data, and the solid line in A represents the calculated data to fit the experimental data. Graph B shows the hypothetical depth profile of the atomic ratio of the nitrogen to the carbon.



図11 Relationships between the advancing and receding contact angle of water on the oxygen-plasma treated PC film and aging temperature.



⊠12 Temperature dependence of the viscoelastic tan δ of PC film (Tensile mode, 10 Hz).
 -:Melt-pressed and slowly-cooled film.
 --:Melt-pressed and quenched film.

料表面に極性基が露出している領域と隠れている領域 とが生じたためであると考えられる。このことはXPS の結果(図10)からも支持される。

図12には、PCフィルムの動的粘弾性の損失正接 (tan δ)の温度変化を示した。ここでは、プラズマ処 理に用いた徐冷フィルムだけでなく、メルトプレス後 急冷したフィルムについても測定を行った。いずれの フィルムとも160℃にガラス転移に帰属されるピーク が認められた。一方、60℃から140℃にかけての挙動 は両者で明らかに異なっており、徐冷フィルムにくら べて急冷フィルムのほうが高いtanδを示した。この ことは、作製条件によってフィルム中の分子鎖のパッ キング状態が変化したことを示している。PCには、 局所モード緩和に比定されるβ緩和が約60℃に存在す ることが知られている12)。すなわち、PCは非晶性高 分子であるが、分子鎖のパッキングは一様でなく、疎 密が存在する。このうち密な領域はTg近傍で緩和す るが、疎な領域は約60℃から順次緩和を始めるのであ る。したがって、β緩和温度とTgとの中間の温度で エージングを行うと、試料表面近傍でも、分子類のパッ キングの疎な領域のみでセグメントの運動が許され、 この部分で極性基の潜り込みが生じる。これに対して、 Tg以上では全領域でセグメントの運動が許され、表 面全体で極性基の潜り込みが起こり、XPSのdepth profileに明瞭な変化が現れたものと考えられる。

3.3 ナイロン6フィルム

これまで明らかにしてきたように、極性基の潜り込みとそれにともなう接触角の変化の挙動とは、試料表面近傍の分子鎖のパッキング状態を反映している。ところで、結晶性高分子は結晶領域と非晶領域という分子鎖のパッキング状態が明らかに異なる部分が混在しており、極性基の潜り込みの挙動は興味深い。そこで、つぎに結晶性高分子の一例としてナイロン6の急冷フィルムをとりあげ、潜り込みの挙動について検討した。

図13には、放置温度と前進接触角ならびに後退接触 角との関係を示した。前進接触角は、50℃を境として 高温側で急激に増大した。これに対して、後退接触角 は、60℃以下の放置では48時間後でもゼロのままであ り、70℃以上の放置で増大が認められた。このことか ら、これら二点の温度を境として極性基の潜り込みの 機構が三段階に変化していることが示唆された。

図14には、急冷フィルムとあわせて、徐冷フィルム および市販のバランス延伸タイプのフィルムの動的粘 弾性の、損失正接(tan∂)の温度依存性を示した。 急冷フィルムにおいては、20℃から120℃にわたって 緩やかなピークが認められた。ナイロン6には非晶領 域の緩和、すなわちガラス転移のほかに、結晶のα緩 和(Tc)が存在する¹³⁾。このことから、この緩やかな



図13 Relationship between the advancing and receding contact angle of water on the oxygen-plasma treated nylon 6 film and aging temperature.



☑14 Temperature dependence of the viscoelastic tan ∂ of nylon 6 film (Tensile mode, 10 Hz).
 -:Melt-pressed and quenched film.
 -:Melt-pressed and slowly-cooled film.
 ::Balance-type commercial film.

ピークは、TgのピークとTcのピークとが重なったも のと考えられる。急冷フィルムより結晶化度の高い徐 冷フィルムにおいて、70℃~100℃部分のtan∂の値が 急冷フィルムよりも大きな値を示していることからも、 これが妥当と考えられる。なお、市販フィルムにおい ては、40℃付近にはピークが見られないが、これは、 延伸によって分子鎖の配向性とパッキングとが高めら れ、非晶領域の分子鎖の運動性がより抑制されたため と考えられる。図14より、急冷フィルムのTgは約40 ℃、Tcは70℃付近から起こっていると考えられる。こ れらの温度は、さきほどの接触角の挙動に変化が認め られた温度と対応している。また、これらの温度の前 後における前進接触角と後退接触角との変化の挙動は、 PCフィルムの場合のβ緩和温度ならびにTgの前後に おける変化の挙動と一致していた。

3.4 極性基の潜り込みと高分子表面の分子類の運動性

図15には、極性基の潜り込みの機構を表したモデル 図を示した。試料の分子運動が緩和されない低温では、 バルクの分子鎖の運動性が低いため、表面に導入され た極性基は、その極性基を含むセグメントの背後に回 り込む程度しか移動することができないと考えられる。 したがって、潜り込める深さは、たかだか分子鎖の幅 程度、すなわち約2nmと考えられる。このことは、P Sフィルムについての角度変化XPSの結果とも対応す る。また、この温度範囲では前進接触角および接触角 はごく緩やかに増大する。



hydrophilic functional groups.

これに対し、試料の全体の分子運動が緩和されてい る温度(すなわち非晶性高分子におけるTg以上なら びに結晶性高分子におけるTc以上)でエージングを行っ たときには、試料表面全体で極性基の潜り込みが起こ り、前進接触角のみならず後退接触角も速やかに増大 する。また極性基は表面から2nmを越え、さらに深い 領域まで潜り込むことができる。

そして、これらの中間の温度、すなわち一部の領域 の分子運動が緩和されている温度(非晶性高分子にお ける局所モード緩和温度以上ならびに結晶性高分子に おけるTg以上)でエージングを行ったときには、試 料表面の一部でのみ極性基の潜り込みが起こり、試料 表面は極性基が露出している領域と隠れている領域と がランダムに混在することになる。このため、前進接 触角は速やかに増大するが、後退接触角はほぼゼロを 保つ。

以上のように、極性基の潜り込みの挙動は、試料の 動的粘弾性挙動、すなわちバルクの分子鎖の運動性と 密接な関係があった。このことは、極性基の潜り込み が試料表面近傍の分子運動によるものであり、またそ の分子運動はバルクの分子運動と密接な関係があるこ とを示している。さらには、高分子材料の表面近傍の 分子運動の評価手段として、前進接触角および後退接 触角の経時変化の温度依存性の測定が有効であること を示している。

4. 結 言

プラズマで処理された高分子フィルム表面の親水性 の経時変化を接触角ならびにXPSにより詳細に検討し、 その結果をもとに表面付近とバルクとの分子鎖の運動 性の関連について考察した。酸素プラズマ処理によっ て高分子フィルム表面の親水性は向上したが、エージ ング時間とともに親水性は低下した。この挙動は高分 子フィルムの動的粘弾性挙動と密接な関係があった。

なお、本研究は著者が神戸大学大学院自然科学研究 科に留学した際に、同研究科の中前勝彦教授のご指導 のもとにまとめたものである。中前教授ならびにご協 力いただいた中前研究室の皆様に深く感謝の意を表し ます。

また、XPS測定は国立循環器病センター研究所の松 田武久博士のご厚意により同所の装置を使用させてい ただいた。松田博士に感謝の意を表します。 [引用文献]

1)角田光雄: プラズマ重合,長田義仁編,東京化学同 人,p.236 (1986).

2)H. Yasuda, H. C. Marsh, S. Brandt, C. N. Reilly:J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 991 (1977).

3)A. W. Adamson: "Physical Chemistry of Surface", John Wiley and Sons., p.347, New York (1976).

4)T. J. McCarthy:Proceedings ACS Org. Coat. Appl. Polym. Sci., **48**, 520 (1983).

5)筏 義人, 松永忠与, 鈴木昌和: 日本化学会誌, 1985, 1079 (1985).

6)H. Yasuda, E. J. Charlson, E. M. Charlson, T. Yasuda, M. Miyama, T. Okuno: Langmuir, 7, 2394 (1991).

7) T. Yasuda, T. Okuno, K. Yoshida, H. Yasuda: J. Polym. Sci. Part B, **26**, 1781 (1988).

8)多留康矩,小林光一,高砂子昌久,高岡 京:高分子 論文集, 50,1 (1993).

9) 松本恒隆, 表面, 4-1, 33 (1966).

10) V. I. Nefedov, O. A. Baschenko: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 47, 1 (1988).11) S. Akhter, X. L. Zhou, J. M. White: Appl. Surface Sci., 37, 201 (1981).

12)G. W. Miller: Polym. Prep. ACS Div. Polym. Chem., **9**, 832 (1968).

13)N. S. Murthy, S. A. Curran, S. M. Aharoni, H. Minor : Micromolecules, **24**, 3215 (1991).



山口 勝也 Katsuya YAMAGUCHI 1986年入社 化成品事業部

特 許 · 実 用 新 案 登 録 一 覧

(1997. 10.~1998. 9.)

(日本特許)

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願60-196543(S60.09.04) 開62-54777(S62.03.10) 登2138212(H10.09.11)	黒田 秀雄 谷口 正雄	〈名称〉感圧接着性シート 〈要約〉弾性重合体、紫外線架橋性アクリル酸エステル、重合開始剤および無 水シリカ粉末を主成分として含有させて得ることができる 接着力に優 れ、かつ紫外線照射によって接着力を低減させ得る感圧接着剤組成物。
願61-121998(S61.05.27) 開62-277445(S62.12.02) 登2135213(H10.03.06)	東 篤	〈名称〉明色ゴム組成物 〈要約〉ハロゲン含有合成ゴムに、ハロゲンを含有しないジオレフイン系ゴム を配合してできかつ、少量の顔料を配合するのみで、安定して、加硫 時の黒色化を防止することができる明色ゴム組成物。
願07-90765(S62.03.31) 開07-278390(H07.10.24) 登2805136(H10.07.24)	藤井 公博 水野 明	〈名称〉光崩壊性樹脂フィルム 〈要約〉重合度600~2500の塩化ビニルの単独重合体またはその共重合体100重 量部、ジエン共重合体0~30重量部、遷移金属化合物0~5重量部、およ び充填剤50~200重量部を含有することを特徴とする光崩壊性樹脂フィ ルム。
願63-79410(S63.03.30) 開01-249850(H01.10.05) 登2707095(H09.10.17)	田中一雄	〈名称〉バンクマークのない化粧材用半硬質塩化ビニル系樹脂フィルムの製造 方法 〈要約〉(a)エチレン含量0.5~10重量%、平均重合度700~3000のエチレンー塩 化ビニル共重合体100重量部に対して、(b)エチレンー一酸化炭素一飽和 カルボン酸ビニルエステル共重合体10~50重量部、(c)平均分子量500000 以上の高分子量アクリル樹脂2~20重量部、および(d)二塩基酸ジエステ ルからなる液状可塑剤3 ~20重量部を含有するエチレンー塩化ビニル 共重合体樹脂組成物をカレンダー加工にてフィルムに成形することを 特徴とする化粧材用半硬質塩化ビニル系樹脂フィルム。
願01-64794(H01.03.15) 開02-245557(H02.10.01) 登2761022(H10.03.20)	川原 英昭	〈名称〉自動張力調整機構を有するベルト伝動装置 〈要約〉駆動プーリをサイクロイド系の波状曲線から形成される伝達部を有する構成とすることを特徴とするベルト伝動装置。
願01-299127(H01.11.17) 開03-160081(H03.07.10) 登2787718(H10.06.05)	田中一雄	〈名称〉ポリ塩化ビニル粘着テープ 〈要約〉ポリ塩化ビニルフィルムの片面に粘着剤を塗布してできるポリ塩化ビニル粘着テープにおいて、基材のポリ塩化ビニルフィルムとして、ポリ塩化ビニル100重量部当たり、(a)三塩基性硫酸鉛および二塩基性亜リン酸鉛から選択される少なくとも1種の鉛系安定剤1~3重量部、および(b)ホスフィンおよび有機亜リン酸エステルから選択される少なくとも1種の有機リン化合物0.2~1重量部を含有させた樹脂組成物から成形されたフィルムを用いることを特徴とするポリ塩化ビニル粘着テープ。
願01-322178(H01.12.11) 開03-227807(H03.10.08) 登2824534(H10.09.11)	井上 貞夫	〈名称〉コンベヤベルト 〈要約〉心体を埋設した接着ゴム層と耐寒性可塑剤を含有するカバーゴム層と を含むコンベヤベルトで、耐寒性可塑剤を含浸させ、膨潤させて、カ バーゴム層より多量に耐寒性可塑剤を含有させたゴム層が上記カバー ゴム層内に封入されている。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願01-337989(H01.12.25) 開03-197710(H03.08.29) 登2805514(H10.07.24)	岸本 隆之 幸原 正志 井上 忠雄	〈名称〉地盤改良用ドレーン材の製造方法 〈要約〉長尺基板の両面に、先端部断面形状がL字形状またはT字形状をした 仕切板を、長尺基板の長さ方向に沿って複数一体形成している。ポリ エチレンまたはポリプロピレン等の低融点樹脂成形板の前記仕切板先 端表面を接着基面として、その包絡表面にポリエチレンまたはポリプ ロピレン等の低融点樹脂の不織布を配置し両者を加熱ロールで熱溶着 する。
願01-341938(H01.12.27) 開03-199236(H03.08.30) 登2796638(H10.07.03)	藤井 公博	〈名称〉シクロヘキシミドを内包したマイクロカプセルを含む塩化ビニル樹脂 シートの製造方法 〈要約〉シクロヘキシミドのマイクロカプセルを含む塩化ビニル系樹脂シート は、塩化ビニル系重合体と可塑剤とを高速攪拌してゾル化し、このゾ ルにシクロヘキシミドのマイクロカプセルを加え、低速攪拌にて混練 することにより得られたゾルを離型紙上に流延し、加熱し、ゲル化さ せる。
願02-2677(H02.01.09) 開03-209037(H03.09.12) 登2137657(H10.07.31)	黒精 美考 鶴田 静明	〈名称〉多突条ベルト 〈要約〉ニトリルーブタジエンゴムにおいて所定の水素添加率にするとき、耐熱性の向上を図りながら接着力の向上が図れることを発見し、水素添加ニトリルーブタジエンゴムを用いた場合に得られる接着力に着目して、多突条ベルトを構成する各ゴム部材をすべて水素添加ニトリルー ブタジエンゴムによって形成したベルト。
願02-261219(H02.09.27) 開04-133934(H04.05.07) 登2823675(H10.09.04)	永谷 修一 野中 敬三 中野 嘉久 三橋 浩	〈名称〉ベルト駆動装置 〈要約〉ローラ部材と別個に蛇行検出部材を設け、該蛇行検出部材の回動によ り蛇行調整ローラ部材を変位させるようにしたもの。
願02-265922(H02.10.02) 開04-140246(H04.05.14) 登2825635(H10.09.11)	中野 嘉久 高橋 光彦 結城 慎也 山口 勝也	〈名称〉ベルト駆動装置 〈要約〉平ベルトに蛇行が発生すると、この平ベルトの走行運動力によってロー ラ部材の支持軸を所定方向に変位させて蛇行を解消すると共に、平ベ ルトおよびローラ部材の損傷を防止するようにした駆動装置。
願03-248022(H03.09.26) 開05-232822(H05.09.10) 登2821293(H10.08.28)	野中 敬三 中野 嘉久	〈名称〉転写搬送ベルトシステム 〈要約〉ローラの配置状態により、転写搬送ベルトを予め一方向に偏動させる ようにしたもの。帯電ローラにおける転写搬送ベルトの偏動方向の軸 端部に偏動検出部材を配設しベルトの偏動により、ベルトが偏動検出 部材に接触して、回転トルクが作用したときに、偏動検出部材の回転 に伴って帯電ローラの軸端部を所定方向に変位させてベルトを初期偏 動方向とは逆方向に偏動させる。
願04-53540(H04.03.12) 開05-254072(H05.10.05) 登2821483(H10.09.04)	林 亨 中野 礼吉	〈名称〉漆黒調艶消し樹脂シート 〈要約〉着色した樹脂シートの上にアミノ酸樹脂粒子を含むポリウレタン樹脂の塗膜が形成される。
願04-121552(H04.05.14) 開06-39985(H06.02.15) 登2138021(H10.08.28)	林亨	〈名称〉立体感を有する積層シート 〈要約〉絞模様を有する樹脂シートを熱可塑性樹脂ペーストで成形して絞戻り 現象をなくし、鮮明な絞模様によって際立った立体感を付与する。熱 可塑性樹脂ペーストを絞付き離型シート材上に流延して得られた絞模 様を有する樹脂シートの絞面に樹脂シートを積層する。
願04-325626(H04.12.04) 開06-172717(H06.06.21) 登2757902(H10.03.13)	中原 正貴	〈名称〉接着シートまたはテープ 〈要約〉樹脂フィルムの片面に感圧接着剤層を有する接着シートまたはテープ の巻き戻し力、汚染性および耐候性を総合的に改善するもの。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願05-24731(H05.01.19) 開06-210150(H06.08.02) 登2726892(H09.12.12)	藤原 良則 青野 信良	〈名称〉ミキサーにおける液状物の吐出方法とミキサー 〈要約〉液状物の吐出圧力が上昇しても運転を停止させる必要がなく、長時間 にわたる連続運転が可能で、生産効率を向上でき、しかも混合比率が 一定で、優れた品質の製品を製造できるミキサー。
願05-209583(H05.08.24) 開07-64457(H07.03.10) 登2726608(H09.12.05)	長谷川 誠 谷 新太	〈名称〉電子写真複写機用クリーニングブレード 〈要約〉ブレードのエッジ部で欠けなどが発生するおそれが小さい電子写真複 写機用クリーニングブレード。
願05-221644(H05.09.07) 開07-68999(H07.03.14) 登2742199(H10.01.30)	田中 勝巳 田中 一雄	〈名称〉化粧材 〈要約〉白化の抑制と耐候性もしくは耐衝撃性の向上を両立させることができ る化粧材。
願06-46668(H06.03.17) 開07-259928(H07.10.13) 登2724109(H09.11.28)	橘 博之 笠田 満盛 大野 公睦	〈名称〉歯付ベルト 〈要約〉耐熱性、歯布強力保持率、ゴムとの接着性および耐摩耗性を向上させ、 特にクラック寿命を長くするために、ベルト本体の歯ゴム層の歯面を 覆う歯布を水素化ニトリルゴムにN、N'-m-フェニレンジマレイミ ドを混合したゴム組成物で処理する。
願06-67297(H06.04.05) 開07-277437(H07.10.24) 登2735787(H10.01.09)	若田 卓哉 寺山 義英	〈名称〉コンベヤベルト 〈要約〉表カバーゴムおよび裏カバーゴム中に略U字状を呈するワイヤをベル ト長手方向に複数本埋設した繰り返し曲げや温度による剛性低下の少 ない、耐久性に優れた円筒形ベルトコンベヤ用コンベヤベルト。
願06-85140(H06.04.22) 開07-192326(H07.11.07) 登2772758(H10.04.24)	中原 正貴 黒田 秀雄 田中 一雄 春山 勇	〈名称〉剥離用粘着シートおよびその製造方法 〈要約〉尿素化合物とハイドロタルサイトとを含有させた塩化ビニル系樹脂からなる基材フィルムの片面に粘着剤層を有する剥離用粘着シート。
願06-140435(H06.06.22) 開08-4840(H08.01.12) 登2821369(H10.08.28)	尾上 勧 長谷部兼輝 栗原 延幸 野中 敬三 藤田 藤田 行則	〈名称〉歯付ベルトおよびその製造方法 〈要約〉背部および複数の歯部を注型ウレタンエラストマーで成形する。各歯 部と背部との間に埋没された複数本の心線を無機繊維で構成する。心 線にゴム系の水分散系第1 接着剤を含浸させる。心線の表面にエポキ シ基を有する第2接着剤により被膜を形成する。
願06-178044(H06.07.29) 開08-44264(H08.02.16) 登2740123(H10.01.23)	 谷 新太 三木 隆司 藤原 良則 長谷川 誠 	〈名称〉クリーニングブレード用ブレード部材 〈要約〉高分子量ポリエステルポリオールおよび低分子量ジオールからなるポ リオールまたは高分子量ポリエステルポリオール低分子量ジオールお よび3官能ポリオールからなるポリオールとイソシアネートとから得ら れたNCO基の含有率が5~20重量%のプレポリマーならびに高分子量 ポリエステルポリオールおよび低分子量ポリオールからなる硬化剤を 反応させてえられたポリウレタンエラストマーによるブレード部材。
願06-190209(H06.08.12) 開08-61443(H08.03.08) 登2761191(H10.03.20)	宮田 博文	〈名称〉ベルト伝動方法およびベルト伝動装置 〈要約〉回転に伴う遠心力の増大により係合状態となる遠心クラッチを一方向 クラッチと並列に配置し角速度の低いときには遠心クラッチを係合解 除状態として一方向クラッチのみ作動させ一方向クラッチの許容周波 数を越えて角速度が大きくなると遠心クラッチにより一方向クラッチ の機能を停止させる。
願06-213321(H06.09.07) 開08-74936(H08.03.19) 登2708717(H09.10.17)	田島 義隆 古川 豊	〈名称〉Vリブドベルトおよびその製造方法 〈要約〉Vリブドベルトのリブは短繊維配合ゴムからなり上記Vリブに対応し かつ上記Vリブより若干大きい形状に押出し成形により予備成形され たVリブ部のリブ表面を研削して形成する。各Vリブにおいて短繊維 をベルト長手方向ベルト幅方向およびベルト上下方向に三次元的に配 向しベルト幅方向の配向率が30%以上となるようにする。

特許番号	発明者	発明の名称・要約
願06-254740(H06.09.22) 開08-89880(H08.04.09) 登2757128(H10.03.13)	泉央	〈名称〉浸漬塗工方法 〈要約〉浸漬塗工において昇降機によりローラ本体をコーティング液に浸漬し た後すぐにローラ本体を引き上げず所定の時間が経過したのち所定の 速度で引き上げることとする。
願07-5782(H07.01.18) 開08-193391(H08.07.30) 登2823808(H10.09.04)	山田 大二	〈名称〉接着剤付防水シートおよびそれを用いた防水工法 〈要約〉接着剤塗布表面(接着剤層)をべたつかないように粘着不活性にして ロール状に巻き取った接着剤付防水シートを敷設現場で巻戻し、接着 剤付防水シートの接着剤塗布表面(接着剤層)を下地に塗布形成した 下地接着剤層によって再活性化させて接着剤付防水シート(防水シー ト)を下地に貼り合わせる。
願07-48082(H07.03.08) 開08-246893(H08.09.24) 登2779331(H10.05.08)	宮田 博文	〈名称〉エンジン用補機のベルト伝動装置 〈要約〉アウターローラー式一方向クラッチにおけるアウターレースおよびイ ンナーレース間のフリー状態からロック状態に切り換わる作動遅れ角 βを、エンジンの高速度回転域における定常運転状態でアウターレー スに伝達される角速度変動の微小変位角sよりも小さく設定する。
願07-139513(H07.06.06) 開08-53552(H08.02.27) 登2825779(H10.09.11)	尾上 勧 木本 完治 野中 敬三 松岡 宏	〈名称〉ゴム補強用短繊維の製造方法 〈要約〉マルチフィラメントヤーンを撚り回数4~9回/10cmの甘撚りでかつ片 撚りして経糸を形成する。この経糸を所定幅に複数本揃えた状態で緯 糸を長手方向に密度1~3本/5cmで打ち込んでスダレ織物を形成する。 このスダレ織物を接着剤で目付量2~5%になるようにかつ乾熱時収縮 率1~4%になるように接着熱処理した後、所定長さにカットして短繊 維を得る。
願07-200578(H07.07.12) 開09-26735(H09.01.28) 登2781157(H10.05.15)	岩崎 成彰 畑 克彦	〈名称〉電子写真装置用ブレード体 〈要約〉ブレード部材と、支持部材と、接着剤層とからなる電子写真装置用ブレード体において、支持部材が、有機潤滑皮膜鋼鈑からなるものであり、接着剤層が、ダイマー酸ベースのポリアミド系樹脂から形成される電子写真装置用ブレード体。
願07-185197(H07.07.21) 開09-32886(H09.02.04) 登2740753(H10.01.23)	笠田 満盛	〈名称〉歯付ベルトおよびその製造方法 〈要約〉歯布のベルト長さ方向に延びるように配置される緯糸として、複数本のナイロン66のウーリー加工糸が乙方向に強撚させてできる強撚糸を用いる。そして、歯布を、ベルト本体に対する粘着面と反対側の表面にウーリー加工糸からできるふくらみ部が位置するように配置して糊ゴムで粘着する。その際に、歯布の表面に滲み出た一部の糊ゴムを各ふくらみ部に含浸させる。
願07-323899(H07.11.16) 開09-142687(H09.06.03) 登2811552(H10.08.07)	佐藤 昭光	〈名称〉紙送りベルト 〈要約〉心体帆布上にポリウレタンカバーを積層した二重構造からなる紙送り ベルト。心体帆布は、炭素蒸着繊維を折り込んだ撚糸を経糸に使用し て緯糸とともに折り込んでいる。
願07-333158(H07.12.21) 開09-169416(H09.06.30) 登2823827(H10.09.04)	中西 均	〈名称〉コンベヤベルト 〈要約〉基布を平織とし、その経糸にはマルチフィラメント糸に加えて紡績糸 を、また緯糸にはマルチフィラメント糸に加えて紡績糸をそれぞれ使 用することとする。その際に、経糸および緯糸を、それぞれマルチフィ ラメント糸および紡績糸が1本ずつ交互に配置されたコンベヤベルト。
願07-338400(H07.12.26) 開09-177898(H09.07.11) 登2828419(H10.09.18)	竹内祐二	〈名称〉ベルト用抗張体および伝動ベルト 〈要約〉4本の同番手のアラミド繊維束からなる丸打ち組紐を伝動ベルトの抗張 体とする。丸打ち組紐の経dと組のピッチpとの比p/dを、3.7≤p/d ≤5.5とする。
願08-56250(H08.03.13) 開08-311211(H08.11.26) 登2753697(H10.03.06)	中野 礼吉	〈名称〉ガラス短繊維を含む透明な塩化ビニル樹脂シートおよびその製造方法 〈要約〉ガラス短繊維を含み、耐擦り傷性、耐摩耗および耐滑り性にすぐれ、 実質的に透明であって、特に床材として好適な塩化ビニル樹脂シート とその製造方法。

(日本実用新案)

実案番号	考案者	考案の名称・要約
願63-133530(S63.10.13) 開02-54947(H02.04.20) 登2572562(H10.03.06)	宮田 博文	〈名称〉プーリ式無段変速装置 〈要約〉可変プーリにおけるベルト溝底部に、可動シェイブが固定シェイブから最も離れてプーリ径が最小となったときのベルトの内面径よりも小さい外径を有し、かつ回転軸と一体的に回転するリング状のベルト規制手段をもった装置。
願03-30407(H03.04.03) 開06-34915(H06.05.10) 登2565830(H09.12.12)	辻野 幸平 金田 真明 宝蔵寺昌彦	〈名称〉筒状成形品の型抜き装置 〈要約〉複数の摩擦板を、円柱上金型の側面に付いた円筒状の成形品の外周に 押し付けるべく配置。摩擦板駆動手段を、成形品の外周に一定の力で 摩擦板を押し付けるとともにその状態でロックするように構成する。 移動手段を配備し、これによって、金型と摩擦板との間に成形品の軸 方向への相対移動を与える。
願04-8444(H04.01.28) 開05-61341(H05.08.13) 登2560920(H09.10.09)	土岐 三郎 高木 康夫	〈名称〉防音床用下地材 〈要約〉柔軟性を有するゴム発泡体よりなる弾性シート内に、長さ1-10cm、太 さ1デニール以上、アスペクト比5以上の有機天然もしくは合成樹脂製短繊 維がゴム100 重量部に対して2-50重量部均一混合されて形成され、発泡 ゴムの遮音性を損なうことなく短繊維により圧縮弾性の低下を図る。
願04-29692(H04.05.07) 開05-86913(H05.11.22) 登2584249(H10.08.21)	寺山 義英	〈名称〉コンベヤベルト 〈要約〉一定間隔を隔てた駆動プーリと従動プーリとの間に懸回したコンベヤ ベルトを両プーリのところで偏平に展開し、コンベヤベルトの一方の 面を円筒形に折り曲げて非高温物体を搬送するように構成した円筒形 ベルトコンベヤに使用するコンベヤベルトであって、該コンベヤベル トを円筒形に折り曲げたときの歪みがゼロである中立位置がベルト厚 さ方向において高温物体搬送面側に偏位している構造であることを特 徴とする。
願04-38371(H04.05.12) 開05-91814(H05.12.14) 登2567390(H09.12.26)	山本 裕嗣 谷口登志治	〈名称〉弾性ローラーの成形用金型 〈要約〉上側型には、その中心部に弾性ローラーの芯金を金型本体の軸心部に 支持するための支持孔を貫通して設けるとともに、空気抜き孔を貫通 して設け、下側には、その中心部に前記芯金を金型本体の軸心部に支 持するための支持孔を設けるとともに、ローラー成形用原料液の注入 孔を貫通して設け、注入器には、その内周壁に沿って摺動自在にピス トン部材を嵌挿し、上側型と金型本体と下側型の回転方向、ならびに 注入器に対する下側型の回転方向を、それぞれ同一方向にしたことを 特徴とする。
願04-44416(H04.06.02) 開05-95763(H05.12.27) 登2578609(H10.05.29)	矢谷 靖信	〈名称〉スタンプホルダー 〈要約〉部品点数が少なく、しかも合成樹脂を素材とし成形時の収縮変形や永 久歪みなどがあっても精度良く、かつ容易に組み立てできるスタンプ ホルダー。
願04-48030(H04.07.09) 開06-7922(H06.02.01) 登2566296(H09.12.12)	山内 康博	〈名称〉樹脂ベルトのエンドレス化装置 〈要約〉凹所を有する基台に対して起倒自在に軸支された上盤上に配線ボック スを備え基台の凹所に出し入れ自在の打抜刃および下盤を締めつける ことが可能な主圧力調整螺子を基台の一方の端部に設け、他方の端部 に螺子付き皿バネを設け、基台の左右の端部にベルトクランプを設け る。

実案番号	考案者	考案の名称・要約
願04-55349(H04.08.06) 開06-17904(H06.03.08) 登2562195(H09.10.24)	永井 正義	〈名称〉石膏ボード成形用コンベヤ 〈要約〉ベルトのバフ仕上げが不要でしかも高度の表面平滑性を有する石膏ボー ドを成形することができる石膏ボード成形用コンベヤベルト。
願04-64502(H04.09.16) 開06-30218(H06.04.19) 登2581560(H10.07.10)	岸本 隆之	〈名称〉ドレーン材 〈要約〉長スパンであっても排水抵抗が少なく、土中において不規則な形状に 湾曲することなく、かつ通水路間の水の移動がスムーズで、軟弱地盤 中の水を短期間に地表面に排出して速やかに地盤の圧密強化を図るこ とができるドレーン材。

最近の新製品・新技術アレコレ・

世界で初めてCVTベルト「BANDO AVANCE[®]」の 軽自動車への搭載について

(担当: 伝動事業部· 伝動技術研究所)

1998年10月の安全規格変更に伴う新軽自動車は、厳しい経済環境下にもかかわらず快調に販売台数を伸ばしています。

この新軽自動車のうちスズキ(㈱様とダイハツ工業(㈱様の一部車種に世界初の愛知機械工業(㈱様製の乾式CVT (Continuously Variable Transmission)が搭載され、そのキーパーツとして当社の「BANDO AVANCE[®]」が採用 されました。

当社は、自動車用CVTの将来性に着目して、1982年4月から乾式CVTベルトの研究開発に着手しました。以降15 年間におよぶ研究開発に取り組み、その成果として合成ゴム、合成繊維、合成樹脂および軽量合金を複合したハイ ブリッドベルト「BANDO AVANCE[®]」を完成することができました。

1988年9月には、ドイツで開催された世界的な自動車部品ショー「アウトメカニカ'88」へも出展し、次いで乗用 田植機、コンバイン等の農業機械へも採用を図り、市場実績をつけるとともに、自動車用としての性能、耐久信頼 性の向上をはかり、生産技術の開発も図ってきました。

1998年の軽自動車は安全性向上の観点から車格が大きくなり、車重も増加しており、エンジン容量がそのままで は燃費と動力性能が悪くなるという問題がありました。つまり安全性と環境面が相反する問題であった訳です。こ の問題を解決する手段のひとつとして乾式CVTの効率の良さが着目されました。

「バンドー アバンス」は伝動効率が優れ、金属式CVTベルトと比較して摩擦係数が大きいため小さなプーリ推力 での駆動が可能であり、油圧の代わりにバネトルクカム等の簡易な機械的手段によるプーリ推力により駆動と変速 が可能なCVTの提供を可能にしました。油圧を使わずシステム全体の総合効率を上げ、かつアバンス自身の優れた 伝動効率により、燃費性能が画期的に向上された乾式CVTが可能になりました。

愛知機械工業(㈱様の乾式CVTは従来のオートマチックトランスミッション(AT)比約20%、金属ベルトを用いた湿式CVT比約10%の燃費を改善しました。

この効率の良さは同じエンジンでも動力性を改善し、車の走りと燃費を両立できる変速システムとして大変注目 されております。



乾式CVTベルト「BANDO AVANCE®」(バンドー アバンス) 合成ゴム、合成繊維、合成樹脂、軽量合金を複合したハイブリッド ベルトです。



「BANDO AVANCE[®]」を装着した無段 変速機

■ [BANDO AVANCE] について

1. ベルト型式:樹脂複合ベルト(通称:ハイブリッドベルト)

2. 商標:BANDO AVANCE® (バンドーアバンス) AVANCEはスペイン語で"進歩"を意味します。

3. 特徵

(1)伝動能力が高く、小型軽量、省スペースである。

従来のゴムVベルトに比較して伝動能力が数倍~10倍

(同じトルクを伝達するためのプーリ径が数分の一から1/10となります。)

ゴムVベルトに比較してプーリ径を少なくとも1/3以下に小さくできる等、システムの軽量化と省スペース化が可能。

(2)伝動効率が高い。

柔軟性があり、曲げによるエネルギーロスが小さく、高効率な伝動が可能。

(3)低騒音である。

最適な摩擦係数の設計とベルトの両側面にゴム・心線・帆布で構成された張力帯が露出しており、そのクッション 効果により静粛な駆動が可能。

(4)金属ベルトに比較して摩擦係数が高い。

小さいプーリ推力で伝動が可能。推力付与手段として油圧でなくバネートルクカム等の簡易な機械的手段の適用 が可能。(総合的な効率が高く、伝達効率の高いCVTシステムが可能。従来のAT比約20%ほどの燃費低減が可能。) 開発の主な経緯・

4. 開発の主な経緯:

(1)1982年4月:自動車用無段変速ベルトのニーズと将来性を察知し、開発をスタート。

(2)1983年7月:現在の樹脂複合ベルトのプロトタイプを開発。基本特許を出願。以降、自動車用としてのポテンシャル改良に注力。

(3)1988年9月:西独「アウトメカニカ'88」にて「BANDO AVANCE」展示。

(4)1993年12月:当社の農業機械用変速システム「VSW」用として量産開始。以後、前後進可能な当社の変速システム「VSDD」用として量産。乗用田植機、コンバイン、乗用草刈機等への採用拡大。

(5)1998年10月:軽自動車用の乾式CVTとして世界で初めて採用されました。

- 5. 出願済および出願中の関連工業所有権件数
- 特許:60件 実用新案:57件 意匠登録:2件
- 6. その他

CVT:Continuously Variable Transmission







変速ブーリ(ブーリ幅可変)

サーペンタインドライブベルト(リブエース)と

オートテンショナ(ベルト張力自動調整装置)の

軽自動車への世界初搭載について

(担当: 伝動事業部: 伝動技術研究所・伝動システム開発部)

1998年10月から適用された軽自動車の安全規格変更による新車格基準に基づき発売された三菱自動車工業(株)様の軽自動車のエンジン補機駆動用ベルトとして、当社サーベンタインドライブベルト(商品名:リブエース)とオートテンショナが軽自動車としては世界で初めて装着されました。

従来、軽自動車のエアコン、オルタネータ、パワーステアリング、ウォーターポンプ等の補機駆動用として車輌 1台当たり2~3本のベルトが使用されており、また、これらの張力を安定させ伝動効率を保つためにベルト張りの 調整が必要でした。

今回の安全規格の変更に従い、軽自動車の車格が大きく、車体も重くなり、またエンジン排気量は660ccのまま 据え置かれた為、動力性能と燃費の悪化が予測されました。

この解決方法の一つとして同社はエンジンの周辺機器の省スペース化と伝動効率の向上を目指して(詳細は以下 の1~4を参照下さい)、1本のベルト(サーペンタインドライブベルト)と、このベルトの張力を自動的に適切な張 力に調整できるオートテンショナ(ベルト張力自動調整装置)の採用を決めました。

1. 補機駆動用ベルト部分の幅を40~50%省スペース化出来る。

- 2. ベルト駆動でのエネルギーロスを20~50%削減出来る。
- 3. 初期張力が安定し、ベルト張力の再調整が不要になる。(メンテナンスフリー化)

4. ベルト張力が低く、かつバラツキなく設定出来る為、ベルトおよび補機の信頼性が向上する。

当社では今回の軽自動車のエンジン特性、補機特性を十分調査し、その特性にフィットした補機駆動システムを 構築する為に、以下に示す特徴を有するオートテンショナおよびサーペンタインドライブベルトを採用致しました。

〈オートテンショナの特徴〉



の部品が存在し、固定側部品群と移動側部品群とを、7)スプリングが繋ぐことによりオートテンショナ特性の ひとつであるトルク特性を作り出しております。

摺動部には当社独自の樹脂部材を使用し、相反する特性と考えられる耐摩耗特性と摺動抵抗特性を両立させ、安 定的に得られる摺動抵抗をオートテンショナのもうひとつの特性であるダンピング特性として使用しております。

また、本エンジン用オートテンショナは、特別に高トルク、高ダンピング仕様とし、本エンジン補機駆動系の特 性を十分発揮出来るよう設定しております。 〈サーペンタインドライブベルトの特徴〉

当社のベルトは、PK型からなるVリブドベルト であり断面図に示す底ゴム(リブゴム)には短繊維が 埋設され、且つ各々のピッチが3.56mmとなっており ます。その上部には接着ゴムと高強度の心線が配され、 更に、その最外部に上布を配設した構造としております。



〈ベルト断面図〉

また、このタイプのベルトは、ローエッジベルト等のVベルトに比ベベルト厚さを薄くしているため屈曲性・ 伝動効率に優れた性能を有しております。

特に、補機のプーリ径が小径化となる場合やベルトを逆に曲げて使用する場合、更にその性能が発揮されます。 同様、高温・低温条件下においても屈曲性が優れベルト耐久寿命の向上および高信頼性が得られるベルトとなって おります。

〈エンジン補機駆動システムへの適用〉

今回の軽自動車エンジン補機駆動レイアウトを 示します。

・プーリ数:合計7個(オートテンショナ含む)

·C/S:クランクプーリ(駆動プーリ:正曲げ)

・I/D:アイドラプーリ(逆曲げ)

·A/C:エアコンデショナプーリ(正曲げ)

・P/S:パワステアリングプーリ(正曲げ)

·W/P:ウオーターポンププーリ(正曲げ)

・ALT:オルタネータプーリ(正曲げ)

・TEN:オートテンショナプーリ(逆曲げ)



〈エンジン補機駆動レイアウト〉

これらのプーリが配置されたレイアウトにおいて、今回ご紹介のサーペンタインドライブベルトを各プーリに巻き付け(正曲げ・逆曲げ含む)、最もベルト張力が緩くなるスパン(ALT~C/Rスパン)にオートテンショナプーリを配置しております。そして、当プーリとオートテンショナ本体部がアームにより連結されていることより、オートテンショナの特性であるトルク特性とダンピング特性がベルトに伝達されることとなります。

今回のベルトレイアウトおよびサーペンタインドライブベルトとオートテンショナに関する設計は、今回の軽自 動車のエンジン特性・補機特性を調査・検討した結果得られたものであり、エンジン補機駆動システムとしての構 築と適用が図れました。

ブレードの新生産方式について

(担当:中央研究所·MMP事業部)

電子写真は、複写機、プリンターおよびファクシミリ等オフィス出力機器の要の技術として広く用いられていま す。当社は、従来より電子写真プロセスの中で、感光体上に残留したトナーを掻き取る、いわゆるポリウレタン製 のクリーニングブレードの開発・生産・販売を行ってきました。

近年、当電子写真関連技術も小型化・高画質化・カラー化および低価格化の流れの中で目まぐるしい発展を遂げ ており、使用される部品についても高精度かつ低コストが要求されてきています。当社はポリウレタンゴムの分子 設計・高次構造設計を核により信頼性の高いブレードを供給いたすべく日夜技術開発に注力しています。

今回、当社では画期的な新製法で、高精度のブレードが供給できる世界初で当社独自の成形技術を開発いたしま したので、以下その新製法の特徴をご紹介させていただきます。

- 従来の遠心成形法に代わる平板シートの超速硬化連続成形法です。熱硬化型ポリウレタンでありながら、熱 可塑性樹脂の押し出し成形のように、細幅のシートが連続で自動成形され、リードタイムの短縮とロスの低減 ならびに品質の安定に寄与します。(図1)
- 反覆離型を可能とした成形は、感光体の非汚染性・ブレード接着力の安定・ブレード製品の洗浄簡素化等の 品質の安定に寄与します。
- ブレードの厚さ精度が大幅に向上し(図2)、感光体への当接力・当接角のバラツキを減少させ(図4)、クリーニング性能ならびに感光体寿命の安定化に寄与します。
- 保持部材のそり・ねじれを吸収する新接着技術は、クリーニングエッジの位置制度を向上し(図3)、感光体への当接力・当接角のバラツキを減少させ、反転防止やトルクの安定化に寄与します。
- 5. ブレードクリーニング面の平滑な鏡面は、シャープで安定したクリーニングエッジを形成し、クリーニング 性能を安定させます。



図1 新生産方式(成形法)模式図



図2 ブレード厚さ



図3 ブレードXY寸法 (クリーニングエッジ)



図4 当接角と当接力

TOPICS TOPICS TOPICS

「加古川工場・建設資材生産棟」の竣工について

当社は、ベルトに次ぐ新しい柱となる製品分野として、マルチメディア分野と土木・建築分野を定め、当分野の 製品開発に注力しております。

1997年(平成9年)9月から、建設資材事業部の主力製品である免震ゴム事業の拡大をはかるため、当社加古川工 場内(兵庫県加古川市)に「加古川工場・建設資材生産棟」の建設に取りかかり、1998年3月に完成しました。 同3月30日、雀部会長(当時社長)、関係役員をはじめ建設業者、地元代表者など多数の参加をえて、同生産棟内に て竣工式が盛大に行われました。

同生産棟内には、免震ゴムの生産設備と製品の品質性能を試験し確認するための免震ゴム試験装置も設置しております。

当社は同棟の竣工後、先の阪神・淡路大震災で被災した地元の復興や全国各地域のビル・橋梁等の免震構造物の 建設に最新の技術で貢献してまいります。

加古川工場・建設資材生産棟

所在地:兵庫県加古川市平岡町土山コモ池の内648 加古川工場内 TEL・FAX:建設資材事業部 TEL(078)942-3204 FAX(078)942-3282 建築面積:鉄骨3階建て、建築面積3,405.93㎡ 延床面積3,903.00㎡ 総建設費用:約10億円(設備とも) 生産能力:平成7年度比約4倍



加古川工場・建設資材生産棟の外観



免震ゴムの試験装置

最近の海外関係会社のISO認証取得について

当社の海外関係会社では、世界水準の品質、技術を確立、維持するため品質保証システムの国際規格であるISO (International Organization for Standardization,国際標準化機構)の認証取得が相次いでおります。

最近の一年間では、1998年5月、サイアミーズ・バンドー (SIAMESE-BANDO RUBBER INDUSTRY LTD.) (タイ)が伝動ベルトにつきISO9002の認証を取得し、1998年12月、ヨーロッパ・バンドー (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES (EUROPE) GmbH)(ドイツ)がISO9002の認証を取得しました。

当社の海外関係会社のISO認証取得状況は以下のとおりです。

1996年(平成8年)9月 インドネシア・バンドーが伝動ベルトにつきISO9002の認証取得(P.T.BANDO INDONESIA)
 1997年(平成9年)9月 キーファット(マレーシア)が伝動ベルトにつきISO9002認証取得(KEE FATT INDUSTRIES, SDN. BHD.)
 1997年(平成9年)10月 三阪實業股份有限公司(台湾)が伝動ベルトにつきISO9002認証取得

1997年(平成9年)12月 ドンイル・バンドー (韓国) が伝動ベルトにつきISO9001認証取得(DONGIL BANDO CO., LTD.)

1998年(平成10年)5月 サイアミーズ・バンドー(タイ)が伝動ベルトにつきISO9002認証取得(SIAMESE-BANDO RUBBER INDUSTRY LTD.)

1998年(平成10年)12月ヨーロッパ・バンドー(ドイツ)がマルチメディア機器部品、伝動ベルトおよび運搬ベ
ルトにつきISO9002認証取得(BANDO CHEMICAL INDUSTRIES (EUROPE)GmbH)

中国・天津での伝動ベルト生産・販売会社設立についてー阪東化学(天津)有限公司ー

中国は、一昨年来のアジア諸国の経済混乱の影響を受けているようですが、中・長期的には相当な経済発展が予 想されます。

当社は、1998年(平成10年)9月、中国・天津市人民政府から天津市に伝動ベルトの生産・販売会社「阪東化学 (天津)有限公司」設立の認可を得て、同国の自動車産業や機械設備等一般産業向けの伝動ベルトの生産と販売に 本格的に取り組むこととなり、昨年12月営業を開始しました。

これでバンドー化学の海外生産・販売関係会社は11ヵ国15社となりました。

■会社の概要

会社名:阪東化学(天津)有限公司 設立認可日:1998年(平成10年)9月25日 所在地:中国天津市天津経済技術開発区第四大街5号 天利大厦1層 代表者:(董事長)井上 吏 資本金:邦貨約70百万円(バンドー化学100%出資) 生産品目:自動車用および一般産業用伝動ベルト



阪東化学(天津)有限公司が入室している建物

■会社概要

- 号:バンドー化学株式会社 商
- Bando Chemical Industries, Ltd.
- 創 立:1906年4月14日(明治39年) 代表者:代表取締役会長 雀部昌吾
- 代表取締役社長 小椋昭夫
- 資本金:109億円(平成10年9月30日現在) (東証1部 大証1部)
- 売上高:585億円(平成10年3月期)
- 従業員:1,647名(平成10年9月30日現在)
- 決算期:年1回(3月)

■国内事業所

■ 営業品目

社

 \mathcal{O}

概

要

当

- ~ N ト●コンベヤベルト・Vベルト・平ベルト・歯付ベルト等あらゆる産業用ベルト(ゴム・ポリ ウレタン製)およびベルト周辺装置と部品
- マルチメディア機器部品●OA・AV等情報通信関連機器やFA精密機器ほか産業機器用のゴム・ポリウレタン・ エンジニアリングプラスチック製部品
- 土木・建築資材●建築用免震装置、橋梁用免震支承ゴム、防水・遮水ゴムシート、鉄道用ゴム資材等 の十木・建設資材
- 化 成 品●電材用・建材用・医療用・マーキング用フィルム・シート、スポーツシューズ用合成皮革など

■ISO9001認証取得

運 搬 事 業 部●加古川工場:ゴムコンベヤベルト・軽搬送樹脂コンベヤベルト(サンライン) 建設資材事業部●加古川工場:免震ゴム、鉄道軌道資材、防水・遮水ゴムシート等の土木・建築資材 伝動事業部●南海工場・和歌山工場・足利工場: 伝動ベルトと伝動システム 化成品事業部●南海工場:合成樹脂フィルム・シート

MMP事業部●神戸工場・足利工場:OA機器部品(ポリウレタン製、エンジニアリングプラスチック製)

■主な製品開発の歴史

本社事務所	神戸市中央区磯上通2丁目2番21号(三宮グランドビル)墨651-0086 TEL.(078)232-2923 FAX.(078)232-2847	1906年(明治39年)4月 1921年(大正10年)	木綿調帯(ベルト)生産開始。 わが国初のコンベヤベルト生産開始。
中央研究所	神戸市兵庫区芦原通3丁目1番6号 ●652-0882 TEL (078)681-6681 FAX (078)651-7997	1932年(昭和7年) 1950年(昭和25年)3月 1959年(昭和34年)5月	わが国初のVベルト販売開始。 樹脂フィルム・シート製品販売開始。 わが国初の歯付ベルト「シンクロベルト」販売開始。
伝動技術研究所	和歌山県那賀郡桃山町最上字亀澤 - 5649-6111 TEL (0736)66-1931 FAX (0736)66-1934	1961年(昭和36年)11月 1962年(昭和37年)	ポリウレタン製品販売開始。 Vリプドベルト販売開始。
運搬事業部	大阪市北区権田2丁目5番25号(権田阪神第一ビルディング9F)(ハービスCSAKA) 悪530-0001 下EIL(06)6345-2672 FAX(06)6345-2676	1963年(昭和138年)9月 1964年(昭和139年) 1968年(昭和43年)9月	スチールコード コンペヤペルト販売開始。 わが国初の単層コンペヤペルト「モノプライベルト」生産開始。 カナダオイルサンド用コンペヤベルト初納入。
東京販売部	東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) ●108-0014 TEL_(03)5484-9100 FAX_(03)5484-9106	1969年(昭和44年)7月 1972年(昭和47年)9月	ゴムライニング材販売開始。 わが国初の軽搬送樹脂コンペヤベルト「サンラインA」販売 開始。
名古屋販売部	名古屋市中村区名駅4丁目26番13号(ちとせビル) 墨450-0002 TEL.(052)582-3252 FAX.(052)586-4681	1975年(昭和50年)2月 1975年(昭和50年)12月 1977年(昭和50年)2月	複写機用クリーニングブレードの本格的生産開始 インクロール「パンポーラ」販売開始。
大阪販売部	大阪市北区梅田27日5番25号(梅田阪神第一ビルディング9F)(ハービスOSAKA) 巻530-0001 TEL.(06)6345-2638 FAX.(06)6345-7752	1977年(昭和52年)6月 1978年(昭和53年)4月 1980年(昭和55年)12月	連続捺印スタンプ「バンドースタンプ」販売開始。 防振ゴム販売開始。
建設資材事業部	加古川市平岡町土山字コモ池の内648 ●675-0104 TEL.(078)942-3204 FAX.(078)942-3282	1981年(昭和56年)1月 1982年(昭和57年)4月 1982年(昭和57年)6月	「スーパートルクシンクロベルト」、「リブエース」販売開始。 「ミューライト」(無給油軸受)販売開始。 オートバイ用チェーンにかわるUTS「ウルトラトルクシン
販売部	大阪市北区権田27日5番25号(権田阪神第一ビルディング9F)(ハービスOSAKA) 巻530-0001 TEL.(06)6345-2637 FAX.(06)6345-7750	1982年(昭和57年)11月 1983年(昭和58年)6月	クロベルト]発売。 「スーパーサンライン]販売開始。 「バンヤーム」「タフケア 販売開始。
伝 動 事 業 部	大阪市北区権田2丁目5番25号(権田阪神第一ビルディング9F)(ハービスOSAKA) 奉530-0001 TEL.(06)6345-2636 FAX.(06)6345-2677	1983年(昭和58年)8月 1984年(昭和59年)3月 1984年(昭和59年)3月	「バンライトT-2」ニューヨーク地下鉄車両床材として納品。 ミューライトプーリ・ギャ販売開始。
東京販売部 代理店・精奮グループ	東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 尋108-0014 TEL.(03)5484-9102 FAX.(03)5484-9107	1964年(昭和59年)7月 1984年(昭和59年)9月 1986年(昭和61年)1月	後子核用原摘供給スルド「DFベルド」販売開始。 電子写真装置用トナー・現像剤販売開始。 精密機器用シームレス織物平ベルト「PSベルト」販売開始。
自動車グループ	TEL.(03)5484-9114 FAX.(03)5484-9108	1986年(昭和61年)10月	速硬化成形法による電子写真装置用クリーニングプレード販売開始。
名古屋販売部	名古屋市中村区名駅4丁目26番13号(ちとせビル) 靈450-0002	1987年(昭和62年)4月	サンライン カーブコンベヤベルト「ベルコーナ」販売開始。
大阪販売部	TEL.(052)582-3253 FAX.(052)586-4681 大阪市北区権田27目5書25号(梅田阪神第一ビルディング9F)(ハービス(SAKA) = 530-0001 TEL.(06)6345-2633 FAX.(06)6345-8273	1987年(昭和62年)12月 1988年(昭和63年)9月 1989年(平成元年)4月 1989年(平成元年)8月	ロングシンクロベルト(ゴムおよびウレタン)販売開始。 世界初の無段変速機(CVT)用ベルト開発。 無段変速機[バンドードライマチック]開発。 二輪車変速機摺動部品 ウエイトローラ 開発。
化成品事業部	大阪市北区梅田27目5番25号(梅田阪神第一ビルディング9F)(ハービスOSAKA) 悪530-0001 丁EL、(06)6345-2671 FAX、(06)6345-2615	1990年(平成2年)7月 1991年(平成3年)3月	世界最長級スチールコード コンベヤベルトをインドネシ アKPC社へ納入。 ロボット丁目自動交換装置「ビーエル・クイックチェンジ」
販売部	大阪市北区権田2丁目5番25号(権田阪神第一ビルディング9F)(ハービスOSAKA) 墨530-0001 TEL.(06)6345-2671 FAX.(06)6345-2615	1991年(平成3年)6月	販売開始。 世界最高限力のアラミドコード コンペヤベルト開発。
MMP 事 業 部	神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 ∞652-0883 TEL.(078)651-7331 FAX.(078)651-7339	1992年(平成4年)7月	無技変速システム「バンドードノイマチック」の展来被徴 向け「田植機」の量産販売開始。(VSW型) 電子写真装置用現像ローラを販売開始。
販売部	東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 毎108-0014 TEL.(03)5484-9104 FAX.(03)5484-9110	1993年(平成5年)5月 1993年(平成5年)11月	空港理立等、軟弱地盤改良ドレーン材 パンドーニューケ ミカルボード」採用拡大。 農業機械(コンバイン)にCVT用ベルトと差動歯車を組合
東京支店	東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 尋108-0014 TEL.(03)5484-9111 FAX.(03)5484-9112	1994年(平成6年)12月	せた世界初の無段変速システムを納入。 「バンドードライマチック・VSDD型」 コピー済み用紙に再コピーができる世界初の消色トナー
名古屋支店	名古屋市中村区名駅4丁目26番13号(ちとせビル) 尋450-0002 TEL (052)582-3251 FAX.(052)586-4681	1995年(平成7年)3月	販売開始。 建築用免費装置(積層ゴム・鉛一体型)、橋梁用免震支承ゴ
大阪支店	大阪市北区権田2丁目5看25号(権田阪神第一ビルディング9F)(ハービスCSAKA) 巻530-0001 TEL、(06)6345-2631 FAX、(06)6345-7752	1995年(平成7年)4月	ム販売開始。 わが国初のロボット指先用小型「ビーエル・NANOセンサ」 開発。
足利工場	栃木県足利市荒金町188番6 - 326-0832 TEL.(0284)72-4121 FAX.(0284)72-7852	1995年(平成7年)4月 1995年(平成7年)5月	世界初のガラスコード入り「バンコランシンクロベルトU Gタイプ」開発。 自動車・袖機駆動ベルト用張力自動調整装置「バンドーオー
神戸工場	神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 ∞652-0883 TEL.(078)651-6691 FAX.(078)651-8979	1995年(平成7年)9月	は100年 mitosis が が (1000) 150 min 主文 (1100) 150 min 主文 (1100) 150 min 主文 (1100) 150 min 上 (1100) 150 min L
南海工場	大阪府泉南市男里5丁目20番1号 ●590-0526 TEL.(0724)82-7711 FAX.(0724)82-1173	1996年(平成8年)4月	マFiex-OUUJRX70円頃。 衣料、垂幕やカバン等に文字、図柄などを熱プレスやアイ ロンで圧着するマーキングフィルム「バンドーエクシード」
加古川工場	加古川市平岡町土山字コモ池の内648 毎675-0104 TEL.(078)942-3232 FAX.(078)943-2359	1997年(平成9年)10月	販売開始。 天然機能性物質を使った「サンライン抗菌用ベルト」販売 開始。
和歌山工場	和歌山県那賀郡桃山町最上字亀澤 = 649-6111	1997年(平成9年)12月	超速硬化連続成形法による高精度電子写真装置用プレー
	TEL.(0736)66-0999 FAX.(0736)66-2152	1998年(平成10年)10月	▶ 取刀田知っ 世界で初めて自動車に乾式CVTが搭載され、その駆動ベル トに「バンドーアバンス」採用。
	インターネットホームページ	1998年(平成10年)10月	世界で初めて軽自動車にサーペンタインドライブベルト
	http://www.bando.co.jp		

99102243190-BANDO TECHNICAL REPORT No.3/'99

国内関係会社

販売・加工サービス関係会社

北海道バンドー株式会社 東北バンドー販売株式会社 バンドー福島販売株式会社 株式会社バンドー東販 バン工業用品株式会社 浩洋産業株式会社 東京バンドーコンベヤ株式会社 株式会社バンテック バンドー神奈川販売株式会社 北陸バンドー販売株式会社 大阪バンドーベルト販売株式会社 株式会社近畿バンドー キンバン化工株式会社 関西バンドー化工株式会社 バンドー工材株式会社 バンドーエラストマー株式会社 中国バンドー株式会社 山口バンドー化工株式会社 九州バンドー株式会社 九州バンドー化工株式会社

■製造関係会社

バンドー精機株式会社 福井ベルト工業株式会社 バンドー・ショルツ株式会社 ビー・エル・オートテック株式会社

■その他サービス関係会社 バンドー興産株式会社

バンドー食産株式会社

西兵庫開発株式会社 (千草カントリークラブ) バンドートレーディング株式会社

パンドーコンピューターシステム株式会社

株式会社トゥモロー

札幌市豊平区月寒中央通2丁目2番22号 〒062-0020 TEL.(011)851-2146 FAX.(011)852-6992 仙台市若林区若林5丁目8番38号 〒984-0826 TEL. (022) 286-8111 FAX. (022) 285-5873 福島県いわき市平字愛谷町4丁目6番13号 〒970-8691 TEL. (0246) 22-2696 FAX. (0246) 21-3767 東京都中央区日本橋久松町11番6号(日本橋TSビル) 〒103-0005 TEL.(03)3639-0811 FAX.(03)3639-0885 東京都中央区東日本橋2丁目27番1号 〒103-0004 TEL. (03) 3861-7411 FAX. (03) 3866-4792 東京都台東区柳橋2丁目19番6号(秀和柳橋ビル) 〒111-0052 TEL. (03) 3865-3644 FAX. (03) 3865-3603 東京都足立区東和5丁目3番10号 〒120-0003 TEL.(03)3629-9111 FAX.(03)3628-4506 東京都港区芝4丁目1番23号(三田NNビル) 〒108-0014 TEL. (03) 5484-9130 FAX. (03) 5484-9131 神奈川県高座郡寒川町田端1516番地1 〒253-0114 TEL.(0467)74-3555 FAX.(0467)74-5553 富山市問屋町3丁目9番地 〒930-0834 TEL. (0764) 51-2525 FAX. (0764) 51-8148 大阪市東淀川区東中島2丁目24番23号 〒533-0033 TEL. (06) 6323-2321 FAX. (06) 6323-0697 東大阪市水走3丁目4番23号 〒578-0921 TEL.(0729)62-1115 FAX.(0729)65-4591 東大阪市水走3丁目4番23号 〒578-0921 TEL. (0729) 62-3351 FAX. (0729) 65-6084 神戸市兵庫区芦原通6丁目2番34号 〒652-0882 TEL. (078) 651-4059 FAX. (078) 652-0726 神戸市兵庫区水木通7丁目1番18号 〒652-0802 TEL. (078) 577-8541 FAX. (078) 577-9925 神戸市兵庫区水木通7丁目1番18号 〒652-0802 TEL. (078) 577-0831 FAX. (078) 577-0534 広島県廿日市市下平良1丁目6番11号 〒738-0023 TEL. (0829) 32-1211 FAX. (0829) 32-1541 徳山市大字久米字弥平1032-16 〒745-0801 TEL. (0834) 25-3773 FAX. (0834) 25-3810 福岡市東区多の津1丁目4番2号 〒813-0034 TEL. (092) 622-2875 FAX. (092) 622-2880 福岡県直方市須崎町7番33号 〒822-0024 TEL. (09492) 2-0630 FAX. (09492) 4-1195

神戸市兵庫区明和通2丁目2番15号 〒652-0883 TEL. (078) 651-0512 FAX. (078) 682-2600 福井市下江守町23番地 〒918-8037 TEL.(0776)36-3100 FAX.(0776)36-4038 加古川市平岡町土山字コモ池の内648 〒675-0104 TEL. (078) 943-3933 FAX. (078) 943-4640 袖戸市兵庫区苦原诵4丁月1番16号 〒652-0882 TEL. (078) 682-2611 FAX. (078) 682-2614

神戸市兵庫区水木通7丁目1番18号 〒652-0802 TEL. (078) 576-5353 FAX. (078) 577-6553 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 〒652-0883 TEL. (078) 681-3700 FAX. (078) 681-1140 兵庫県宍粟郡千種町鷹巣24番2号 〒671-3212 TEL. (0790) 76-3333 FAX. (0790) 76-3310 神戸市兵庫区水木通7丁目1番18号 〒652-0802 TEL. (078) 577-6751 FAX. (078) 577-9465 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 〒652-0883 TEL. (078) 652-2497 FAX. (078) 652-2897 神戸市中央区磯上通7丁目1番2号(北野ビル)〒651-0086 TEL. (078) 242-2608 FAX. (078) 242-2609

海外関係会社

北米地域

BANDO AMERICAN INC.

1149 West Bryn Mawr, Itasca, Illinois 60143 U.S.A. TEL.1-630-773-6600 FAX.1-630-773-6912 BANDO MANUFACTURING OF AMERICA, INC. P.O.Box 10060, 2720 Pioneer Drive Bowling Green, Kentucky 42102-4860, U.S.A. TEL.1-502-842-4110 FAX.1-502-842-6139

欧州地域

BANDO CHEMICAL INDUSTRIES(EUROPE)GmbH Nikolaus Strasse 59, D-41169 Moenchengladbach FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY TEL.49-2161-90104-0 FAX.49-2161-90104-50 BANDO IBERICA S.A. Apartado Correos 130, Poligono Industrial Can Roca Carretera Nacional II Km. 578, 08292 Esparraguera (Barcelona) SPAIN TEL.34-93-777-8740 FAX.34-93-777-8741 アジア地域 BANDO CHEMICAL INDUSTRIES (SINGAPORE)PTE.LTD. Pasir Panjang Distripark, Block 10, Unit 6 Pasir Panjang Road, Singapore 118500, SINGAPORE TEL.65-475-2233 FAX.65-479-6261 DONGIL BANDO CO.,LTD. 305, Sanmak-Dong, Yangsan-Shi Kyongsangnam-Do REPUBLIC OF KOREA TEL.82-523-388-0084 FAX.82-523-388-0087 BANDO JUNG KONG, LTD. 398-10 Moknae-Dong, An San City, Kyongki-Do REPUBLIC OF KOREA TEL 82-345-491-6167 FAX 82-345-491-6208 SANWU BANDO INC. 11FI-2, No.51, Sec. 1, Min Sheng E. Road, Taipei, TAIWAN TEL.886-2-2567-8255 FAX.886-2-2567-2710 SIAMESE-BANDO RUBBER INDUSTRY LTD. 47/7 Moo 4, Soi Wat Bangpla, Tamol Bankao Amphr Muang, Samutsakorn 74000 THAILAND TEL.66-34-424410 FAX.66-34-422202 PHILIPPINE BELT MFG. CORP. C.P.O.Box 205, 2nd Floor, Siemkang Building 280-282 Dasmarinas Street Binondo, Manila 1099, PHILIPPINES TEL.63-2-241-0794 FAX.63-2-241-3279 KEE FATT INDUSTRIES, SDN. BHD. 22m/s, Jalan Air Hitam 81000 Kulai, Johor, MALAYSIA TEL.60-7-663-9661 FAX.60-7-663-9664 PENGELUARAN GETAH BANDO(MALAYSIA)SDN. BHD. MLO 5516, 22m/s, Jalan Air Hitam 81000 Kulai, Johor, MALAYSIA TEL.60-7-663-5021 FAX.60-7-663-5023 P.T. BANDO INDONESIA JI. Gajah Tunggal Kel. Pasir Jaya, Kec. Jati Uwung Tangerang, 15135 INDONESIA TEL.62-21-5903920 FAX.62-21-5901274 BANDO SAKATA LTD. Unit 2101 & 2125, Level 21, Metroplaza, Tower 1 223 Hing Fong Road, Kwai Fong, N.T. HONG KONG TEL.852-2494-4815 FAX.852-2481-0444 BANDO CHEMICAL INDUSTRIES (TIANJIN) CO., LTD.

Bliss Building, 5 Fourth Avenue, Teda, Tianjin, 300457 CHINA TEL.86-22-66200912 FAX.86-22-66200914

BANDO TECHNICAL REPORT(**BTR**) **No.3** バンドー テクニカルレポート

平成11年2月24日発行 平成11年3月29日改訂版

編 集 バンドー化学株式会社 中央研究所・総合企画室

発 行 バンドー化学株式会社 総合企画室 〒651-0086 神戸市中央区磯上通2丁目2-21(三宮グランドビル) TEL.078-232-2935 FAX.078-232-2846

http://www.bando.co.jp

無断転載を禁じます

