白色フィラー配合ゴムの性質と高性能化

1. 白色フィラーの性質とゴム配合効果

児 玉 総 治*

Development of High Performance Elastomers with Inorganic Filler.

1. Effects of Inorganic Fillers on the Properties of Vulcanizates.

Soji Kodama (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, Project Coordinator)

Because of lower reinforcement effects on physical properties of vulcanizates than carbon black, inorganic fillers such as silica have been used in a rubber industry supplementary. Recently, necessity of inorganic fillers is recognized for development of high performance and high functional vulcanizates. This paper is referred to properties of inorganic fillers and vulcanizates loaded with them and possibilities of development with loading inorganic fillers.

Key Words : Inorganic filler, Vulcanizate, Reinforcement

1. は じ め に

ゴム工業ではシリカ、炭酸カルシウム、タルク、クレーなど天然鉱物を粉砕したものや、合成した無機粉体がフィラーとして用いられており、着色性からカーボンブラックと対比して白色フィラーと呼ばれている。カーボンブラックのゴム補強性が見いだされ、広く用いられるようになったのは1905年頃からであるが、白色フィラーは19世紀半ばのゴム工業の黎明期から用いられており¹⁾、カーボンブラック以前のタイヤ用フィラーは亜鉛華であった²⁾。

表1-1に天然ゴム(NR)しかない時代の耐熱性と耐油性ゴムの配合処方例を示す¹⁾。現在とは製品の使用条件が異なるとはいえ、フィラーと架橋度により、必要性能を得るように考慮した配合設計であると思われる。

1950年半ば頃までは、ゴムマトリックスは力学的強度の良好なNRであったため、白色フィラーの主な役割は、安価なものが多いことから、増量によるコスト低減、硬さや比重の調節、粘着防止や粘度調節、練り生地の変形防止など加工性の改善、着色の制御にあった。その後、各種の合成ゴムが開発され、広く用いられるようになったが、合成ゴムの多くは純ゴム配合の加硫ゴム強度が低いために、補強性フィラーの配合が不可欠であり、そのため、粒子径が数10nmのシリカや表面改質コロイド質炭酸カルシウムが開発された。また、カオリンクレーやタルクも安価な補強性フィラーとして用いられるようになった。

表1-1 配合処方例(phr)

耐熱性ゴム	
NR	100
亜鉛華	53
マグネシア	20
チャイナクレー	10
光明丹(酸化鉛)	6.6
硫黄	6.25
耐油性ゴム	
NR	100
クレー	100
炭酸カルシウム	250
ミネラルオイル	2.5
老化防止剤	1
亜鉛華	5
ステアリン酸	3
加硫促進剤	1.2
硫黄	4

しかしながら、合成ゴムにおいても、力学的性質の補強効果や耐摩耗性、耐疲労特性などの向上に優れたカーボンブラックが用いられることが多く、白色フィラーは、靴底、

*岡山県工業技術センター(〒701-1296 岡山市芳賀5301)特別研究員、博士(工学)。昭和46年、岡山大学大学院理学研究科修了。同年、4月岡山県工業技術センター入所、現在に至る。専門は、フィラー分散高分子複合材料。日本ゴム協会理事。

スポーツ用品、糊すりや紙送りロールなど明色を要求される製品に用いられるほかは、工業用品ではコスト低減や加工性改善など補助的に配合使用されることが多かった。

近年、1980年代のシリカ入りタイヤの開発に見られるように、ゴム製品に要求される性能が高度化、多様化し、カーボンブラックでは限界が見られるようになってきた。例えば、電気・電子機器や自動車用など工業用ゴムでは、力学特性や電気特性、制振性など製品に不可欠な性能・機能とともに耐熱性、難燃性が要求される場合も多い。また、繊維や製紙工業、食品工業などで用いられる搬送用ベルトやロール、シール材、医療用ゴム、介護用品のように他への汚染防止が必要である分野や、スポーツ用品や日用品などデザイン面、さらに作業環境や日常生活の安全面からも、明色配合で機能性を有し、力学的性質が優れた製品が求められており、ゴム材料の配合設計における白色フィラーの役割は益々重要になると考えられる。

シリカに関するWagner¹⁾の総説をはじめとして、白色フィラー全般についてのDannenbergl²⁾、タイヤ配合に関するWaddell³⁾、Donnet⁴⁾の総説などがあるが、白色フィラーの一般の性質、ゴム配合効果に関しては、日本ゴム協会ゴム工業技術員会白色充てん剤特別委員会編集「フィラーハンドブック」(大成社、1985年)が最も詳細な資料と思われる。

しかしながら、これはすでに絶版となっている。日本ゴム協会誌では、59巻(1986年)^{7), 8), 9), 10), 11)}、63巻(1990年)^{12), 13)}に白色フィラーに関する総説があるが、63巻以降は掲載されていない。そこで、第1回では、白色フィラーの種類と性質、キャラクターゼーション方法、一般的なゴム配合効果と問題点について述べる。以後、第1回から第4回では加硫ゴム、第5回は熱可塑性エラストマーについて、白色フィラー配合エラストマーの高性能化の観点から、エラストマー系ナノコンポジットの開発動向を含めて、下記のテーマで白色フィラーの配合効果について述べる。いずれも仮題であり、変更があることをご了承願いたい。

第2回 白色フィラー配合ゴムの加硫と加硫ゴム物性

第3回 シランカップリング剤の効果

第4回 白色フィラーと環境劣化

第5回 熱可塑性エラストマーと白色フィラー

なお、本稿で掲載する各種物性値は、引用文献に記載しているもの以外は岡山県工業技術センターで測定したデータであることを付記しておく。

2. 白色フィラーの特徴と種類

2.1 白色フィラーの特徴

白色フィラーは以下のような特徴を有する。

- (1) 化学組成が様々である。
- (2) 化学組成が同じでも、結晶性、結晶構造が異なるもの

が多々ある。

- (3) 粒子サイズのみならず、粒状、薄片あるいは板状、繊維状など形状も多様である。

- (4) 天然鉱物を粉碎・分級したものや、合成したものなど製法が様々である。

- (5) 合成品では、機能・用途に対応した化学組成、結晶構造、形状の制御が可能である。

白色フィラーは無機化合物であるため、表面親水性でゴムとの親和性に乏しく、カーボンブラックと比較して補強効果に劣るが、電気特性、熱特性、難燃性や粘弾性特性に及ぼす影響を利用した振動・騒音制御など、多様な化学的、物理的性質に対応した特定機能を付与することができる。機能性フィラーにおいても、カップリング剤や改質ポリマーの使用など、力学的性質に対する補強効果を考慮した配合設計が必要である。

2.2 白色フィラーの種類

ゴム用フィラーとしては、テームズ川の泥にいたるまで用いられた記録があるように、かつては安価で粒子径が数 μm 程度の粉体ならば何でも用いていたようである⁶⁾。

表1-2に、現在、ゴム・プラスチック用フィラーとして用いられている無機化合物を、対応する機能とともに示す。主に特定機能付与を目的に用いられるフィラーは、機能性に対応して合成されたものが多い。補強性は、伸張モジュラス、引裂強さなどの力学的性質の他に、耐摩耗性、耐疲労特性などの向上も含む幅広い概念と思われるが、ここでは純ゴム配合と比較した力学的性質の向上を示す。

表1-2のフィラーのなかで、汎用されているものは、カオリンクレー、タルクなど粘土鉱物、炭酸カルシウム、シリカと思われる。次回以降では、これらのゴム配合効果を中心に述べるため、参考のために、2.3では粘土鉱物、2.4では炭酸カルシウムの構造や製法の概略を述べる。

なお、シリカは乾式と湿式で製造されているが、乾式のものは、コストや加工性からシリコンゴムに用いられることがほとんどであるため、連載を通じて掲載するデータはすべて湿式合成シリカを用いたものである。

2.3 粘土鉱物の構造

粘土鉱物は、地表の岩石が水によって風化されて生成した含水ケイ酸塩で、一般式 $x\text{MO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M: 金属イオン)で表される。生成条件によって化学組成、結晶構造が異なり、非常に種類が多いが、MがAlのケイ酸アルミニウムで、 SiO_2 の四面体層と Al_2O_3 の八面体層が1:1(2層)又は2:1(3層)に重なり合った構造が基本である。1:1のものにはカオリナイト、2:1のものにはモンモリロナイト、パイロフィライトなどがある。カオリンクレーはカオリナイトを主に含有する鉱物の一般的名称である。電線などに使われる焼成クレーはカオリンクレーを600℃~800℃で焼成し、構造水を除いたものである。な

表1-2 機能性と白色フィラー

機能	フィラー
増量, 加工性, 硬さ調節	炭酸カルシウム(胡粉, チョーク, 重質及び軽質炭酸カルシウム), 珪藻土, 粘土鉱物(カオリンクレー, ロー石クレー, タルクなど)
比重調節	硫酸バリウム, 硫酸カルシウム
透明性	シリカ, 塩基性炭酸マグネシウム
着色性	酸化チタン, 亜鉛華, ベンガラ(酸化鉄)など
補強性	シリカ, カオリンクレー, タルク, コロイド質炭酸カルシウムなど微粒子, または板状, 繊維状フィラー
粘弾性(力学損失の制御)	マイカなど板状フィラー, ゴノトライトなど繊維状フィラー
振動・騒音制御	
電気伝導性	金属粉末・フレーク, 酸化スズなど金属酸化物, 酸化チタンなどの無電解メッキ粒子
電気絶縁性	焼成クレー, マイカ
磁性	フェライト類, 希土類コバルト
電磁波シールド性	フェライト類, チタン酸バリウム
圧電性	チタン酸バリウム, チタン酸鉛
摺動性	窒化ホウ素, 2硫化モリブデン
遮音性	硫酸バリウム, 酸化鉄
断熱性	ガラスバルーンなど中空フィラー
熱伝導性	窒化ホウ素, 窒化アルミニウム, アルミナ, 金属粉末・繊維
難燃性	水酸化アルミニウム, 水酸化マグネシウム
耐光性	酸化チタン, 亜鉛華
抗菌・防かび性	銀塩類
光機能性	酸化チタン

* ゴノトライト: 合成ケイ酸カルシウム

お, カオリンクレーのなかで, アメリカ南カロライナ州アイケン付近で産出するものは, ゴム補強効果を示すために, ゴム工業ではハードクレーと呼ばれており, これは, 風化のよく進んだ堆積粘土(2次粘土)で, 安価な補強性フィラーとしてよく用いられている. 一方, 補強効果に乏しいものがソフトクレーと呼ばれている.

モンモリロナイトを主に含有する鉱物がベントナイトで, パイロフィライトが主成分の鉱物がロー石クレーである. モンモリロナイトと類似の結晶構造を有するものはスメクタイトと総称されている. モンモリロナイトは Al_2O_3 の Al^{3+} が一部 Mg^{2+} に置換し, 層間に Na^+ や Ca^{2+} の陽イオンと数分子の水を含む. モンモリロナイトは層間結合力が弱いために, 水で膨潤したりして層間が容易にはく離する. このことを利用して, ポリアミドなどのマトリックスにモンモリロナイトが層はく離して分散したナノコンポジットが開発されている.

マイカ(雲母)も3層構造で, SiO_2 の四面体のSiの1つがAlに置換するか, Al_2O_3 層が一部 MgO 層に置換したもので, 層間に K^+ を含む. 最近, 合成マイカやスメクタイトが市販されており, これらもフィラーとして興味深い材料と思われる.

タルクは, Al_2O_3 が MgO に置き換わったもの(ケイ酸マグネシウム)で, 3層構造である. 同じ組成のものにセピオライトがある. 粘土鉱物は, 層状の結晶構造のために板状や薄片状であるが, セピオライトのみは繊維状で産出する.

マイカ, タルクは層間結合力が強く, 層間挿入法では層はく離しない. しかしながら, ロール機などの強いせん断

力によって, 単層にはならないが剥離する可能性がある.

採掘された粘土鉱物は, 用途に応じた粒度に湿式又は乾式で粉碎, 分級され, 必要に応じて脱鉄や漂白, 乾燥などの工程を経て出荷される.

粘土鉱物の化学組成, 結晶構造の詳細については文献¹⁴⁾やweb上の関連サイトを, 各種粘土鉱物のゴム配合効果については文献¹⁵⁾を参照されたい.

2.4 炭酸カルシウムの製法と特性

炭酸カルシウムは国内資源が豊富で, 唯一自給可能な資源であり, 安価で白色のため, 古くからゴム・プラスチック用フィラーとして多量に使用されており, また, 合成方法, 表面処理方法など様々な開発がなされている^{9), 16)}.

炭酸カルシウムには, 天然の石灰石や貝殻を粉碎・分級したものと合成品がある. 貝殻を粉碎したものは胡粉, 石灰石を粉碎したものは重質炭酸カルシウムと呼ばれている. 合成品(沈降性炭酸カルシウム)は, 石灰石を焼成した生石灰に水を加えて調製した石灰乳に, CO_2 を吹き込んで反応させる方法(炭酸ガス法)で製造されている.

合成法では, 反応温度, 時間の制御, 結晶核剤の使用などにより, 粒子径をかなり自由に制御することが可能で, 粒子径がナノオーダーのものも製造されており, これらは, コロイド質, 又は極微細炭酸カルシウムと呼ばれている. 炭酸ガス法は, 昭和のはじめに我が国で開発されており, ナノフィラーの先駆けである. また, 重質炭酸カルシウムと同程度の粒子径(数 μm)のものは, そのかさ高さから, 重質炭酸カルシウムに対して軽質炭酸あるいは軽微性炭酸カルシウムと呼ばれる.

重質炭酸カルシウムは, 最近の粉碎・分級技術の進歩に

より、乾式粉碎においては $0.6\mu\text{m}$ 程度¹⁷⁾、湿式粉碎では $0.2\mu\text{m}$ 程度¹⁸⁾のものの製造も可能となっている。

炭酸カルシウムの結晶構造は、天然品、合成品とも六方晶のカルサイトであるが、貝殻では斜方晶のアラゴナイトが一部存在する。また、合成条件の制御により、針状や板状粒子のアラゴナイトが合成されている⁹⁾。

3. 白色フィラーのキャラクタリゼーション

表1-3に、フィラーの性質とその測定方法を示す。

化学組成の分析は、以前は酸分解により試料溶液を調製し、比色法や原子吸光分光法などで行っていたが、現在は、微量成分を除いて、定性、定量とも、粉体のまま蛍光X線分析法で行われている。蛍光X線分析法で精度のよい定量を行うためには標準試料が必要であるが、類似した化学組成のものとの相互比較であれば、装置付属の簡易定量ソフト(ファンダメンタルパラメーター法(FP法))を用いた定量分析で十分である。ただし、波長分散型の装置を用いて、JISR2216に規定されているガラスビードを調製して分析した方が再現性がよい。なお、粘土鉱物については標準試料(JISR2216)が用意されている。蛍光X線分析の定量値は酸化物としての値であるので、X線回折を併用して鉱物組成を考察する必要がある。加硫ゴム中のフィラーの分析も蛍光X線分析とX線回折を用いて行うことができる。

粒度分布は、沈降法などで測定されていたが、最近では、レーザー回折・散乱法が一般的な方法となっている。しかしながら、機器メーカー間で機差が見られることがある。また、測定原理上、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子や板状や繊維状粒子の測定には適しておらず、これらでは顕微鏡写真を用いた計数法で評価する必要がある。最近、nmオーダーの粒子の測定に、レーザードップラー法が開発されている。

比表面積は、窒素吸着法が一般的測定法であるが、重質炭酸カルシウムでは空気透過法(JISR5201)で測定、表示されている場合が多い。窒素吸着法には1点法と多点法があるが、測定時間が30分程度(多点法では一昼夜)であることや、実用上十分な精度、再現性のデータが得られることから、1点法で測定される場合が多い。

フィラーのほとんどは金属酸化物であるため、空気中で

取り扱う限り、その表面には水酸基と吸着水分が存在している。したがって、フィラーの表面活性度は表面水酸基の性質や量に依存し、補強効果や分散性、加硫特性など加工性に影響する^{10), 19), 20)}。表面水酸基は酸・塩基として作用するので、その強度と量を測定することで表面活性度を評価することができる。粉体の酸・塩基性度は、粉体の10%懸濁液のpHでよく表示されるが、定性的であり、固体酸塩基触媒の評価によく用いられる方法(表1-3)による酸・塩基強度分布の測定が必要と思われる。また、表面改質を行う場合には、表面電荷の影響も考慮しておく必要がある。

4. 白色フィラー配合ゴムの特徴

4.1 フィラーの性質とゴム配合効果

ゴム配合効果に影響を及ぼす要因としては、比重やバルクの化学組成、結晶性および結晶構造以外に、粉体としての性質、すなわち粒子サイズ(粒度分布、比表面積)、形状(アスペクト比；長さ(L)と、繊維状では直径、板状では厚さ(D)の比、L/D)、表面特性(表面官能基、表面形状)が考えられる。表1-4にフィラーの高分子材料一般への配合効果とそれらに影響が大きいと考えられるフィラーの性質を示す。

フィラーを増量剤としてや電氣的性質や難燃性など機能性の付与を目的に用いる場合、これらの配合効果は第一義的に化学組成に依存する。一方、力学的性質は、フィラーの粒子サイズ、粒子形状、表面の化学的性質の影響が大きい。したがって、フィラーマトリックスポリマー間の界面の面積が重要な因子となるため、本稿では、粒子サイズを表すパラメーターとしては比表面積を用いた。

4.2 加工性

ゴムでは、フィラーのゴムへの混入・分散性、ロール表面あるいは密閉式混練機の壁面やローターへの粘着性、成形機内や型内の流動性、押出し加工性、カレンダー加工性のような練り生地の混練や成形加工時に関連した加工性と加硫特性がある。これらに対する各種フィラーの影響については文献^{8), 20)}に詳細に述べられており、一般に、混練や成形時の加工性は、シリカのように表面活性が高く補強

表1-3 フィラーの性質とその測定方法

化学組成	蛍光X線分析(波長分散型, エネルギー分散型)
結晶構造	X線回折
粒度分布	レーザー回折・散乱法
形状	顕微鏡観察(光学顕微鏡, 電子顕微鏡(走査型, 透過型))
比表面積	窒素吸着法, 空気透過法
表面水酸基	定性: 赤外吸収スペクトル 定量: 昇温脱離質量分析法, ジブチルアミン滴定法
表面電位	ファラデーゲージ法(粉体の帯電性) 電気泳動法, 超音波法(媒体中の電位, ζポテンシャル)
水分	吸着水: カールフィッシャー法滴定, 赤外線加熱法, TG-DTA 結晶水: TG-DTA

表1-4 配合効果とフィラーの性質

配合効果	フィラーの性質
増量	化学組成(比重)
加工性	粒子サイズ, 形状, 表面特性
静的, 動的力学物性	粒子サイズ, 形状, 表面特性
難燃性	化学構造
ガスバリアー性	形状
電気特性	バルクおよび表面の化学組成
熱伝導性	化学組成, 結晶構造
磁性	化学組成, 結晶構造

効果を示すものほど劣り、補強性に乏しい重質炭酸カルシウムや軽質炭酸カルシウムは容易である。また、表面改質剤も加工性に影響する場合があり、例えば樹脂酸処理した炭酸カルシウムはロール粘着性が著しい。

加硫特性では、シリカなど酸性フィラーの加硫阻害効果がよく知られている。しかしながら、シリカの加硫阻害に関して公表されているデータは、SBRに関するものが多い^{10), 19)}。図1-1は、各種ゴムにシリカなどを50phr配合した練り生地キュラストメーター加硫曲線である。練り生地粘度に及ぼすシリカの効果はいずれのゴムでも同様で、最低トルクが他より著しく高くなっている。一方、シリカの加硫阻害効果はゴムによって異なっており、NRと

SBRでは著しく遅れているが、NBRではほとんど影響を受けていない。この加硫阻害効果を低下させるために、加硫活性剤としてポリエチレングリコール(PEG)などを添加するが、その効果もゴムによって異なることが考えられる。

表1-5に、PEGのゴム物性に及ぼす効果を調べた結果を示す。加硫時間は、キュラストメーター加硫曲線から求めた100%加硫時間(t_{c100})である。PEGの効果はNRやSBRで顕著で、加硫が速くなって t_{c100} が1/2に短くなり、引張強さ(T_B)、300%伸張モジュラス(M_{300})ともに向上しているが、NBRでは効果はまったく認められない。なお、ハードクレイではSBRの場合のみ加硫阻害が認められ、SBRではPEGの添加が必要であることがわかる。

これらのシリカ配合ゴムの加硫特性については、次回でくわしく述べる。

4.3 補強効果

表1-6に、SBRとNRに補強効果があるといわれている白色フィラーを配合使用した加硫ゴムの物性値を、純ゴム配合やカーボンブラック配合のそれと対比して示す。なお、体積分率がほぼ等しい(0.18)配合量で比較した。

T_B を見ると、SBRとNRでは、フィラーの効果が異なり、SBRでは純ゴム配合の T_B が実用的でないほど小さいために、補強性フィラーの配合が不可欠であることがわかる。一方、NRでは、伸張結晶化するために純ゴム配合でも T_B が大きく、したがって、NRの場合のフィラーの役割は、 T_B をあまり低下させずに他の物性値を向上させることにある。このことから、1950年代以前のNRの時代にフィラーの役割が加工性の改善などにあったことがわかる。

表面活性の低い炭酸カルシウムでも、微粒子になるほどSBRの T_B が向上しており、シリカではさらに改善されている。これは、微粒子になると、表面エネルギーが増大するとともに、ゴム分子との接触界面が増大して、フィラーマトリックスゴム間界面でファンデルワールス力のような物理的な相互作用が大きくなるためであることが一応考えられる。しかしながら、これが原因とするとモジュラスも向上すると思われるが、シリカでもモジュラスはあまり大きくない。微粒子白色フィラーを配合した場合にモジュラスが向上せず、 T_B のみが大きくなる原因に

図1-1 フィラー配合ゴムの加硫曲線

配合処方 NR: SMR50CV 100phr, ZnO 5, ステアリン酸 1, S 2,

N-シクロヘキシル-2-メルカプトチアゾリル
スルフェンアミド 1.2,

2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重
合体 1

SBR: ニポールSBR#1502 100, ZnO 5, ステア
リン酸 1, S 2,

ジベンゾチアジルスルフィド 1.5, ジフ
エニルグアニジン 0.5

NBR: ニポールNBR#1042 100, ZnO 5, ステア
リン酸 1, S 2,

ジベンゾチアジルスルフィド 1.5, ジフ
エニルグアニジン 0.5

フィラー: 50phr

測定温度 SBRおよびNBR 150℃, NR 140℃

表1-5 シリカ配合ゴムの引張物性に及ぼす活性剤の効果

	NR		SBR		NBR	
PEG	0	1.2	0	1.2	0	1.2
加硫条件(加硫方法: プレス加硫, 成形圧力 15MPa)						
Temp. °C	140	140	150	150	150	150
t_{c100} min	80	42	80	38	9	9
T_B MPa	12.2	17.4	17.2	23.6	25.1	25.5
M_{300} MPa	3.21	4.13	2.92	4.77	4.24	4.62
E_B %	630	650	710	720	660	600

PEG: ポリエチレングリコール#400

* PEG以外の配合処方 は図1-1と同様である

表1-6 フィラーの種類と加硫ゴムの引張物性値

フィラー		純ゴム	カーボン ブラック	重質炭酸 カルシウム	沈降性炭酸 カルシウム	シリカ	カオリンクレー	タルク
品名			シースト3 (HAF)	ソフトン 2200	ミクロン 200	ニップシール VN-3	クラウンクレー	ミストロン ペーパー
メーカー			東海カーボン	備北粉化	米庄石灰	東ソーシリカ	South Eastern	日本 ミストロン
粒子形状			粒状	粒状	粒状	粒状	板状	板状
比表面積	m ² /g	－	79	7.5	58	206	23	17
配合量	phr	－	50	70	70	50	70	70
SBR								
t _{c100}	min	24	30	30	20	40	30	30
T _B	MPa	2.5	20.7	8.8	18.5	23.6	19.1	14.4
M ₃₀₀	MPa	1.80	16.1	1.90	1.95	4.77	2.42	3.39
E _B	%	350	370	465	650	720	695	610
Hs	JISA	45	65	60	60	80	59	65
E'(10Hz, 20℃)	MPa	3.16	15.7	6.53	6.3	51.2	16.4	18.5
Tan δ (10Hz, 20℃)		0.086	0.127	0.105	0.098	0.076	0.154	0.167
NR								
t _{c100}	min	22	18	22	25	24	18	16
T _B	MPa	29.3	27.1	24.1	24.6	27.4	24.1	25.0
M ₃₀₀	MPa	2.4	14.6	4.75	4.6	6.02	6.78	6.56
E _B	%	685	490	570	670	645	595	570
Hs	JISA	40	65	62	60	73	59	64
E'(10Hz, 20℃)	MPa	2.49	19.7	4.49	4.35	49.3	12.4	18.4
Tan δ (10Hz, 20℃)		0.026	0.069	0.037	0.036	0.051	0.089	0.098

配合処方

SBR：ニポールSBR # 1502 100phr, ZnO 5, ステアリン酸 1, 硫黄 2, ジベンゾチアジルスルフィド 1.5, ジフェニルグアニジン 0.5

NR：SMRCV50 100, ZnO 5, ステアリン酸 1, 硫黄 2, N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド 1.2, 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体 1

*シリカ, クレーではポリエチレングリコール # 400をフィラー配合量に対して3%添加

*シリカ配合NRでは促進剤量は1.8pbr

加硫方法と加硫条件

プレス加硫, 成形圧力 15MPa, 加硫温度 SBR 150℃およびNR 140℃, 加硫時間 T_{c100}

表1-7 フィラー配合ENR加硫ゴムの引張物性値

フィラー		純ゴム	HAF	重質炭酸 カルシウム	シリカ	カオリンクレー	タルク
配合量	phr	－	50	70	50	70	70
t _{c100}	min	10	12	12	25	20	14
T _B	MPa	25.4	25.0	13.9	22.5	23.0	21.2
M ₃₀₀	MPa	1.66	13.5	5.95	13.0	9.55	9.61
E _B	%	435	510	540	440	590	530

配合処方

ENR50 100, ZnO 5, ステアリン酸 1, 硫黄 2, N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド 1.2, 2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体 1

加硫方法と加硫条件

プレス加硫, 成形圧力 15MPa, 加硫温度 150℃, 加硫時間 T_{c100}

についてはまだ明らかでない。

白色フィラー配合のM₃₀₀を, NRとSBRと比較すると, NRの方が大きくなっている。この原因としては, フィラー配合により, NRの伸張結晶化が促進されることが推察される。しかしながら, SBR, NRとも白色フィラー配合のM₃₀₀はカーボンブラック配合のそれよりも著しく小さい。モジュラスが小さいと他の物性, 例えば引裂強さや圧縮強度, 耐摩耗性, 耐疲労性が劣る。したがって, 白色フ

ィラー配合ゴムの高性能化は, 第一にモジュラスを向上させることである。そのためにはフィラーマトリックスゴム界面に化学結合に近い相互作用が存在することが必要と考えられる。

ところで, 白色フィラー配合で, モジュラスが著しく向上するゴムマトリックスにエポキシ化天然ゴム(ENR)がある。表1-7に, エポキシ化度50%のENR(ENR50)に白色フィラーを配合した加硫ゴムの引張物性値を示す。

M₃₀₀ は、シリカではカーボンブラックと同程度、炭酸カルシウムの場合でも 3 倍以上に向上しており、ENR のような極性の高いゴムと白色フィラーの界面間には化学的相互作用が存在していることが考えられる。また、このことは、フィラー-ゴムマトリックスの相互作用を向上させる方法として、シランカップリング剤を用いることの他に、ゴム分子鎖を極性モノマーなどで改質することが効果的であることを示唆している。また、筆者らは、シリカの ENR 相への偏在現象を応用して、ENR ブレンド系で、ENR 相にシリカを偏在させることによって、高モジュラスのゴムが調製可能なことを見いだしている²¹⁾。

表 1-6 より、貯蔵弾性率(E')を見ると、シリカ配合で著しく大きく、また板状フィラーも炭酸カルシウムと比較して高いことがわかる。シリカでは粒子間相互作用による粒子の凝集のため、板状では板状粒子の配向のためと考えられる。損失正接は板状粒子で大きく、これは、層状粒子を配合した場合に一般的に認められる現象と思われる。

5. お わ り に

白色フィラーの種類、性質、ゴムへの配合効果について、文献や筆者が行った実験データを用いて述べたが、白色フィラー配合ゴムの高性能化のためには、フィラー-ゴムマトリックス間の相互作用を向上させることが不可欠である。また、シリカの加硫阻害効果を制御し、その性能を発揮させる配合設計が重要である。次回からはこれらを中心に述べるが、フィラーの均一分散も重要である。マレーシアで行われた学会で、ラテックスを用いたシリカ配合 NR の連続製造方法が紹介されている²²⁾。また、モンモリロナイトでもラテックスを用いる方法が報告されている²³⁾。この方法の応用についても触れて行きたい。

参 考 文 献

- 1) Wagner, M. P.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 703 (1976)
- 2) Dannenberg, E. M.: *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 860 (1982)
- 3) Waddell, W. H.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 377 (1996)
- 4) Donnet, J. B.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 323 (1998)
- 5) Kaneko, H.: "Filler Handbook", p.18, p.25, Taiseisha (1985)

- 6) Kaneko, H.: "Filler Handbook", p.159, Taiseisha (1985)
- 7) Kenbishi, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 156 (1986)
- 8) Urabe, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 266 (1986)
- 9) Shiraki, G.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 399 (1986)
- 10) Hirata, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 450 (1986)
- 11) Kawasaki, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 521 (1986)
- 12) Koga, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 670 (1986)
- 13) Hirata, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **59**, 676 (1990)
- 14) Shiromizu, H.: "Nendokoubutsugaku-nendokagakuno kiso", p.11, Asakura-shoten (1995)
- 15) Kamiyama, T., Kawasaki, H.: "Filler Handbook", p.169, Taisei-sha (1985)
- 16) Nukui, T.: "Filler Handbook", p.138, Taisei-sha (1985)
- 17) Kawasaki, H.: *Polymer Digest*, 1983, 18 (1983)
- 18) Iwabuki, H., Nishi, K., Nagata, K., Ito, R., Kodama, S.: *Proceedings of 14th Nippon Gomu kyokai Elastomer Toronkai*, p.246 (2001)
- 19) Hirata, Y.: "Filler Handbook", p.66, Taisei-sha (1985)
- 20) Urabe, S.: "Filler Handbook", p.113, Taisei-sha (1985)
- 21) Nishi, K., Kodama, S., Iwabuki, H., Nagata, K., Yamada, E.: *Proceedings of Malaysia Chemical Congress 2004, Session A3* (2004)
- 22) Chan, P., K.: *Proceedings of Malaysia Chemical Congress 2004, Session A5* (2004)
- 23) Zhang, L., Wang, Y., Wang, Y., Yuan, S., Yu, D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873 (2000)

日本語表記参考文献

- 5) 金子秀男: フィラーハンドブック, p.18, p.25, 大成社 (1985)
- 6) 金子秀男: フィラーハンドブック, p.159, 大成社 (1985)
- 7) 剣菱 浩: 日本ゴム協会誌, **59**, 156 (1986)
- 8) 占部誠亮: 日本ゴム協会誌, **59**, 266 (1986)
- 9) 白木義一: 日本ゴム協会誌, **59**, 399 (1986)
- 10) 平田好顕: 日本ゴム協会誌, **59**, 450 (1986)
- 11) 川崎仁士: 日本ゴム協会誌, **59**, 521 (1986)
- 12) 古賀義明: 日本ゴム協会誌, **63**, 670 (1990)
- 13) 平田好顕: 日本ゴム協会誌, **63**, 676 (1990)
- 14) 白水春雄: 粘土鉱物学-粘土化学の基礎-, p.11, 朝倉書店 (1995)
- 15) 上山俊生, 川崎仁士: フィラーハンドブック, p.169, 大成社 (1985)
- 16) 貫井徳蔵: フィラーハンドブック, p.138, 大成社 (1985)
- 17) 川崎仁士: ポリマーダイジェスト, 1983, 18 (1983)
- 18) 岩路 仁, 西 勝志, 永田員也, 伊藤亮二, 児玉総治: 日本ゴム協会第 14 回エラストマー討論会講演予稿集, p.246 (2001)
- 19) 平田好顕: フィラーハンドブック, p.66, 大成社 (1985)
- 20) 占部誠亮: フィラーハンドブック, p.113, 大成社 (1985)

*

*

*

*

*