

ゴム製造時の予備加熱工程におけるボイド低減方法の検討

田中 大策^{*1} 野見山 加寿子^{*1} 藤吉 国孝^{*2} 内田 智之^{*3}

Study of Void Reduction Method in Preheating Process during Rubber Manufacturing

Daisaku Tanaka, Kazuko Nomiyama, Kunitaka Fujiyoshi and Tomoyuki Uchida

加硫前のゴム材料（未加硫ゴム）に対し、予備加熱条件（温度や時間）がゴム材料内部のボイド発生や架橋の進行に及ぼす影響について検討した。その結果、ボイドの発生を低減させるためには、未加硫ゴム中への水分の混入をできるだけ抑え、より低温、より短時間で予備加熱を行うことが効果的であった。また、今回検討した試料において、ゴムの架橋は120℃以上で進行するが、予備加熱を低温または短時間で行うことで架橋の進行は抑えられることが示された。それゆえ、ボイドが試料内に発生したとしても、加硫時の加圧やガス抜き（パンピングなど）によって製品内に残留するボイドは抑制できることが示唆された。

1 はじめに

ゴムは柔らかく、力を加えると大きく変形し、またその力を取り除くと変形が元に戻るという特徴を有しており、輪ゴムやタイヤ、パッキンや防振ゴムまで日常生活で多岐にわたり使用されている。

ゴム製品は、一般的に、原料混合、押出、成形・加硫の各工程によって製造される（図1）が、成形・加硫工程において、ゴム製品に上下から温度と圧力を一定時間付加することで、ポリマーの分子鎖同士が硫黄などの加硫剤により架橋されることにより、ゴム特有のエントロピー弾性が得られる。

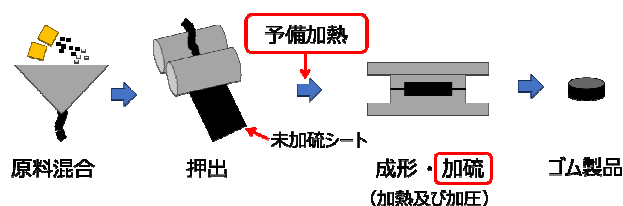


図1 ゴム製品製造工程の一例

ここで、加硫工程ではゴム製品内で架橋反応をいかに均一に進行させるかが重要となる。特に試料サイズが大きい製品ほど、製品表面と内部の架橋のムラが発生しやすい。架橋に大きなムラがあると、製品の機械的特性や耐久性低下の要因となる。

架橋のムラを小さくするためには、加硫工程の前に、未加硫ゴムを加硫温度付近まで予め加熱しておくこと

（予備加熱）が有効な方法の一つである¹⁾。予備加熱により、加硫時における表面と内部での温度差が小さくなり、ゴム製品内の架橋ムラを低減することが可能である。

一方、未加硫ゴムに対し、加圧せずに加熱（加硫途中で除圧）すると、ゴム内部にボイドが発生することも知られている²⁾。発生したボイドが加硫後もゴム製品の内部にそのまま残存すると、製品使用時の破壊の起点となるため、予備加熱の際にボイドの発生を低減させることが重要である。

そこで本研究では、ボイドの発生を低減させる予備加熱条件について検討するために、様々な予備加熱条件において未加硫ゴム内のボイドの発生状態を評価した。

また、ボイドが未加硫ゴム内に発生したとしても、架橋が進行していない段階では、加硫時の加圧やガス抜き（パンピングなど）をすることで製品内に残留するボイドは抑制できる。そのため、加硫が進行しない予備加熱条件についても併せて検討した。

2 実験方法

2-1 材料

ゴム試料は宝産業(株)において、ゴムマット製品の製造に使用される未加硫ゴムを使用した。この未加硫ゴムは、天然ゴム（NR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カーボンブラック、加硫剤、加硫助剤などを混合し、押出成形したものである。

2-2 予備加熱

予備加熱の温度条件を検討するため、50、60、70、

*1 化学繊維研究所 *2 福岡県商工部新産業振興課

*3 宝産業(株)

80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160 °Cに設定した恒温槽中に未加硫ゴムを1 時間静置した。また、予備加熱時間を検討するため、温度は150 °Cに固定した恒温槽中に、0.5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30 分静置した。

予備加熱後の未加硫ゴムに対し、内部構造と加硫状態を評価した。

2-3 X線CT観察

予備加熱後の未加硫ゴムを縦、横、高さの長さが約10 mmの立方体状に切断し、X線CT（Computed Tomography）（Bruker, SKYSCAN 2214）を用い、加速電圧80 kV、電流90 μ Aの条件でX線を照射し、ピクセルサイズ10 μ m/pixelの条件にてX線透過像を撮影し、試料内部のボイドの発生状況を観察した。

2-4 試料内部のボイド数及び寸法の算出

得られたX線透過像は、三次元再構成ソフトウェア（Bruker, NRecon）を用いて三次元再構築し、試料内部の断層像を得た。得られた断層像について、数値解析ソフトウェア（Bruker, CTan）を用いてボイドを二値化し、体積球相当径を解析することで、試料内部のボイドの数や寸法を算出した。

2-5 水分量測定

ゴムの予備加熱時に発生するボイドは、一般的に、ゴム内の水分や低沸点成分が加熱により揮発することで発生すると考えられている。そこで本研究では、加熱装置（ADP-511）付きカールフイッシャー水分計（京都電子工業（株）、MKC-510N）を用い、60, 80, 100, 120, 140, 160 °Cに設定しておいた加熱装置中に、未加硫ゴムを投入し、発生した水分量を測定することで、予備加熱時の水分揮発量を評価した。

2-6 ゴム架橋進行度の評価

予備加熱後のゴムについて、JIS K6300-2「ダイ加硫試験 A法（ねじり振動式ディスク加硫試験）」に基

づき、キュラストメーター7 TYPE R（JSRトレーディング）を用いて、一定温度（150 °C）下でのねじり振動に対する抵抗トルクを計測し、加熱開始直後の最小トルク値（ M_L ）を測定することで、ゴムの架橋進行度を評価した。

3 結果と考察

3-1 未加硫ゴムの予備加熱後の内部構造観察

未加硫ゴムに温度を変えて予備加熱を行い、X線CTを用いてゴムの内部構造観察を行った。例として、100 °C×1 時間予備加熱した未加硫ゴムのX線CT三次元像を図2に示す。コントラストを調整し、ゴムを際立たせた画像を図2(A)に、ボイドを際立たせ着色処理した画像を図2(B)に、ゴムとボイドを重ね合わせた画像を図2(C)に示す。図2から、ボイドは試料表面には存在しないこと、また、ボイドは試料の内部全体に渡って発生していることが確認された。さらに、50～160 °Cで予備加熱した各試料についても観察を行ったところ、同様に、ボイドは試料の内部全体に渡って発生していた。

試料内部のボイドの状態を詳細に把握するため、50～160 °Cの各予備加熱を行った試料のX線透過像から試料内部の断層像を再構築した（図3）。その結果、80 °C以上でボイドが増加しており、温度が上昇するほどボイドの数及び大きさが増加している様子が見られた。また、130 °Cになると、複数のボイドが繋がったような孔も確認されている。

3-2 ボイド発生数及び寸法の予備加熱時の温度依存性

さらに詳細にボイドの発生状況を評価するため、得られた画像の数値解析を行った。各試料の断層像を画像解析し、ボイドの数を計測した。その結果、図4のように、加熱温度を高くするほど、ボイドの数が増加することが明らかとなった。

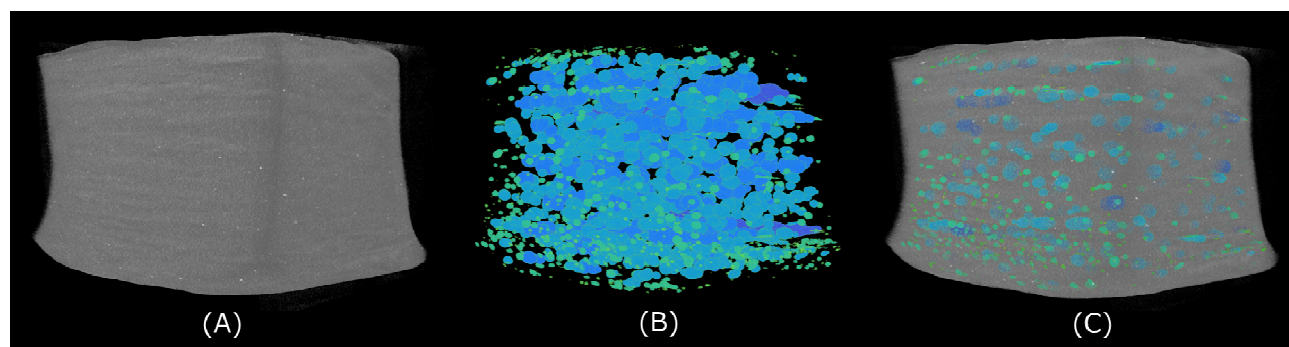


図2 100 °C×1 時間予備加熱した未加硫ゴムのX線CTによる三次元像
(A) ゴムの三次元像, (B) ボイドの三次元像, (C) ゴムとボイドの重ね合わせ像

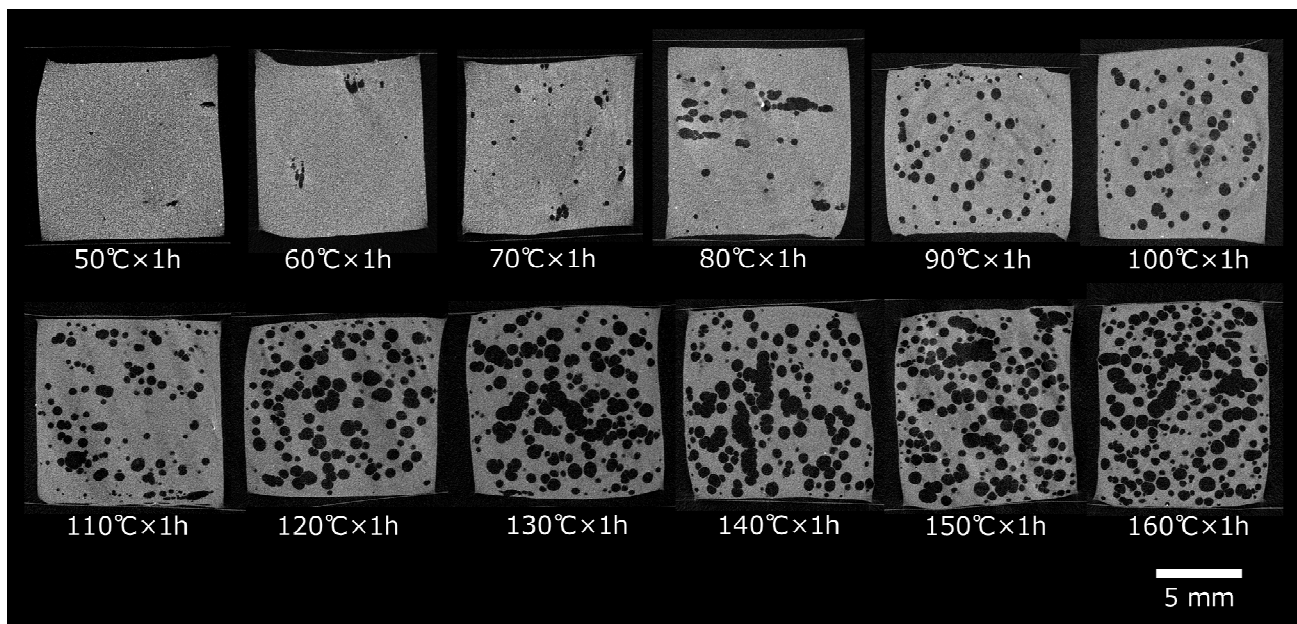


図3 予備加熱した未加硫ゴムの断層像

また、未加硫ゴムを加熱した時に発生する水分量についても測定した。その結果、図4のように、ボイドの発生量と同様に、加熱温度を高くするほど、水分の発生量も増加した。これらのことから、ゴムの予備加熱時に発生するボイドは、ゴム内の水分等が加熱により揮発することで発生すると考えられる。

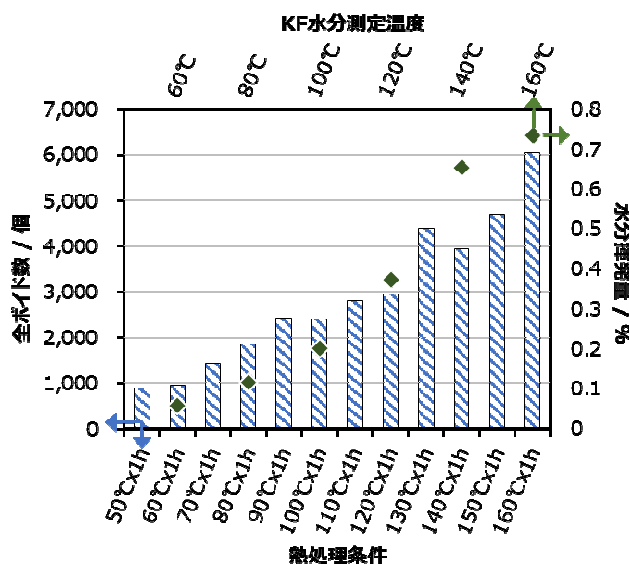


図4 熱処理条件（予備加熱温度）とボイド発生数及びカールフィッシャー（KF）水分測定温度と水分揮発量の関係

次に、観察されたボイドを球状と仮定し、その球の直径を度数分布として解析した。その結果、図5に示すように、加熱温度が高くなるに従い、より大きなボ

イドが増加することが、度数分布においても示された。

また、予備加熱の際に、温度を一定（150℃）とし、加熱時間を変化させた場合のボイド数を解析した結果を図6に示す。その結果、予備加熱時間を長くするほど全ボイド数が増加することが示された。

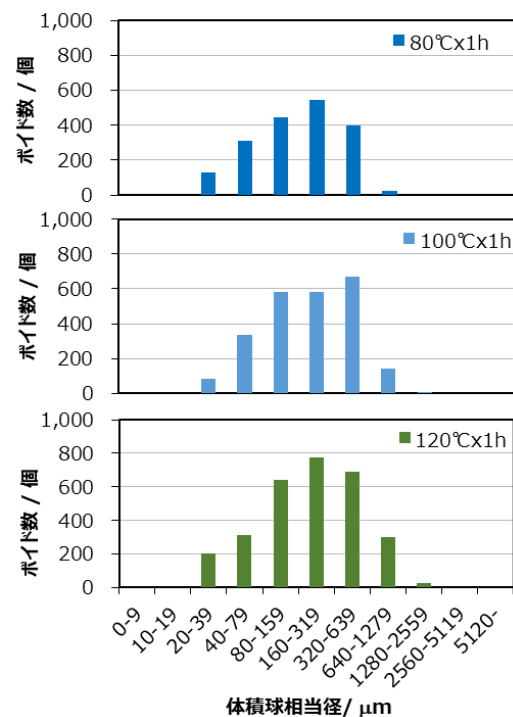


図5 発生したボイドの体積球相当径分布

以上の結果から、ボイドの発生を抑えるためには、未加硫ゴム中への水分の混入をできるだけ抑え、より低温、より短時間で予備加熱を行うことが効果的であ

ることが明らかとなった。

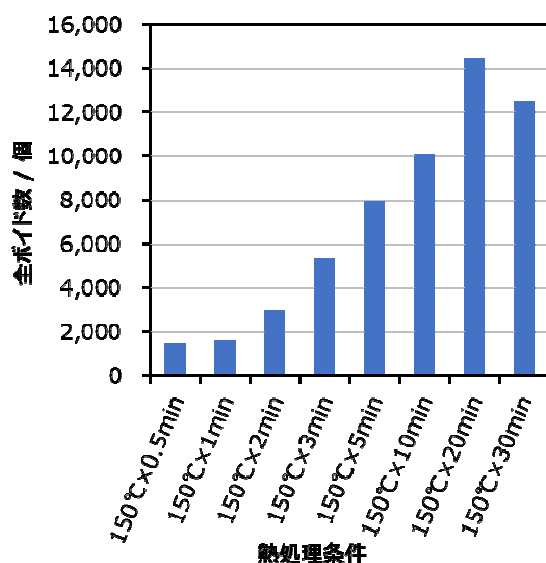


図6 熱処理時間とボイド発生数との関係

3-3 未加硫ゴムの架橋進行度の検討

前節にてボイドの発生は、予備加熱を、より低温かつ短時間にすることで抑えられることが示されたが、ボイドが試料内に発生している、予備加熱の段階で架橋が進行していなければ、加硫時の加圧やガス抜き（バンピングなど）をすることで製品内に残留するボイドは抑制できる。そのため、予備加熱の条件は、架橋が進行しない条件とすることが必要である。

ゴムの架橋の進行度をキュラストメーターにて評価した結果を図7、8に示す。予備加熱により架橋が進行していない場合、最小トルク（ M_L ）は低い、架橋が進行した場合は粘度が増大し、 M_L が上昇する。予備加熱温度を変化させた場合（図7）、120℃以上の条件で、 M_L が増加した。また、予備加熱温度150℃で時間を変化させた場合（図8）では、20分以上の条件で、 M_L が増加した。

すなわち、それらの条件より低い温度及び短時間の予備加熱条件では、架橋は進行しておらず、製品内にボイドが残らない加工も可能であることが示唆された。

4 まとめ

加硫前のゴム材料に対し、予備加熱条件（温度や時間）がゴム材料内部のボイド発生や架橋の進行に及ぼす影響について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) ボイドの発生を低減させるためには、未加硫ゴム中への水分の混入をできるだけ抑え、より低温、

より短時間で予備加熱を行うことが効果的である。

- (2) 120℃×1時間以上及び150℃×20分以上の条件でゴムの架橋が進行するが、予備加熱を低温または短時間で行うことで架橋の進行は抑えられ、ボイドが試料内に発生している、加硫時の加圧やガス抜き（バンピングなど）によって製品内に残留するボイドは抑制できることが示唆された。

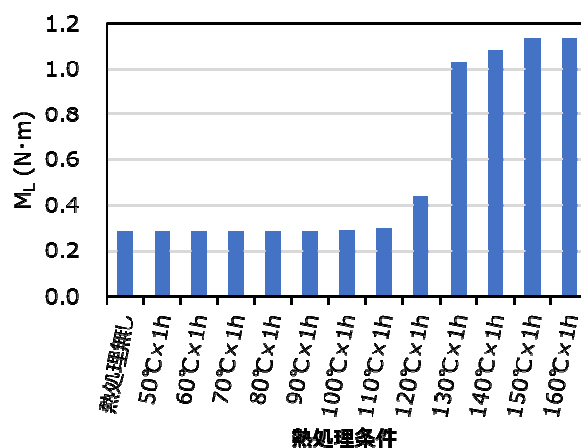


図7 熱処理条件（温度）と最小トルク M_L （ゴム架橋進行度）の関係

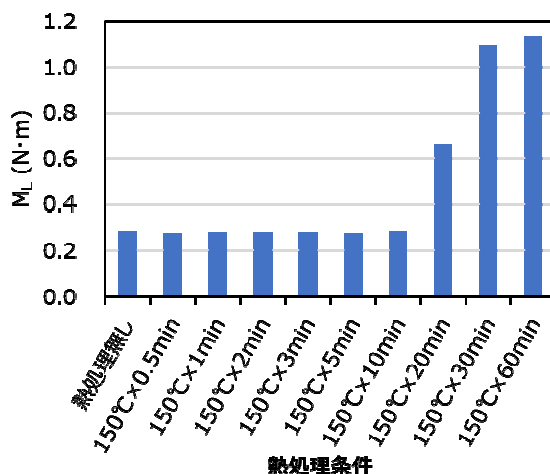


図8 熱処理条件（時間）と最小トルク M_L （ゴム架橋進行度）の関係

5 参考文献

- 1) 前田禎美：日本ゴム協会誌，52巻，pp. 415-422（1979）
- 2) 佐藤有二：日本ゴム協会誌，90巻，pp. 382-388（2017）