



# ● CNF を複合化したクロロプレンゴム

高分子材料研究所 ゴムグループ

齋藤 俊裕  
石田 直之

## 1. はじめに

クロロプレンゴム (CR) は、性能のバランスとコストパフォーマンスに優れ、中国やインド、東欧など新興国市場における自動車、二輪車の生産拡大に伴い需要が拡大している。

弊社では、クロロプレンゴム「スカイブレン<sup>®</sup>」の生産・販売を行っており、顧客のニーズや市場動向にあわせたグレード開発および品質改良を続けている。

一方、近年注目されているセルロースナノファイバー (CNF) は、植物の構成物質であるセルロースを工業的にナノレベルまで解きほぐしたものである。CNF は、鋼鉄よりも強く軽い材料として、樹脂との複合材料への応用が期待されている。

CNF を樹脂に均一に分散させる方法としては① CNF 表面の疎水化<sup>1)</sup>、② CNF のパウダー化<sup>2)</sup>、③ CNF の解繊と複合化を同時に実施する<sup>3)</sup>などの方法が考案されている。

また、ゴムへの複合化も検討されており、天然ゴム (NR) と CNF の複合材料は、引張応力が向上し、引張強さ、破断伸びのバランスが良好であったと報告されている。<sup>4)</sup>

そこで我々は、CNF が均一に分散した CR 複合体を得るため、当社製品である CR の製造工程にて CNF を CR に複合化することを検討した。

本報では、それにより得られた CNF 複合化 CR の物性について紹介する。これにより将来 CNF 複合化 CR が実用化されることで、二酸化炭素排出量の削減、および木質系バイオマス資源の有効活用による森林保

全に貢献する。

## 2. CNF の複合状態

当社では、前述のように、CR の製造工程にて CNF 導入を検討した。CR はクロロプレンの単量体を乳化重合により重合し、未反応の単量体等を除去して得るが、この際の条件の最適化を行った。図 1 に示すように、条件が適正でないと CNF が凝集して粗分散してしまうが、条件の最適化により CNF と CR の相溶性をより高め、CNF が CR 中で均一に分散した複合体を得た。

## 3. CNF 複合化クロロプレンゴムの物性

### [1] ポリマー性状

CNF を複合化した CR は既存のスカイブレン製品と同様のハンドリングが可能となるよう設計した。今回作製したサンプルと最もポリマー性状に近いスカイブレン B-30 との比較を表 1 に示す。揮発分、チップ形状等は既存の CR と同等であり、原料ポリマーのムー

表 1 ポリマー性状比較

項目	既存 CR (B-30)	CNF 複合化 CR
原料ゴム ムーニー粘度 ML(1+4) 100°C	45~53 (製品規格)	51 (実測値)
外観	白色または淡黄色	
形状	チップ状	
揮発分 [%]	1.0 以下	
結晶化速度	中程度	

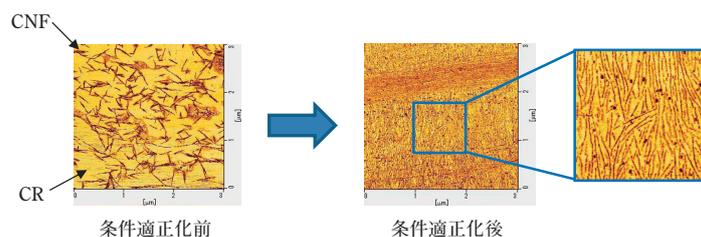


図 1 AFM 観察画像 (CNF 2.5%)

ニー粘度は重合条件を調整することで任意の値に設定が可能である。

## [2] 加工性

CNFを複合化したCRは既存のスカイプレン製品と同様に使用できるよう設計してあるため、混練・成型・加硫工程に特別な配慮や工夫をすることなく使用可能である。

表2に配合例を、図2にその加硫曲線を示す。加硫挙動はほぼ同じであり、同等の加硫条件にて使用が可能である。

## [3] 配合

CNFを複合化したCRは、既存CRと比較して同配合での硬さやコンパウンドの粘度が若干高くなった。そのため補強剤としてのカーボンの低減等が可能である。

また、カーボンを減量することで加硫速度を維持したままスコーチタイムを改善できる。表2に示した配

合（同配合および同硬度配合）で比較したコンパウンド物性を表3および表4に示す。

## [4] 加硫物性

上記のコンパウンドをプレス加硫し加硫シートおよびブロックを作製、物性を評価した。加硫シートは160℃×20分、ブロックは160℃×25分の条件で加硫した。

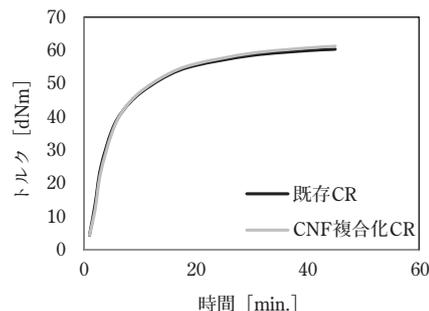


図2 加硫挙動の比較

表2 ゴム配合表

配合剤	[phr]		
	同配合比較 既存CR / CNF複合化CR	同硬度比較 既存CR CNF複合化CR	
CR(B-30)	100	100	100
MgO#150	4	4	4
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5
ワックス	1	1	1
老化防止剤 ODPA	1	1	1
老化防止剤 6PDD	0.5	0.5	0.5
カーボンブラック FEF	40	—	—
カーボンブラック HAF	—	40	—
カーボンブラック SRF	—	—	40
ナフテン油	7.5	7.5	7.5
可塑剤 DOS	7.5	7.5	7.5
ZnO#1	5	5	5
加硫促進剤 ETU	1	1	1
加硫促進剤 TMTD	0.5	0.5	0.5

表3 同配合のコンパウンド物性

項目		同配合比較	
		既存CR	CNF複合化CR
Hs	[JIS-A]	61	68
ムーニー粘度 ML(1+4) 100℃		37	40
スコーチ	t5 [min.]	11.1	11.7
ML(1) 125℃	t35 [min.]	17.8	18.4
加硫挙動 at 160℃	Max. S' [dNm]	60.4	61.3
	Tc90 [min.]	18.4	19.1

表4 同硬度のコンパウンド物性

項目		同硬度比較	
		既存CR	CNF複合化CR
Hs	[JIS-A]	64	63
ムーニー粘度 ML(1+4) 100°C		37	33
スコーチ	t5 [min.]	6.9	13.4
ML(1) 125°C	t35 [min.]	16.1	20.3
加硫挙動 at 160°C	Max. S' [dNm]	57.1	55.7
	Tc90 [min.]	19.8	19.3

CNFは繊維径と繊維長のアスペクト比が高いことから、得られた加硫ゴムシートはCNFの配向方向により異なる物性を示した。CNF複合化CRの繊維に対する方向と、既存のスカイプレンB-30との比較を表5に示す。

CNFの正配向方向では低変位での引張応力、静的せん断弾性率(Gs)、動的特性が向上した(同硬度配合では維持)。一方、CNF反配向方向では、モジュラスが低減し、屈曲耐久性が向上した。

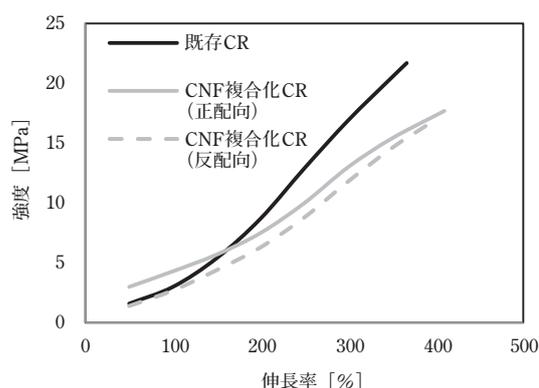


図3 S-S曲線

表5 加硫物性の同硬度比較

			既存CR	CNF複合化CR	
				正配向	反配向
引張物性					
Hs	[JIS-A]	64	63	63	
TB	[MPa]	21.7	17.7	16.5	
EB	[%]	367	410	390	
M100	[MPa]	3.0	4.3	2.7	
M200	[MPa]	8.7	7.5	6.3	
M300	[MPa]	16.9	13.0	11.8	
TR-B	[N/mm]	54	53	51	
Gs=25	[MPa]	1.18	1.68	1.14	
耐熱老化性 (100°C×3日)					
Hs 変化	[Point]	+6	+4	+4	
TB 変化	[%]	+5	±0	-2	
EB 変化	[%]	-13	-14	-12	
圧縮永久歪み (100°C×3日)	[%]	30	24	33	
デマッチャ耐久性試験					
亀裂成長	[回]	280	840	1090	
亀裂発生	[万回]	130	100	380	
動的特性 (静歪5%、動歪0.5%、10Hz)					
E'	25°C [MPa]	12.55	9.39	7.21	
	75°C [MPa]	8.56	7.41	5.69	
tan δ	25°C	0.215	0.148	0.150	
	75°C	0.143	0.099	0.085	

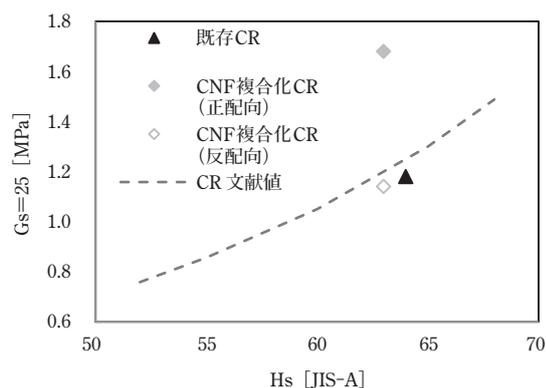


図4 硬度とGs=25の関係

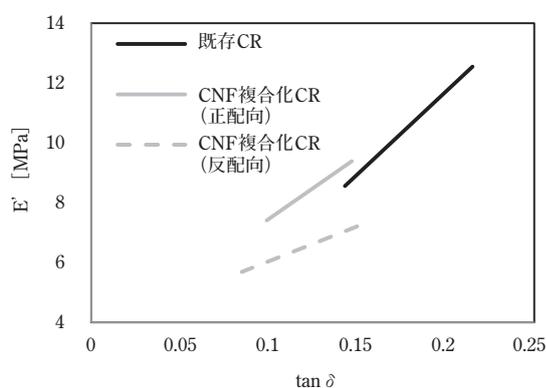


図5 動的粘弾性

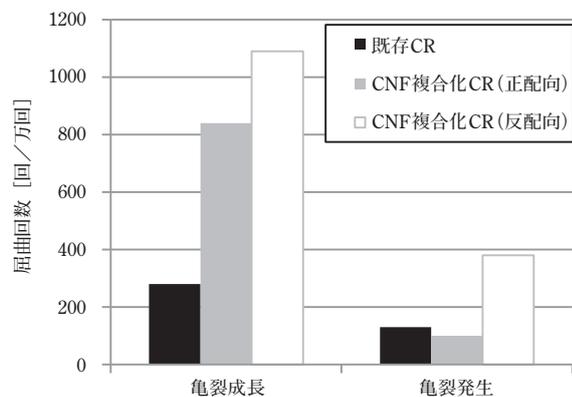


図6 屈曲耐久試験

#### 4. 実用化に向けた検討

ラボにおける小スケール検討にて良好な物性が得られたことから、実機を想定したスケールアップの検討を現在実施中である。

現在ラボ検討の約1000倍スケールに拡大し、CNFの複合化を実施しているが、ラボ品と同等の加硫ゴム物性が得られている。

スケールアップ品もCNFの分散状態が良好であることも確認しており、自動化など多少の設備投資は必要ではあるが、実機での生産に大きな問題は無い。

#### 5. おわりに

本稿で紹介したCNFを複合化したCRは、既存のCRと同様に使用可能でありながら、配合設計の幅を広げ、高性能配合、低/高充填配合等を可能とすることができる。また、ナノファイバーの配向性を制御することで、配向方向に応じた力学物性が得られる。さらに、当社の保有するCR重合技術を用いて、CNF複合化に特化したタイプの新たなスカイプレン製品も検討中である。今後も引き続き顧客ニーズを取り入れ、グレード設計を実施していく。

また、当社ではスカイプレンだけでなく、CRよりも耐候性・耐熱性に優れたクロロスルホン化ポリエチレン (CSM) およびアルキル化クロロスルホン化ポリエチレン (extos<sup>®</sup>) を保有している。これらのゴムに対しても、CNFの複合化による更なる高性能化可否を検討している。

今後も引き続き、環境に優しく高性能な製品ラインナップを取り揃えて社会に貢献する事業を展開していきたいと考える。

#### 6. 参考文献

- 1) 富岡恒憲、日経 x TECH、セルロースナノファイバー (CNF) (2013)
- 2) 佐藤明弘、工業材料、65 (8)、64-65 (2017)
- 3) 仙波健、工業材料、65 (8)、29-34 (2017)
- 4) 長谷朝博、セルロースナノファイバーの均一分散と複合化、305-317 (2018)