

ポリクロロプレンの加工性におよぼす カーボンブラックの影響

迫 村 寿 男
井 本 博
中 村 互 志

Effect of Carbon Black Type on Processing Properties of Polychloroprene

Toshio Sakomura
Hiroshi Imoto
Hiroshi Nakamura

Polychloroprene was compounded with six types of carbon black (FT, SRF, FEF, HAF, ISAF, ECF) and the effects of carbon black type on processability were studied. The results were summarized as follows:

- 1) All of the carbon black types incorporated into rubber, form carbon gel during mixing in an internal mixer.
- 2) The carbon gel content of small particle sized carbon blacks such as FEF, HAF, ISAF or ECF show almost constant values which were higher than those for large particle sized carbon blacks such as FT or SRF.
- 3) Die swell and mill shrinkage of the compounds were improved by increasing the carbon gel content, but the Mooney scorch rate increased and the rate of incorporation of process oil decreased by increasing the carbon gel content.
- 4) The processability of the compound having tight carbon gel is better than that having loose carbon gel, when the amount of these two gels are equivalent.
- 5) The tensile strength and hardness of vulcanizates increase and elongation at the break decreases by increasing the carbon gel content.

It appears that the processability depends upon the carbon gel content and its characteristics. In addition, it appears that the carbon gel in the compound shows the same effects as polymer gel on the processability.

1. まえがき

一般のゴム製品には、製品に要求される物性を得るために、またはコストダウンの目的で、充てん剤が混合されている。充てん剤のなかでもカーボンブラックは、ゴムの補強剤として最も多く使用されており、得られる製品の加工性、物性は、混合したカーボンブラックの性質によって異なる¹⁾。このような加工性、物性の変化は、カーボンブラックの粒子の大きさ、粒子の表面状態、粒子のストラクチャーの相異によると考えられる。

[1] カーボンブラックの粒子の大きさ

ゴム中に分散したカーボンブラックによって、ゴムが補強されるためには、ゴムとカーボンブラックの粒子が十分接触しなければならない。カーボンブラックの粒子を小さくすると、単位重量あたりの表面積が大きくなり、ゴム分子との接触面積が増すため、ゴムに対する補強性が増すと考えられる。一方、カーボンブラックの粒子が小さいと、カーボンブラック間の凝集が起りやすく、ゴムへ混合した場合分散不良の原因になる。ゴムの破断時の強度は、ゴムの平均的な強度ではなく、応力に

Table 1 Properties of Carbon Black

Carbon black	Particle size (m μ)	Surface area (cm ² /g)	Oil absorption (cc/g)
FT	140 — 180	12 — 23	2.5
SRF	56 — 80	20 — 30	0.75 — 0.93
FEF	30 — 52	41 — 59	1.29 — 1.66
HAF	25 — 45	75 — 103	0.78 — 1.65
ISAF	20 — 27	113 — 128	1.18 — 1.75
ECF	30	190	2.5 — 3.1

よって破壊しやすい欠陥部分の物性が支配的であるため、分散不良（欠陥部分と考えられる。）は、製品の物性を低下させるであろう²⁾。

〔2〕カーボンブラック粒子の表面状態³⁾

カーボンブラック中には、C原子以外にO、H原子が含まれており、その量は、カーボンブラックの製造方法、貯蔵期間によって異なる。これらの原子は、カーボンブラック粒子の表面に、フェノール性水酸基または、キノンとして存在し、ラジカルと反応することが知られている。ゴムに配合剤を混練する場合、機械的せん断力によって切断されたゴム分子は、ラジカルを発生し、発生したラジカルは、カーボンブラック粒子表面のラジカル受容体と反応して、ゴム分子がカーボンブラック粒子と結合する。このようにして生成したゴムとカーボンブラックの結合を、カーボングルまたは、バウンドラバーという。カーボングル中のゴム分子は、分子運動が束ばくされるために、充てん剤の体積を増した場合と同様の効果を与え、補強性が増すと考えられる。

〔3〕カーボン粒子のストラクチャー

粒子の小さいカーボンブラックでは、カーボンブラック粒子相互が融着したつながりが認められる⁴⁾。このような鎖状構造を、ストラクチャーという。ストラクチャーの発達したカーボンブラックは、粒子同志が凝集しにくいので、ゴムに混合した場合、分散しやすく、物性値を改良すると考えられる。

本報では、市販カーボンブラックの中から、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、ECFを選び、ポリクロロプレんに混合して、上記のカーボンブラックの性質のうち、カーボンブラック粒子の大きさと加工性の関係を考察した。

2. 実験

〔1〕試料

実験に用いたポリクロロプレンの試料は、Distugil社

(仏)で製造されたブタクロールMC30である。ブタクロールMC30は、トランス構造をもち、粘度平均分子量32万、ムーニー粘度50で、結晶化速度の比較的速いメルカプタン変成タイプのポリクロロペンである。

ブタクロールMC30に混合したカーボンブラックは、市販カーボンブラック、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、ECFの6種類で、それらの粒径、表面積、吸油量をTable 1に示す。吸油量は、一定量のカーボンブラックに、綿実油を滴下しながら練った場合のカーボンブラックの流動限界に達するに要する綿実油量を表わし、カーボンブラックのストラクチャーの程度に比例する量である。

〔2〕混練

Table 2に配合を示す。ZnO Ethylenethioureaを除いた配合剤を容量1.7l、ローター回転数80rpmのインターナルミキサーを使用して、Table 3の手順で混練した。

混練中は、ローター、ケーシングに冷却水を通し、混練後ただちに、ゴムを10インチロールで、厚さ約3mmのシートにして、放冷した。ZnO、Ethylenethioureaは、押出機中でのスコーチを防止するため、押出試験後、10インチロールで加えた。

Table 2 Mix Recipe

Butaclor MC 30	100 (phr by weight)
Magnesium oxide	4
Phenyl beta naphthylamine	2
Stearic acid	1
Caron black	50
Process oil (naphthenic)	10
Zinc oxide	5
Ethylenethiourea	0.5

Table 3 Method of Mixing

Time	Procedure
0 min.	1. Switch on machine and check that the air pressure with the ram down is 4 kg/cm.
	2. Run cold water through the rotors and the jacket of the mixer.
	3. Lift the ram, charge the rubber, lower the ram.
1 min.	4. Start the clock.
	5. Lift the ram, charge the magnesium oxide, stearic acid and phenylbeta naphthylamine via chute and lower the ram gently.
2 min.	6. Lift the ram, charge the carbon black via chute and lower the ram.
5 min.	7. Lift the ram, charge the process oil via chute and lower the ram.
8 min.	8. Open the mixer door and discharge the mix.
	9. Ensure the whole of the mix has been discharged, switch off machine and stop cold water.

〔3〕カーボンゲル量の測定

ZnO, Ethylenethiourea を加えないシートから、約0.5 gの試料をとり、縦断して、100メッシュのステンレスの金鋼でつくったカゴに入れる。試料を入れたカゴを、ベンゼン 100ml 中に40時間浸漬したのち、重量を測定して、不溶解分(%)を求めた。この方法で求めたカーボンゲル量は、無機物に対する補正を行っていないので、みかけのカーボンゲル量である。

〔4〕ムーニー粘度、スコーチタイム

J I S. K-6300 にしたがって、ムーニー粘度を 100°Cで、スコーチタイムを125°Cで測定した。

〔5〕ロール収縮性

500gの混練ゴムを、表面温度50°C、間隙1mmに調整した8インチロールにまきつけて1分後にロールをとめ、列理方向および列理直角方向に100mm間隙の刻印をつける。シートをロールから切りはなして24時間室温に放置後、刻印間の距離を測定して、収縮率を計算した。

〔6〕押出試験

混練したゴムを、10インチロールにまきつけ、厚さ3mm、幅50mmのリボン状シートに切り出して、押出試験の試料とした。試験に用いた押出機はD:50mmφ、L/D:8、ピッチ=25mmで右二重のスクリューをもち、試験条件は、スクリュー回転数40rpm、シリンダー、ヘッド、ダイの温度はそれぞれ、50、60、100°Cである。ダイは、ガーベダイを使用した。試料を一定の速度で加え、押出状態が安定したのち、押出圧、押出量、ダイスウエル、押出ゴムの表面状態を測定した。

(1) 押出圧

押出状態が安定した後、ヘッドの圧力をブルドン管式

圧力計によって測定した。

(2) 押出量

一定時間に押出されたゴムを切りとり、その重量、密度を測定して、1分間に押出されるゴムの体積を計算した。

(3) ダイスウエル

押出されたゴムを一定の長さで切りとり、その重量を測定して、次式によりダイスウエルを計算した。

$$\begin{aligned} \text{ダイスウエル}(\%) &= (S/S_0 - 1) \times 100 \\ &= (W/(\rho l S_0) - 1) \times 100 \end{aligned}$$

S: 押出されたゴムの断面積 (cm²)

S₀: ダイの断面積 (cm²)

W: 押出されたゴムの重量 (g)

l: 押出されたゴムの長さ (cm)

ρ: 押出されたゴムの密度 (g/cm³)

(4) 押出されたゴムの表面状態

押出されたゴムの、スウエル、エッジ、コーナ、表面を肉眼で観察し、ASTM, D-2230にしたがって1~4点の点数法により評価した。点数の多いものほど良いことを示す。

〔7〕加硫ゴムの引張試験

150°Cで10、20、30、60分加硫し、J I S K-6301にしたがって、引張強さ、伸び、硬さを測定した。

3. 実験結果および考察

〔1〕インターナルミキサーによる混練挙動

インターナルミキサーでゴムを混練する場合は、チャンパー内で混練が行なわれるために、ロール混練の場合のように、直接肉眼で混練挙動を観察することができない。したがってインターナルミキサーの混練では、イン

ターナルミキサーのローターに負荷されるトルクの変動を観察し、混練挙動を推定する方法が実用的であろう。

Fig. 1 ~ Fig. 6 に 6 種類のカーボンブラックを加えた場

合の混練トルクの変化を示す。ここで便宜的に、混練トルクのピークを右端から 1 ~ 4 と呼ぶことにする。

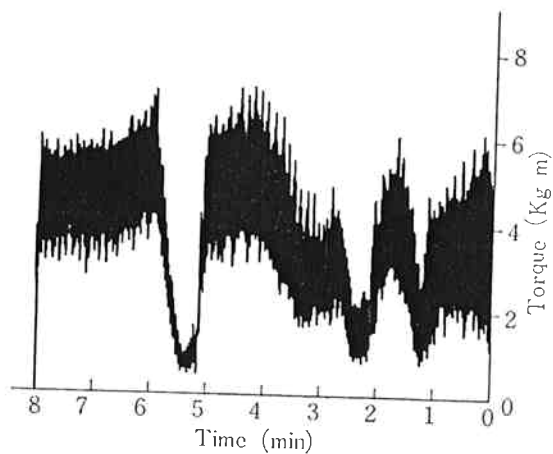


Fig. 1 Mixing Behavior of FT

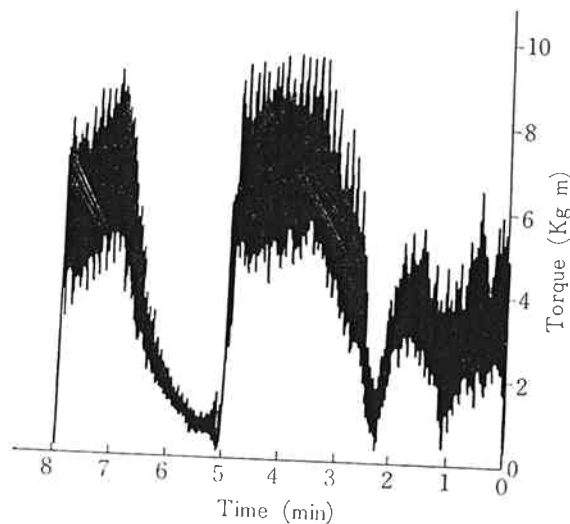


Fig. 4 Mixing Behavior of HAF

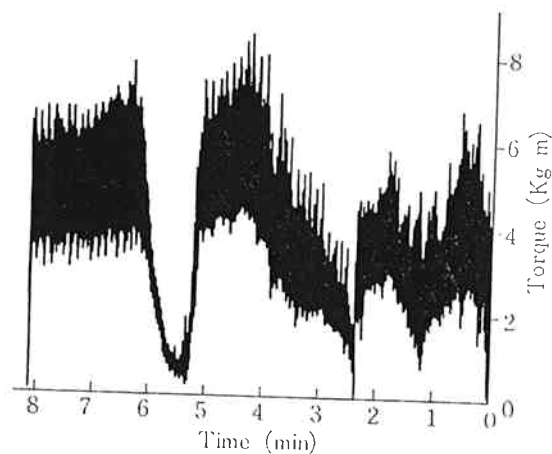


Fig. 2 Mixing Behavior of SRF

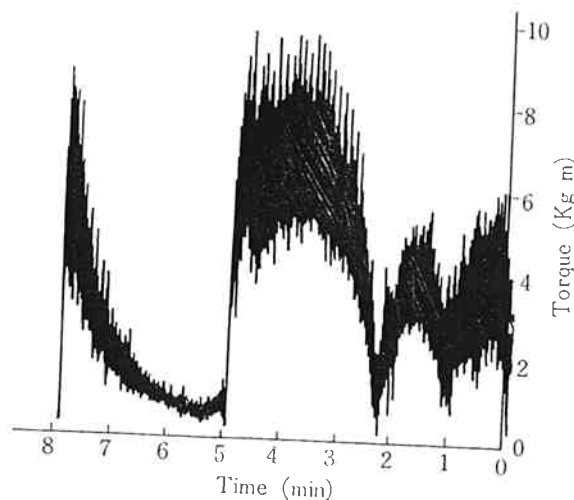


Fig. 5 Mixing Behavior of ISAF

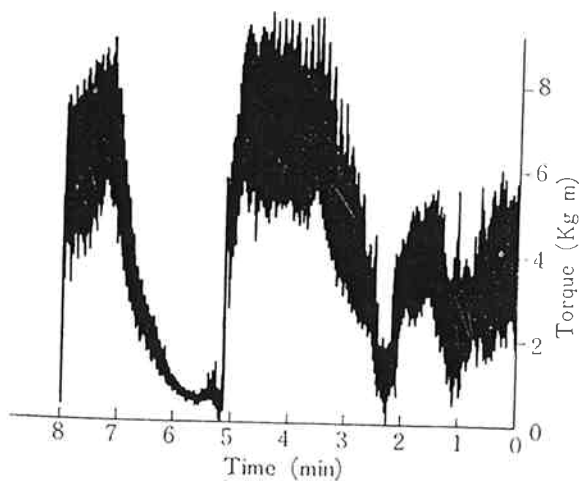


Fig. 3 Mixing Behavior of FEF

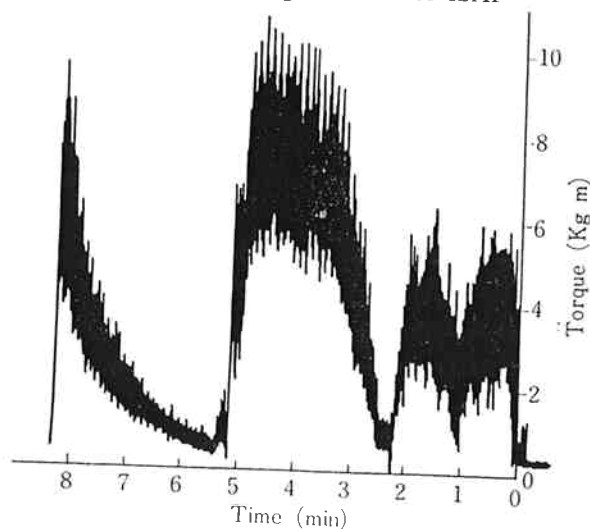


Fig. 6 Mixing Behavior of ECF

(1) ピーク1

CRを投入したのちのトルク変化で、CRの素練りによる分子切断と、発熱にともなう温度の上昇によって、粘度が減少するために、トルクは時間と共に減少する。

(2) ピーク2

MgO, phenyl- β -naphthylamine, stearic acid を加えたのちのトルク変化を示す。これらの配合剤のCRに対する補強効果は、ほとんどないと考えられるが、添加後トルクの上昇がみられる。これは、配合剤の潤滑効果によるゴム温度の低下が主な原因と思われるが、アミン系の老化防止剤は、CRのゲル化を促進することが報告されており、老化防止剤も多少影響するであろう。

(3) ピーク3

カーボンブラック投入後のトルク変化で、カーボンの種類によってピークの形状が異なる。FT, SRFのような比較的粒径の大きいカーボンブラックでは、投入後、平坦部がみられるが、粒径の小さいカーボンでは、投入と同時にトルクが上昇する。カーボンブラックが、ゴム相中へ分散する過程は、次のように考えられる⁵⁾。

(a) カーボンブラック-ゴム相に分離している状態

カーボンブラックの投入以前、ゴムはミキサー中で、一つのかたまりとして存在するであろう。このような系に、カーボンブラックを加えると、一部のカーボンブラック粒子はゴム表面に付着するが、大部分はゴム相と接触しない状態にある。カーボン投入直後、混練トルクが減少するのは、ゴム相と接触していないカーボンブラック粒子が、潤滑剤として作用しゴム相にかかるせん断力が小さくなるためであろう。

(b) カーボンブラックがゴム相に混入される過程

ゴム相が、せん断力によって、変形、破壊し、新しいゴム表面が形成されるにしたがってカーボンブラック粒子の付着が進行する。この過程では、ゴム相の細分化が起り、ゴム相間の接触が付着カーボンブラック粒子によって妨害されるために、比較的低いトルク値を示すであろう。さらに混練を続けると、ゴム表面のカーボンブラックの密度が減少して、ゴム相互が接触し再びゴム相が一体化する。

(c) 混入されたカーボンブラックがゴム中に分散する過程

ロールで、カーボンブラックを混入した直後、切り返しを行なうと、ゴム内部にカーボンブラックが分散していないことから明らかなように、ゴム表面から混入されたカーボンブラックはゴム中に均一に分布せず、局部的に密度の高い部分が存在する。(b)の過程で一体化したゴムは、せん断力をうけて変形することによって、カーボンブラックの密度を均一化し、ゴムの接触面積が増大する。この過程では、カーボンブラックの補強効果のために、(b)に比べて高いトルクを示すであろう。

Fig. 1 にみられるトルクの平坦部分は(b)の過程を示していると考えられる。粒径の小さいカーボンブラックの場合、平坦部がみられないのは、カーボンブラックの混入と同時にゴムが補強され、ゴムの変形が起りにくくなり、混入過程が終了する前に、ある程度の分散過程が進行するためと思われる。

(4) ピーク4

プロセスオイル添加後のトルク変化で、カーボンブラックの粒径が小さくなるにしたがって、トルクの立ち上がりが遅く、オイルの混入速度が遅くなることを示している。

Table 4 に最大トルク、最高ゴム温度、プロセスオイルを添加後最大トルクに達するまでの時間を示す。

オイル混入速度以外、カーボンブラックの粒径がある程度以下(FEF以下)になれば混練挙動に差はなくなる。

〔2〕カーボンゲル

Table 5 にカーボンゲルの生成量を示す。カーボンゲル量は、カーボンブラックの粒径が小さくなるにつれて増すが、粒径がFEF以下の場合には、ほぼ一定の値を示す。ゴム中のカーボンゲルは、オイルの混入を妨害すると考えられる。HAFとISAFは、ほぼ同一のカーボンゲル量を示すが、ISAFの混入速度は、HAFに比べて約1/2の速度であることからカーボンブラックの種類によって、カーボンゲルの性質が異なっていることが推察される。

Table 4 Effect of Carbon Black Type on Mixing Behavior

Carbon black	FT	SRF	FEF	HAF	ISAF	ECF
Max. mixing torque (kg-m)	5.0	5.8	7.2	7.0	6.9	7.5
Max. mixing temp. (°C)	73	81	98	100	98	96
Incorporation rate of the oil into rubber(min.)*	0.6	0.8	1.8	1.8	3.0	3.0

* Time required for the mixing torque to reach maximum after the oil was added.

Table 5 Effect of Carbon Black Type on Content of Carbon Gel

Carbon black	FT	SRF	FEF	HAF	ISAF	ECF
Carbon gel content (%)	11.0	35.4	45.0	50.0	49.5	46.7

Table 6 Effect of Carbon Black Type on Mooney Viscosity and Scorch Time

Carbon black	FT	SRF	FEF	HAF	ISAF	ECF
Mooney viscosity (ML ₁₊₄ (100))	40	54	68	72	79	110
Scorch rate t ₅ (min.)	10.2	10.4	8.3	7.2	5.5	5.3
t ₁₀ (min.)	12.5	12.5	10.3	8.6	6.5	6.3
t ₃₅ (min.)	19.5	19.1	17.4	12.2	9.0	8.8

Table 7 Effect of Carbon Black Type on Mill Shrinkage

Carbon black	FT	SRF	FEF	HAF	ISAF	ECF
Mill shrinkage(%)						
parallel to grain	-45	-44	-29	-30	-24	-17
perpendicular to grain	22	17	8	8	7	6

[3] ムーニー粘度およびスコーチタイム

Table 6 にムーニー粘度 (ML₁₊₄(100)) とスコーチタイムを示す。ムーニー粘度は、ゴムの溶融粘度に比例すると考えられ、充てん剤を含んだポリマーの溶融粘度について次式が成立するといわれている¹⁾。

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha A + \beta A^2)$$

η : 充てん剤を含むポリマーの粘度

η_0 : 充てん剤を含まないポリマーの粘度

ϕ : 充てん剤の体積分率

α, β : 定数

ここでは、混練したカーボンブラックの体積が一定であるから、ゴム-カーボンブラック間に相互作用がなければ、ムーニー粘度 (η) はほぼ一定の値を示すはずであるが、ムーニー粘度は、カーボンブラックの粒径が小さくなるほど大きくなる。ゴム-カーボンブラックの相互作用は、生成したカーボンゲルの量と性質によって表わされると考えられる。Table 5 に示したカーボンゲルの生成量と、ムーニー粘度を比較すると、FEFより小さい粒径をもつカーボンブラックのカーボンゲルの生成量は、ほぼ一定であるのに対して、ムーニー粘度は68から、110まで変化する。したがって配合ゴムの溶融粘度は、カーボンゲル量のみでなく、カーボンゲルの性質も影響すると考えられ、粒子の小さいカーボンブラックでは、かたいゲルを生成するために、ムーニー粘度が大き

くなると思われる。

スコーチタイムは、架橋反応による、粘度上昇速度を表わすものであり、架橋反応速度と架橋反応によって生成したゲルの形状に依存すると考えられる。架橋反応速度は、カーボンブラック粒子表面の活性基の影響をうけ生成ゲルの形状は、カーボンゲルの性質によるであろう。いずれの要因が支配的であるか明らかでないが、スコーチタイムは、粒子が小さいカーボンブラックほど短くなる。

[4] ロール収縮性

Table 7 にロールから切りはなしたシートの列理方向および、列理直角方向の収縮率を示す。ゴム分子鎖は、ロール間でせん断力を受けると、ロールの円周方向に配向するために、列理方向 (ロールの円周方向) に収縮し、列理直角方向に膨張する。FT, SRFなどの粒径の大きいカーボンブラックでは、収縮が大きく、FEF以下の粒形をもつカーボンブラックでは、ほぼ一定の値を示すが、かたいカーボンゲルを生成すると考えられるISAF, ECF, の収縮率は小さい。

[5] 押出性

Table 8 に、ヘッドの押出圧力、押出量、ダイスウェル、押出されたゴムの表面状態を示す。押出圧力は、ゴムの粘度に比例する量であり、ムーニー粘度にほぼ比例して変化する。押出量と、カーボンブラックの粒径の大

Table 8 Effect of Carbon Brack Type on Extrusion

Carbon black	FT	SRF	FEF	HAF	ISAF	ECF
Extrusion pressure (kg/cm ²)	50	60	70	75	80	100
Extrusion rate (cc/min.)	200	260	310	290	240	270
Die swell (%)	121	90	56	60	58	38
Extrusion appearance						
swell	2	2	4	4	4	4
edge	1	2	4	4	4	4
corner	3	3	4	4	4	4
surface	2	3	4	4	4	4

Table 9 Effect of Carbon Black Type on Physical Properties of Vulcanizate

	Cure time (min.)	FT	SRF	EFE	HAF	ISAF	ECF
Tensile strength (kg/cm ²)	10	169	194	210	216	214	199
	20	179	213	225	234	238	219
	30	186	206	227	236	252	217
	60	180	215	222	249	254	220
Elongation at break (%)	10	800	560	410	400	430	370
	20	630	470	330	340	360	290
	30	620	410	320	310	340	260
	60	530	390	280	290	310	240
Hardness	10	48	57	65	69	71	76
	20	52	61	69	72	74	79
	30	53	61	70	73	75	79
	60	55	63	71	74	76	81

きさと直接比例関係は、認められないが、粒径の小さいカーボンブラックの方が、押出量は大きくなる傾向がある。ダイスウェルは、ロール収縮性と同様、カーボンゲルの生成量、およびカーボンゲルのカタサに関係すると思われる。押出されたゴムの表面状態は、粒径の比較的大きいFT, SRFをのぞいて、差は認められなかった。ゴムに、ゲル化した Polymer を blend した場合にも、ダイスウェル、表面状態の改善がみられカーボンゲルは、ゲル化した polymer と同様な効果を与えている⁶⁾。

[6] 加硫ゴムの引張強度

Table 9 に引張強度、切断時の伸び、硬さを示す。カーボンブラックの粒径が小さくなると引張強度、硬さが増し切断時の伸びが減少する。一般にゲル化したポリマーを blend した場合は、強度が減少するが、カーボンゲルは、補強性をもつので、強度は、逆に増大する。

4. 結 論

ポリクロロブレンに、カーボンブラックを混練すると、カーボンゲルが生成し、その生成量および性質は、カーボンブラックの種類によって異なる。FEF, HAF, ISAF, ECFのような、比較的粒径の小さいカーボンブラックは、FT, SRFのような、粒径の大きいものに比べて、カーボンゲルの生成量が多い。ロール収縮性、押出時のダイスウェルは、カーボンゲル量の多いもの程、小さくなるが、ムーニー粘度、スコーチ性が増し、オイルの混入速度が低下する。また、ISAF, ECFは、FEF, HAFとほぼ等しいカーボンゲル量を生成するが、オイル混入速度、収縮性等が異なり、FEF, ECFに比べて、かたいカーボンゲルを形成すると考えられる。カーボンゲルを含む混練ゴムは、ゲル化したポリマーをブレンドした場合と同様、加工性改善を

するが、カーボンゲルが補強性を示すのでゲル化ポリマーの場合のような、強度の低下はみられない。

文 献

- 1) Gerard Kraus; "Reinforcement of Elastomers," Interscience Publishers, New York (1965).
- 2) 佐藤良泰; "ゴム協", 39, 602 (1966).
- 3) 大北熊一; "ゴム協", 37, 35 (1964).
- 4) J.B. Horn; *Rubber and Plastic Age*, 50, 457 (1969).
- 5) 草水純男; "ゴム協", 36, 1011 (1963).
- 6) Stephen L. Rosen; *Applied Polymer Symposia*, No. 7, 127 (1968).