

<技術レポート>

ゴム製品中の無機充填剤の分析

鶴見研究所 保冷分野 福岡 清

ゴム製品またはゴム配合物に使用される充填剤は大きく分類すると、有機充填剤、無機充填剤に分けられ、無機充填剤は更にカーボンブラックと白色充填剤と呼ばれる珪酸、珪酸塩、炭酸塩などに分けられる。本報ではこれら充填剤の内、白色系の無機充填剤を中心に、X線回折法、電子線プローブマイクロアナリシスによる分析について述べる。

1. はじめに

ゴムに配合される充填剤は別名フィラーと呼ばれ、主にゴムの補強または増量によるゴム配合物の単価低減、或いは加工性の改善等の目的で使用される。ゴム配合物に使用する充填剤の種類、添

加量によって加硫ゴムの物理的性質は大きく異なり、充填剤のゴム製品に与える影響は大きいものがある。したがってゴム製品またはゴム配合物中の充填剤を分析することは、その製品の特性を把握する上で重要である。ここでは有機充填剤及びカーボンブラックは他の機会にゆずり、よく使用される白色系の無機充填剤（以下単に無機充填剤と呼ぶ）に関する分析技術を紹介する。

表1 代表的な無機充填材の種類

分類	種類 [理論化学式]
・珪酸 (シリカ系)	・ホホワイトカーボン (非晶質) [SiO ₂]
	・珪藻土 (非晶質) [SiO ₂]
	・焼成珪藻土 (一部結晶) [SiO ₂]
	・石英/珪石 (結晶) [SiO ₂]
	・クリストパライト (結晶) [SiO ₂]
・珪酸塩 (クレー系)	・カオリナイト [Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O]
	・カオリンクレー (カオリナイト+石英)
	・焼成クレー (メタカオリン - 非晶質)
	・タルク [3MgO·4SiO ₂ ·H ₂ O]
	・白雲母 [K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O]
	・絹雲母* [K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O]
	・ウォラストナイト [CaO·SiO ₂]
	・蛇紋石 [3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O]
・パイロフィライト [Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O]	
・その他	・炭酸カルシウム [CaCO ₃]
	・バライト(硫酸バリウム) [BaSO ₄]
	・酸化チタン [TiO ₂]
	・塩基性炭酸マグネシウム [3MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂]
	・ドロマイト [CaCO ₃ ·MgCO ₃]
	・酸化アルミニウム [Al ₂ O ₃]

*白雲母に比べカリウムが少なく水分が多い

2. 無機充填材の種類

無機充填材には大別して、①珪酸(シリカ)系充填剤、②珪酸塩(クレー)系充填剤、③その他(炭酸塩等)充填剤に分けることができる。代表的な無機充填剤を表1に示した。

3. 分析方法及び代表的無機充填剤の分析例

無機充填剤種の同定は一般に簡便な方法としてX線回折法がよく使われるが、電子線プローブマイクロアナリシスも有効な分析法である。この二つの分析法の目的(何が判るか)を表2に示す。

表2 分析法と目的

分析法	目的
X線回折法	化合物(結晶物質)
電子線マイクロアナリシス	粒子の形状観察と化学組成(酸化物)

同定を確実にするにはこれらの方法を併用して行うのがよい。以下に方法と分析例について述べるが、これらの方法の詳細については専門書が数多く出ているので、それらを参照願いたい。

3.1 X線回折法

結晶に原子間距離と同程度の波長を持つ特性X線を入射すると、結晶によりそのX線は回折現象を起こす。この回折X線は結晶内の各原子の配列と回折角により決まる。いま回折角に対して回折X線強度を記録すると鋭いピークスペクトルの曲線が得られる。これをX線回折図形と呼ぶ。このX線回折図形はX線の波長と結晶の格子面間隔(d)で決まり、種々結晶物質に特有のパターンを示すので、これによって物質を同定することができる。なお非晶質物質は結晶物質のように鋭いピークスペクトルは得られず、ブロードな波形のX線回折図形を示す。例として、一般的によく使用される銅管球をX線源(CuをターゲットとしたX線管球で、特性X線の波長は $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$)とした石英のX線回折形を図1に示す。図の縦軸は回折X線の強度(kcps = kilo count per second)を、横軸は回折角(2θ)を示す。ピーク上の数値は結晶の格子面間隔d値を示す。同定を行うには、これらの格子面間隔(d)と回折線強度を用いてICDD(International Centre for Diffraction Data)データと詳細に比較照合することによって行う。一般的にはこのような方法で同定されるが、これとは別に、予め判っている物質のX線回折図形のライブラリー集を作成しておいて、それと比較すれば簡便で確実である。図2, 3, 4に主な無

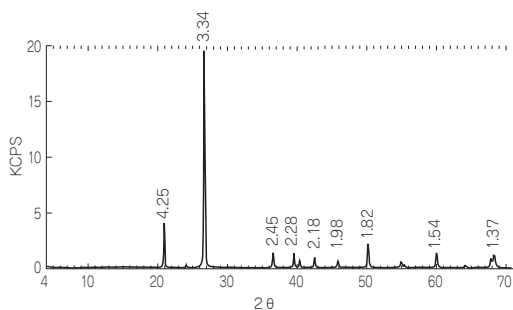


図1 石英のX線回折図形

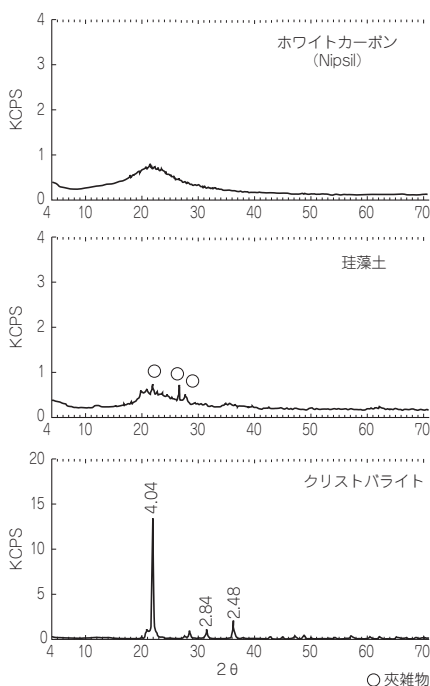


図2 シリカ系無機充填剤のX線回折図形

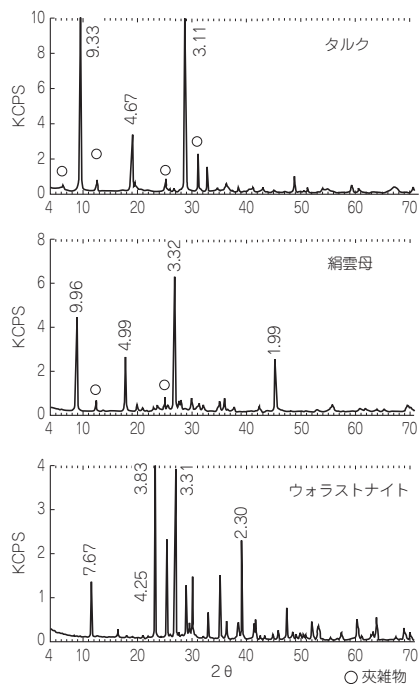


図3 クレー系充填剤のX線回折図形

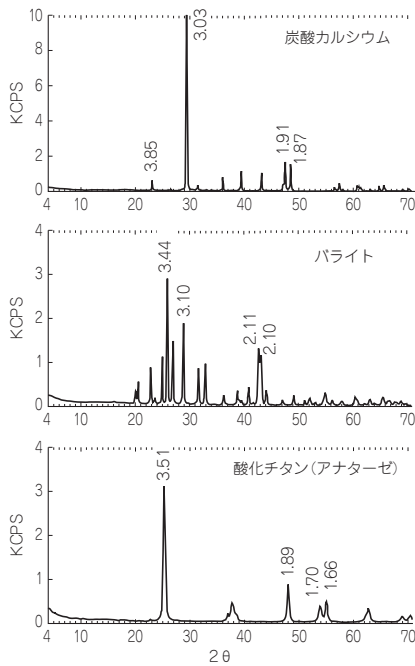


図4 その他無機充填剤のX線回折図形

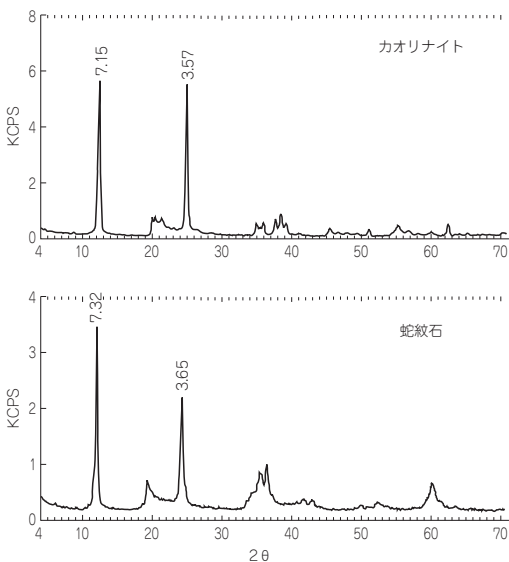


図5 カオリナイトと蛇紋石のX線回折図形

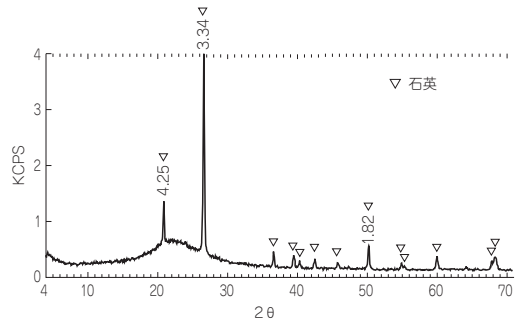


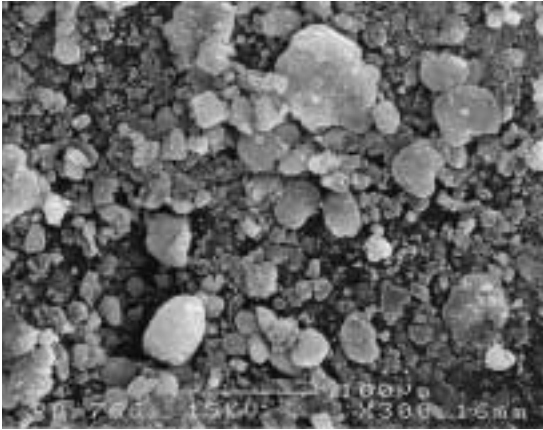
図6 石英と非晶質SiO₂のX線回折図形

機充填剤のX線回折図形を示す（数値で記した回折線はその物質の特徴回折線を示す）。同定で注意をしなければならないのは、結晶には構成する元素が異なっても同じような結晶形態のものがあ、このようなものは回折パターンが非常に類似したものとなることである。例として、カオリナイトと蛇紋石（アンチゴライト）のX線回折図形を図5に示した。このような場合は構成元素を調べて最終判断を下す必要がある（表1参照）。二つ目の注意点は、非晶質物質にも有用な情報がかくれていることである。図6のX線回折図形では、石英が明確に検出されているが、 $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ のブロードなピークを見捨ててはならない。明確な回折ピークではないが、これは重要な情報を含んでいる。普通この辺に現れるブロードなピークはホワイトカーボンのような非晶質のSiO₂に起因する。但し、この辺にはガラス繊維等ガラス質のものも同様に現れるので、化学組成分析及び次に述べるSEM（或いは光学顕微鏡）による形状観察を併用して確認する必要がある。

3.2 電子線プローブマイクロアナリシス

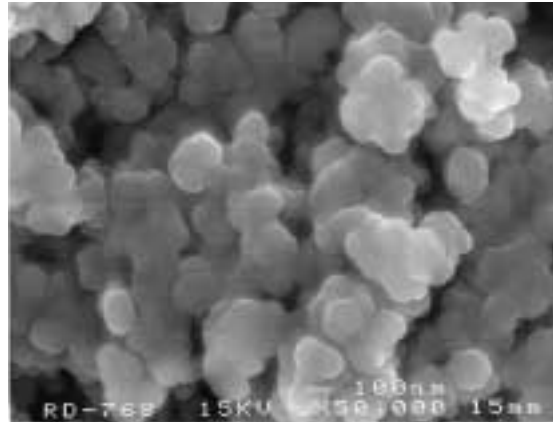
ここでは走査電子顕微鏡（SEM）にエネルギー分散形X線検出器（EDS）を備えたSEM/EDS分析法について概説する。電子線プローブマイクロアナリシスの目的は顕微鏡で観察された像に対応する元素情報を得ることである。したがって、SEM/EDS装置は二次電子検出器、反射電子検出器等、像を観察するシステム（SEM）と元素分析システム（EDS）とから成り、像を観察しながら

(イ)



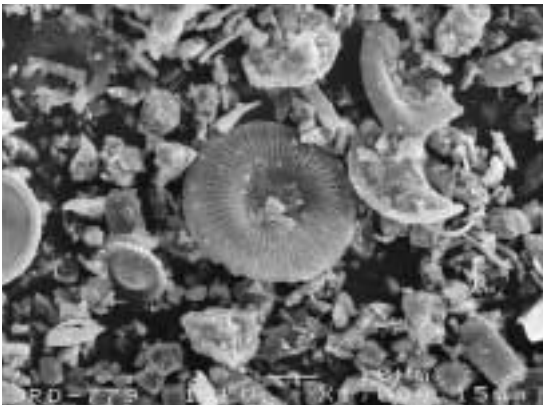
× 300

(ロ)



× 50,000

図7 ホワイトカーボンのSEM像



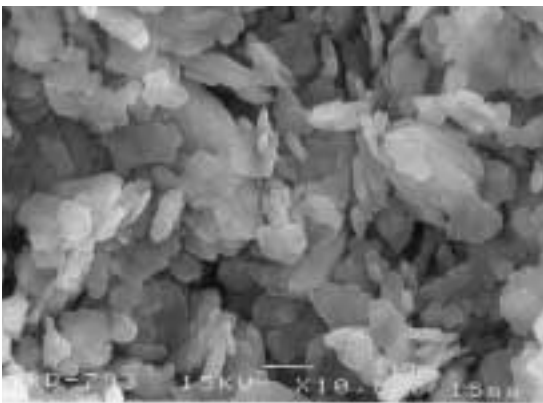
a. 珪藻土

× 1,000



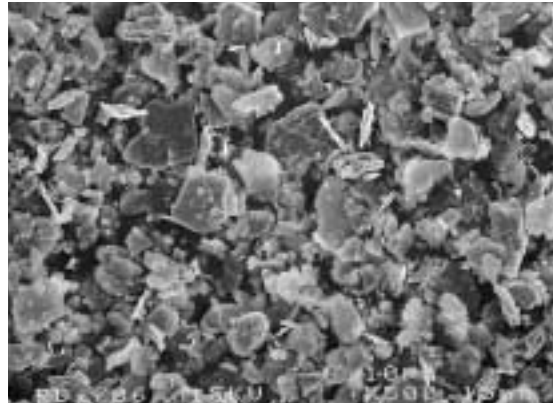
b. ウォラストナイト

× 100



c. カオリナイト

× 10,000



d. タルク

× 500

Al ₂ O ₃	45.0%
SiO ₂	55.0

MgO	33.7%
Al ₂ O ₃	1.4
SiO ₂	64.9

図8 クレー等のSEM像とEDS分析結果

ら目的とする像の元素分析を行う。いくつかの無機充填剤のSEM像と化学組成分析例を図7, 8に示す。図7はホワイトのカーボンを示したもので、イで見られる粒子は粒径100~100数十nmの一次粒子の集合体であることが分かる。図8はクレー等を示したもので、aの珪藻土は、珪藻（藻の一種）の殻が明確に認められる。bのウォラストナイトは天然産のもので、柱状（繊維状）の形態をしているのが観察される。c, dは板状晶のカオリナイト、タルクを示したもので、板状形状、積層状態が明確に観察される。なお、ここでの化学組成分析値は、検出された元素間で規格化した値で結晶水等は考慮されていない。

4. ゴム製品（配合物）中の無機充填剤の分析

4.1 充填剤種類の定性分析

無機充填剤種類の同定法として最も有効なのはX線回折法であるが、SEM/EDS分析法も形状や元素情報が得られ、効果的な方法である。実際の分析にはそれぞれの特長を生かし、最も適した分析法を組み立てなければならない。X線回折の測定で常態（生）試料から測定試料を切りだし、そのまま試料ホルダーにセットして測定するのが時間もかからず簡便な方法である。但し、分析面の平滑性に注意を払う必要がある。止むを得ずゴムやカーボンブラックを高温加熱によって酸化消去し、灰分を測定する場合は、特に水酸化物、炭酸塩及び粘土鉱物等、加熱によって構造変化を起こすものについては解析に注意を払わなければならない。以下に幾つかの実際のサンプルの分析例を

示す。図9はゴム製品中に含まれる無機充填剤をX線回折法で同定した結果の一例である。このゴム製品中には無機充填剤が複数配合されていることが分かる。図10は白色シリコンゴム製品のX線回折図形の一例で、aは常態試料（生）、bは窒素气流中加熱してシリコンゴムを低分子として分解揮散除去した残留物である（空气中で分解するとシリコンゴムのシリカ分が残留するので不可）。ここで $2\theta = 15 \sim 30^\circ$ にブロードなピークが認められることから、無機充填剤としてホワイトカーボンの配合が示唆される。同残留物のSEM/EDSによる分析結果を図10b中に併記した。これによりホワイトカーボンの配合が確認された。図11は天然ゴム加硫物のX線回折図形である。無機充填剤として炭酸カルシウム、バライ

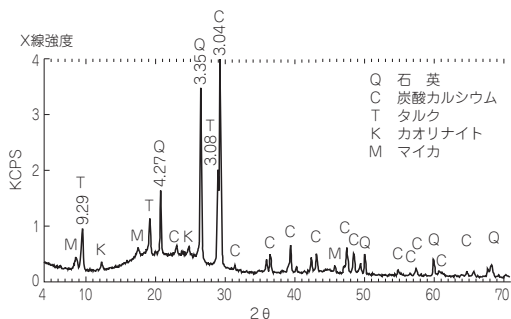


図9 ゴム製品のX線回折図形の一例

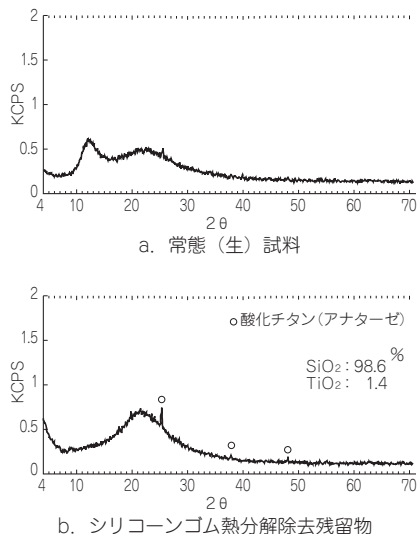


図10 白色シリコンゴム製品のX線回折図形の一例

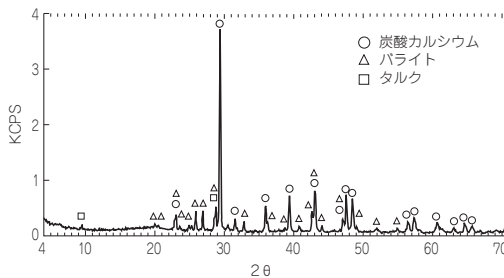
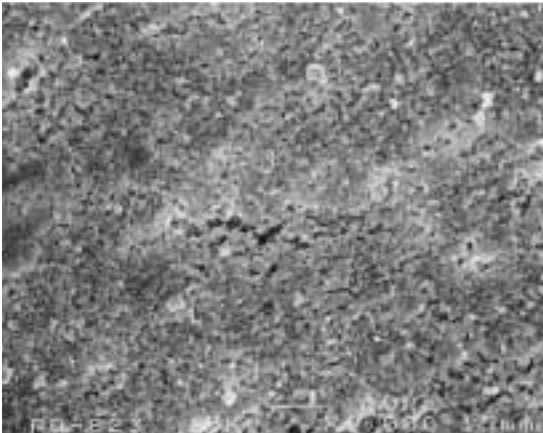
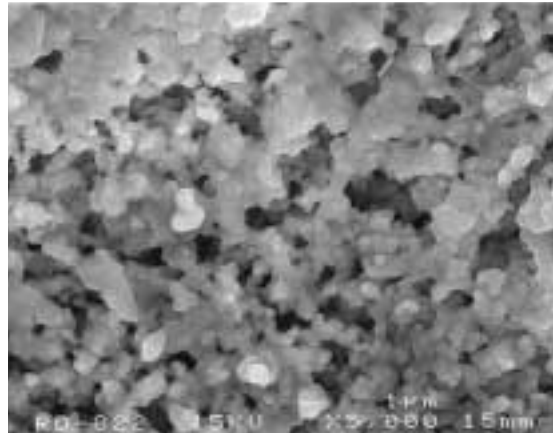


図11 天然ゴム加硫物のX線回折図形



× 1,000



× 5,000

図12 天然ゴム加硫物の酸素プラズマエッチング処理部分のSEM像

トが使用されていることが分かる。図12は同加硫ゴムの表面を酸素プラズマにてエッチング処理を行った部分のSEM像である。無機充填剤の形状と分散状態がよく分かる。

4.2 定量分析

定量の目的は元来含まれている無機充填剤の量を測定することにある。無機充填剤は単一に含む場合と複数のものを含む場合がある。単一の場合は比較的容易にその量を求めることができるが、複数の場合、個々に正確に定量する事はなかなか難しい。したがって、含有するそれぞれの無機充填剤の化学成分及び化学的、熱的性質を良く知り、最適な分析手法を組み立てなければならない。以下に分析方法と注意点を示す。

4.2.1 無機充填剤が一種類の場合

1) 重量法

a) 電気炉法、バーナー法

電気炉法、バーナー法は炭酸塩、水酸化物、含水粘土鉱物等分解減量するものが配合されている場合は正確な値を求めることはできない。何らかの補正が必要である。

b) 酸素プラズマ法

酸素プラズマ法は時間がかかるが比較的正確に定量することができる。但し、ゴムの種類によっては困難な場合がある。

2) TG/DTA 法

注意点は重量法（電気炉法、バーナー法）と同じだが、熱分解挙動より補正して定量できる場合がある。

3) X線回折法

結晶物質を定量する事ができる。但し、比較する標準試料を用意する必要がある。非晶質物質の定量は難しい。

4.2.2 無機充填剤が複数の場合

個別に簡便で正確に定量する事はなかなか難しいが、さほど精度を必要としないならば、X線回折法で類似配合標準試料との回折線強度で比較する方法、又はゴム、カーบอนを熱分解除去した残留物（量を求めておく）の化学成分より特定の成分を基準に計算によって求める方法がある。何れにしても含有する無機充填剤の種類によってどの様な方法が適しているか予め充分検討して取り組む必要がある。図13は、シリコンゴム製品のシリコンゴム分を窒素气流中で加熱分解消去し、得られたホワイトカーボンと石英の混合充填剤の両者含有比率を、X線回折法（回折線強度での検量線法）で、石英分を定量して求めた例である。石英の分析回折線は、 $2\theta : 26.6$, $d : 3.34$, $hkl : 101$ である。未知試料中の両者の比率は石英が22%、ホワイトカーบอนは残りの78%であり、別に窒素气流中重量法等で求めた全充填剤量をこの比率で分ければ加硫ゴム（配合物）中のそ

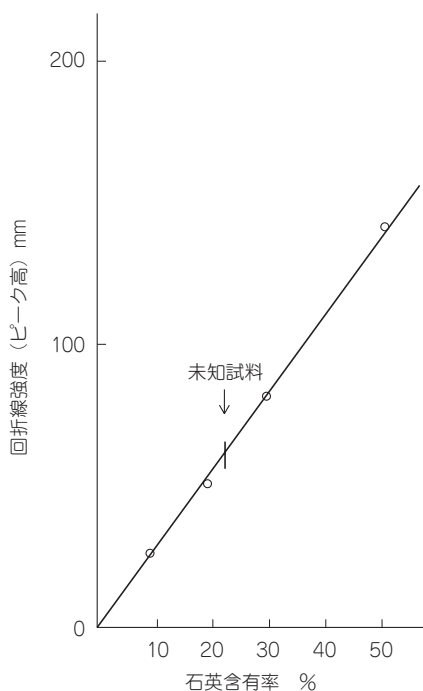


図13 石英+ホワイトカーボン標準試料中の石英検量線

それぞれの含有率を知ることができる。

5. おわりに

ゴム製品（或いは配合物）中の無機充填剤の分析方法について、X線回折法、電子線マイクロアナリシス（SEM/EDS）を中心に分析例を交えて紹介した。紙面の都合上、説明不足のところが多々あると思うが、ご容赦願いたい。無機充填剤はゴム製品の物性に大きく影響を与えるため、その種類及び量を知ることが重要である。ゴム製品に配合された無機充填剤に関する詳細な情報を把握することによって、ゴム製品の性質をより正確

に知ることが可能となる。分析者は単に分析結果を提供するのみでなく、個々の無機充填剤の物理的、化学的性質を良く理解し、製品開発、あるいはトラブル解決のヒントをも提供できることが望ましい。本報がゴムの分析に携わる人たちに少しでもお役に立てれば幸いである。なお、今回紹介出来なかったが、別な観点から有効な方法として、蛍光X線分析法、赤外吸収スペクトル法がある。分析精度をよりいっそう向上させるために是非これらの方法をも併せて検討されることをおすすめしたい。

参考文献

- 1) ゴム技術の基礎 日本ゴム協会編
- 2) ゴム試験法 日本ゴム協会編
- 3) プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧 化学工業社
- 4) X線回折の手引き 理学電機(株)
- 5) 分析機器の手引き（第4版）(社)日本分析 機器工業会 共立印刷
- 6) 機器分析ガイドブック 日本分析化学会編 丸善
- 7) 表面・局所分析の実際 黒崎和夫著 講談社
- 8) オックスフォード・インストゥルメンツ(株)EDS講習会テキスト
- 9) 粘土鉱物学-粘土科学の基礎-白水晴雄著 朝倉書店
- 10) 粘土ハンドブック（第2版）日本粘土学会編技報堂出版
- 11) 無機材料数値表 田賀井秀夫著 化学工学社
- 12) 粉体物性図説 (社)日本粉体工業技術協・粉体工学会編 日系技術図書

筆者紹介



福岡 清

鶴見研究所 保冷分野 グループリーダー