ゴム練り機におけるゴムの破壊挙動 (3) カーボンブラックとの混練りの場合

岡 本 浩 二^{1*}・藤 道 治²

Breaking Behavior of Elastomer in Rubber Mixers (3) Mixing with Carbon Black

Koji OKAMOTO^{1*}, Michiharu TOH² (^{1*}Nihon Spindle Manufacturing Co.,Ltd, 4-2-30 Shioe, Amagasaki-city, Hyogo, 661-8510, Japan, ²Professor Emeritus, Kurume National College of Technology, 5123 Sasaguri, Sasagurimachi, Kasuyagun, Fukuoka, 811-2405, Japan) koji.okamoto@shi-g.com

On breaking behavior of elastomer in mixer, we explained the rheological unit and a subdivision of elastomer. We have considered that the flow unit is the same as the rheological unit. Then, it was confirmed that when elastomer was mixed with carbon black after sufficient mastication, elastomer was broken and was subdivided to a size of around 0.1 μm .

(Received on November 14, 2018)

Key Words : Rheological Unit, Flow Unit, Breaking, Subdivision, Mixing, Mixer

1. は じ め に

本総説の第1報¹⁾にゴムの破壊挙動に関して、せん断変形下でゴムの破壊により生成されるレオロジカルユニット (rheological unit) と、ムーニー粘度測定におけるトルク-時間曲線とレオロジカルユニット生成の関係、伸長変形場でのゴムの破壊特性、そして素練りにおける天然ゴムの細分化を紹介した。続く第2報²⁾ではオープンロールのゴム練りにおけるバンクとバンドへの粒子 (石松子) の混入の挙動からオープンロール練りでのレオロジカルユニット生成の可能性と、各種混練機による混練加硫粉碎から混練り中のゴムの細分化を考えた。今回はゴム練り機でカーボンブラックとゴムを混練りする時に、ゴムが破壊されて細

分化していくことについて述べる。

2. レオロジカルユニットと流動単位

第1報¹⁾に記したが、Mooneyらはムーニー粘度計を用いたせん断変形下のゴム中において、分子サイズよりかなり大きい粒径3～30 μm 程度の粒子であるレオロジカルユニットが生成されて、その粒子が回転することを報告した³⁾。このレオロジカルユニットについて中島は、第2報²⁾でも引用したように次のように説明している⁴⁾。流体が流動する時、速度勾配の影響で流体の隣同士の分子が永久的に相互位置を変えるのに対して、弾性体ではその相互位置が変わることはあっても永久的ではなく元に回復する。しかし、限界を超えた歪みを受けると弾性体は破壊を起こ

岡本 浩二：日本スピンドル製造(株) 産機モリヤマ事業部 開発グループ 課長 (〒661-8510 兵庫県尼崎市潮江4-2-30) 1989年、愛媛大学工学部卒業。専門は、ゴム練り。日本ゴム協会ゴム練り研究分科会委員。水素機器用エラストマー材料研究分科会委員。

藤 道治：久留米工業高等専門学校名誉教授 (〒811-2405 福岡県糟屋郡篠栗町大字篠栗5123)。1968年、九州大学大学院工学研究科化学機械工学専攻修了。1971年、国立久留米工業高等専門学校工業化学科講師。2006年退職。名誉教授、工博。2006年～2017年、(株)久留米リサーチ・パーク 研究開発部 人材育成コーディネータ。2006年～、化学工学会 粒子・流体プロセス部会ミキシング技術分科会評議員。2000年～2002年、日本ゴム協会九州支部支部長、編集委員、ゴム練り研究分科会主査。現在に至る。専門は、化学工学 (高粘度攪拌混合、掻き取り伝熱、混練、粉碎)。

し、破壊した粒子同士間で相互位置が永久的に変わる。この破壊粒子がレオロジカルユニットであり、このレオロジカルユニットが移動することにより、ゴム体は流動しないが流れているように見える。

一方、このゴムの破壊粒子について高次は流動単位と呼び、次のような見解を示している。液体や気体が流動する場合、各々の分子は自由に動き回らずに群れやクラスター状で動くが、無定形高分子も分子やセグメント単位ではなく、ある大きさ ($0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$) の単位で変形と移動を行う。この粒子がゴムの流動単位であり、その大きさは分子間の相互作用、温度、加える力によって異なる。流動単位の中にゴム、フィラー及びフィラーに吸着したオイル類、油展ゴム中のオイルなどが含まれ、表面にはプロセスオイル、加工助剤がやや多くブリードした形で存在して潤滑剤の役割を果たしている^{5,6)}。粒子の大きさはポリマーの場合 $0.5 \mu\text{m}$ まで、フィラーを充填したゴムであれば $0.2 \mu\text{m}$ まで分割されられると思われる⁷⁾。

また宮坂は混練り終了前のコンパウンドを表した図1において、フィラーを中を含む回転する粒子を流動単位とし、コンパウンドはこれら流動単位の集まりとしている⁸⁾。

図1 ギョムの流動単位の集まり

3. ギョムの細分化

第1報¹⁾に記したが、安田らは現象論的にギョムの細分化を説明している⁹⁾。弾性変形状態からギョムが破壊する時、弾性応力を担う部分の分子が切断ないし急激なすべりを起こして、その部分の細分化が始まる。この細分化によって生じるものがレオロジカルユニットであり、各ユニットに属する分子鎖は隣接する他のユニットにもぐり込んでいる部分を引き抜いたり、また熱運動によってもぐり込ませたりしながら、平均的には各分子鎖がまるまった分子形態に移行する。

高次も混練り中にギョムが分子間の絡み合い点から引き抜かれていくことにより、大きな粒子から小さな粒子になっていくとしている⁵⁾。

中島はギョムの細分化について、混練り中にギョムが引きちぎられること、あるいはギョムがロールやミキサーの狭い間隙に押し込まれて応力集中が起きること、そしてカーボンブラックがサンドペーパーのように作用してギョムが引っ掻

き傷を受けることがそのきっかけになると推測している。それと同時に分子レベルで言えば、絡み合いが抜けやすい箇所、それまで絡み合っていたポリマー鎖が束になって引き抜かれていくことも挙げている。さらにこのポリマーの引き抜き現象から、ポリマー鎖が引き抜かれるということは一部であっても絡み合いの解きが起こっているはずであり、絡み合いの解きは分子末端を通じてのポリマー間のスリップによるものと推測している。従って、破壊面近傍は内部に比べて分子末端の濃度が高く、また分子末端は絡み合いの束縛が少ないことから、ポリマー全体に比べると破壊面近傍の流動性は高い。このことが混練りの進行に伴い、ギョムが粘着性を帯びてくることの説明になるとしている⁴⁾。

また中島はオープンロール練りによるギョムのカーボンブラック取り込みの観察から、小粒径の粉末をギョム中に入れるためにはギョムの表面積を非常に大きくする必要があるとして、2つの過程を図2に示している。一つは、引き伸ばしたギョム二片の間にカーボンブラックを入れてサンドイッチにする層状化 (lamination) である。もう一つはギョムとカーボンブラックが共に小さくなっていく細分化 (comminution) であるが、これはミクロスケールでの一過程であるため目視できないと説明している。Mooneyは分子よりずっと大きい流動の単位である破壊粒子をレオロジカルユニットと名付けたが、これは図2に示した細分化過程における破壊粒子 (super molecular flow unit) の考えの基礎になると述べている^{4,10)}。

宮坂はAhagonがカーボンブラック配合コンパウンドを混練りする時の分子切断とミクロゲルの生成及び熟成によるミクロゲルの結合を示した図3 (a)¹¹⁾を基にして、図3 (b)に示すように混練り中に生成するミクロゲルを流動単位と見ている⁸⁾。そして天然ギョム系コンパウンドの混練り後の熟成時間延長において、ムーニー粘度のML1 + 4値の変化は僅かだが、初期値は大きくなることを図4に示している。また中島はムーニー粘度曲線における定常状態

図2 カーボンブラックのギョムへの混入過程のモデル
(a) 層状化 (b) 細分化

図3(a) カーボンブラック配合コンパウンドの混練り時における分子切断とマイクロゲルの生成及び熟成による結合イメージ図

図3(b) (a) のマイクロゲルを流動単位とするイメージ図

図4 天然ゴム系コンパウンドの熟成時間によるムーニー粘度曲線の変化

のトルクについて、ゴムの流れ状態を表すというより、トルクピークでのゴムの破壊により super molecular flow unit (レオロジカルユニットと同意) が生成したことを意味するとしている⁴⁾。高次はこのゴムの細分化プロセスがムーニー粘度測定メカニズムと似ていると見て¹²⁾、流動単位がある大きさで一定になった時に、ムーニー粘度-時間曲線は平行(平衡)になるとしている¹³⁾。

筆者らはこの熟成後のムーニー粘度の初期値の増大について、カーボンブラックゲル量の増加や流動単位であるマイクロゲル同士のラジカル結合と共に、これらの間で絡み合いが起これらと考えている。そして熟成時間の延長によりムーニー粘度曲線が平衡になることは、混練り時のゴムコンパウンド中の流動単位がレオロジカルユニットそのものであることを示唆すると考えている。

4. カーボンブラックとの混練りで細分化されるゴムの大きさ

中島はカーボンブラックがよく分散したゴムの顕微鏡写

図5 カーボンブラックをよく分散させた時のゴムのドメインの大きさ
図中のスケールは不鮮明のため、右下のスケールを著者ら加筆

真の図5から、レオロジカルユニットの大きさについて次のように述べている。図5をモデル化するとゴムはカーボンブラックに囲まれたドメインと見ることができ、このドメインの大きさは大体1 μmのオーダーである。更にこのドメインの周辺には凹凸があって、ドメインそのものが更に小さな0.1 μmのオーダーのゴムの粒子の集合のように見える⁴⁾。

高次はゴム練り機におけるゴムの破壊挙動に関して、混練り時にカーボンブラックが表面に吸着した流動単位にせ

ん断力が作用すると、ゴムとカーボンブラックの破壊が同時に起こるとしている。そして、ゴムはせん断作用によって重合時のコロイド粒子の大きさの上限（約 $0.2\ \mu\text{m}$ ）がそれ以上の流動単位となるが、カーボンブラックを投入する前にゴムの素練りを行うとその流動単位は小さくなり、素練りを行わない場合は大きいと述べている^{5,13)}。

また阿波根らはカーボンブラックを実用レベルに配合し

た一般的なコンパウンドにおいて、カーボンブラックの分散は主として凝集塊の伸張変形で進行し、大きな塑性変形が可能なゴムであるほどカーボンブラックの分散が効率的になると述べている^{14,15)}。

図6に筆者らが行った、素練りした合成天然ゴムにFEFカーボンブラック40 phrをニーダーで混練りした時の加硫ゴムの電子顕微鏡写真を示す¹⁶⁾。図6 (a) の十分に素練りをしたゴムではカーボンブラックに囲まれたゴムの粒子の大きさは $0.1 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ 程度と見られ、ゴムをカーボンブラックと共に混練りする場合、ゴムは破壊によって $0.1\ \mu\text{m}$ 程度まで細分化されることがわかる。そして図6 (b) の素練り時間が短く合成天然ゴムの素練りが不十分の場合は、カーボンブラックの微細化と均一分散が素練り十分のものよりも劣る。

この細分化された $0.1\ \mu\text{m}$ 程度のゴム粒子の大きさは、図5に示した中島の顕微鏡写真観察による $0.1\ \mu\text{m}$ オーダーと合致している。また図7に石川らが行ったSAFカーボンブラック配合コンパウンドを燃焼して、ゴム相を除いた後のSAFカーボンブラックの状態を示す¹⁷⁾。この残ったリング状の連結状態のカーボンブラックに囲まれたゴム相の大きさは $0.2\ \mu\text{m}$ 程度と見ることができ、先に述べた細分化されたゴム粒子はこの大きさと合うことがわかる。さらに、合成天然ゴムの素練り時間の違いによりカーボンブラックの微細化に差が出ることは、高次の素練りの程度によってゴムの流動単位の変化が変わるという見解や、阿波根らの大きな塑性変形が可能な状態であるゴムはカーボンブラック分散が高いという結果に合うと考えられる。この大きな塑性変形が可能なゴムとは、第1報¹⁾で引用したTokitaら¹⁸⁾の伸張比と変形指標から見るゴムの混練り加工性図における、破断伸びが大きく弾性体領域と粘性体領域の間のGOODな（練りやすい）状態であり、中島による限界を超えた歪みを受けると弾性体が破壊を起こし、破壊した粒子（レオロジカルユニット）間同士で相互位置が永久的に変わる状態であると考えられる。

500nm

(a) 十分に素練りしたゴム

500nm

(b) 素練りが不十分なゴム

図6 合成天然ゴムにFEFカーボンブラック40 phrを充填した加硫ゴムの電子顕微鏡写真

図7 ゴム分を燃焼させた後のSAFカーボンブラックの電子顕微鏡写真
(左からカーボンブラック凝集塊体積分率が約0.35, 0.5, 0.65)

5. お わ り に

3回にわたりゴム練り機におけるゴムの破壊挙動について述べてきたが、最終回の本稿では流動単位がレオロジカルユニットであること、そしてカーボンブラックと共にゴムを混練りするとゴムは破壊されて0.1 μm 程度の大きさにまで細分化されることを述べた。ゴム中のカーボンブラックを微細化するにはカーボンブラック間のゴムの大きさも小さくする、すなわちレオロジカルユニットも微細化する必要があると考えるが、今後この視点からカーボンブラックの分散性を向上させる取り組みに本総説がその一助となれば幸甚である。

References

- 1) 岡本浩二；藤道治：日本ゴム協会誌, **90**, 505 (2017)
- 2) 岡本浩二；藤道治：日本ゴム協会誌, **91**, 177 (2018)
- 3) Mooney, M.; Wolstenholme, W.E.: *J. Appl. Phys.*, **25**, 1098(1954)
- 4) 中島伸之：日本ゴム協会誌, **67**, 9 (1994)
- 5) 高次博：日本ゴム協会第59回ゴム技術シンポジウム, 1 (1998)
- 6) 高次博：日本ゴム協会第71回ゴム技術シンポジウム, 57 (2000)
- 7) 高次博：日本ゴム協会第105回ゴム技術シンポジウム, 8 (2004)
- 8) 宮坂和夫：日本ゴム協会第183回ゴム技術シンポジウム, 76 (2012)
- 9) 安田紘市；高嶋正昭；二宮和彦：日本ゴム協会誌, **40**, 472 (1967)
- 10) Nakajima,N.:*Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 1088 (1980)
- 11) Ahagon,A.:*Rubber Chemistry and Technology*, **71**, 975 (1998)
- 12) 高次博：日本ゴム協会誌, **76**, 192 (2003)
- 13) 高次博：日本ゴム協会第53回ゴム技術シンポジウム, 1 (1997)
- 14) 阿波根朝浩；宮坂和夫：日本ゴム協会誌, **83**, 318 (2010)
- 15) 阿波根朝浩：日本ゴム協会第203回ゴム技術シンポジウム, 69 (2014)
- 16) 岡本浩二；梁曉斌；中嶋健：日本ゴム協会年次大会講演要旨, 164 (2018)
- 17) 石川泰弘；山口洋一；網野直也；阿波根朝浩：日本ゴム協会誌, **69**, 716 (1996)
- 18) Tokita,N.; Pliskin,I.: *Rubber Chemistry and Technology*, **47**, 1166 (1973)

*

*

*

*

*