

## 粉末クロロプレングムの特徴

林 隆 夫  
有 吉 隆 司  
坂 中 靖 弘

### Some Characteristics of Powdered Chloroprene Rubber

Takao HAYASHI  
Takashi ARIYOSHI  
Yasuhiro SAKANAKA

Powdered rubber has the characteristic of good dispersibility into other materials. As a result, it is possible to shorten the mixing time and to combine with a good deal of filler and/or fiber. This paper describes the outlines of various mixing methods and the uses of powdered chloroprene rubber.

#### 1. はじめに

粉末ゴムはゴム加工技術の進歩に伴い、自動計量や連続加工成型が可能なることから、液状ゴムとともに、将来のゴムの姿であるとして注目を浴びている。

又、粉末ゴムは分散が早いので、混練サイクルを短縮できるという特徴を持っている。このため、消費電力の節減により省エネルギーとなる、あるいは生産性の向上により省力化ができるという点でも期待されている。

現在、国内市場で上市されている粉末ゴムとしては、古くから知られているニトリルゴム（商品名はハイカー等）に加えて、天然ゴム（商品名はクルーズ）がある。又特殊タイプとしてポリノルボルネン（商品名はノーソレックス）が粉末ゴムの一つに数えられる。

さらに最近、西独のヒュールス社から粉末スチレン・ブタジエンカーボンマスターバッチの開発に成功したとの発表があった。これによれば、6000トン／年のパイロット規模で粉末ゴムを製造、販売するようである。

このように年とともに、上市される粉末ゴムの種類が増えてきており、粉末ゴムに対する市場の関心が高まってきたと考えられる。

クロロプレングム（以下CRと略す）の粉末についてはまだ日本市場で上市されるまでには至っていない。しかしながら、東洋曹達工業株式会社では昭和59年の初めに、5トン／月の生産能力を有するパイロットプラントを設置

した。現在、東洋曹達工業株式会社のCR（商品名スカイプレ）の各グレードを試作しており、各グレード名の頭にPを付けた名称で、たとえばB-30であればPB-30として市場に提供、市場開発および用途開発を行なっている。

粉末CRに関しては、その製造法<sup>1)</sup>、加工法<sup>2)</sup>、基本物性<sup>3)</sup>等についてはすでに報告した。又、これらを簡単にまとめた形でも報告した<sup>4)</sup>。

その後の発展の中で、粉末CRの製造に関する電気化学工業株式会社の特許が数件公開された<sup>5)</sup>以外、粉末CRに関する大きな変化は見られていない。

ここでは、粉末CRのパイロットプラント設備の設置以来、市場開拓および用途開発してきた中で得られた種々の情報や知見を基に、粉末CRの加工法あるいは用途を中心にして述べていく。

#### 2. 粉末 CR の加工

ゴムは一般にロールあるいはバンバリーやニーダーのようなミキサーを用いて混練される。混練後、プレス、押出機、射出成型機で成型、加硫してゴム製品ができ

- 1) 林, 坂中, 東洋曹達研究報告, 24, 3 (1980)
- 2) 有吉, 長嶺, 桑田, 兼重, 東洋曹達研究報告, 25, (1981)
- 3) 有吉, 林, 坂中, 東洋曹達研究報告, 26, 17 (1982)
- 4) 林, 高分子加工, 32, 42 (1983)
- 5) 特開 58-180501, 特開 58-189201, 特開 58-18902

る。

CRもこのような方法によって加工成型される。ここでは既存のゴム混練機を用いて混練した時の結果について述べると同時に、ゴムが粉末であるという特徴をいかした加工法、連続混練や押出混練あるいは特殊な加工法について検討した結果を述べる。

粉末ゴムの大きな特徴の一つは、既存のゴム混練機を用いても、ゴムの分散が早いので混練サイクルの短縮ができることにある。

### 〔1〕 既存の混練機による混練

このため、加工における節電による省エネルギー化あるいは生産性向上による省力化を図ることができる。粉末CRの場合にも同様であり、粉末CRの分散性が良いことについてはすでに報告した<sup>2)</sup>。

ここでは、粉末CRをバンバリーミキサーで混練すると、従来のチップを混練するのと比較して、どの程度の電力を節減できるか検討した結果について述べる。

表1から明らかのように、ゴムへのカーボン混入時間(BIT)は粉末CRの方がチップゴムに比べて早く、カーボンの分散性が良いことがわかる。表1にはBITに達するまでに要する消費電力をピコメーターで測定、積算した結果も示した。このBITを混練終了の目安として、粉末CRとチップゴムを比較すると、粉末CRの消費電力はチップゴムの場合より95WH/l(38%)少なく、かなりの電力節減が可能である。

Table 1 Mixing with Banbury Mixer

Rubber	Mixing Time (min)	BIT (min)	Power Consumption (WH/l)
Chip	5	3.5	250
	6	3.2	244
	8	3.6	259
	12	3.1	232
Average		3.3±0.24	246±11
PWR	4	1.7	146
	4	1.7	153
	6	1.9	146
	6	1.9	159
Average		1.8±0.12	151±6

note: Power consumption was measured with Picometr Recipe: PB-30 100, Mg 4, SRF 50, LPO 10

この結果は試験用バンバリーミキサーで混練した時のものであるが、実用機である3号バンバリミキサーでも同じ結果が得られており、粉末CRは混練経済性にすぐれたゴムであるといえる。

又、ニーダーミキサーでも、バンバリーミキサーと同

じ結果が得られる。ここでは詳細に述べないが、ある工業用部品の配合で、内容積が10lのニーダーミキサーで混練した時の結果は次のようであった。

混練をアップサイドダウン方式で行なった所、同じ状態まで混練するのに要した時間がチップゴムの場合10分であったのに比較して、粉末CRでは5分で済み、混練時間の大幅な短縮が可能であった。特に、低硬度のゴム製品の方が混練しやすいという結果を示した。

以上のように、粉末CRを用いると、バンバリーミキサー等の既存の混練機でも従来のチップゴムより混練しやすく、粉末CRは加工経済性のあるゴムであると言える。

### 〔2〕 連続混練

ゴムが粉末であるという特徴を最大限にいかす加工法は言うまでもなく、次のようなものである。そのプロセスは自動計量による粉末コンパウンドの作製、コンパウンドの定期供給による連続混練、混練物の押出成型あるいは射出成型というサイクルからなる。この加工プロセスは将来のゴム加工の姿の一つであると言われている。

このような観点から、何種類かの粉末ゴム用の連続混練機が開発され、市場に紹介されている。連続混練機の開発は、特にヨーロッパにおける関心が高く、たとえばBayer社のコンパクト、Berstroff社のミキシング押出機、Werner & Pfleiderer社の押出コンパクト等がある。

日本においても、(株)神戸製鋼所がこのタイプの連続混練機の開発に取り組んでおり、ミクストロンという名称で市場に出している。ミクストロンを用いると、ポリ塩化ビニルだけでなく、粉末CRや粉末天然ゴム等の粉末ゴムを連続混練することができる。

これらの混練機はいずれもスクリュウの部分に特徴がある。ミクストロンの場合、図1に示すように、二軸かみ合わせタイプであって、スクリュウのL/Dは4.4と短く、材料の供給部分と混練部分とからなっている。各部

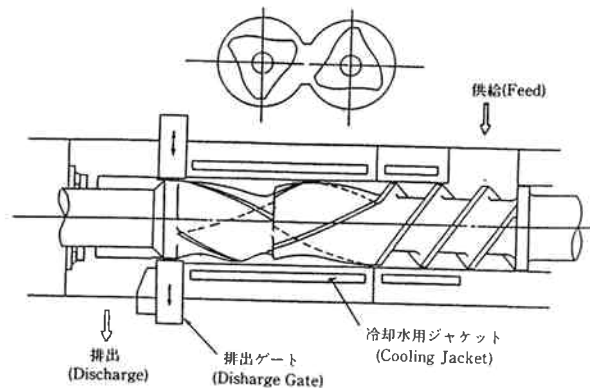


Fig 1 Screw of Mixtron

Table 2 Formulation

Ingredient	PB-30	PR-22
PB-30	100	
PR-22		100
MgO #150	4	4
SRF	40	50
Activated Ca Carbonate	15	
LPO	15	7
Stearic acid		2
Anti-PA		2
ZnO #1	5	10
Acc 22-c	0.8	

Table 3 Continuous Mixing

Sample No	Rotor (rpm)	Production Rate (kg/h)	Specific Energy (KWh/kg)	Rubber Temperature (°C)
PB-30-1	90	100	0.156	110
PB-30-2	90	300	0.080	110
PB-30-3	90	400	0.070	105
PB-30-4	90	500	0.064	104
PR-22-1	90	200	0.108	103
PR-22-2	90	400	0.068	96
PR-22-3	90	600	0.063	107

分のL/Dは各々2および2.4であり、ミクストロンはコンパクトな連続混練機であると思われる。

この混練機の一つであるスクリュウの径が120mmのミクストロンACM-120を用いて、二種の粉末CR、メルカプタン変性タイプ(PB-30)とイオウ変性タイプ(PR-22)の連続混練を行なった。

混練には、表2に示したように、加硫剤や加硫促進剤

をも含んだ粉末フルコンパウンドを用いた。このコンパウンドは川田製作所製の内容積が100ℓのヘンシェルミキサー、SMB-100を用い次のようにして作製した。まず初めに粉末や各種の固体配合剤を一括してミキサー内に投入する。約1分間混合後、次にオイルを約30秒間にわたって加え、添加後さらに約1分間混合を続ける。混合中のコンパウンドの発熱もなく、容易にさらさらした粉末コンパウンドを得ることができる。

Table 4 Physical Properties(Cure: 150°C)

SAMPLE		PB-30-1	PB-30-2	PB-30-3	PB-30-4	Roll Mix	PR-22-1	PR-22-2	PR-22-3	Roll Mix
		100kg/h	300kg/h	400kg/h	500kg/h		200-kg/h	400kg/h	600kg/h	
ML 1+4 Comp 100°C		53	52	51	51	44	43	43	44	41
Mooney Scorch										
ML 1	Vm	39	39	38	39	34	28	29	29	28
(125°C)	t 5 (min)	11.2	11.4	12.4	12.2	11.9	29.2	28.9	28.0	28.2
	t 35(min)	24.8	24.9	27.6	27.1	24.2	48.5	47.4	46.3	47.0
Carbon Gel	(%)	40.5	39.8	38.7	39.1	36.9	43.3	43.6	44.8	44.2
Cure Time (min)										
TB (kg/cm <sup>2</sup> )	20	164	160	160	160	166	179	175	172	182
	40	168	167	164	160	161	183	188	180	191
EB (%)	20	480	480	490	490	500	480	460	460	480
	40	400	420	420	410	400	380	380	370	390
M300 (kg/cm <sup>2</sup> )	20	85	83	81	79	79	118	120	117	116
	40	115	108	107	107	107	148	153	153	147
Hs (JIS-A)	20	63	63	63	63	62	73	74	74	73
	40	66	66	65	65	65	75	76	76	75
C-Set (%)	30	67	69	68	69	64	89	89	90	89
Rebound (%)	30	50	50	51	50	52	50	49	48	51
Resilience										
Ageing (100°C × 70hrs)30										
ΔTB (%)		- 2	- 1	- 3	- 2	- 5	- 1	+ 2	- 2	- 2
ΔEB (%)		-31	-29	-31	-33	-34	-33	-33	-37	-37
ΔM300 (%)		+71	+64	+70	+76	+76	+46	+47	+47	+51
ΔHs (Point)		+ 7	+ 7	+ 6	+ 7	+ 7	+ 6	+ 5	+ 6	+ 7

このコンパウンドを用いて連続混練した結果を表3に、又物性の測定結果を表4に示した。

表3は生産速度の影響について検討したものであるが、PB-30、PR-22、いずれの場合にも、生産量が5~600kg/hr まででは、排出ゴムの温度が低く、又、比エネルギーも小さく、生産速度の影響がみられない。ミクストロンACM-120の混練能力はポリ塩化ビニルの場合、約1トン/hr といわれているが、粉末CRの場合も表3の結果から判断して、これに近い生産速度で混練できるものと思われる。

表4の結果からも明らかなように、加硫剤や加硫促進剤を含んだフルコンパウンドを混練したにもかかわらず、混練物はスコーチしていない。又、種々の物性もロール混練物とほとんど差がみられなく、混練状態から判断すると、バンバリーミキサーによる混練に近いものであるといえる。

このように粉末CRは連続混練することができ、連続混練機に押出機あるいは射出成型機を加えれば、粉末フルコンパウンドからゴム製品を一貫生産できることになり、粉末CRの理想的な加工システムになる。

〔3〕 押出混練

粉末CRの混練は先に述べたように、粉末ゴム用の連続混練機を用いて行なうのが理想的であるが、既存のゴム押出機を用いても、粉末を連続混練することができる。この場合、ゴム押出機の単独使用での混練は困難であり、別の押出機と組み合わせる必要がある。この例を図2に示す。

この方法の考え方は、図2に示すように、まず初めに粉末コンパウンドを圧縮し、次に圧縮物を成型するという二つのプロセスからなっている。各プロセスを既存の適切な押出機で行なえば連続混練が可能となる。たとえば二軸押出機による粉末コンパウンドの圧縮、圧縮物冷却後の通常のゴム押出機による成型という順序でゴム製

品を製造することができる。

この混練方法は、ゴム製品として押出物に限られるが、ゴムが粉末であるという特徴を有効に利用したものと見える。

〔4〕 特殊な加工方法

粉末CRの特殊な加工法として、ロールやバンバリーミキサーのような混練機を用いて混練しなくても、成型が可能であるということがあげられる。

この例を図3に示すが、粉末コンパウンドをプレス用の金型に充填し、これを直接プレス加硫成型すると、表面が滑らかなシート状のゴム製品が得られる。又、金型の種類によっては多少複雑な形状のものも得られると思われる。

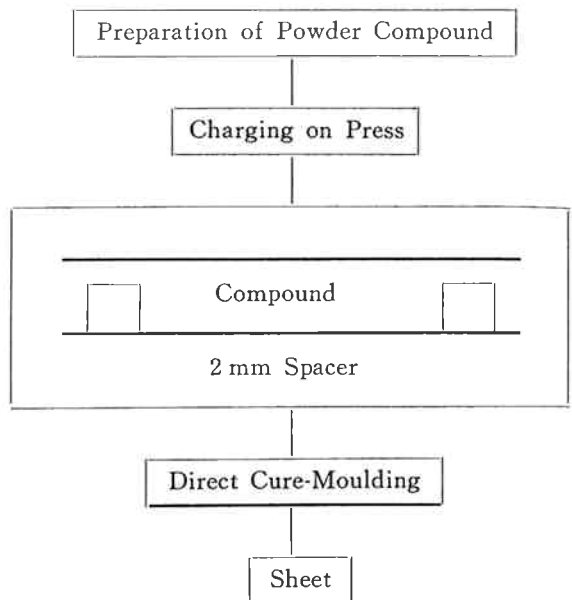
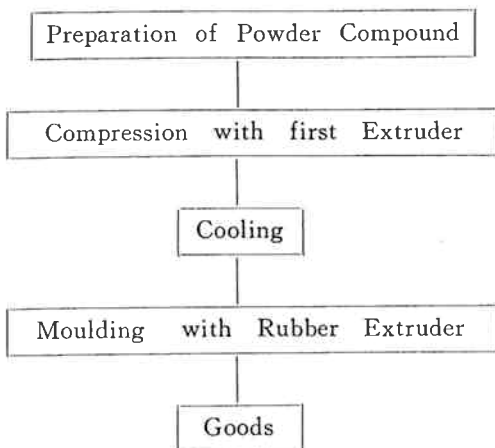


Fig. 3 Moulding Method

この方法によって、フェライト、バライト、ガラスビーズ、短繊維、金属粉末のような無機機能材料を含んだ粉末CRコンパウンドからシート製品を作製した結果を



: Henshel Mixer

: Two Screw-type Extruder L/D=5.5

: Generl Rubber Extruder L/D=10 or 12

Fig. 2 Mixing Method

Table 5 Physical Properties

Inorganic Filler (phr)	Ferrite	Pb Powder		Glass Beads	Baryte	Short Fiber
	50	100	100	100	100	100
Hs (JIS-A)	76	82	75	77	75	67
TB (kg/cm <sup>2</sup> )	20	31	21	22	13	72
EB (%)	540	530	280	530	240	250
M100 (kg/cm <sup>2</sup> )	14	15	18	12	—	30

Recipe : PB-30 100, Filler variable, LPO 4, MgO 4 ZnO 5, EUR 0.5

表5に示す。当然のことながら、混練していないために無機材料の充填量に限度があり、物性的にも充分ではないが、粉末CRは無機材料の結合剤として十分に作用していると考えられる。

この加工法は軟かい金属粉末よのうなロールやバンバリミキサー等の混練機でシェアをかけて混練すると、変形したり、変形によって性能が低下するというような無機材料にゴム弾性を与えたいという場合に適していると思われる。又、形状が粉末あるいは短繊維であれば、どのようなものでも、この方法により成型できるので、加工コストが安いということを考慮すれば、マットのような他のゴム製品への応用も考えられるであろう。

### 3. 用途

CRはそのすぐれた一般物性、耐熱性、耐候性等、品質上、バランスの取れたゴムであることから、ブーツ等の自動車用部品を初め、ベルト等の工業用部品、電線ケーブル、ウェットスーツ等の発泡製品等に使用されている。又、ゴム系接着剤の主流でもあり、CRの用途は多岐にわたる。

ここでは、CRでありしかもその形状が粉末であるために、他の材料に分散しやすいあるいは溶解しやすいという特徴を利用した用途分野で、粉末CRの適応性あるいは可能性について述べる。

#### 〔1〕 高充填製品

ゴム製品の中には、ゴムに無機機能材料を多量充填することにより、その性能を発揮させるものがある。たとえば遮音材、電波吸収材や導電材等の電子/電気部品、各種パッキン類、ベルト等があげられ、充填される材料としては、バライト、フェライト、金属粉末等の無機粉末や、石綿、ケブラー等の繊維がある。

これらのゴム製品の性能は、ゴムに対して先に述べた材料をどれだけ充填できるかによって決まることが多い。粉末CRはこのようなゴム製品の素材として有効である。その理由は、均一な粉末コンパウンドの作製が容易であり、無機粉末あるいは繊維材料間に均一に分散さ

せ、結合剤としての機能を発揮させやすいからと考えられる。

#### (1) 遮音材

以下にこれらの例について詳述する。飛行機、新幹線、自動車等により発生する騒音の遮蔽あるいはプラント機器の防音等のため、各種の遮音材や吸音材等の防音材が使用されている。

遮音材はシート状で使用されることが多く、遮音効果を上げるにはシートの面密度(比重)を高くする必要がある。建築建材向けの遮音材の素材としてはポリ塩化ビニルが使われており、ポリマー自体の比重も高く、上記目的のためには好適な材料といえる。しかしながら、シート成型性を考慮すると、無機材料の充填量に制限があって、比重が3以上のものは作製しにくい。又、熱可塑性であるために耐熱性に劣り、高温で用いると変形しやすいといった問題がある。

CRはポリ塩化ビニルと同様に、ゴムの中では比重が高く、耐熱性を有し、しかも難燃性であることを考えれば遮音材の素材として好適であると思われる。さらに、無機材料を高充填することを考え合わせれば粉末CRが

Table 6 Mixing of High-Loaded Compound

Recipe			
B-30			90
PB-30		90	
NR (after mastication)		10	10
Ba Sulfate		700	700
Carbon Black		2	2
MgO		3.5	3.5
Stearic Acid		1	1
Heavy Process Oil		8	8
Mineral Rubber		1	1
ZnO		5	5
TB	(kgf/cm <sup>2</sup> )	18	20
EB longitudinal	(%)	90	60
lateral	(%)	300	150
T (B)	(kgf/cm <sup>2</sup> )	11	12

最も適していると考えられる。

表 6 に粉末 CR100 部に対し、バライトを 700 部充填した時の配合例を示す。混練は 3号バンバリーミキサーを用い、アップサイドダウンに近い方法で行なった。表 5 の配合でチップ CR を用いると、負荷がかかりすぎたりして混練しにくく、又混練物のまとまりも悪い。一方、粉末の場合、混練物のまとまりも良く、混練しやすいことがわかった。

シート成型はカレンダーロールを用いて行なった。混練が不十分であると、カレンダー加工において、厚さが 1 mm のシートに穴があいたりして、不良製品が出ることもあるが、粉末 CR を用いればこのようなことはなく、カレンダー加工もスムーズに行なえる。

このようにして得られるシートの比重は 3 であって、表 6 に示したように、物性的にも粉末 CR の方がチップ CR より優れている。特に、伸びに顕著に現われていて粉末 CR がバライトの結合剤として有効に作用していることがわかる。

〔2〕 電子／電気部品

オーディオ等の電気製品の普及や OA 機器の発達等に伴って、各種の磁性製品が近年注目を浴びている。磁性製品にゴム弾性が必要な場合、フェライト等の磁性材料がニトリルゴムやシリコンゴムに高充填される。

CR もこの分野で使用されるゴム素材の一つであり、CR にフェライトを高充填した製品の例として電子レンジのゴムパッキンや船舶等から出される電波を遮蔽するために橋桁等にはられる電波シールド用ゴムシート等があげられる。

このような磁性材料を粉末 CR に高充填した例として、粉末 CR にフェライトを 300 部から 1000 部まで変量して混練した結果を表 7 に示す。混練は内容積が 4.3ℓ の試験バンバリーミキサーを用いて行なったが、フェライトのような金属に近い材料を 1000 部配合しても十分に混練できることがわかる。試験的には 1500 部でも充填でき

Table 7 Mixing of Ferrite

Recipe	A	B	C	D
PB-30	100	100	100	100
MgO # 150	4	4	4	4
Stearic Acid	1	1	1	1
Anti-TP-S	2	2	2	2
ZnO # 1	5	5	5	5
Ferrite	300	500	700	1000
<b>Unvulcanizate</b>				
Hs (JIS-A)	70	78	85	92
TB (kg/cm <sup>2</sup> )				
Iongitudinal	47	32	55	74
Iateral	35	25	41	53
<b>Specific Gravity</b>	2.8	3.3	3.6	3.9

ることが判明しており、粉末 CR はゴム磁性製品の分野でも使用できる好適なゴム素材であると思われる。

しかしながら、フェライトには種々のものがあり、粉末 CR への分散性の影響について検討する必要があり、他の磁性材料に関しても混練性を評価する予定にしている。

磁性製品のみならず、導電製品も近年注目されている製品分野の一つである。ゴム導電製品の場合、導電性の付与は導電材料のゴムへの添加による方法を用いるのが一般的であり、導電材料としてはカーボンブラック、金属粉末、金属酸化物等が用いられる。

ここではその一例として、導電性カーボンブラックの一種であるケッチェングブラックを用い、CR と混練した結果について述べる。ケッチェングブラックは混練時の発熱が大きく、カーボンブラックの中では混練しにくいものの一つであって、充填量にも限度があることはよく知られている。

表 8 には混練性に関する結果を、図 4 にはケッチェン

Table 8 Mixing of Ketjen Black EC

EC Carbon	PB-30	B-30
5-20 phr	The smooth sheet was obtained for about 5 min and the tight milling process was finished within 10 min..	All ingredients was added over about 20 min. and the tight milling proceess was finished for 23-25 min..
30 phr	The smooth sheet was obtained for about 7 min. and the tight milling process was finished within 10 min..	All ingredients was added over about 20 min and the tight milling process was finished for 23-25 min..

Pecipe : PB-30 or B-30 100, Ketjen Black EC variable (5-30) MgO #150 4, St-H 1, sunwax 171P 1, DOP 5, Anti-DP 2, ZnO #1 5, Acc-22c 0.5

ブ  
も  
ッ  
ま  
分  
の  
浜  
い  
に  
ま  
匠  
打  
ッ  
る  
に  
こ  
を  
こ  
よ  
、  
は  
の  
に

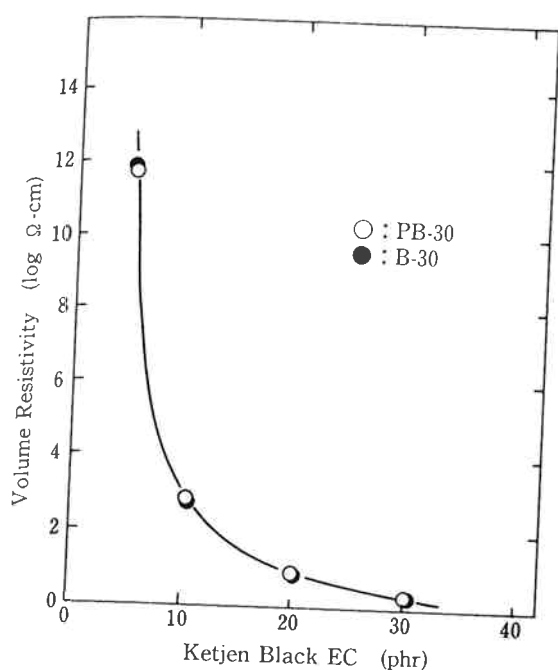


Fig. 4 Volume Resistivity (Cure : 150°C × 30 min)

ブラック量と体積固有抵抗との関係を示した。表 8 からも明らかなように、チップCRの場合、ケッチェンブラックの添加は徐々にしかできず、ロール上でシート状にまとめるのに約25分も要する。一方、粉末CRでは約10分間でシートに成型できる。

このように粉末CRを用いると、ケッチェンブラックの分散が早く、チップCRに比較して半分以下の時間で混練でき、粉末CRの分散性が良好であることを示している。しかも、図 4 から明らかなように、体積固有抵抗に差は見られない。

ケッチェンブラックは導電材料として興味深いものであるが、図 4 からわかるように、その量によって体積固有抵抗が大幅に変化する。従って、数千 Ω·cm の抵抗値のゴム導電製品の作製を目的とした場合、少量のケッチェンブラックの変量によって抵抗値が大きく変化することになる。

ゴム製品の現場生産を考慮すると、充填剤の量を微妙にコントロールするあるいは分散性を均一にするということは、特にケッチェンブラックのような混練しにくい材料の場合、非常に困難である。

以上のことは製品の性能のバラツキに直接関係する。このような場合、他の導電材料、たとえば金属酸化物のようなものを多量充填して、量によるゴム製品の品質のバラツキを少なくする方が好ましい。

フェライトでの結果からも明らかなように、粉末CRは無機材料を高充填しやすいという点があり、シート状のみならず、ストランド状に成型することが可能であれば、興味深いゴム導電製品が得られるものと期待され

る。

### (3) パッキン

工業用ゴムパッキンとして一般に用いられるパッキンには石綿等の不燃性繊維が多量に充填されている。この場合のゴム素材としてはニトリルゴムやCRが用いられている。

この種の石綿ゴムパッキンの一般的製造法は基本的には次のようなものである。

まず初めにゴムと各種配合剤を混練し、これをトルエン等の溶剤に溶解してゴム溶液を作製する。一方、石綿を解綿して細かくほぐしておく。次に、ゴム溶液と石綿を混合、混練すると粘土状のものができる。これをロールに通し、ロール上で溶媒を飛ばすことによって石綿入りのゴムシートが得られる。

このように、ゴムパッキンの作製には溶剤の使用が不可欠である。溶剤の回収は非常に困難であって、事実上大気に放出されることが多く、環境衛生上問題があるばかりでなく、経済的にも不利益である。

ゴムとして粉末CRを用いるとこれらの問題点を解決できる。すなわち、溶剤を使用しなくても石綿入りゴムシートの作製が可能となる。

この方法では、粉末CR、解綿し細かくほぐした石綿および配合剤からバインダーミキサー等を用いて作製した粉末コンパウンドを使用する。シート成型は簡単であり、この粉末コンパウンドを直接ロール上で混練するだけでよい。こうして作製した石綿が500部入ったゴムシートの物性の結果を表 8 に示す。シート成型性は良好であり、石綿量の変量や配合の変更も可能である。

このように粉末CRを使用すると、石綿入りゴムパッキンを溶剤なしで作製できるので、環境衛生上の問題も

Table 9 Mixing of Asbestos

	Unvulcanizate	Vulcanizate
PB-30		100
ASBESTOS		500
ZnO		5
MgO		4
Acc 22		1
TB (kg/cm <sup>2</sup> )		
longitudinal	52	32
lateral	50	44

#### Mixing Conditions

- 1 : Preparation of powder compound
  - 2 : Milling on 10 inch-roll
  - 3 : Sheeting
- Cure Condition  
170°C × 10 min

なくかつ経済的である。又、石綿以外の無機繊維にも適用できると考えられ、無溶剤型シート成型法として新しい用途の展開が期待される。

#### (4) ベルト

CRが使用される工業用ゴム製品の中で、ベルトは重要なものの一つである。ベルトには、性能アップの要求もあって、その中に強度補強を目的としてケブラー等の短繊維が混練されることが多い。

これらの短繊維はかさ高く、ほぐれにくいので、ゴムに混練しにくい材料の一つである。たとえば、ロール上で分散させようとしても、一度小塊状でゴムに混入すると、非常に分散しにくい。又、バンバリーミキサーで混練する場合でも、そのシェアにより短繊維の種類によっては、繊維の切断等がおこり、補強剤としての性能が損なわれることがある。

このような場合にも粉末CRは有効であって、短繊維が分散しやすい。表10に粉末CRにケブラーの短繊維を混練した結果を示す。ロール列理平行の引張強度が高く、伸びが小さく、弾性率が高い。このようにケブラーが一定方向に配向分散していることがわかる。

粉末CRの場合、高トルク型ミキサーを用いれば、ケブラー短繊維との均一な粉末コンパウンドの作製が可能であり、これらの作製条件とケブラー短繊維の分散性との関係の詳細に検討し、粉末CRの有意性を把握するのが今後の課題であると考えている。

Table 10 Mixing of Kevlar

Kevlar (phr)	Grain (Parallel)		Grain (at right angles)		
	25	0	25	0	
Hs (JIS-A)	95	84	—	—	
TB (kg/cm <sup>2</sup> )	242	242	121	—	
EB (%)	10	200	56	—	
E' (x10 <sup>6</sup> dyne/cm <sup>2</sup> )	50°C	471	34	110	31
	100°C	398	24	82	22
	150°C	347	19	67	18
tan δ	50°C	0.087	0.129	0.111	0.128
	100°C	0.082	0.122	0.109	0.120
	150°C	0.079	0.108	0.104	0.107

Recipe : PB-30 100, Kevlar 25, MgO 4, ZnO 5, Acc 22, 0.5, HAF 45

Conditions : Milling Time 20 min.

Cure 150°C × 20 min.

#### [2] ブレンド製品

CRは単独で使用されることもあるが、むしろ他のゴムにブレンドしてCRの有する耐熱性、耐候性、耐老化

性を利用する場合が多い。このような例の一つとして、糸ゴムについて述べる。

糸ゴムの中には天然ゴムにCRがブレンドされているものがある。これは天然ゴムだけでは空気等による酸化劣化に対し弱いので、これを防止するためにCRがブレンドされる。この場合、粉末CRは、すでに加工性に関する報告<sup>2)</sup>で述べたように、天然ゴムへのブレンド性が良好であり、加工しやすい。さらに、天然ゴムとして先に述べたクルーズのような粉末天然ゴムを用いれば、粉末コンパウンドの作製から連続混練、連続加硫まで糸ゴムの一貫生産が可能となり、興味深い。

一方、粉末CRはゴム薬品としても利用できるものと思われる。その一例としてブラダーがあげられる。ブラダーはブチルゴムが主体のタイヤ成型用ゴム部品であるが、耐熱性が要求されるために、加硫はイオウでなく、フェノールのような樹脂を用いて樹脂加硫される。

この場合、加硫助剤が不可欠となり、その目的のためにハロゲン化物が用いられる。CRも利用されていて、ブチルゴムへの分散性を考慮すれば、チップCRより粉末CRの方が適していると考えられる。現在、この点について検討中であり、次の機会に詳細を報告できよう。

さらに、これに類似した利用法として、天然ゴムやスチレンブタジエンゴムのような汎用ゴムの老化防止剤として粉末CRを用いることもできると思われる。

ゴムのブレンド相手としてはポリ塩化ビニルやポリプロピレンのような樹脂も重要であり、粉末CRのブレンドにより耐衝撃性の改良等が期待される。しかしながら、樹脂へのブレンドには困難な面がある。その最大の理由は樹脂とゴムとで加工条件、特に温度に差があるからである。

たとえば、ポリ塩化ビニルの場合、普通160°C以上で混練されるが、この温度では粉末CRの劣化が激しく、分散する前に粉末CR自身がゲル化したり、着色したりして、粉末CRを添加した効果が余りみられない。

又、CR自体の樹脂に対する相溶性も考慮しなくてはならないので、粉末CRを樹脂の改質剤として利用するには、新しい加工法の開発が必要であると思われる。

#### [3] 接着剤およびシーリング材

CRは凝集力が大きく、結晶化力も強いので、接着剤やシーリング材の分野にも広く使用されており、ゴム系接着剤の主流を占めている。

当然のことながら、CRはトルエン等の溶剤に溶かしてゴム溶液として使用されるが、溶剤への溶解性に関してはチップCRより粉末CRの方が有利であることは確かである。しかしながら、水溶性ポリマーを溶解する時



に経験するように、溶解方法によっては逆に塊状に膨潤して溶解しにくくなることがある。

このような場合、CRの貧溶剤を用いると解決できる。接着剤やシーリング材の作製に使用されるCRの溶剤はトルエンのようなCRの良溶剤だけでなく、ヘキサンのような貧溶剤との組み合わせであることが多い。従って、粉末CRをCRの貧溶剤に分散させ、次にこれをCRの良溶剤に加えると、粉末CRは速やかに溶解する。

以上のように粉末CRの溶剤への溶解性が優れているので、直接溶解で使用される用途分野、たとえば糊引き等の場合には粉末CRが有効であると考えられる。

しかしながら、この分野ではCRを直接溶剤に溶解して使用する場合に他に、CRと配合剤を初めに混練しておき、これを溶剤に溶解して使用する場合がある。直接溶解と混練物の溶解という手法の差が、接着剤やシーリング材の物性に及ぼす影響については、現在明確になっていないのが現状である。粉末CRの優位性は直接溶解することにあるので、混練による分子量の低下、配合剤の分散等を考慮した粉末CR自体の設計が必要になってくるものと考えられる。

一方、粉末CRの場合、独特の方法で接着剤やシーリング材を作製することができる。これらの例を次に示す。

CR接着剤の用途の一つに、ケミカルシューズ用がある。この接着剤にはCRにメチルメタクリレートがグラフト重合したものをを用いる。一般に、グラフト重合はトルエン等にCRを溶解し、これにメチルメタクリレートを加え、過酸化ベンゾイルでラジカル重合することによって行なわれる。

粉末CRを用いると、上記のようなゴム溶液にしなくてもメチルメタクリレートのグラフト重合が可能である。たとえば、二液型接着剤のように一方の粉末CRに過酸化物を添加しておき、もう一方のメチルメタクリレ

ートに還元剤であるアミンを加えておく。両者を攪拌下に混合すると、瞬時に発熱しメチルメタクリレートがグラフト重合する。この場合メチルメタクリレートは30部以上用いるのが好ましい。

この方法では他のアクリルモノマーとの組み合わせも可能であり、あるいは被着体とのヌレを考慮して重合後に溶剤を添加するというような種々の工夫をすることによって、新しい展開が可能になるとと思われる。

同様の方法で、ジオクチルフタレートのような液状可塑剤も粉末CRに均一に含浸させることができる。この場合も液状可塑剤は30部以上必要であるが、CRが粉末であるため、可塑剤を均一に吸収し、糊状のものを作製することができる。この種のものにも新規な利用法があるものと期待される。

#### 〔4〕 アスファルト改質剤

道路にはコンクリート舗装したものとアスファルト舗装したものがある。アスファルト舗装の場合、車両通行による流動、摩耗等により輪だち掘れや、ヒビ割れが生じる。これを防止するために、古くから種々の改質剤を添加した改質アスファルトが使用されている。

改質アスファルトには種々のものがあるが、ゴム入りアスファルトもその一つである。

ゴムとしては一般にスチレンブタジエンゴムが用いられていて、ラテックスの形で添加される。しかし、ラテックスの場合水を含むことから、輸送上、ハンドリング上難点がある。又、水の除去が必要なために発泡する、混合中温度が上昇しない、要するエネルギーが多い等の問題もかかえている。

粉末CRはアスファルトの改質剤として使用でき、その詳細についてはすでに報告した<sup>5)</sup>。その一例として、表11に、粉末CRの添加によるアスファルト改質効果の結果を示す。明らかに、タフネス、テナシティ等のアスファルト性状が向上していることがわかる。

このように、粉末CRを用いれば、ラテックスの場合

Table 11 Effect of Mooney Viscosity on Asphalt Properties

	Straight Asphalt	PB-30 A1	PB-30 A2	PB-30 A3
ML 1+4 (100°C)		53	75	111
Pentration (15°C × 100g × 5sec)	57	60	60	57
Softening Point R & B (°C)	53	55	55	56
Ductility (cm)	75	130	125	130
Absolute Viscosity 60°C (poise)	1900	5700	5900	6800
Toughness (kg-cm)	67	130	136	132
Tenacity (kg-cm)	15	87	85	80

note: Powdered CR was 4% added to asphalt at 160-170°C and mixed at 30 rpm for 30 minutes.

5) 有吉, 林, 坂中, 東洋曹達研究報告29, 29 (1985)

と異なり、水の除去という問題がないので、ハンドリングが容易で種々の利点があるものと思われる。しかしながら、この分野で展開をはかるためには、アスファルト、粉末CR、骨材等からなるアスファルト混合物を用いた耐流動性の尺度である動的安定度や耐摩耗等の室内試験、さらには実施工のデータが必要である。

現在、粉末CRでこの段階まで至っていないが、CRラテックスの場合、アスファルト改質剤として有効であることは業界で認められている。従って、粉末CRもラテックスと同様に使えるものと期待される。

#### 4. おわりに

ゴムがCRであり、しかも粉末であることを利用した粉末CRの加工法およびその用途について述べてきた。粉末CRは従来のチップCRと比較して、他の種々の材料への分散性、液状物質の吸収性が優れているために、従来、チップCRでは実現できなかったゴム製品の作製が可能である。又、粉末CR独特の加工法による新しい分野への展開も期待される。

今後とも、以上のような粉末CRの利点をいかし、各加工メーカーとの関係を保ちながら、実用にあった市場開発および用途開発を行なっていく必要がある。