ゴム混練り用ミキサーとその使用方法

高次博*

はじめに

ゴムと言われる材料は、その機能を生かすため、補強性の充填剤を混入・分散する工程を経て製品化される。この場合、使用される充填剤は主にカーボンブラックである。本稿では、主にゴムと呼ばれている材料（NR, SBR, BR, EPDM など）にカーボンブラックを混入・分散するプロセス（ゴムの混練りと言う）について述べる。

プラスチックやエラストマー（ウレタン, SIS, TPR など）は上記の工程が不用である。したがって、ゴムはそれらの成形加工工程とは異なった問題点をもっている。まずゴムは常温でゴム状弾性の性質をもっていることから、混練り、成形の工程でこの性質を上手く使う必要がある。また、プラスチックと異なり、流動可能な温度以上になると空気酸化によるゲル化や、軟化が起こりやすく、ゴムが損傷される。これは架橋するため分子が二重結合をもっているからである。したがって、混練り、成形の工程は、常温～120℃の範囲で行われるため、ゴム状弾性の性質が問題となる。

一方、補強性の充填剤は、一般に粒子自体の凝集力が強いから、小さな単位まで分割するには工夫がいる。

1. 混練りの目的とバウンドラバーの生成

ゴムの成形加工において、流れやすくするため、ゴム分子間の絡み合いを解いて、小さな粒子にする必要がある。しかし、放置すると元の状態に戻ってしまう。また、カーボンブラックも一次凝集体にまで小さくなるが、これも同様に凝集する。そこでこの現象を防止する役目を果たしているのが、カーボンブラックの表面に吸着したゴム分子である。吸着を起こすと、カーボンブラックに接した部分は凍結状態となり、反対部分は半凍結状態になる。これはオイルの中に水を溶かすため、界面活性剤を使用するのと同じ原理で、カーボンブラックに吸着したゴム（一般にバウンドラバーと呼ばれている）がその役目を果たす。これによってゴムもカーボンブラックも再凝集が防止され、安定した状態になる。

2. カーボンブラックの形態と混練り

まず、カーボンブラックが混練りの進行により、形態がどのように変化するかを整理してみる。

カーボンブラックの表面は図1のようにベンゼン核が40個位平面上につながった6員環状構造をしている。この面上では多数の電子が運動している。

平面の周りは本来-C-Hであるが、酸化によってC-OH, COOH, C=Oなどの官能基に変化する。

空気と接するカーボンブラック粒子の表面は-C-Hが並んでいる。電子が存在する面は内部に隠されている。これは空気と接する水の表面が-O-Hで覆われているのと同じ原理である。後で述べるようにゴム材料は無極性の分子からなり、水素結合を生成する-X-Hや極性の官能性基はない。したがって、カーボンブラック表面の-C-Hが酸化によって酸素を含む基（-OH, CH=O, COOH など）に変化すると、ゴムとの濡れが悪くなり、混練りのプロセスで不都合なことが起こる。

- ①まず水素結合によりカーボンブラック粒子の凝集力が強くなり、それを解くのに多くのエネルギーがいる。
- ②ゴムとの濡れが悪くなる。
- ③酸性の官能基があると、ゲル化やスコーチを起こしやすい。

カーボンブラック表面にゴム分子が吸着するメカニズムは、次の通りである。ゴム分子中にある-CH₂-CH₂-（シス形）エチレン基が、カーボンブラック表面の-C-Hにファンデルワース力によって物理吸着する。ゴム分子にこのような基が少ないと、カーボンブラックによる補強性が弱い。さらに、分子はゴム状弾性によって歪むから、より多くのエチレン基でカーボンブラック表面に吸着する。この場合、弾性はエントロピー的であるから、熱が除去されると安定で、結合間の曲げに基づく歪みのようにエネルギーが蓄積されることはない。

図1 CBの表面と結晶

* Takatugi, Hiroshi
 (株)信明産業（顧問）
 東京都江東区南砂 1-25-14-603（〒136-0076）（自宅）
 2001.2.20 受理

表面に水素結合可能な-O-Hや極性基があるとゴムは吸着しなくなる。したがって、カーボンブラックは表面が-C-Hで覆われているのが望ましい。しかし、生産性を重視して乾燥工程を高い温度で行うから、酸化物が出来やすい。

以上の考察から白色充填剤として用いられるホワイトカーボンは粒子の表面がSi-O-Hで覆われているので、ゴムとの濡れが極めて悪い。オープンロール練り(低温)では、H₂O、DEGなどが両性物質として仲立ちの役目をするが、高温練りでは、揮発して役に立たない。ただし、DEGをプロセス油に溶かし投入、更にローターを低速回転することにより、上記の欠点は避けられる。両性物質としてシランカップリング剤が開発されているがまだ不充分である。

多環構造が数枚重なり1つの結晶を作る。これが周囲の-C-H基を外側にして、図2のような一次粒子を作る。これはカーボンブラック粒子の基本である。1吸着量がその表面積を表す。粒子が小さいほど単位重量当たりの表面は大きい。

製造工程でこの一次粒子が強い化学結合でつながり、一次凝集体(アグリゲート)を作る(図3)。

つながりが少ないもの、直線状につながったもの、さらに、枝分かれしたものなどが存在する。つながりの間に吸収されるDBP(ジブチルフタレン)量が多いほど、つながりや、枝分れが多い。このことをストラクチャーが高いと言う。この特性もゴム練りの進行と関係がある。ゴム中にカーボンブラックが分散する最少単位は、一般にこの一次凝集体である。

カーボンブラックは一次凝集体として生成するが、工程から取り出される時には、凝集して二次凝集体(0.6 μ mアグロメート)となる(図4)。これに水と連結剤を混ぜ、水分を飛ばすと、ペレット状のカーボンブラックが出来る。輸送や取り扱いで粉塵が少ないから便利である。

このペレットカーボンブラックを機械的に粉碎すると、粉体カーボンブラックが生成する。その粒径は約20 μ mを

中心として分布している。前述のアグロメートよりはるかに大きい。このものをアグロメートと称している文献もあるが、正しくは0.6 μ m粒子の方である。

結局カーボンブラックは、ペレット→粉体→アグロメート→アグリゲートの順に小さくなっていく。

24 M 4 DBPと言われる、24000 psi (1680 kg/cm²)の衝撃を4回加えてから、吸着量を測定した値は、そのまま測定した値に比べて小さく、銘柄による差も少なくなっている一次凝集体に吸着するゴムまたは、オイルの容量は24 M 4 DBPである。

3. 混練りプロセスのあらまし

ゴム、カーボンブラック配合を、バンバリー型ミキサー(接線式)で練った場合について、混練りプロセスを分類すると、次のようになる。

(1) ゴムの粗砕き

ミキサーに投入されたゴムがローター間で粗砕される。CRやEPDM(フライヤブルベール)のようにチップ状か、すぐに小片に壊れるゴムを使用すれば、確実に粗砕が行われるので理想的であり、ローターとケーシングの間に入らない大きなゴムの塊が残ったり、逆に粉体化することはない。

(2) カーボンブラックのゴムへの混入(Incorporation)

次いで粉体カーボンブラックがゴムに取り込まれる

(3) 内容物の一体化

ローター間で一体化して、ゴムが粉体カーボンブラックの間に薄い層として入り込んだ硬い配合物が生成する。図5のBIT(Black Incorporation Timeカーボンブラック混入時間)がこれに相当する。

(4) カーボンブラックの粉碎(分割)、ゴムの可塑化(分割)

さらに、配合物の破壊によってバウンドラバーが吸着したゴムと、カーボンブラックが共に小さくなっていく。バウンドラバーがないとスリップして破壊が起こらない。また、ゴムだけを練った時は、その大きさが1~2 μ mになるが、カーボンブラックが共存すると0.2 μ m位まで小さくなる。

(5) カーボンブラックの分散(Dispersion)

単純混合(Simple mixing)

圧延流れにより、ゴムがその間に入り込み、一次凝集体に分散する。単純混合は局所的に存在する未混合物を均一に混合するプロセスである。さらに、練りを続行すると、カーボングルが発生し、トルクが上昇する場合もある。

図5に電力~時間曲線の一例を示す。各工程は1つが終

図2 CBの一次粒子

図3 CBの一次凝集体

図4 CBの二次凝集体

図5 電力~時間曲線

了した後、次が始まるのではなく、重複して進行する。

4. ゴム用ミキサー (Internal Mixer) の分類

4.1 ローターの形状

ミキサー開発の流れを表1にまとめた

1980年代はゴム練りにオープンロールが使用されていた。1916年の特許でバンバリー氏がバンバリー型ミキサー(接線式)を発表した。その仕様は、現在のバンバリー型ミキサーと殆ど同じである。なぜ、このようなローター形状が生まれたのかは良く判らない。その後、翼が2枚から4枚に、長短翼比が2:1から10:1に変更、次いで前後ローター等速化などの改良が行われ、現在に至っている。

オープンロールの密閉化と自動化を目的として、フランスのショウ社により、インターミックス型ミキサー(噛合式)が開発された。これはオープンロールをケースに収め、ローターに山を取り付け、ゴムを左右に移動出来るようにしたものである。その後、ワーナーブラザー社により、練り効率を上げることを目的として、バンバリー型ミキサーの翼形状に似たものに改良された。(三菱重工 GE-K)接線式・噛合式とも同じ目標に向かって改良されているようだ。

日本でもオープンロールの密閉と自動化を目的として、双腕ニーダーを基に加圧ニーダーが開発された。

表1 ミキサー開発の歴史

表2 ゴム混練用ミキサー一覧表

商品名	メーカー	落下式	反転式
ミストロン BB	神戸製鋼所	BM	
ミストロン KD	〃	BM	
インターナルパッチミキサー	神戸機械	BM	
インテンシブミキサー	日本ロール	BM	
ハインレン K	日立エンジニアリング	IM	
ハインレン H	〃		IM
インターナルミキサー GK	三菱重工工業	IM	IM
加圧ニーダー	モリヤマ		KN
Mr ミックス	鈴鹿エンジニアリング		KN
ミックスマスター	神戸機械		KN
デスパージョンミキサー	トウシン		KN

BM バンバリー型ミキサー IM インターミックス型ミキサー KN 加圧ニーダー

4.2 配合物の排出方法

加圧ニーダーを除いて、他のミキサーはオープンロールに準じ配合物の排出に落下式が採用された。これは内容物を自重で下に落す方法である。

加圧ニーダーは双腕ニーダーが基になっているから、投入口と排出口を同一にし、排出はミキサーを反転する方法が取られた。この方法のメリットは、同一床上に機械が設定出来るから、連携作業がスムーズに行えることである。

落下式のミキサーは一般に2階に設置され、1階に受けロールが設置されているから、作業員間の情報伝達が難しい。勿論、設置の費用も多額であり、なによりも一度設置すると、簡単にはレイアウトが変えられない欠点がある。その点、反転式は床に置くだけで、一応の地帯力があれば良く、レイアウトの変更も容易である。更に、ミキサーの内がよく見えるので、配合物の状態や機内の汚れなどがよくわかり、掃除も簡単である。落下式に比べて排出に時間がかかるが、安全さえ確保出来れば、作動の高速化も可能である。安全マットを使用すれば良い。ミキサーに近寄らずに作業ができる。

5. ミキサーの構造

現在市販されているミキサーについて表2にまとめる。

5.1 ミキサーの基本タイプ

ミキサーの基本的なタイプとして、2枚翼バンバリー型ミキサーを取り上げる。これは接線式ミキサーと呼ばれている。その全体断面図を図6に示す。

混練り容器内に2本のローターが納められ、それぞれ内方向に回転している、上部にはウエイトが取り付けられており、内容物の加圧と飛散防止の役割をしている。このウエイトは上部ラムシリンダーの空気圧によって上昇下降を行う。また、内容物を加圧すると共に空気バネの作用も行う。材料の投入通路は練り効率を良くするため、他のミキサーに比べて狭くしてある。また、作業員による材料の投入は前面ホッパードアから行う。多量のフィラー類は、後部のドアから自動的に計量投入する装置が、取り付けられるようになっている。また、オイルも必要なら側面から空気圧に

図6 ミキサーの全体断面図

よって添加出来る装置を取り付けることが出来る。

排出はドロップ式ドアの開閉によって、自重を利用して行う。ウエイト下部ドロップドア上部の形状は、練りに影響がある。

ローターは図7のように減速機を通じてモーターとつながっている。

ローターの断面図を図8に示す。ローターに2枚の翼が取り付けられているが、断面は同じ形状をしている。翼は前面に膨らみがあり、(円弧の一部)、先端部分の巾(ランド巾)は短いから、この部分におけるせん断作用はあまり期待出来ない。他のミキサーは比較的長い。ミキサーの機壁と翼先端間距離をチップクリアランスと呼ぶ。この値はローター前面における配合物の流動に重要な動きをするが、理論的に解明されていない。したがって、容量が異なったバンバリー型ミキサーについて、他の寸法は相似形に設計されているが、この部分だけは経験により決められている。翼の後面は2本のローター間で圧延作用に関係するが、よくわかっていない。

ローターの外観を上方から見ると図9のようになる。

1本のローターに長翼と短翼が取り付けられており、その長さの比は2:1である。長短翼の出発点は180°ずらしてある。また、翼は配合物が中心部に流れるようにねじっている。(機壁とローター)(ローターとローター)(ローターとウエイト)のそれぞれの場所で仕事を行う。

展開図を用いると翼の位置関係が良くわかる。展開図と

はローターの表面を切り離して書いた図である。

また、2本のローターの長翼は、反対の方向に取り付けてある。したがって、上面から見た時、ウエイト下A、B2点に配合物が集まるようになっている。ねじり角は長翼で30~35°に設定してある。これは押出機などのねじり角を参考にしたものである。後で述べるように加圧ニーダー翼のねじり角は、45°で他のミキサーと異なっている。

5.2 バンバリー型ミキサーの改良

(1)翼数の増加

2枚翼から4枚翼に翼数を増やした。2枚翼ミキサーは上から覗いても判るように、空間が大きすぎ、ローター表面を有効に使っていない。そこでもう1組の長短翼が各々のローターに追加された。その結果カーボンブラックの混入と配合物の一体化時間が短くなった。

しかし、2枚→4枚になるとローター間の空間が狭くなるから、充填率が大きくなるとウエイト下に未混合物が残りやすくなる。2枚翼では大きな空間が発生するから、内部に取り込まれやすく、種々の配合に対する適用性は広い。4枚翼ミキサーは生産効率は良いが、配合がある程度限定される。この解決方法として、ローター回転数の練り途中での変速が実際の工程で行われている。

(2)翼長短比の変更

長短比2:1では、配合物の流が悪いことが実験で判明した。そこで翼長比10:1にしたローター(4WH)が開発された。(神戸製鋼所)

(3)前後ローター回転数の等速化

一般にバンバリー型ミキサーは前後ローターを異速で回転さすが、インターミックス型ミキサーに準じて4WHでも、2本のローター翼位相を90°に固定して、等速で回転するミキサーが開発された。(神戸製鋼所)前後ローターの回転数が異なると2本のローターの位置関係が多様化し、練りのメカニズムが複雑になる。等速では1回転を考察すればよいのでわかりやすい。しかし、充填率の適正範囲はさらに狭くなる。この位相のずれ角度については、45°が良いとの説もある。

(4)ローター回転数の制御

従来、ゴム用ミキサーに装置してあるモーターは交流型定速であった。近年直流型のモーターが比較的安価になり、ミキサー用に使用され、運転中でも回転数が容易に制御でき、便利になった。ゴムに強いせん断力を加えないこと、発熱が避けられるなどの目的で、低回転数による運転が可能で品質の向上が期待される。特に低温練りが求められる

図7 バンバリー型ミキサーの装置構成

図8 ローターの断面図

図9 (a)バンバリー型ミキサーのゴム混練り挙動(b)バンバリー型ローター翼

CR (90℃ 以下) NR (140℃ 以下) には必要である。

5.3 各種ミキサーの比較

2枚翼バンバリー型ミキサーについて、その構造を詳しく述べたが、それと比較して、他のミキサーの特徴を述べる。主な相違点はローター翼形状とウエイトの大きさである。これらのミキサーの断面図と展開図を図10に示す。

嚙合式の特徴はランド巾が長く、くい込み角が大きいことである。カーボンブラックの混入・分割は2本のローター間で行われる。2本のローターは谷と山が嚙み合って同一回転数で回っているから、谷と山では周速度が異なり、異速のオープンロールと同じ練り効果が期待できる。チップクリアランスの部分には配合物は流れない。2本のローターによって配合物はそれぞれ逆方向の外側に輸送され、

ウエイトの下に現れる。これをウエイトで加圧することにより、再び中央に流れ、分散効果が期待出来る。そのためウエイトの底面積は、バンバリー型ミキサーに比べてはるかに大きい。このミキサーの特徴は、分散工程が効率よく行われることである。

一方バンバリー型ミキサーは、カーボンブラックの混入・分割が早く行える利点がある。理想的にはバンバリー型ミキサーの次ぎにインターミックス型ミキサーを直列につないで運転するのが良い。

GE-K型ミキサーは、インターミックス型ミキサーを基にして、翼の形をバンバリー型ミキサーに近付けたものである。したがって、カーボンブラックの混入・分割の効率は良くなっているが分散は劣る。

加圧ニーダーは、嚙込角とランド巾が嚙合式と接線式の中間にある。ローター前面での仕事は、バンバリー型ミキサーに比べて効率が悪い。その代わりローターランドと対ローター後面との間で練り効果がある程度期待できる。しかし、嚙合式ほど効率は良くない。ゴムの粗砕や、嚙込にも問題がある。このミキサーはCRの1段練りや、ソフトカーボンを用いるEPDM高充填配合、非補強性充填剤が多量に入っている配合など、フィラー類の凝集が比較的容易に解ける配合に使用すると良い。また、加硫系を入れるファイナル練りプロセスにも使用できる。なお、材料の出入りを早くするため、投入口を大きくしてあるが、結果的にウエイト下での分散効果も期待できる。

おわりに

ゴムの混練技術はまだ未開発の部分が多い。これはゴム会社が配合をノウハウとして公開しないため、機械メーカーの開発が遅れているからである。また、練りに関する実験データも殆ど公開されていないから、まとまった技術の蓄積も少ない。公正な団体が種々のゴムについて標準実用配合を設定し、練りに関する基礎実験を行う必要がある。

最近、ミキサーや関連機器も改良されてきた。練りの理論的な解明も始まったところである。今後の発展を期待したい。

参考文献

- 1) “ゴム技術の基礎”, 日本ゴム協会編, 223 (1999)
- 2) “ゴム混練り技術入門”, 日本ゴム協会誌, 73, 240 (2000)
- 3) “カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術”, 技術情報協会 (1997)
- 4) “ゴム工業便覧 第4版”, 日本ゴム協会編 (1993)
- 5) “ゴム混練り用ミキサー製造各社カタログ”

図10 ミキサーの断面図と展開図