加工助剤の進歩と動向

秋 葉 光 雄*・大 貫 毅

Development and Trend of Processing Aids

Mitsuo AKIBA^{1*}, Takeshi OHNUKI² (¹; AKIBA Reseach, Japan 2999-3 Ozone, Tsukuba, Ibaraki 300-3253, Japan, ²; Kawaguchi Chemical Industry Corporation, Japan Research and Development Division, 4-6-42 Ryoke, Kawaguchi, Saitama 332-0004, Japan)

This paper describes the role, fundamental classification, and functionality of processing aids. The recent technical trends and future views of processing aids are also described in detail.

Key Words : Processing Aid, Homogenizer, Multifunctional Additive, Mold Releasing Agent, Lubricant

1. は じ め に

一般のゴム製品は、原料ゴムのみならず各種ゴム用配合剤を含んでいる。さらに、たとえば自動車タイヤ、工業用ベルトなどは、補強性および形状保持を目的とする金属、繊維などの副資材も含む一種の複合体である。その製造工程は混合(配合)→成形→加硫の基本工程を経て製品化される。最近の加工助剤に関してはすでにいくつかの成書や総説が報告されている¹⁻⁶⁾。

各種配合剤の中で、加工性を考慮して配合される配合剤の総称を、加工剤(Processing Agents)とっている。歴史的には、19世紀後半の脂肪酸、オイル、ガム、タール、樹脂などの使用が最初である。一方、O'Connorが加工性に関与する配合剤を解説しており、素練り促進剤、プロセス油、可塑剤、炭化水素樹脂、滑剤、低分子量ポリエチレン、脂肪酸、加硫植物油(サブ)、再生ゴムなどのほかに脂肪酸の誘導体(エステル、金属塩、アミドなど)に分類している⁷⁾。また、加工助剤(Processing Aids)は加工剤に含まれるが、「その使用量は比較的になく(0.5～5 phr)、加工性のみ改良して基本的な加硫物性にはほとんど影響しない配合剤」と定義したKrichhoffの解釈に妥当性があり、

現在ではそれがほぼ認知されている。

2. 加工助剤の分類と役割

加工助剤は加工工程の向上に寄与し、しゃく解剤、均質化剤、分散剤、滑剤、粘着付与剤、内部離型剤等に分類できる。

しゃく解剤は素練り促進剤とも呼ばれ、天然ゴムの粘度を下げ、塑性を付与するために用いられる。ビス(O-ベンズアミドフェニル)ジスルフィドまたはその亜鉛塩が主流であり、活性成分としてある種の金属錯体を含有するものが多い。また、ゴムへ素早く拡散するようにある種の分散剤成分を添加して調製されたものもある。その他に脂肪酸亜鉛塩はゴムの粘度を下げる作用が強いことから、物理的なしゃく解剤といわれている。

均質化剤はゴムブレンドの均質化に寄与し、異種ゴム間の相溶性を高める必要性から相溶性の異なる幾つかの樹脂類や低分子量ポリマーからなる複合物であることが多い。また、樹脂類は粘着付与剤にもなり、配合ゴムとロール間の滑りによるバギングを防止する効果がある。

滑剤は、高級脂肪酸や脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド等の脂肪酸誘導体等があり、種類によって効

秋葉 光雄；アキバリサーチ(〒300-3253 つくば市大曾根2999-3)所長。工博理博。昭和55年、筑波大学大学院博士課程修了。同年(株)化学品検査協会入社。専門はゴム材料化学、研究部会幹事。

大貫 毅；川口化学工業株(〒332-0004 川口市領家4-6-42)研究開発部高分子加工G副主査。平成3年、埼玉工業大学工学部環境工学科卒業。同年、川口化学工業株式会社入社。専門は有機ゴム薬品全般。

果の差があるものの、分散剤や潤滑剤(流動性向上)、内部離型剤としての機能も包含する。尚、滑剤の主流は加硫後の最終製品の要求特性に対する影響が比較的少なく、その効果がオールマイティーであることから脂肪酸エステル系であると考えられる。さらに市販されている滑剤は、2種類またはそれ以上の滑剤成分の混合品である場合も多く、そのほかに形状やハンドリングの関係から無機フィラーも含有する複合型加工助剤であることもまれではない。

加工助剤の使用にあたって、その実用におけるメリットを表1に示すが、ゴム製品の生産性向上のみならず、品質の改良、不良率の低下にも寄与するといえる。

また、最近では加工性に関するトラブルへの事後対策ではなく、配合設計の段階で加工助剤の必要性の有無を設定することが一般的となっている。また、各種加工工程に要求される特性を考慮して特殊に調製されている加工助剤であるが、その主要成分を分類したおのおのについて、期待される効果を表2に示した⁵⁾。

次に各種加工助剤成分の基本的作用を概説する。

2.1 高級脂肪酸系

一般的には飽和または不飽和の直鎖アルキル基で、 C_{12} ～ C_{30} 程度のものが、分散剤、滑剤、離型剤として作用する。ゴムおよびプラスチック(主としてPVC)の滑剤としては、ステアリン酸 $[CH_3(CH_2)_{16}COOH]$ がその代表である。工業用のステアリン酸は牛脂を原料としており、パルミチン酸、オレイン酸も含有している。ゴム用には高純度品がゴムとの相溶性、加工性から良好といえる。化学的には長鎖アルキル基の非極性部分と、カルボン酸基の極性部

表1 加工助剤の有効性

	生産性	品質
フィラーの分散改良		○
混練時間の短縮	○	
動力エネルギーの削減	○	
ロール加工性の改善	○	○
押出速度のアップ	○	
発熱性の低減	○	○
ダイスウェルの減少	○	○
圧延性の改良	○	○
射出時間の短縮	○	○
容易な成形性	○	○
モールド離型性の向上	○	
外観改善		○

表2 加工助剤期待される効果

■ しゃく解剤	：ベースポリマーの粘度レベルを合わせる
■ 分散剤	：補強剤、充てん剤の分散を向上し、粘度を下げる
■ 潤滑剤	：ゴム配合物の流れ性を改善する
■ 均質剤	：異種ゴム間の相溶性に寄与し、均質なブレンドゴムを得る
■ 粘着付与剤	：ゴム配合物に適度な粘着性を付与し、張り合わせを容易にする
■ 補強用樹脂	：ゴム配合物の物性を大きく変えずに硬さを増す

分を有する両性化学構造物質で、各種ゴムに使用される。

2.2 脂肪酸エステル系

脂肪酸とアルコールによるエステル化反応物である。脂肪酸、アルコールの違いやエステル化度の限定もあり、品種が多い。使用量も多く、はん用タイプの加工助剤である。

特徴としてはゴムコンパウンドへの軟化作用が少なく、エステル化により化学的に中性であることから、加硫物性、加硫速度に対する影響がほとんどなく、内部滑性的であることから、分散改善、混練り時の配合内部の摩擦低減の効果が得られる。各種ゴムに使用されているが、一般的にエステル化度の高いタイプは、高飽和ゴムである特殊ゴムに、低エステル化度のタイプは、はん用ジエン系ゴムに使用されている。比較的分子量の小さい低エステル化タイプは外部滑性に優位性があり、押出し性または金型への流動性が良好である。しかし、加硫への活性作用があり、耐スコーチ性を阻害することから、使用量の注意が必要である。

2.3 脂肪酸金属系

RCOOMタイプにはナトリウム(Na)、カリウム(K)塩があり、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、粘着防止剤として有効である。ただし、化学的性質から水溶液の状態で使用される場合が多く、固形ゴムの配合剤としてはあまり使われない。固形ゴムの加工助剤成分には主に $(RCOO)_nM$ タイプが使用される。 $(RCOO)_nM$ タイプの金属には、亜鉛(Zn)、カルシウム(Ca)、すず(Sn)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、鉛(Pb)、バリウム(Ba)などがあるが、安全衛生またはコストの関係から、亜鉛、カルシウムが加工助剤成分に使用されている。

2.4 脂肪酸アミド系

$RCONH_2$ 、 $(RCO)_2NH$ 、 $(RCO)_3N$ があるが、ゴム・プラスチック用に使用されているタイプは $RCONH_2$ の第一アミドである。脂肪酸種でステアリルアミド、パルミチルアミド、オレイルアミドのほかにステアリン酸ではビスタイプ(メチルやエチル基)もある。外部滑性に優れ、ゴム・プラスチックには滑剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤として使用される。しかし、その効果はブルーミングを利用したものであり、多量添加は加硫ゴム表面の美観や金型汚染を引き起こす可能性もあるので、注意が必要である。

2.5 炭化水素系

ゴム用耐オゾン剤のパラフィン、マイクロクリスタリンワックスは外部滑性に有効で、本来は加工助剤ではないが、加工助剤の一成分として混合されている。

2.6 アルコール系

脂肪アルコール(セチル、ステアリル)、多価アルコールなどは、PVC等のプラスチックの滑剤に利用されているが、ゴム用加工助剤として単独で用いられることはあまりない。しかし、脂肪アルコールは含ハロゲンゴム(ACM, CO, ECO)には外部滑性を付与し、例えばロール付着防

止にもなる。

2.7 フッ素含有系

加工助剂(滑剤)の主流は脂肪酸誘導体であるが、含ハロゲン系または特殊ゴムの使用量増加から、オールマイティ加工助剂とともに特殊タイプのフッ素含有加工助剂も上市されている。

2.8 シリコン含有系

フッ素系と同様に外部滑性に有効で、流動性および加工機とのはく離効果がある。ポリオルガノシロキサンと有機炭化水素化合物からなる、オルガノシリコン共重合体ベースの加工助剂、また、市販品にはストラクトール NS180, WB280 などがある。

2.9 炭化水素樹脂系

滑性機能を主体とする加工助剂とは若干異なる、ゴムブレンドにおける均質化剤(Homogenizing Agents)として作用する成分である。例えば非極性ゴム/極性ゴムなど異種ゴムのブレンドに使用し、その相溶性を向上させて均質化を図る。プラスチックにみられる相溶化剤に近似した作用を有する。

2.10 その他

加工助剂ではないが、本来の機能(一次)のほかに二次または三次に加工性の改良を有する配合剤、多機能添加剤(Multifunctional Additives)がある。アミンブリッジアミド(ABA), CRのアミン加硫剤であるが、熱分解によって生成する脂肪酸による流動, 離型性の付与が得られる。

3. 最近の技術動向

大貫は図1に示す2-トリアルコキシシリル-1,3-ブタジエンの重合体(1)からなるゴム用加工助剂を開発した⁸⁾。これはシリカ配合において粘度上昇を抑制し、物性に影響を与えなかった。

また、彼は図2に示すデシルトリアルコキシシラン(2)およびシクロヘキシルアルキルジアルコキシシラン(3)からなるゴム用加工助剂を開発した⁹⁾。これはシリカ配合の加工性の改善と同時に加硫時の金型離型性も改善する機能を備えている。

最近 Menting らは従来のゴム成形金型の離型剤の問題点を指摘した後、半永久金型離型剤の特徴とそれによる生産性向上について報告している¹⁰⁾。従来の金型離型剤で

図1 ブタジエン重合体加工助剂

図2 シラン加工助剂

ある油脂やワックスは安価であるが、金型に均一に塗布することが難しく、また、溶剤のVOCの問題があった。シリコンエマルションには金型汚染の問題があり、フロークラックの加工欠陥の問題もあった。半永久金型離型剤には、低VOCの溶剤を用いた溶剤型とVOCを含まない水系型があり、これらは金型の汚染物を蓄積しない特徴がある。最近の離型剤, PERMALESE 90は130℃以上では30秒以下で硬化し、通常の工業的生産では50サイクル, 時には80~100サイクル金型離型を維持することによって生産性が向上した。また、すでに離型剤の最近の動向については秋葉の総説が報告されている¹¹⁾。

また, Jurkowska らより NR/BR ゴムの性質に及ぼすフッ素含有滑剤(K29)の影響が報告された¹²⁾。この滑剤K29は0.5 wt%の量でコンパウンドの粘度を低下させ、金型内のコンパウンドの流動性を改善した。また、加硫ゴムの機能的性質は低下せず、耐摩耗性および疲れ強さは増大した。このように滑剤K29はNR/BRゴム用の多機能添加剤として作用する。

すでに多機能配合剤については秋葉の総説が報告されている¹³⁾。

多環芳香族炭化水素の濃度が高い伸展油は、2009年12月までに禁止されるのであるが、2007年, Dasgupta らは油およびゴム工業での対策の検討結果を報告している¹⁴⁾。この報告では10種類の天然由来油および6種類の石油ベース油の化学および物理的性質を特性化している。また、天然ゴムベーストラックタイヤトレッドキャップ配合物中のこれらのプロセス油の影響についても検討し、いくつかの天然由来の油はより良好な加工性、重合体-充てん剤相互作用および分散性を示すと述べている。

さらに, Jones らはH-NBRコンパウンド加工改良のためのコンパウンディング手法についても報告している¹⁵⁾。

4. 将来の展望

現実的な立場より、加工助剂の開発を志向した配合技術の進歩について述べた。今日、熱可塑性エラストマーを始め多種多様なエラストマーが合成され、それらの加工を容易にする加工助剂には追風が吹いている。また、コスト低

図3 世界モデルの標準計算

References

- 1) Akiba, M.; Numaho, I.: "Gomu Elastomer no Kakoujizai", Gijutsu Jouho Kyokai, Tokyo, Chapter 2, 3 (2000)
- 2) Numaho, I.; Akiba, M.: *Polymer Digest*, **54** (6), 93 (2002); *ibid.*, **54** (7), 107 (2002)
- 3) Hoei, Y.: *Nippon Gomu Kyokaiishi*, **79**, 323 (2006)
- 4) Mukai, U.: 136th Gomu Gijutsu Symposium Text, Nippon Gomu Kyokai, 9 (2007)
- 5) Igarashi, N.: 136th Gomu Gijutsu Symposium Text, Nippon Gomu Kyokai, 15 (2007)
- 6) Nishizawa, H.: *Polyfile*, **45** (4), 68 (2008)
- 7) O'Connor, F. M.; Slinger, J. L.: *Rubber World*, **187**, 19 (1982)
- 8) Ohnuki, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2003-213047 (2003)
- 9) Ohnuki, T.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2005-281656 (2005)
- 10) Menting, K.; Hensel, M.: Paper presented at the 170th meeting of Rubber Division, American Chemical Society, 10 (2006)
- 11) Akiba, M.: 119th Gomu Gijutsu Symposium Text, Nippon Gomu Kyokai, 35 (2005)
- 12) Jurkowska, B.; Jurkowski, S.; Nadolng, K.: *Eur. Polym. J.*, **42**, 1676 (2000)
- 13) Akiba, M.: *Polymer Digest*, **52** (12), 17 (2000)
- 14) Dasgupta, S.; Agrawal, S.; Bandyopadhyay, S.: *Polym. Test.*, **26**, 489 (2007)
- 15) Jones, M.; Anderson, A.: *Rubber World*, **236**, 30 (2007)

日本語表記参考文献

- 1) 秋葉光雄, 沼保勇: ゴム・エラストマーの加工助剤, 技術情報協会, 東京 (2000)
- 2) 沼保勇, 秋葉光雄: ポリマーダイジェスト, **54** (6), 93 (2002); *ibid.*, **54** (7), 107 (2002)
- 3) 宝永嘉男: 日本ゴム協会誌, **79**, 323 (2006)
- 4) 迎宇宙: 136回ゴム技術シンポジウムテキスト, 日本ゴム協会, 9 (2007)
- 5) 五十嵐信夫: 136回ゴム技術シンポジウムテキスト, 日本ゴム協会, 15 (2007)
- 6) 西澤仁: ポリファイル, **45** (4), 68 (2008)
- 8) 大貫毅: 特開 2003-213047 (2003)
- 9) 大貫毅: 特開 2005-281656 (2005)
- 11) 秋葉光雄: 119回ゴム技術シンポジウムテキスト, 日本ゴム協会, 35 (2005)
- 13) 秋葉光雄: ポリマーダイジェスト, **52** (12), 17 (2000)

減や加工時間の短縮から多種の加工剤が使用されている。

加工助剤の今後の方向として、コスト面から安価な加工助剤が合成されよう。図3に示すように資源問題から天然物も加工助剤として見直される。また、環境問題から有害性のない加工助剤が上市されよう。

一方、配合剤としては多機能・高性能の加工助剤が望まれ、その方向に進むものと推定される。また、今後も内部加工助剤と外部加工助剤として、従来通りの使い方でゴムに配合されるが、いずれの場合も少量配合の方向に向かうであろう。

いずれにしても、資源問題、環境問題、リサイクル問題を考慮した使い方が重要となろう。

表3にゴム加工の推移と未来像を示したが、アンダーラインを付した技術が実用化されるようになると配合技術もかなり変革していくものと思われる。さらに、配合剤の中でも加工助剤は反応型、マルチ機能および高性能・高機能・多機能の方向に向かって行くものと予想される。

表3 ゴム加工の推移と未来像