

ブレーキ配管システムの長寿命化に寄与するゴム材料

栗本英一*1

The Rubber Material contributed to Lifetime Improvement of the Brake Piping System

Hidekazu Kurimoto*1

要 旨

自動車の制動系の回路，あるいは冷却系の回路には高寿命化，耐熱性の観点とグリコール系媒体である耐液性の観点から，EPDMポリマーを主体としたゴムホース，シール部品が使用されている。これらの部品は金属配管と連結していることが多いため，配管システムへの影響を考慮した材料設計が求められる。今回，ホースを含めた配管と媒体の関与により，ゴム材料が起因となって金属化合物が生成する生成メカニズムの解明と材料の最適化について報告する。

Abstract

The rubber hose and seal parts which made ethylene-propylene-diene polymer (EPDM) the subject are used for the braking system circuit or cooling system circuit of a car from the raise in a life, the heat-resistant viewpoint, and a viewpoint of the liquid-resistant which is a glycol system medium. These parts are connected with metal piping in many cases. Therefore, the compound design in consideration of the influence on a piping system is called for. By the participation of the piping and the medium including the rubber hose, rubber materials became the origin this time, and it was recognized that metal compounds were formed. We report the generation mechanism and the optimization of materials.

*1 Hidekazu Kurimoto 材料技術部 材料開発室

1. はじめに

自動車用ゴムホースは過酷な条件で使用される場合が多く、その部品性能に対する材料改良の報告は多い。しかし、車両の信頼性確保の観点から部品性能だけでなく、使用される配管システムへの影響を考慮した材料設計が求められる。システムの一部である金属配管は腐食防止のため銅被覆されている。これらの回路にはフィルターや動的シール部が多く、媒体内に異物等が含まれた場合、フィルター目詰まりやシール部品の傷付き等により機能が低下することが懸念される。今回、配合剤が銅溶出に及ぼす影響及び反応メカニズムと銅溶出量の極小化について報告をする。

2. ゴムホースの課題と機能

ゴムホースの主な課題としては長寿命化への対応、燃料電池、新燃料等の新規システムへの対応、各種規制への対応が挙げられる。ゴムホースの一般的な機能は、それ自体の機能発現の強化、他部材への影響の極小化と考えられる。それぞれの課題に対して各機能が求められる中、今回は他部材への影響の極小化に着目して取り組んだ。

3. ブレーキシステムについて

本報で報告するブレーキホースにおいて、ブレーキシステムはゴムホースと金属配管から成り、その中にブレーキ液が充填されている(図1)。システムの一部である金属配管は、腐食防止のため銅被覆されている。ゴムホースから抽出された物質がブレーキ液を通じて配管内に拡散され、その抽出物と銅と反応して銅溶出となり、最終的に沈殿物が発生する。そのため銅溶出を抑制した配合設計が必要である¹⁾²⁾。

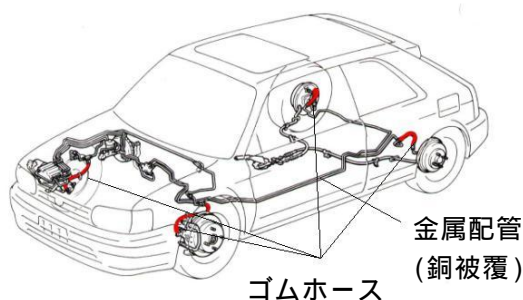


図 1. ブレーキシステム

4. 実験方法

4-1. 試料

ゴム材料は耐熱性、耐オゾン性が優れ、ホースとして多種、多量に使用されるEPDMコンパウンドを検討した。EPDMコンパウンドの基本配合を表1に示す。コンパウンドは1.5Lバンバリーミキサーにて、加硫剤は8インチロールにて混練りした。試料は160 × 15分プレス加硫で2mmシートを作製した。

表 1. 基本配合

原材料	phr
EPDM	100
カーボン	60
活性亜鉛華	3
ステアリン酸	1
ZnEPDC ^{*1}	多い
ZnMBT ^{*2}	少ない
DTDM ^{*3}	適量
Sulfur	

* 1 ~ 3 はISO略語

* 1 ジチオカルバミン酸塩類の加硫促進剤

* 2 チアゾール類の加硫促進剤

* 3 有機加硫剤

4-2. 銅溶出試験方法

試験管に8mlの媒体(主成分ポリグリコールエーテル)、ゴム片10×5×2mm、60個と15×20mm銅板(t=0.04mm銅箔、株ニラコ製)1枚を添加して酸素を2分以上吹き込んだ(図2)。その後密栓して100 で24~168時間加熱した。その後、ろ過した媒体を希釈して原子吸光分析計(SOLAAR AA, 日本ジャーレル・アッシュ株製)で銅溶出量を測定した。また配合添加薬品単体では30~50mg(mol数同じ)、媒体のモノマーである液体4mlを使用して同様な方法で行った。

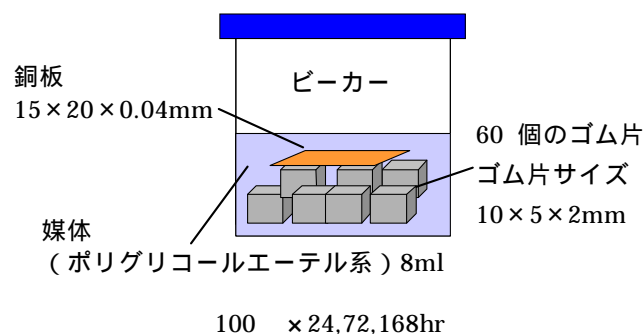


図 2. テストピース銅溶出試験法

4 - 3 . 溶解度試験方法

試験管に 1 ml の媒体（主成分ポリグリコールエーテル）と配合添加薬品 30 mg（過剰量）添加して 80 に加熱して過飽和とした．その後 NMR（GSX-270，日本電子（株）製）より濃度を測定した．

5 . 基礎検討と結果

5 - 1 . 銅溶出原因物質の特定

表 1 基本配合から溶媒中に抽出され易い物，および銅との予想反応物を図 3 に示す．SP 値は Fedors 法にて算出した．単位は (MPa)^{1/2} で示す．

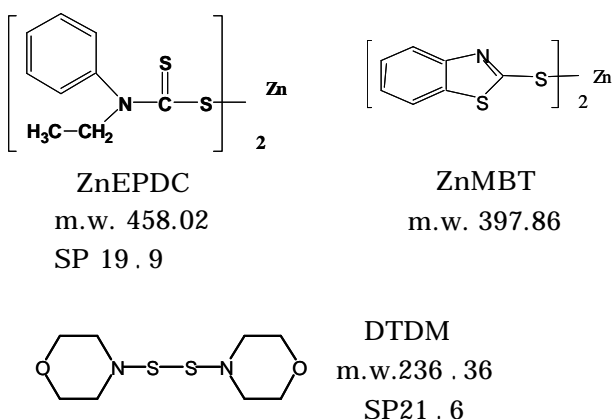


図 3 . 基本配合中の銅との予想反応物

配合から上記薬品を一つずつ抜いたテストピースを使用して，銅溶出量を測定した結果を図 4 に示す．この結果より ZnEPDC を抜いた配合が極端に銅溶出量が小さいことがわかる．これより銅溶出の原因物質は ZnEPDC と推定した．

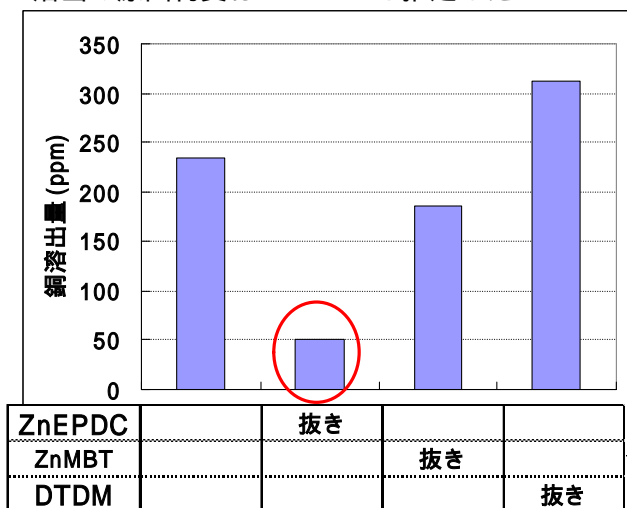
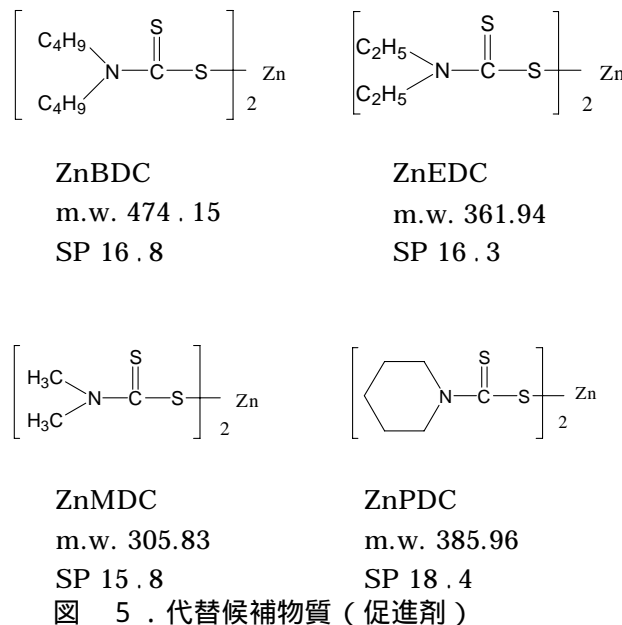


図 4 . 配合から各薬品を抜いた銅溶出量（24時間）

5 - 2 . 代替物質の選定

代替候補物質の構造を図 5 に示す．代替候補物質は原因物質と同じグループであるジチオカルバミン酸塩類促進剤から 4 種類選んだ（全て ISO 略語で示す）．これら単体を使用して媒体への溶解度，銅との反応性を評価して最適種を検討した．



5 - 3 . 媒体への溶解度と銅との反応性

促進剤単体の媒体への溶解度結果を図 6 に示す．媒体の SP 値に近い促進剤ほど溶解度は大きく現行剤 ZnEPDC が一番大きく，ZnEDC，ZnMDC，ZnBDC は媒体への溶解度が小さい．

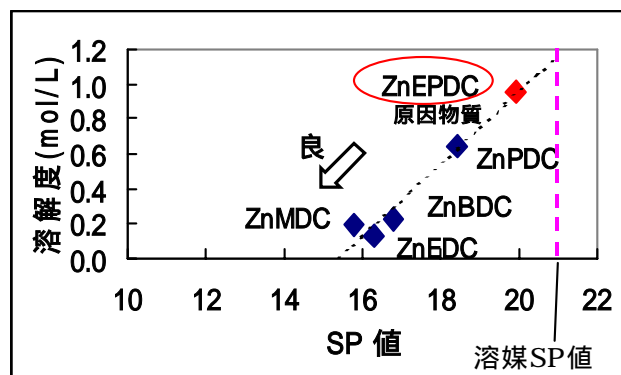


図 6 . 促進剤単体の媒体への溶解度

70 × 1 時間加熱した促進剤単体の銅との反応性を図 7 に示す．ZnEDC は極端に銅溶出量が多く，ZnBDC，ZnMDC，ZnPDC は現行剤 ZnEPDC に比べて銅溶出量は少ない．そのため銅溶出量と促進剤種の関係について骨格（環状，鎖状），置

換基の大きさの影響は小さいと考えられる。

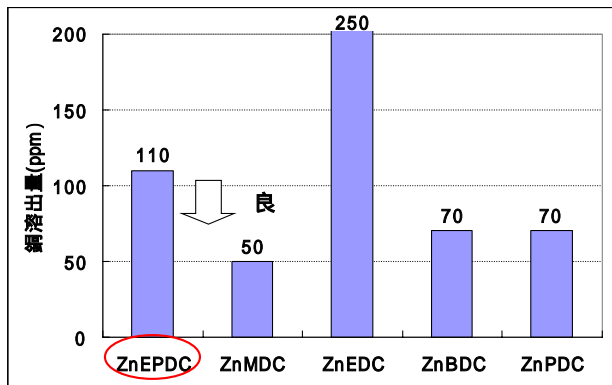


図 7 . 促進剤単体の銅との反応性

図 6 , 7 の結果を基に , 図 8 に媒体への溶解度と銅との反応性の結果を示す .

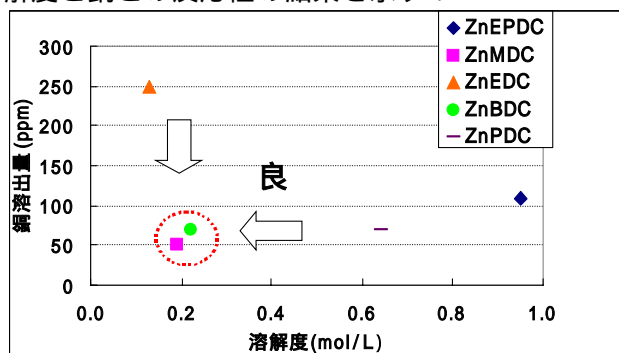


図 8 . 媒体への溶解度と銅との反応性

これよりZnMDC , ZnBDCが好ましいことがわかる . 媒体への溶解度と銅との反応性は関係ないことがわかった . その他物性を考慮して , 代替剤にZnBDCを選定した .

6 . メカニズム考察

6 - 1 . 考察実験 1

銅溶出量の原因物質ZnEPDC単体を用いて酸素と水の影響を調査した . 70 × 1時間 , 酸素 , 水有無の銅溶出試験を行った . 水添加量は0.1mlである . 図 9 は銅溶出試験後の媒体の外観を示す . これより酸素を添加した水準は , それ以外の水準と比較して媒体の変色が大きくなった .



図 9 . 酸素、水有無の銅溶出試験後の媒体

図 10 は酸素 , 水有無の銅溶出量を示す . 酸素のみを添加した水準は , それ以外の水準と比較して銅溶出量が大きかった . 2つの結果より酸素は銅を酸化して銅溶出を促進させると考えられる . 銅溶出量は酸素の影響が大きかった .

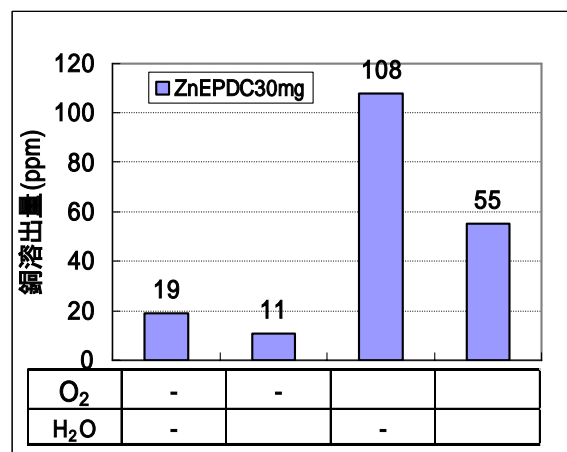


図 10 . 酸素 , 水有無の銅溶出量

6 - 2 . 考察実験 2

基本配合で , 銅とそれ以外の溶出物の挙動について調査した . 図 2 の銅溶出試験にて媒体からサンプリングしてイオンクロマト , 原子吸光分析を行った . 図 11 に溶出物の定性定量分析結果を示す . これより硫酸SO₄²⁻量は試験時間と比例して銅溶出量と共に多くなることがわかった . また亜鉛溶出量は極大値があり , その後安定した .

6 - 3 . メカニズム

今までの結果より図 12 に銅溶出及び沈殿メカニズムを推定した．メカニズムにおいて3つのポイントを以下に挙げる．

- 1) 銅の酸化反応
- 2) 酸化銅と加硫促進剤との交換反応
- 3) 銅化合物の酸化分解反応

最初に銅と酸素の反応より酸化銅が生成される．酸化銅は，ゴムから媒体へ抽出された加硫促進剤の亜鉛塩と反応して，銅化合物が生成される．生成された銅化合物はさらに酸化，分解して硫酸銅となり，これが沈殿物になると推定される．

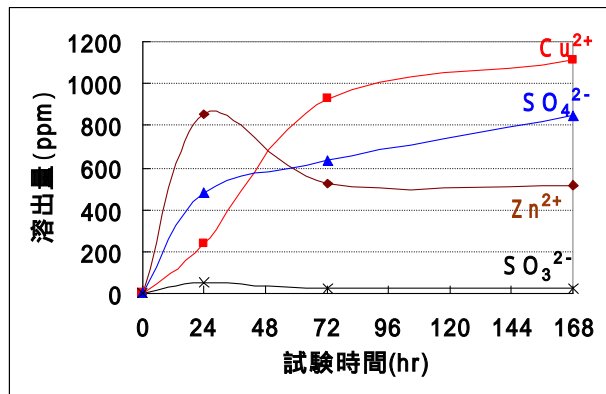
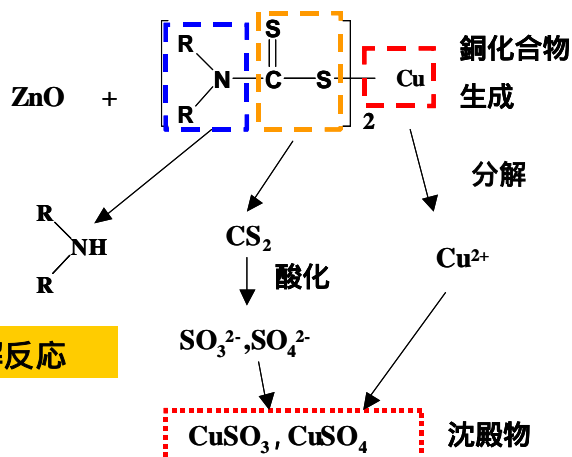
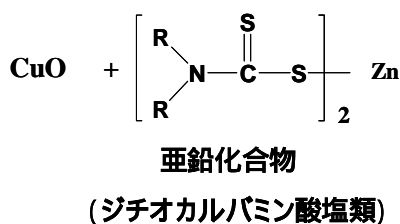


図 11 . 各溶出物と量

銅の酸化反応



酸化銅と亜鉛化合物の交換反応



銅化合物の酸化分解反応

図 12 . 銅溶出及び沈殿メカニズム

7 . 実用検討と結果

7 - 1 . 実用配合の設定

銅溶出量を極小化するための実用配合を検討した．検討は，基礎検討から選定したZnBDCを使用，その他ZnMBT，DTDM，イオウの4因子，5水準，26回の実験計画法にて24時間の銅溶出量との関係を実験した³⁾．

その結果、重相関係数はZnBDC，ZnMBT，2因子にて0.93となり，回帰式より銅溶出量との関係を図 13に示す．銅溶出量はZnMBTが多く，かつZnBDCが少ないほど少なくなる．加硫速度，加硫物性も考慮して推定値0～30ppm内の印を最適値とし，実用配合を設定した．

表 2 に基本配合と実用配合の違いを示す．

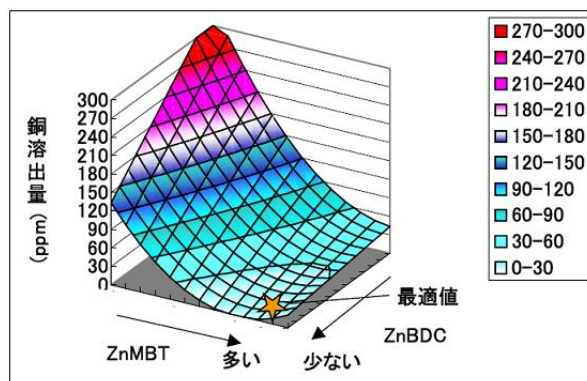


図 13 . 銅溶出量と促進剤量の関係

表 2 . 基本配合と実用配合

原材料	基本配合	実用配合
EPDM	100	
カーボン	60	
活性亜鉛華	3	
ステアリン酸	1	
ZnEPDC	多い	-
ZnBDC	-	少ない
ZnMBT	少ない	多い
DTDM	適量	
Sulfur		

7 - 2 . 銅溶出量の確認

基本配合と実用配合で銅溶出量を測定した。結果を図 14 に示す。

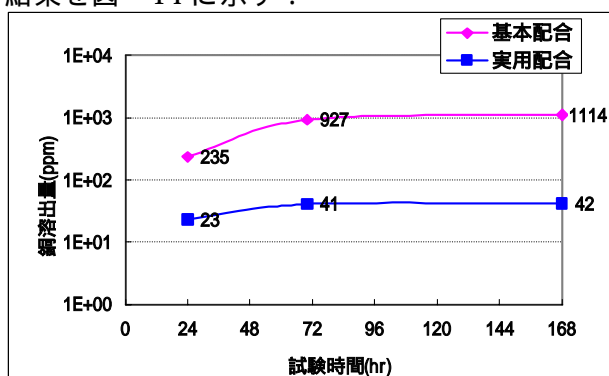


図 14 . 基本配合と実用配合の銅溶出量

実用配合は基本配合と比較して大幅に銅溶出量を少なくすることができた。実用配合の銅溶出量は、予測値を検証することができ銅溶出量を極小化することができた。

7 - 3 . 沈殿量の確認

図 15 は銅溶出試験168時間後、遠心分離後の基本配合と実用配合の沈殿量を示す。実用配合は基本配合と比較して、大幅に沈殿量が少ないことが確認できた。

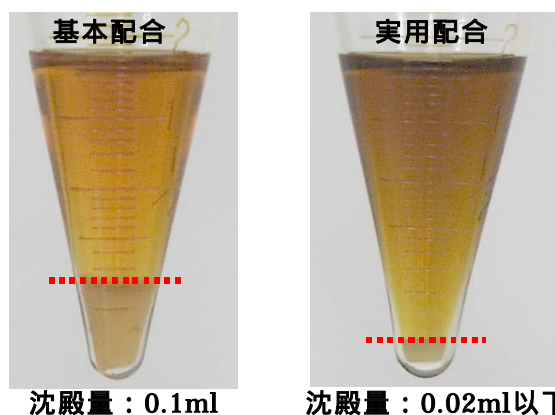


図 15 . 基本配合と実用配合の銅溶出後の沈殿量

8 . 結論

銅溶出量を抑制するためには、以下事項が考えられる。

- 1) ジチオカルバミン酸塩系促進剤の種類の選定
- 2) ジチオカルバミン酸塩系とチアゾール系促進剤の最適量

銅溶出及び沈殿の主なメカニズムは以下事項の順序で起こると考えられる。

- 1) 銅の酸化反応
- 2) 酸化銅と加硫促進剤との交換反応
- 3) 銅化合物の酸化分解反応

本検討結果より、実用配合は基本配合と比較して銅溶出量、沈殿量ともに大幅に抑えることができた。

本報を含めた低汚染材料を検討するポイントとして、媒体種と配管系により汚染メカニズムが異なることが考えられる。今後、実使用における条件の把握とそれを再現する材料評価方法の確立が重要である。

参考文献

- 1) 大内新興化学工業(株)編：NOC技術ノート，244
- 2) 大北忠男ら，日本ゴム協会誌，51，(5)，324 (1978)
- 3) 福田弘，中島邦彦，宮原隆，名古屋ゴム技報，14，80 (1972)