アルミナ水和物を配合したゴムの
補強効果と難燃特性林 茂吉^{*1}・土生 拓史^{*1}・林 兼芳^{*1}・若松 和典^{*2}・佐藤 壽彌^{*2}

Reinforcing Effect and Flame Retardancy of Aluminium Hydrate-filled Rubber

Shigeyoshi HAYASHI¹⁾, Takushi HABU¹⁾, Kaneyoshi HAYASHI¹⁾, Kazunori WAKAMATSU²⁾, Hisaya SATO²⁾, (¹⁾ Sankei Giken Co. Ltd., 1024-10 Niihori, Kawaguchi, Saitama 334-0061, Japan, ²⁾ Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-14-16 Nakamachi, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)

Ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) filled with mixtures of aluminium hydrate, carbon black and silica were evaluated. The aluminium hydroxides used were gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) and boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$). Silane treated boehmite was also evaluated. Mechanical and flame retardancy tests were carried out in order to find the relative amounts of fillers which would give the best balance of properties. A composite consisting of 100 phr of gibbsite and 50 phr of silane-treated boehmite showed the best balance between flame resistance and mechanical properties.

(Received on March 28, 2005)

(Accepted on September 16, 2005)

Key Words : EPDM, Aluminium hydroxide, Mechanical properties, Flame retardancy

1. 緒 言

近年、火災に対する対策から難燃性材料への要求および環境問題への関心が高まっている。電気・電子機器、自動車、建築、鉄道車両、繊維などの主要な工業製品に対し、UL, ISO, JIS, CAS, BSなどの各種の難燃規格が定められており、製品の難燃化が義務付けられている。これらのことより、高難燃性、低有害性、低コスト、難燃性と機械的物性・加工性のバランスが必要となってくる。

難燃性ゴム材料の難燃剤は、ハロゲン系化合物、リン系化合物、無機系化合物、窒素系化合物、シリコン系化合物などに分類される¹⁾。その難燃効果は、燃焼時の連鎖反応の停止作用、保護被膜形成による酸素の遮断作用、脱水反応による吸熱作用等によるものと考えられている²⁾。

これまでに、難燃性ゴム材料は、塩化ビニルやクロロブレンゴム等のハロゲン系ゴムを用いるか、臭素化合物、塩素化合物のハロゲン系難燃剤を充てんする方法により難燃化が図られていた。しかし、ハロゲン系難燃剤は、燃焼時にハロゲン化水素等の有害ガスが発生するため、最近では規制される方向にあり、ノンハロゲン材料やノンハロゲン難燃剤が要求されている。

無機系化合物である水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムは低毒性および低発煙性であることから、環境対応型の難燃剤として幅広く用いられており、ゴムやプラスチックに配合した時の難燃性と機械的物性について研究が行われている。青山らは、EPDMにカーボンブラックのマスターバッチ、および水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを配合し、引張物性、動的粘弾性、難燃性(酸素指数)を評価している²⁾。その結果、水酸化マグネシウムでは150 phr以上、水酸化アルミニウムでは200 phr以上添加した場合に、酸素指数27以上を達成し、水酸化アルミニウムに関しては粒子径が55, 25, 1 μm と小さくなるほど難燃性の効果が大きくなった。また、Canaundらは、水酸化アルミニウムとカーボンブラックの混合物について、引張物性、老化特性、電気抵抗、難燃性を評価し、電線としての応用を検討している^{3, 4)}。水酸化アルミニウム/カーボンブラックが160/15および170/7の場合にUL94試験でV0に合格し、電線用ケーブルの応用に適することがわかった。Kirschbaumは、各種の表面処理および無処理の水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムをEPDM, Polypropylene (PP), Polyamide (PA)に配合し、難燃性、コンパウンドの粘度、引張物性、電気抵抗を検討している⁵⁾。その結果、PPに対し水酸化アルミニウムを150 phr添加することにより、UL94試験でV0を達成している。EPDMに配合した場合には、表面処理した水

^{*1} 株サンケイ技研(〒334-0061 川口市新堀1024-10)

^{*2} 東京農工大学生物システム応用化学研究科(〒184-8588 小金井市中町2-14-16)

酸化アルミニウムを添加することにより、引張強さが向上している。以上のように様々な研究がなされているのだが、引張物性と難燃性のバランスに考慮した研究が少ないのが現状である。

アルミナ水和物は、1水和物(水酸化酸化アルミニウム)と3水和物(水酸化アルミニウム)がある。水酸化アルミニウムには、ギブサイト、バイヤライトと呼ばれる粒状の結晶形態があることが知られている⁶⁾。また、水酸化酸化アルミニウムはペーサイトと呼ばれ、針状および板状の結晶形態がある。本研究では、アルミナ水和物にカーボンブラック、シリカを加えることにより、機械的物性、難燃性を向上させることを試みた。アルミナ水和物としては一般的な粒状のギブサイトおよびアスペクト比の高い針状のペーサイトに注目し、これらをEPDMに配合した。その他、機械的物性を向上させるために、シラン処理したペーサイト、カーボンブラック、シリカ、ジエチレングリコールを用いた。そして、異なる充てん剤のブレンド比の配合において、材料の未加硫ゴム物性、加硫ゴムの引張物性、熱履歴、導電性および難燃性を評価し、補強効果と難燃性のバランスの良好な材料の作製を試みた。

2. 実 験

EPDMとしては、三井化学(株)製の三井EPT14030を用いた。ギブサイトは粒径1 μm の日本軽金属(株)製のB1403を、ペーサイトは、粒径0.1 μm で長さ4 μm の河合石灰工業(株)製のBMIおよびそのシラン処理品を用いた。シラン処理は、ペーサイトBMI、水、KE-503(信越シリコーン(株)製)を、130℃で12時間、熱処理することにより行った。充てん剤として、HAFカーボンブラック(東海カーボン(株)製、シースト3)およびシリカ(東ソーシリカ(株)製、ニプシールVN3)を用い、その他の配合剤は、酸化亜鉛(境化学工業(株)製)、ステアリン酸(日本油脂(株)製)、硫黄(鶴見化学工業(株)製、325メッシュ粉末硫黄)、パラフィンオイル(出

光興産(株)製、ダイアナプロセスオイルPW-90)、ジエチレングリコール(三井化学(株)製)、*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(川口化学(株)製、アクセルCZ)を用いた。本研究で用いた配合をTable 1に示す。ここで、配合1はNone、配合2はG100、配合3はG150、配合4はG/B 100/50、配合5はG/B-st 100/50、配合6はG/HAF 100/50、配合7はG/Silica 100/50、配合8はG/Silica-dg 100/50と略記する。

混練は常温で関西ロール(株)製の8インチオープンロールで行った。加硫には大竹機械工業(株)製の電熱プレス機を用いた。金型はJIS K6299埋め込み式シート金型を用い、加硫は160℃で行なった。

未加硫ゴムは、キュラストメータ(日合商事(株)製WR型)による加硫特性をJISK6300-1に準じ測定し、ムーニー粘度計(株)東洋精機製AM-3型)によりJISK6300-2に準じてムーニー粘度を測定して評価した。加硫ゴムは、硬度測定および引張試験により評価した。硬度測定は、JIS K6253に準じて行った。また、引張試験は、JIS K6251に準じて行った。試験片はダンベル状3号型を用い、引張試験機は(株)東洋精機製のストログラフE-Lおよび島津製作所(株)製のオートグラフを用いた。TG-DTA測定はSH製のTG-DTA220を用いて、測定温度範囲30～500℃、昇温速度5℃/minで行った。導電率測定は二端子法を用いた。難燃性はJIS K6296に基づく酸素指数による燃焼試験、UL94HB水平燃焼性試験およびUL94V垂直燃焼性試験により評価した。

3. 結 果 と 考 察

各試料のキュラストメータによる加硫曲線の測定結果をFigure 1に、また、ムーニー粘度をTable 2に示す。ブランク(None)と比較するとギブサイトを配合することにより、また、ギブサイトの添加量の増加に伴いトルクが増加している。ギブサイト100 phrに対し、ペーサイト、カー

Table 1 Formulation used in preparation of EPDM compounds

Ingredient in phr\Abbreviation	None	G100	G150	G/B 100/50	G/B-st 100/50	G/HAF 100/50	G/Silica 100/50	G/Silica-dg 100/50
EPDM	100	100	100	100	100	100	100	100
Gibbsite	—	100	150	100	100	100	100	100
Boehmite	—	—	—	50	—	—	—	—
Silane-treated boehmite	—	—	—	—	50	—	—	—
Carbon black HAF	—	—	—	—	—	50	—	—
Silica	—	—	—	—	—	—	50	50
Diethylene glycol	—	—	—	—	—	—	—	3
Paraffinic oil	5	5	5	5	5	5	5	5
Zinc oxide	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS*	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfur	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	114.5	214.5	264.5	264.5	264.5	264.5	264.5	264.5

* *N*-Cyclohexy-2-benzothiazolylsulfenamide

Table 2 Mooney viscosities of compounds

Compound (filler content/phr)	None	G	G	G/B	G/B-st	G/HAF	G/Silica
		100	150	100/50	100/50	100/50	100/50
ML ₁₊₄ (100℃)	22	37	52	81	62	72	63

Table 3 Mechanical properties of compounds

Compound (filler content/phr)	None	G	G	G/B	G/B-st	G/HAF	G/Silica	G/silica-dg
		100	150	100/50	100/50	100/50	100/50	100/50
Cure time at 160℃/min	60	60	60	60	60	60	60	60
Hardness (JIS A)	46	67	74	80	77	85	74	88
Tensile strength/MPa	1.2	8.5	10.2	9.7	13.0	14.8	11.5	14.9
Elongation at break/%	250	1000	1020	950	1180	650	1050	430

Figure 1 Effect of cure time on torque of oscillating curemeter of aluminium hydroxide-filled composites

Figure 2 S-S curves of aluminium hydroxide-filled composites

ボン、シリカを添加すると、更にトルクが増加し、その増加率の大きさは、

G/Silica 100/50 > G/Silica-dg 100/50 > G/HAF 100/50 > G/B 100/50 > G/B-st 100/50

の順となる。

シリカ、カーボンを添加した場合には、ペーマイトを添加した場合と比較してその補強効果から加硫時のトルクの増加率が高くなった。また、シラン処理を行ったペーマイ

トは最もトルクの増加率が低くなっている。シラン処理することで粒子表面とゴムとの親和性が高くなり、ペーマイトのゴムに対する分散が良くなり、結果として、無処理品と比較するとムーニー粘度が低くなり、加硫時のトルクも低くなったと考えられる。

Figure 2に各試料のS-S曲線を示す。ギブサイトの添加量の増加に伴い、引張応力が増大する。ペーマイトの無処理品とシラン処理品を比較すると、伸びが600 %以上で引張応力がシラン処理品において高くなった。すなわち、ギブサイトにシラン処理をしたペーマイトを添加することにより、引張応力が増加し、良好な補強効果が得られることがわかった。また、カーボンおよびシリカを添加した場合、シラン処理をしたペーマイトを添加した場合と同様に引張応力が高くなり、カーボンの充てんによる補強効果が最も高くなることが分かった。

Table 3に各試料の引張試験の測定結果を示す。S-S曲線に見られたようにギブサイトの添加量の増加に伴い、引張強さ、伸びが増大する。G150とG/B-st 100/50を比較すると、シラン処理したペーマイトを添加した試料において、引張強さは2.8 MPa高い値となり、伸びは160 %高い値を

Figure 3 TG curves of aluminium hydroxide-filled composites

Figure 4 DTA curves of aluminium hydroxide-filled composites

示す。また、ギブサイトとペーライトのブレンドにおいて、シラン処理品と無処理品を添加した試料を比較すると、シラン処理品において、引張強さは3.3 MPa、伸びは230 % 高い値となった。これらのことは、シラン処理によるゴムとペーライトのカップリング効果が原因であると考えられる。また、ギブサイトとシリカのブレンドにおいて、ジエチレングリコールを添加することにより、引張強さが14.9 MPaに向上している。このことは、ジエチレングリコールの添加により、ギブサイトおよびシリカのゴムに対する混練時の分散性が向上したことが原因と考えられるが、更に詳細な検討が必要である。また、G/B-st 100/50において引張強さが13.0 MPa、G/HAF 100/50において引張強さが14.8 MPaであることから、ギブサイトに対して、シラン処理したペーライトを添加することにより、カーボンおよびシリカを添加した場合と同様な補強効果が得られることが分かった。

TGの測定結果をFigure 3に示す。Noneと比較するとG/HAF、G/B 100/50、G/B-st 100/50においてカーブが高温側にシフトしており、G/Silica 100/50、G/Silica-dg

Figure 5 Effect of field strength on electric conductivities of aluminium hydroxide-filled composites

100/50においてカーブが低温側にシフトしていることがわかる。このことから、ギブサイトに対して、カーボンおよびペーライトを添加することにより耐熱性が向上するが、シリカを添加した場合には耐熱性が低下し、ギブサイト単体では耐熱性には変化がないことが明らかとなった。

DTAの測定結果をFigure 4に示す。シリカを添加することにより、発熱のピークが低温側にシフトしている。また、350°C前後の吸熱のピークが、シリカを添加した場合には発熱のピークとなっている。よって、シリカを添加することにより、分解する温度が低温側にシフトし、アルミナ水和物の吸熱反応のピークがシリカの大きな発熱ピークにより打ち消されたと考えられる。

導電率の測定結果をFigure 5に示す。ギブサイトに対し、カーボンを添加することにより、導電率の値が上昇した。また、ギブサイトに対し、シラン処理したペーライトを添加することにより、導電率の値はわずかに上昇した。すなわち、電線などの絶縁物として応用する場合、ギブサイトが有利であると考えられる。

難燃性試験の結果をTable 4に示す。酸素指数に関しては、ギブサイトの添加量の増加に伴い値が増加した。G150、G/B 100/50、G/B-st 100/50においては、値が30と高くなった。G/HAFとG/Silicaに関しては、G150、G/B 100/50、G/B-st 100/50と比較すると、値が低くなった。UL94に関しては、G150、G/B 100/50、G/B-st 100/50がV-1となり、他の試料はHBとなった。したがって、ギブサイト100 phrに対しペーライトを50 phr添加した試料においては、カーボンを50 phrまたはシリカを50 phr添加した場合と比較すると、無機系化合物を充て

Table 4 Results of flame retardancy test for composites

Compound (filler content/phr)	None	G 100	G 150	G/B 100/50	G/B-st 100/50	G/HAF 100/50	G/Silica 100/50
Oxygen Index	19.0	25.0	30.0	30.0	30.5	29.5	29.0
UL-94 test	-	HB	V-1	V-1	V-1	HB	HB

んすることによる可燃物濃度の希釈効果およびアルミナ水和物が熱分解時に結晶水を放出することによる燃焼温度の低下により⁶⁾、難燃効果が高くなると考えられる。また、本研究で試験したサンプルにおいては、難燃性と引張物性のバランスを考えると、シラン処理したペーマイトを添加したG/B-st 100/50が最も良好となった。

結 論

EPDMにギブサイトを100 phrおよびシラン処理したペーマイトを50 phr添加した材料において、引張強さ13.0 MPaでUL94試験がV-1となり、最も補強効果と難燃性のバランスが良好となった。

References

- 1) Nishizawa, H.: "Korede Wakaru Nannenka Gijyutsu", Nishiza-

wa, H. Ed., Kougyou Chousa Kai, Tokyo, p.61 (2003)

- 2) Aoyama, S., Nakaji, S., Ikeda, S., Nakanishi, H.: *Hiroshima Kenritsu Toubu Kougyou Senta Kenkyuu Houkoku*, **9**, 80 (1996)
 3) Canaund, C., Visconte, L. Y., Nunes, R. R.: *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 377 (2001)
 4) Canaud, C., Viscontel, L. Y., Sens, M. A., Nunes, R. R.: *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 259 (2000)
 5) Kirschbaum, G.: *Proceedings of the Flame Retardants '90*, p.143 (1990)
 6) Onishi, A.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 330 (2002)

日本語表記参考文献

- 1) 西沢 仁：これでわかる難燃化技術，工業調査会，東京，p.61 (2003)
 2) 青山 進，中司進一，池田慎哉，中西文昭：広島県立東部工業センター研究報告，**9**，80 (1996)
 6) 尾西 晃：日本ゴム協会誌，**75**，330 (2002)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴ ム 用 語 辞 典

B 6 版 400 頁
(1997.10 発行)

定 価 4,725 円 (税込)
 会員価格 4,252 円 (税込)
 送 料 450 円

〔 ゴム産業に係わる技術用語，製品用語を幅広く収録したものです。収録用語約4,500語。 〕

* お申込の場合は，必要事項(送付先住所，勤務先，氏名，電話番号など)をご記入のうえ，FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
 FAX 03 (3401) 4143