軸径の大きなゴム混練機の カーボンブラック分散について

入江 誠^{*1, *3}・福田 裕之^{*1}・松本 真一^{*1}・藤 道治^{*2}・古川 睦久^{*3}

Effects of Large Rotor Shaft on Carbon Black Incorporation and Dispersion in Rubber Mixing

Makoto IRIE^{*1, *3}, Hiroyuki FUKUDA^{*1}, Shinichi MATSUMOTO^{*1}, Michiharu TOH^{*2}, and Mutsuhisa FURUKAWA^{*3}, (^{*1} Moriyama Company Ltd., Ohara 1-8, Sanda 669-1515, Japan, ^{*2} Department of Biochemistry and Applied Chemistry, Kurume National College of Technology, Komorino 1-1-1, Kurume 830-8555, Japan ^{*3} Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan)

Styrene-butadiene rubber (SBR) was mixed with carbon black (CB), zinc oxide, etc. using 10 L and 75 L conventional kneaders equipped with conventional rotor, and 7 L and 55 L novel kneaders with new type rotor. The new type rotor used in this study has a large rotating shaft in comparison with the conventional type rotor. These rotors were installed in the same vessels, respectively. Under various rotating speeds and shear rates in the tip, Mooney viscosities and volume resistivities of SBR compounds were measured at arbitrary rotor revolutions. By using the new type rotor, it is thought that mixing will proceed not only in the tip region called the high shear region, but also in the annulus called the low shear region.

Mooney viscosities of compounds obtained by 55 L kneader were lower than that by 75 L kneader. Volume resistivities of compounds obtained by novel kneaders were higher than those by conventional kneaders.

At the initial stage of mixing in the novel kneader, it is supposed that most of CB was incorporated into SBR in the annulus to form the loose agglomerates of CB in rubber. This may be due to the low shear rate. Then the agglomerates will be collapsed to the fine aggregates of CB in rubber through subsequent mixing.

(Received on April 10, 2006)

(Accepted on August 28, 2006)

Key Words : SBR Compounds, Carbon Black, Filler Agglomerate, Mooney Viscosity, Volume Resistivity, Annulus, Low Shear Region, Large Rotating Shaft

1. 緒 言

カーボンブラックの原料ゴムへの分散に関して様々なモデルが提案されている¹⁻⁶⁾。しかし、密閉式ゴム混練機において、カーボンブラックが原料ゴムに混練機内のどこで最初に取り込まれてどのように分散されてゆくかほとんど判らないのが現状である。著者らが知る範囲では藤ら^{7, 8)}の考察が知られているのみであり、分散の進行は主にチップクリアランス部の高せん断場で行われているのではないかと考えている。しかし、このような高せん断場ではチップによりカーボンブラックが押え付けられ、新たなカーボンブラックの凝集、すなわち二次凝集塊が生成されていると考える。特に生産スケールのゴム混練機の強力な機械力を伴ったチップクリアランス部の高せん断場では、

発熱が大きくゴムコンパウンドの温度が高くなりせん断力が低下する。このためカーボンブラックの二次凝集塊の解砕微粒子化が進まず、良好なゴムコンパウンドの物性値が得られないのが現状である。

著者らは、別報で軸径の大きな生産スケールの加圧型ニーダーは除熱特性に優れ、ゴムコンパウンドの温度が高くないことを示唆できるデータを得ている⁹⁾。また、Mckelveyは理想化された分散的混合機において軸径が大きく狭い流路の環状部においては溶融ポリエチレンのせん断応力がチップクリアランス部のせん断応力の60 %程度になる場合があることを報告している¹⁰⁾。

本研究では、除熱特性の優れた軸径の大きい狭い環状部をもつ新型加圧ニーダーでSBRにカーボンブラック等を分散した場合のゴムコンパウンド温度、ムーニー粘度と体積抵抗率を測定し、カーボンブラックの取り込み方や分散について従来の加圧型ニーダーと比較検討した。

^{*1} 株式会社モリヤマ(〒669-1515 三田市大原1-8)

^{*2} 久留米工業高等専門学校(〒830-8555 久留米市小森野1-1-1)

^{*3} 長崎大学大学院生産科学研究科(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

2. 実 験

2.1 装置

混合容量が7 L, 10 L, 55 L, 75 Lの4種類の加圧型ニーダー(密閉式混練機)を用いて実験を行った。

これらのニーダーの断面をFigure 1(a)と(b)に示す。Figure 1(a)に示す従来の加圧型ニーダーの10 Lと75 LをD10型とD75型と称し、混合室のチャンバー内壁直径(D_c)とロータ軸部直径(D_r)の比(D_r/D_c)は約0.5である。Figure 1(b)に示す新型の加圧型ニーダーの7 Lと55 LをWD7型とWD55型と称し、直径比(D_r/D_c)は約0.7である。WD型はD型より環状部が狭く、ゴム練りにおける伝熱性能が優れている⁹⁾。同一回転数ではWD型の環状部のせん断速度はD型の2.3倍程度になる。また、この実験に用いたWD7型とD10型、およびWD55型とD75型の混合室の大きさはそれぞれ同じであるが、ロータ形状が異なるため混合容量は異なる。WD7型とD10型のロータ形状において寸法が異なる部分はロータ軸径とロータ翼高さであり、ロータ翼の長さ、ランド幅、ねじれ角度および食い込み角度は同一である。また、これはWD55型とD75型についても同じことがいえる。

各ニーダーのロータ外径とロータ翼先端のチップクリアランスの寸法をTable 1に示す。WD55型とD75型は各数値が同じであり、D10型の数値はWD55型とD75型の約1/2である。しかし、WD7型のチップクリアランスはD10型の2倍である。各ニーダーのロータ回転数が等しい場合には、D10型、WD55型とD75型のチップクリアランス部のせん断速度は等しくなるがWD7型のチップクリアラン

ス部のせん断速度は約1/2となる。WD7型のチップクリアランス部のせん断速度を、等せん断速度で比較する場合は、WD7型のロータの回転速度を2倍にした。

2.2 原材料と混練条件

原料ゴムとして住友化学工業(株)の乳化重合で得られたSBR1502を使用した。フィラーとしてカーボンブラックは三菱化学(株)のダイアブラックH(HAF, N330)、酸化亜鉛(ZnO)は東邦亜鉛(株)の銀嶺A(1種)を使用し、ステアリン酸とオイルを添加した。配合比率はTable 2に示す。

前記の混練材料を最終的に混合室空隙に対して充てん率が0.75となるように充てんした。Figure 2は、この実験における電力値、ゴムコンパウンド温度と混練り時間の関係を示した模式図である。SBRとステアリン酸を投入してロータ回転速度25 rpmで約2分間練り、その後カーボンブラックとオイルを投入してBIT(Black Incorporation Time)を過ぎるまで混練した。BITを過ぎてからZnOを投入し、回転速度を10 rpmにして、ロータの積算回転数が600回転になるまで混練りとサンプリングを行った。サンプリング区間のロータ回転速度を10 rpmに下げたのは、ゴムコンパウンドの発熱を抑えるためである。カーボンブラックの分散には大きなせん断応力を発生させることが大切であるが、ゴムコンパウンドの温度が上昇すると見かけ粘度が低下し、せん断応力が小さくなる。実験に用いた各ニーダーは冷却能力が異なるため、ゴムコンパウンドの温度上昇に差が出るのが予測された。そこで、各ニーダーのゴムコンパウンド温度の差異を出来るだけ小さく抑えるためにロータ回転速度を下げることにした。

2.3 ゴムコンパウンドのサンプリングと温度測定

ゴムコンパウンドのサンプリングと温度測定の箇所をFigure 3に示し、ロータ軸方向に見て混合室の左端を①、中間を②、右端を③とした。各実験において回転速度を下げる直前と直後から積算して20, 50, 100, 200, 400, 600回転でロータ翼を常に同位相に停止させ、Figure 2の矢印にて示すタイミングでサンプリングを行った。先に内

Figure 1 Rotor features(a), (b) and shear regions in vessels.
(a) Type D10 and D75 (b) Type WD7 and WD55

Table 1 Properties of kneaders

Type	type WD7	type D10	type WD55	type D75
Size(chamber volume)	7 L	10 L	55 L	75 L
Inside diameter of chamber D_c (mm)	200	200	386	386
Rotor tip clearance(mm)	3	1.5	3	3

Table 2 Formulation of rubber compound

Ingredients	Amount/phr
SBR 1502	100
Carbon black (N330)	50
ZnO	3
Stearic acid	1
Oil	5
Total	159

部用温度センサー(熱電対: Type E)を②の位置に差し込んで温度測定を行った後、ムーニー粘度は②の位置から、体積抵抗率は①, ②, ③の三箇所からサンプリングして、各測定に用いた。

2.4 ムーニー粘度と体積抵抗率の測定

採取した混練材料のサンプルを等速のシーティングロールでシート状に成形し、ムーニー粘度と体積抵抗率を測定した。ムーニー粘度は直径50 mm×厚さ6~8 mmのサンプルをムーニービスコスメータ(SMV-202/島津製作所(株))を用いて測定した。体積抵抗率は直径30 mm×厚さ2~3 mmのサンプルを高抵抗率計(MCP-HT450/三菱化学(株))を用いて測定し、それらの中央値を用いて比較した。

3. 結果と考察

3.1 ゴムコンパウンド温度とムーニー粘度

Figure 4(a)にサンプリング時におけるゴムコンパウンド温度と積算回転数の関係を示す。横軸の数値はカーボンブラックを投入してからのロータ積算回転数を示す。この積算回転数は回転速度を25 rpmで混練りしたBIT直後までの約250回転と、BITを過ぎてから回転速度を10 rpmにしてサンプリングを行った20, 50, 100, 200, 400, 600回転を合計した数値である。

混合室の大きささとチップクリアランス部のせん断速度が同じWD55型とD75型においてゴムコンパウンドの温度に大きな差はなかった。しかし、混合室の小さいWD7型

とD10型のゴムコンパウンド温度はいずれの回転数においてもWD55型とD75型より低くなった。これは装置が小さくて発熱量の少ないWD7型とD10型は、単位容積あたりの伝熱面積が大きくなるため除熱が良好に行われたことによると考える。

WD7型の回転数が10 rpmの場合は、D10型よりゴムコンパウンド温度が低くなった。これは大きな軸径による伝熱面積の増大と別報で述べているように、ロータ部の総括伝熱係数が大きいことにより除熱が進んだことによると考える⁹⁾。しかし、WD7型の回転数が20 rpmの場合はD10型よりゴムコンパウンド温度が高くなった。これはチップクリアランス部のせん断速度は等しいが、環状部のせん断速度がD10型の4.6倍程度に大きくなったことによると考える。

Figure 4(b)にムーニー粘度と積算回転数の関係を示す。混合容量が大きいD75型とWD55型で混練りしたゴムコンパウンドのほうが混合容量の小さいD10型とWD7型よりムーニー粘度が高くなった。これはD75型とWD55型の実用機においてはゴムコンパウンド温度が高くなって見かけ粘度が低下し、発生するせん断応力が小さくなったことによると考える。また、これらの実用機は、D10型とWD7型の小型混練機よりロータ翼先端の周方向速度が速くてカーボンブラックに与えるエネルギーが大きい。この

Figure 2 Relationships of power input and compound temperature with mixing time. Arrows indicate sampling of rubber compound from the kneaders.

Figure 3 Sampling positions of rubber compound from the kneaders.

(a)

(b)

Figure 4 (a) Change in temperature of SBR compounds with accumulated rotor revolutions. (b) Change in Mooney viscosity of SBR compounds with accumulated rotor revolutions.

ため、カーボンブラックがチップクリアランス部で混合室壁面に強く押付けられるので硬くて壊れ難い二次凝集塊が原料ゴム内に多く生成したと考える。

しかし、D75型とWD55型においてはチップクリアランス部のせん断速度が同じであるにもかかわらず、WD55型のムーニー粘度は積算回転数が350回転と860回転時にはそれぞれ83と79なり、D75型の101と97よりかなり小さくなった。これは、WD55型において軸径の大きいロータの回転により環状部で原料ゴムが回転流動し*①、多くのカーボンブラックを緩やかに取り込んだことと、生成したカーボンブラックの凝集塊が低せん断下でも分散が進み、ムーニー粘度が大きく低下したことによると考える。

これらの結果から、ムーニー粘度の低下に支配的と考えられているチップクリアランス部のせん断速度が等しくても、ロータ軸径を大きくして、環状部のせん断速度を2倍程度にすることでムーニー粘度の低下を図れることがわかった。また、ゴムコンパウンド温度に大きな差がなかったWD55型とD75型のムーニー粘度の大きな違いは、ゴムコンパウンド内に生成したカーボンブラックの凝集塊の状態が異なることによると推測できる。

各ニーダーにおいて積算回転数が350回転まではムーニー粘度の低下度合いが大きく、それ以降は粘度の低下が緩やかになり、SBRポリマーのみを素練りした場合の粘度の低下度合いとはほぼ一致した。この結果からもカーボンブラックの分散状態の違いがムーニー粘度の値に関係していると推測できる。

3.2 体積抵抗率

混合容量とロータ形状が異なる各ニーダーにおけるゴムコンパウンドの体積抵抗率と積算回転数の関係をFigure 5 (a)に示す。積算回転数が850回転時にはWD55型はD75型に比べて1000倍もの高い体積抵抗率を示した。これより、チップクリアランス部のせん断速度が同じであっても、ロータ軸径を大きくして環状部のせん断速度を大きくすることにより体積抵抗率が上昇することがわかった。また、積算回転数が200～300回転においてWD型は急勾配で体積抵抗率が上昇している。これは次の二つの考えから説明がつく。一つは、環状部で原料ゴム中に生成した多くのカーボンブラックの凝集塊は壊れやすいので、BIT直後から解砕微粒子化が起こっていると考える。他の一つは、WD型はD型に比べてロータ翼高さが短くなったことにより環状部の低せん断領域からチップクリアランス部の高せん断速度領域へのゴムコンパウンドの流れが起りやすく、チップクリアランス部を通過するゴムコンパウンドの割合が増えたことによると考える。すなわち、翼高さを堰の高

Figure 5 (a) Change in volume resistivity of SBR compounds with accumulated rotor revolutions.

(b) Change in volume resistivity of SBR compounds with unit work.

(c) Change in volume resistivity of SBR compounds with unit work per a rotor revolution. r in the denominator shows revolution.

さに例えると、堰の高さが低くなったことによりゴムが堰を越えて流れやすくなったと考えるとわかりやすい。

WD型においては、体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ まで上昇した。これはカーボンブラック凝集塊の凝集力がチップクリアランス部でのせん断応力より小さくなったため、解砕微粒子化が進行したことによると考える。一方D型においては、体積抵抗率が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ レベルまでしか上昇しなかった。これはチップクリアランス部のせん断速度はWD型と同等であるが、ゴムコンパウンド中の凝集塊の凝集力がチップクリアランス部のせん断応力より大きいために解砕微粒子化が進行しなかったと考えると説明がつく。

WD7型の10 rpmの場合は、チップクリアランス部のせ

脚注*①環状部のゴムコンパウンドの回転流動については、予備実験において撮影した混合室内のゴムコンパウンドの写真から、従来型ニーダーに比べて軸径の大きい新型ニーダーは、環状部から生成したと考えられる複数の円筒状バンクの形成が確認できた。また、藤ら⁸⁾の二次元モデルミキサーにおけるブタジエンゴムの混合挙動の写真から、環状部でのゴムの流動が確認できた。

ん断速度が他のニーダーに比べて1/2程度であるにもかかわらずD10型やD75型と同等の体積抵抗率が得られた。この結果からも環状部のせん断速度を2.3倍程度にすることにより、環状部でカーボンブラックが緩やかに取り込まれたと推測できる。つまり、チップクリアランス部のせん断速度が1/2程度と小さい場合でも環状部で取り込まれて生成したカーボンブラックの凝集塊は壊れやすく、分散が進行したと考えると説明がつく。

WD7型の回転数を20 rpmに上げてチップクリアランス部のせん断速度を他のニーダーと同等にした場合も、体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ まで上昇することがわかった。

これらの結果からD型とWD型のカーボンブラックの取り込み状態は異なり、WD型で生成されたカーボンブラックの凝集塊のほうがD型よりも壊れやすく、分散が進行したと推測できる。

単位ゴム重量への付与動力はユニットワークと呼ばれ、ゴムコンパウンドの品質を同一にするため、より再現性(反復性)のある練りの制御方法として、混練り停止の判断基準に用いられている。

本実験のユニットワークと体積抵抗率の関係をFigure 5(b)に示す。WD7型の20rpm およびWD55型の場合は、混練り終了時のユニットワーク値が0.9と1.1 kWh/kgとなり、また、混練り終了時の体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ となりWD7型の10rpmやD10型とD75型に比べていずれも大きくなった。これよりWD7型の20rpm およびWD55型においてはBIT直後から混練り終了時までゴムコンパウンドに与えることができるエネルギーが大きいことがわかった。これは、WD型の除熱能力が優れているのでゴムコンパウンドの発熱を抑制し、環状部でのゴムコンパウンドに付与する混練りエネルギーが大きくなることによると考える。

WD7型の10 rpmの場合、ユニットワーク値が約1.1 kWh/kgとなり、体積抵抗率は $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。これよりWD型においてチップクリアランス部のせん断速度が小さい場合は、同等の体積抵抗率を得るのに多くの混練エネルギーが必要であることがわかった。

Figure 5(a)の横軸の積算回転数は1回転あたりの混練りの履歴を積算したものである。また、Figure 5(b)の横軸のユニットワークは1 kgあたりの平均混練エネルギーを表したものであるが、Figure 5(c)の横軸はこれらを組み合わせた1回転あたりのユニットワーク(kJ/r · kg)で分母のrは1回転あたりを示す。1回転あたりのユニットワークは混合容量やロータ形状の異なる混練機についてロータでの仕事量の違いを比較する目的で新たに考えたものである。

その結果、Figure 5(c)に示すようにD型に比べてWD型のほうがロータ1回転あたりのユニットワーク値が高く

なり最高で4.6 kJ/r · kg位までとなり、体積抵抗率は $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の最高値となった。これはロータ軸部の径を大きくし環状部のせん断速度を大きくすることでゴムコンパウンドにより多くのせん断力が与えられ、1回転あたりの混練エネルギーが大きくなったことによると考える。

また、チップクリアランス部のせん断速度が等しい場合は、ロータ1回転あたりのユニットワーク値はWD7型が3.0~4.0 kJ/r · kg、そしてD10型が2.0~2.5 kJ/r · kgとなり、WD55型やD75型と比べ、混合容量の小さいニーダーのほうがこれらの値の変化幅が小さくなった。これより、混合容量の小さいニーダーのほうが1回転あたりにほぼ一定の混練エネルギーをゴムコンパウンドに安定して与えていることがわかった。

4. 結 言

以上より、SBRコンパウンドの場合、混合室のチャンバー内面直径(D_c)とロータ軸部直径(D_r)の比率(D_r/D_c)を約0.5から約0.7に大きくすると、混合容量は減少し、混練エネルギーは増えるが、ムーニー粘度が低下し、高体積抵抗率が得られ、環状部の低せん断速度領域がカーボンブラックの取り込みと分散に寄与することが示唆された。

したがって、ロータ軸部の径を大きくし環状部のせん断速度を大きくした加圧型ニーダーは、高濃度のカーボンブラックのゴム混練りににおいて優れた性能を発揮する混練機であると考ええる。

References

- 1) Palmgren, H.: *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 462 (1975)
- 2) Nakajima, N.: *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 931 (1982)
- 3) Shiga, S., Yoshida, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **55**, 491 (1982)
- 4) Clarke, J., Freakley, P. K.: *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 700 (1994)
- 5) Freakley, P. K.: *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 706 (1992)
- 6) Takatsugi, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **76**, 192 (2003)
- 7) Toh, M., Gondoh, T., Mori, T., Murakami, Y., Nishimi, H., Mishima, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 423 (1993)
- 8) Toh, M., Gondoh, T., Mori, T., Murakami, Y., Nishimi, H., Mishima, M.: "Handbook of Applied Polymer Processing Technology", Marcel Dekker, New York, p.523 (1996)
- 9) Irie, M., Fukuda, H., Matsumoto, S., Toh, M., Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 354 (2006)
- 10) McKelvey, J. M.: "Polymer Processing", Textile Book, New York (1962)

日本語表記参考文献

- 3) 志賀周二郎, 吉田元信: 日本ゴム協会誌, **55**, 491 (1982)
- 6) 高次博: 日本ゴム協会誌, **76**, 192 (2003)
- 7) 藤道治, 権藤豊彦, 森哲夫, 村上泰弘, 西見晴行, 三島守: 日本ゴム協会誌, **67**, 423 (1993)
- 9) 入江誠, 福田裕之, 松本真一, 藤道治, 古川睦久: 日本ゴム協会誌, **79**, 354 (2006)