山下 義裕・川端 季雄・長岡 宣雄

Rubber Reinforcement by Carbonized Chaff Powder

Yoshihiro YAMASHITA and Sueo KAWABATA (Department of Materials Science, School of Engineering, the University of Shiga Prefecture, 2500 Hassaka, Hikone, 522-8533, Japan)
Nobuo NAGAOKA (Amanlife Co. Ltd., 107-11, Hirata, Hikone, 522-0041, Japan)

We examined the effectiveness of the powdered charcoal made from rice chaff as a reinforcement material of rubber. There are few reports that describing the use of carbonized chaff as a reinforcement of rubber. We found that this carbonized chaff manifested a reinforcing effect almost equivalent to that of carbon black, if a silane coupling was applied. The particle size of the carbonized chaff was about $1\ \mu\text{m}$, although some particles with a size of $20\sim 30\ \mu\text{m}$ were produced by the usual crushing method. This may be a reason why the breaking strength of the carbonized chaff reinforced rubber was a little weaker than that of the carbon black reinforced rubber. However, if silane coupling processing was applied, the strength of carbonized chaff rubber became the same as that of talc and clay reinforced rubber.

(Received on November 8, 1999)

Key Word : Carbonized chaff, Silane coupling, Reinforcement, Carbon black, Biaxial extension, Strain energy density function, SBR

1. 緒 言

これまで、籾殻は堅くて摩耗特性がよいことから高分子やゴム材料への充てん剤として利用することが試みられた¹⁾。しかし籾殻に補強効果は見られていない。その原因の一つは粒子径にある。籾殻の状態では粉末状に粉碎しても $50\ \mu\text{m}$ 以下にすることは難しい。一方、籾殻炭(籾殻くん炭)は、焼肥として土壤改良材、育苗床土、微生物の増殖などに用いられている。我々は、籾殻を炭にした籾殻炭の主成分が酸化ケイ素と炭素であることに注目して、ゴム材料の補強材として広く用いられているカーボンブラックやシリカの代替として利用することが可能かどうかを検討した。籾殻炭をゴム材料の補強材として利用した報告はほと

んどない。現在カーボンブラックの供給にほとんど問題はなく、籾殻炭を用いることの特に強い理由はないが、資源のリサイクルおよび補強の機構を考えるうえでの一つの可能性を見ておく点で意味があると考えた。カーボンブラックはその表面に微細孔や官能基が存在することで補強効果が発現する。シリカはシランカップリング剤を用いることで補強効果を発現させることができる。籾殻炭にも微細孔は存在する。更に籾殻炭中のケイ素の存在のゆえにシランカップリング剤が有用であることが推察される。

本研究では、籾殻炭をシランカップリング剤で処理し、SBR(スチレン・ブタジエン共重合ゴム)への補強効果について検討した。SBRは非結晶性であり補強材なしでは強度が非常に低い

Table 1 Composition of Vulcanization

Unit : phr*		Unit : phr*	
SBR #1500	100	SBR #1500	100
ZnO	5	ZnO	5
Stearic acid	1	Stearic acid	1
MBTS**	1.5	MBTS**	1.5
Sulfur	1.5	Sulfur	1.5
Carbonized Chaff		Carbon Black (HAF)	50
0, 25, 50, 75, 100			
Silan Cupling			
0, 1.25, 2.5, 3.75, 5			

Cure Condition 150°C, 30min.

*: Parts per hundred part of rubber by weight

**: Dibenzothiazyl disulfide

Table 2 Molecular formula of Silan Cupling agents

KBM-803 (Shinetsu* ¹)	HSC ₃ H ₆ Si(OCH ₃) ₃
A-189 (NUC* ²)	
A-1289 (NUC)	(C ₂ H ₅ O) ₃ SiC ₃ H ₆ S ₄ C ₃ H ₆ Si(OC ₂ H ₅) ₃
A-172 (NUC)	CH ₂ =CHSi(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃
A-1100 (NUC)	H ₂ NC ₃ H ₆ Si(OC ₂ H ₅) ₃

*¹ Shinetsu Chemical*² Nippon Yunica

で、補強効果を比較するのには最適なゴムである。

2. 実 験

2.1 材料

SBRはSBR # 1500 (JSR 製)を用いた。粃殻炭は米粃殻を約300°Cでくん炭にしたものである。粃殻炭の主成分は酸化ケイ素(SiO₂): 50.36%, 炭素(C): 40.49%, 水素(H): 1.04%, 窒素(N): 0.42%であり、その他に微量の金属元素が含まれている²⁾。配合並びに加硫条件をTable 1に示す。

粃殻炭の表面構造は複雑である。粃殻炭表面とゴムの両方に反応する最適なシランカップリング剤を検討するために4種類の異なる化学構造をもつものについて検討した(Table 2)。シランカップリング剤はゴムの混練りに時に粃殻炭に対して5.0質量%濃度を一緒に添加した。粃殻炭はあらかじめボールミルを用いて粉碎した。混練り前の粉碎した粃殻炭の粒径とゴム中での粃殻炭粒子の分散状態は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡

Fig. 1 Deformation mode of the strip biaxial extension

Fig. 2 The strip-biaxial tensile tester

(SEM, 日立 S 3200)で観察した。

2.2 測定

これまでの川端らの研究により、ゴム材料への補強材の補強効果を観察する手法として二軸伸長測定によるひずみエネルギー密度関数(W 関数)の形の評価が確立されている³⁾。測定は一軸拘束二軸伸長(Pure Shear deformation)で行った。一軸拘束二軸変形は一方の軸方向の変形を拘束し、もう一つの軸方向に伸長する方式であり、Greenの変形テンソルの不変量 I_1, I_2 が $I_1=I_2$ となり、全二軸変形領域の中央部を通る変形様式であるので、全二軸変形のほぼ中央に位置する代表的変形と見なすことができる⁴⁾(Fig. 1)。測定は二軸伸長測定機 KES-G 2 (カトーテック(株)製)を用いて25°C, ひずみ速度0.05/secで行った(Fig. 2)。すべてのゴム試料はあらかじめ最大伸長比 $\lambda_1=2$ まで5回のプレ伸長を行ってから、24時間後に測定した。

一軸測定は精密引張試験機 KES-G 1 (カトーテック(株)製)により、リング試料で行った。リングのサイズは外径21.4 mm, 内径18.0 mm, 厚み

Fig. 3 Curves of stress and stretch ratio for SBR pure rubber, carbonized chaff and carbon-black reinforced SBR

1.0 mm である。試料はゴムシートから回転 2 枚歯式リングカッターにて切り出した。上下のチャックは直径 8 mm の円柱で、ゴムリングが引っ掛かるようにできている。チャック部でゴムが滑らかに伸びるようにシリコングリースをゴムリングの表面に薄く塗布した。このグリースによる強度への影響はない。測定は 25℃、ひずみ速度 0.2/sec で行った。破断強度はそれぞれ 10 個の試料の平均値とした。

3. 結 果

3.1 二軸伸長測定による補強効果の確認

Fig. 3 に補強材の入っていない純ゴム (SBR Pure), 穀殻炭で補強したゴム (Chaff-50), シラ

Fig. 4 Plots of $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ against I_1 for SBR pure rubber, carbonized chaff and carbon-black reinforced SBR

ンカップリング処理した穀殻炭で補強したゴム (Chaff-50-KEM 803), およびカーボンブラックで補強したゴム (CarbonBlack-50) の一軸拘束二軸伸長曲線を示す。シランカップリング処理した穀殻炭補強ゴムは、カーボンブラック補強ゴムとほぼ同等の引張応力 σ_1 を示した。しかし、処理しない場合には十分な補強効果は得られなかった。すなわち、シランカップリング処理した穀殻炭やカーボンブラックで補強したゴムの場合、伸長比が 1.6 付近からカーブの立ち上がりが見られた。これまでの補強ゴムの研究によると、これは補強ゴムの応力-伸長比曲線の大きな特徴である。一方、シランカップリング処理していない穀殻炭補強ゴムでは、初期弾性率は同じであるが、その後の応力の大きさはシランカップリング処理した穀殻炭補強ゴムほど大きくならなかった。

Fig. 4 はこれらの応力-伸長比曲線の伸長増加過程のカーブから計算したひずみエネルギー密度関数 $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ を示す。これまでの研究よりカーボンブラックやシリカで補強したゴム材料の $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ は次の二つの特徴をもつ。一つは補強効果は主に I_1 のみの関数で表され $\partial W/\partial I_1$ に強く現れること、二つめは $\partial W/\partial I_2$ には補強効果は現れないことである。穀殻炭をシランカップリング剤で処理した補強ゴムのひずみエネルギー密度関数は、カーボンブラック補強ゴムのそれと殆んど同じ形になり、 $\partial W/\partial I_1$ は純ゴムに比べて 3 倍以上の値をとり、しかも高伸長側では立ち上がりが見られる。一方

Fig. 5 Curves of Stress and stretch ratio for SBR pure rubber and different degrees of carbonized chaff reinforced SBR

$\partial W/\partial I_2$ は純ゴムのそれといずれも同じである。シランカップリング処理していない靱殻炭の場合には補強効果は弱かった。

Fig. 5, 6はそれぞれ靱殻炭の添加量を変化させた場合の応力-伸長比曲線とその伸長時のカーブから計算した $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ を示す。靱殻炭を添加していくと添加量が50 phrまでは急激に $\partial W/\partial I_1$ が増加するが、75 phrを超えると $\partial W/\partial I_1$ は減少する。添加量が100 phrでは50 phrとほぼ同じ $\partial W/\partial I_1$ の値になった。しかし $\partial W/\partial I_2$ は純ゴムのそれと殆んど同じで大きな変化は見られない。靱殻炭の添加量が増えるにつれて、応力-伸長比曲線の伸長時と回復時のカーブの差から生じるヒステリシスは大きくなった。

Fig. 6 Plots of $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ against I_1 for SBR pure rubber and different degrees of carbonized chaff reinforced SBR

Fig. 7 Curves of stress and stretch ratio of carbonized chaff reinforced rubber treated with various types of silan coupling agents

Fig. 7, 8はシランカップリング剤の構造の違いによる靱殻炭への補強効果を示す。この結果より、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが最も優れた補強効果を発揮した。また、A-189とKBM-803は同じ γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランの製品であるが、メーカー間の差が現れた。この理由については今後の課題とする。

3.2 一軸伸長測定による破断強度の観測

Fig. 9 (a)~(c)は一軸伸長強度に対する靱殻炭の

Fig. 8 Plots of $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ against I_1 for carbonized chaff reinforced rubber treated with various types of silan coupling agents

Fig. 9(b) Stress strain curves of uniaxial extension for different degrees of carbonized chaff reinforced SBR

Fig. 9(a) Stress strain curves of uniaxial extension for SBR pure rubber, carbonized chaff and carbon-black reinforced SBR

Fig. 9(c) Stress strain curves of uniaxial extension for carbonized chaff reinforced rubber treated with various types of silan coupling agents

添加量やシランカップリング剤の効果を示したものである。一軸破断強度は靱殻炭をシランカップリング剤で処理した場合、純ゴムの約3倍となった。一方、処理しない場合には約2倍であった。カーボンブラック補強ゴムの破断強度は25 MPaである。靱殻炭の添加量が増えても破断強度はあまり変化せず、またシランカップリング処理による補強効果はやはり γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが最も優れていた。

3.3 靱殻炭の粒子径の効果

光学顕微鏡による粉碎した靱殻炭の粒子形状を Fig. 10(a)に示す。靱殻炭粒子の平均の粒子径は1~2 μm 程度であった。しかし、かなり大きな粒径分布になり20~30 μm 程度の大きな粒径も存在する。Fig. 10(b-1), 10(b-2)に示したSEM観察によるゴムの破断面を比較すると、カーボンブラック補強ゴムは非常に滑らかであるのに対して、靱殻補強ゴムでは凸凹しており、5 μm 程度

Fig. 10(a) Optical micrograph of particle size distribution for carbonized chaff

Fig. 10(b-1) Fracture surface of carbon-black 50phr reinforced SBR

の粒径の靱殻炭が破断面に見られた。一方、ゴムと靱殻炭の接着は良好であった。

4. 考 察

これまでの川端らによる研究により、カーボンブラックの補強効果は、カーボンブラックアグリゲート間にかなり緊張したゴム分子鎖のネットワークが形成されるためであるとのモデルが提案された³⁾。そのためには、補強粒子表面にゴム分子が物理吸着もしくは化学吸着する必要がある。カーボンブラックの表面には数多くの官能基が存在する。シリカの場合は、シランカップリング剤がシリカ表面とゴム分子との間に架橋をつくるのでシランカップリング剤なしでは補強効果は充分に発揮されない。粒子の添加量を増やしても、粒子表面にゴム分子を吸着する作用がなければ単なる増量であり補強効果はない。

靱殻炭はシランカップリング処理をしなくても純ゴムに比べて $\partial W/\partial I_1$ は2倍ほど大きくなることから、それ自身が補強効果をもつことが分かる。これは靱殻炭表面の微細孔と炭化の際に生じた官能基によるものと考えられる。しかし、靱殻炭は活性炭と比べた場合にその吸着作用が弱いことから分かるように、これらの微細孔や官能基はそれほど多くないものと推察される。そのためシランカップリング剤を併用することによって補強効果が充分に発揮され、カーボンブラックと同様の補強効果になると考えられる。

シランカップリング剤は靱殻炭中の酸化ケイ素部分とゴム分子との架橋の役割を果たす。シランカップリングの種類によって補強効果に差が生じた理由は、靱殻炭のケイ酸部分の構造がシリカと異なるということも考えられるが、主な原因はシ

Fig. 10(b-2) Fracture surface of carbonized chaff 50 phr reinforced SBR

ランカップリング剤とゴムとの反応によると思われる。KBM-803やA-189はその有機官能基のメルカプト基(-SH)がゴム中の不飽和二重結合と化学結合し、ゴムと粒子がしっかりと結びついていたために高い $\partial W/\partial I_1$ になったのに対して、有機官能基としてビニル基(-CH=CH₂)をもつA-172やアミノ基(-NH₂)をもつA-1100はポリエステルやエポキシ等の樹脂との反応性はよいが、ゴムとの反応性の乏しいことが原因と思われる。A-1289はポリサルファイドシランであり、シリカ補強用のシランカップリング剤としてよく用いられているものであるが、その反応性は加硫促進剤により反応が活性化されることから、今回用いた加硫促進剤がうまく作用しなかったことも補強効果が低かった原因の一つとして推定できる。

$\partial W/\partial I_1$ は靱殻炭の添加量が75 phrを超えるると低下する理由を考える一つの指針としてFig. 5の応力-伸長比曲線におけるヒステリシスがある。ヒステリシスの幅は靱殻炭の添加量が増える

につれて大きくなる。ゴムにおけるヒステリシスのメカニズムについては不明な点が多いが、純ゴム自身のヒステリシスを除けば、粃殻炭粒子表面からのゴム分子の脱着や粒子どうしの摩擦、粒子の流動などが考えられる。粒子の添加量が増えるにつれて、ゴム分子と結合しないフリーな粒子が増え、しかもこれらのフリーな粒子が、ゴムの補強に寄与している粒子間のネットワークの形成を妨げるために添加量が 75 phr 以上では逆に補強効果が低下していくものと考えられる。

粃殻炭をゴムの補強材として用いる場合の大きな課題はその粒径である。ボールミルによる粉碎でサブミクロンオーダーまでの粉碎は可能であるが、Fig. 10 に示したように混練り前の粃殻炭はかなりの粒子径の分布が存在し、大きなものでは 5~30 μm である。ゴム中への混練時のせん断力により大きな粒子が更に細かく粉碎されることは容易に想像がつくが、カーボンブラックのように粒径を 50 nm 以下に粉碎することは不可能であろう。これが破断強度がカーボンブラック補強に及ばない理由と思われる。このためにはゴム分子と粒子の架橋をより確実にするために、シランカップリング処理の方法を更に改良する必要がある。

5. 結 論

1. 粃殻炭はシランカップリング処理することに

よって、カーボンブラックとほぼ同等の補強効果を発現することが分かった。これはゴムと補強粒子の間の吸着が充分ならばカーボンブラックやシリカに限らず、ゴムの補強に寄与する高次ネットワーク構造の形成が可能であるという一つの証拠になる。

2. 粃殻炭はその粒子の粒径が 1 μm であり、また通常の粉碎方法では 20~30 μm の大きなものも混じってしまうため、破断強度はカーボンブラック補強ゴムのそれには及ばないが、シランカップリング処理によりタルクやクレールと同程度の強度を発現できる。

謝 辞

本研究にあたり試料をご提供頂きました JSR 株式会社、信越化学株式会社、日本ユニカー株式会社、関西産業株式会社に感謝いたします。

文 献

- 1) 中司健一, 関 守雄, 児玉信義, 田上真二, 青山 進: 広島県立東部工業技術センター研究報告, No. 7, 30 (1994)
- 2) 関西産業株式会社技術資料
- 3) Kawabata, S., Yamashita, Y., Ohyama, H.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 311 (1995)
- 4) Kawabata, S.: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B 8(3-4), 605 (1973)

*

*

*

*

*