

高剛性ゴム材料開発による軽量化

瀬尾明繁^{*1}, 栗本英一^{*2}

Lightweight with Development of High-stiffness Rubber Materials

Akishige Seo^{*1}, Hidekazu Kurimoto^{*2}

要旨

カーメーカーから製品の低コスト化/軽量化のニーズがますます高まっており、その対応の一つとして製品の薄肉化が挙げられる。薄肉化するためには材料の高剛性化が必要であり、従来ゴムの高剛性化の処方では補強剤であるカーボン等やオレフィン系エラストマーの添加、増量が一般的である。但しこの処方は常温と高温の剛性で大きく差が出て、製品において常温時での組み付け性と使用環境である高温時の剛性の両立化が難しい。

今回、常温から高温まで剛性の温度依存性が小さい高剛性ゴム材を開発した。考え方はゴム弾性の活用であり、処方は加硫剤である硫黄と硫黄を供与する有機加硫剤や加硫促進剤を併用した。これより高剛性化と背反特性である高温へたりの両立化する配合技術を確認し、ゴム弾性の発現をパルス NMR において分子運動性で検証することができた。また薄肉エアクリーナホース向けの実用配合を設定することができた。

Abstract

Recently, carmakers' demands for low costs and lighter weights have been increasing. Thin-walled technology is one of the solutions to meet these needs. To reduce the thickness of a material, it needs to be given high stiffness. A general method for enhancing stiffness is to increase the content of reinforcing agent (ex: carbon black) and olefin type elastomers in rubber compounds, but it is difficult to find the balance between processability at room temperature and maintaining sufficient stiffness at high temperature, which is its usage environment.

Using rubber elasticity, we have developed a new rubber material that has low temperature dependency in the normal to high temperature range. Formulation technology for both high-stiffness and good compression set ability was established with the combined use of sulfur, organic sulfur donor, and accelerator. Rubber elasticity was confirmed from molecular mobility with pulsed NMR. This technology is suitable for practical use, and it has been used in rubber formulation for an air cleaner hose.

1. はじめに

近年、CO₂の排出規制、ガソリン価格上昇の懸念などにより、車両の低燃費化が望まれる。

部品メーカーの取り組みとしては低コスト化とともに軽量化して商品力を向上する必要がある。

またポリマーの世界的な需要拡大があり、一時期は玉不足も起こり高騰した。その原因は中国で

の消費量増大であり、世界のゴム需要で中国は2012年以降1/3以上を占めている。そのため価格に影響され易いポリマー消費量を低減する活動も必要である。

低コスト/軽量化の取り組みとして、今回はエアクリーナホースの高剛性薄肉化を対象として報告する。

*1 商品開発部 ユニット開発室

*2 材料技術部 材料開発統括室

2. エアクリーナホースの機能と薄肉化の課題

エアクリーナホースの機能はエアクリーナからインレットマニホールド側にエアを運ぶことであり、主な要求特性は負圧性能、耐疲労性があげられる（図-1¹⁾）。

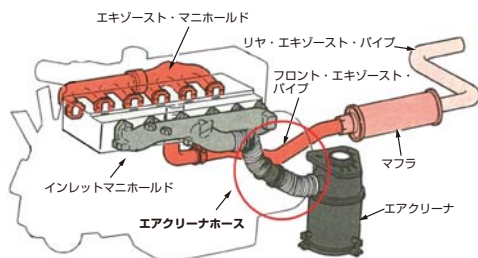


図-1 エアクリーナホースの装着図

製品の一般肉厚、蛇腹肉厚をそれぞれ薄肉化すると（図-2）、剛性不足で常温での組付け性が低下し、かつ製品使用温度の高温で負圧性能が悪化するため高剛性材の開発が必要であった。

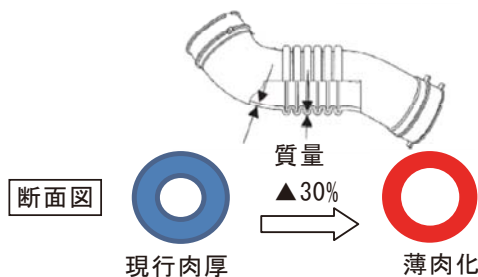


図-2 薄肉エアクリーナホースの仕様

3. 高剛性材の考え方と検証

3-1. 従来技術の高剛性化の課題

図-3に現行材、従来技術の高剛性化の剛性（30%伸長時の応力）の温度依存性と開発材の狙う領域を示す。現行材は常温から高温にかけて剛性が下がる温度依存性が大きい挙動になっている。高剛性化の従来技術であるカーボン等の補強

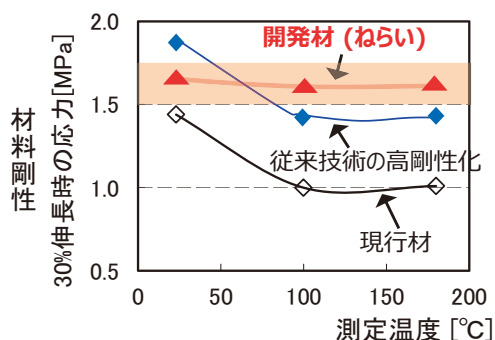


図-3 剛性の温度依存性の挙動

剤の増量やオレフィン系エラストマーの添加もこの挙動は変わらず、常温での製品組付け性と使用環境である高温剛性の両立化が難しい。

3-2. 開発材の考え方

開発材は剛性の温度依存性を小さいゴムにするため、ゴム弾性を活用することとした。

ゴム弾性とは温度上昇とともに、分子の凝集力が増加し、弾性が大きくなる特性である。ゴム弾性の発現機構を調べるには熱弾性実験が有効である。図-4に示すように短冊状試験片を重りWを吊るし（すなわち一定荷重条件下）、周囲温度を上昇させて試験片の長さ L_0 の変化を観察すると、「樹脂の場合には、その長さは温度上昇とともに長くなる。これに対して、架橋ゴムの場合には、その長さは逆に温度上昇とともに短くなり、また次に冷やすと再び元の長さに可逆的に回復する」。

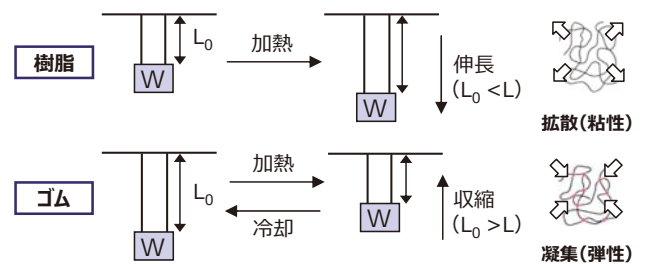


図-4 熱弾性実験の概要図

これらの架橋ゴムの一見特異な挙動は、一定圧力下の気体が温度上昇とともに膨張する挙動に類似している。したがって、架橋ゴムの弾性発現機構は、よく知られている気体分子運動論と関連づけて説明できる。²⁾

架橋ゴムにおいて、外力による網目鎖が伸長されると（但し、原子間隔を広げることなく、主鎖結合周りの内部回転等による配置変化で対応）、熱運動の自由度の減少に相当する系のエントロピー減少をもたらす。一方、温度上昇は架橋ゴム中の分子鎖の熱運動を活発にし、それに伴い伸長された系は拘束が小さい、いわゆるエントロピーが大きい未伸長状態へ近づくように収縮しようとする。つまり温度上昇とともに、一定荷重下では長さが減少し、一定伸長下では引張り力が増加する。

架橋ゴムとして単位体積中に三次元的な網目構造を形成する分子集合体を考えるとゴム弾性率は下記関係式となる。³⁾

$$E = 3 \nu e RT$$

(E: ゴム弾性率, νe : 有効網目鎖濃度

R: 定数, T: 絶対温度)

ゴム弾性率は有効網目鎖濃度いわゆる架橋密度と絶対温度に比例する。

図-5, 6に剛性の温度依存性の挙動メカニズムとして架橋密度違いのゴムを比較する。

架橋密度が小さいゴム材の剛性は常温から高温にかけて下がり、温度依存性が大きい挙動になるその理由として架橋によるゴム弾性よりもオイル等の熱可塑成分の粘性の影響が大きいためであり、現行材はこれに該当する(図-5)。

①架橋ポリマー(上昇) < ②熱可塑成分(下降)

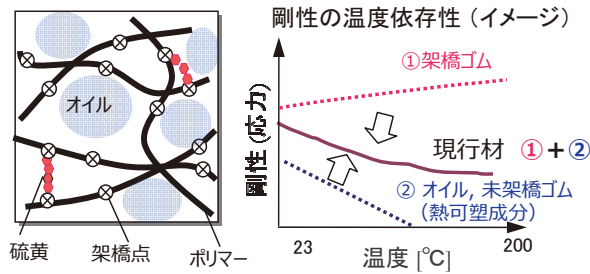


図-5 剛性の温度依存性の挙動メカニズム (架橋密度が小さいゴム材)

これに対して架橋密度を大きくすれば温度と比例して、より大きなゴム弾性を発現し、オイル等の熱可塑成分の粘性と打ち消し合い、温度依存性が小さいゴムになると考えられる(図-6)。開発材はこの挙動を狙いとした。

①架橋ポリマー(上昇) ≧ ②熱可塑成分(下降)

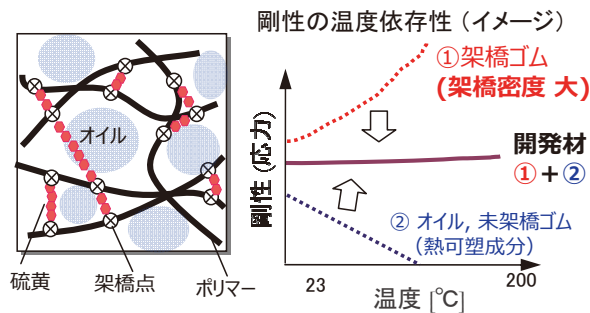


図-6 剛性の温度依存性の挙動メカニズム (架橋密度が大きいゴム材)

3-3. 架橋密度向上の考え方

主な方策は、架橋剤の増量、架橋助剤の増量、ポリマーゼン量アップであり、背反特性を考慮して優先を順位付けした(表-1)。その結果、架橋剤増量の「硫黄の増量」と「硫黄と硫黄供与剤を併用した増量」の二つの方策を選定した。

通常、硫黄加硫ゴムの架橋形態は図-7に示すようにポリスルフィド、ジスルフィドおよびモノスルフィドから形成されている。これらの生成比率は硫黄量、加硫促進剤の種類、加硫条件等によって変化する。⁴⁾

硫黄の増量はポリスルフィド架橋が多くなり、

表-1 架橋密度向上の方策

開発目標達成手段の立案		達成手段の評価	
1次	2次	背反特性の補足	総合評価*1
架橋剤の増量	硫黄の増量	熱老化性悪化 高温へたり悪化	◎
	硫黄と硫黄供与剤を併用した増量	—	◎
	硫黄供与剤の増量	繰り返し疲労性悪化	○
架橋助剤の増量	亜鉛華増量	--	△
	ステアリン酸増量	--	×
ポリマーゼンの増量	—	ポリマーコスト高	○

※ 1 ◎：効果大, ○：効果中, △：効果小, ×：効果なし

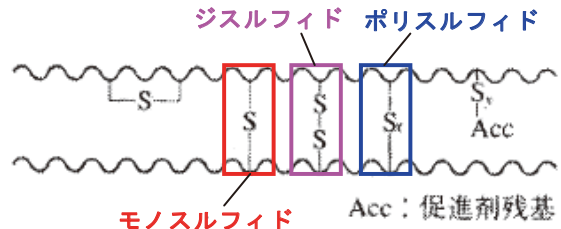


図-7 硫黄加硫ゴムの架橋形態

結合エネルギーが低いため熱により切断されやすく熱老化性や高温へたり性が劣る。そのため熱安定性がよいジスルフィド、モノスルフィド架橋を形成しやすい硫黄供与剤を活用すれば熱老化性や高温へたり性が小さい硫黄架橋ゴムが得られる。

硫黄供与剤とはサルファードナーともいわれ硫黄を含む化合物で加硫反応中に低分子硫黄を活性硫黄として解離、放出し架橋剤とし働く物質である。^{5) 6)} 表-2, 3に主な硫黄供与剤である加硫剤と加硫促進剤, 図-8, 9にDTDM (4, 4'-ジチオジモルホリン), TMTD (テトラメチルチウラムジスルフィド)の硫黄放出機構を示す。

DTDMから放出される活性硫黄量は(硫黄の原子量 32 × 2) / (DTDMの分子量 236) × 100 = 約 27%となる。

TMTDから放出される活性硫黄量は(硫黄の原子量 32) / (TMTDの分子量 240) × 100 = 約 13%となる。

表-2 硫黄供与する主な有機加硫剤

名称(略称)	化学構造式等	M.W.	放出硫黄量(個)	活性硫黄量(%)
DTDM	<chem>C1CCN(C1)SSN(C1)CC1</chem>	236	2個	27.2
DTDC	<chem>C1CCN(C1)SSN(C1)CC1=O</chem>	288	2個	22.2

表-3 硫黄供与する主な加硫促進剤

名称 (略称)	化学構造式等	M.W.	放出硫黄量 (個)	活性硫黄量 (%)
TMTD	<chem>CN(C)C(S)S(S)C(S)N(C)C</chem>	240	1	13.3
TETD	<chem>CCN(C)C(S)S(S)C(S)N(C)C</chem>	297	1	10.8
TBTD	<chem>CC(C)N(C)C(S)S(S)C(S)N(C)C</chem>	409	1	7.8
DPTT	<chem>C1CCN(C1)C(S)S(S)C(S)N(C1)CC1</chem>	385	3	25.0
MDB	<chem>C1CCN(C1)C(S)S(S)N2CCCCC2</chem>	284	1	11.3



図-8 有機加硫剤 DTDM の硫黄放出機構

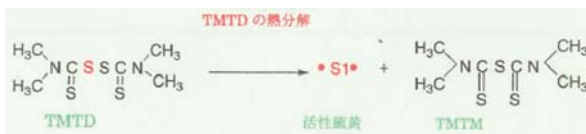


図-9 加硫促進剤 TMTD の硫黄放出機構

これより架橋密度向上で選定した「硫黄と硫黄供与剤を併用した増量」は「硫黄の増量」の背反特性である高温へたり性を抑えることができると考えられる。

3-4. 架橋密度向上の検討

水準は「EPDM 基本配合」に対して「硫黄の増量」と「硫黄と硫黄供与剤を併用した増量」(以下、硫黄/硫黄供与剤併用と示す)の3水準で実験した(表-4)。活性硫黄量は選択した硫黄供与剤である有機加硫剤や加硫促進剤から算出した。

表-4 実験水準

		基本配合	硫黄の増量	硫黄/硫黄供与剤併用
硫黄の配合量(比)	①硫黄	1.0	1.8	1.3
	②活性硫黄(硫黄供与剤)	0	0	0.5
	全体硫黄①+②	1.0	1.8	1.8

ゴム材は1.5Lバンパーミキサーと8インチロールにて混練りした。2mmシートは170℃×10分プレス加硫で作製した。実験項目の高温剛性100℃時の30%応力はJIS K6251、架橋密度は選択/膨潤分解法よりFlory-Rehnerの式から算出⁷⁾、高温へたり100℃×24h×25%圧縮永久歪

みはJIS K6262に準拠して実施した。

図-10に3水準の剛性の温度依存性を示す。基本配合に対して「硫黄の増量」と「硫黄/硫黄供与剤併用」は温度依存性が小さく、高温剛性も大きいことが確認できた。

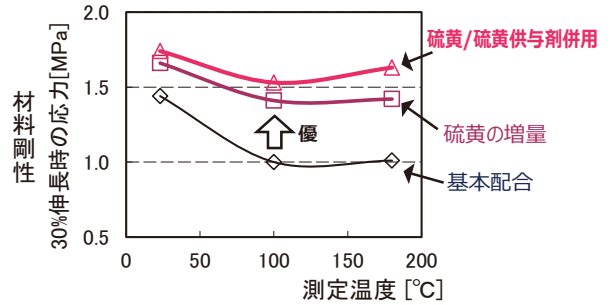


図-10 硫黄量違いの剛性の温度依存性

これは架橋密度が大きいためであり(図-11)、特に「硫黄/硫黄供与剤併用」は低分子の硫黄を放出するとともに、自身が分解したアミン化合物が硫黄を活性化して有効的に架橋したためと考えられる。また「硫黄/硫黄供与剤併用」はモノ、ジスルフィド架橋を確認することができた。

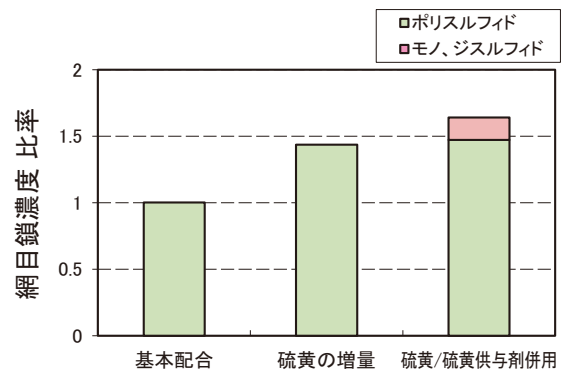


図-11 硫黄量違いの架橋密度

図-12に示す高温へたり性は基本配合に対して「硫黄の増量」は悪化するが「硫黄/硫黄供与剤併用」は顕著に悪化しておらず、モノ、ジスルフィド架橋の効果であるといえる。

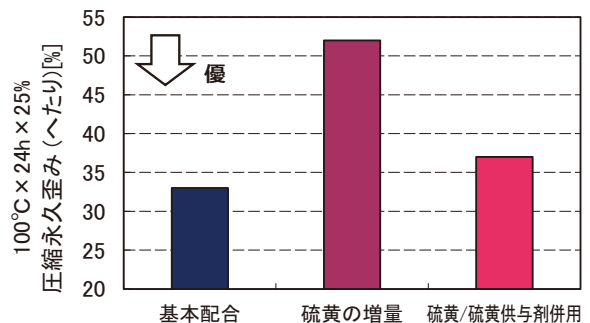


図-12 硫黄量違いの高温へたり

これより硫黄供与剤を活用して架橋密度を向上すれば、高温へたりの性を抑えて高温剛性が大きい温度依存性が小さい材料になることが検証できた。

3-5. メカニズム検証

剛性の温度依存性のメカニズム検証として、剛性と分子運動性の関係を確認した。

分子運動性はパルス NMR 法で評価し、その原理を図-13に示す。磁場に試料を置いて、そこにパルスでマイクロ波をあてると水素原子の核スピンの基底状態から励起状態に移り、パルス波を止めると元の基底状態に戻る時間を緩和時間とすると分子運動性と相関あることが分かっている。

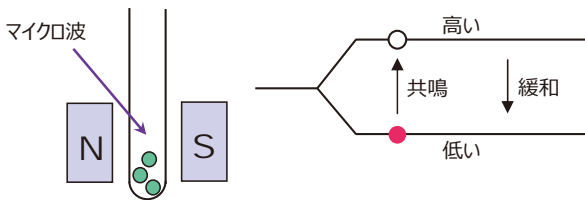


図-13 パルス NMR 原理の概要

二種類の架橋密度が異なる分子運動性モデルを図-14に示す。①架橋密度が小さい材料は、分子が動き易く分子運動性が大きいため緩和時間が長いといえる。それに対して②架橋密度が大きい材料は、架橋点で分子が拘束されて動き難く、分子運動性が小さいため緩和時間が短いといえる。

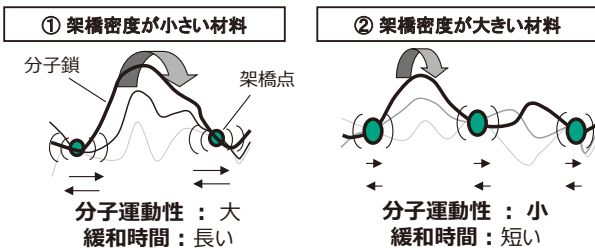


図-14 架橋密度が異なるゴムの分子運動性モデル

この方法で分子運動性と剛性の関係を「基本配合」と「硫黄/硫黄供与剤併用」で比較した。図-15, 16に分子運動性と剛性の関係を示すが、「基本配合」は架橋密度が小さいため、高温になるにつれて分子運動性が大きく、剛性の温度依存性も大きくなっている。

それと比較して「硫黄/硫黄供与剤併用」は架橋密度が大きいため高温でも分子運動性が小さく、剛性が維持できている。これよりゴム弾性のメカニズムを分子運動性で検証することができた。

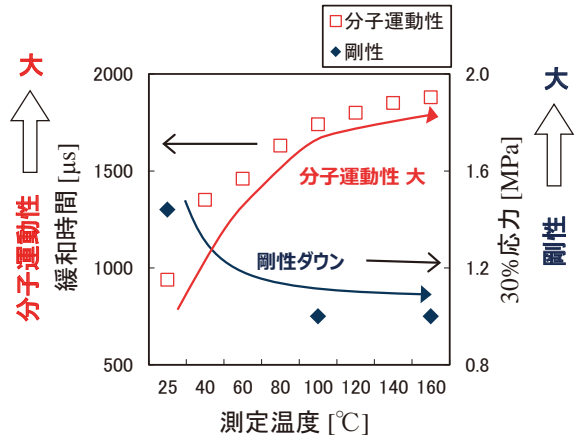


図-15 分子運動性と剛性の関係 (基本配合)

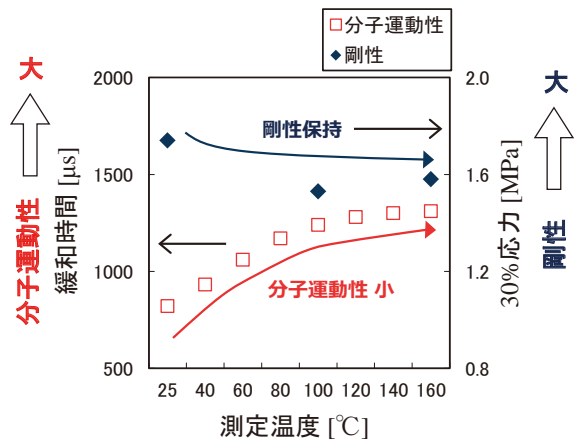


図-16 分子運動性と剛性の関係 (硫黄/硫黄供与剤併用)

3-6. 実用配合の設定

薄肉エアリーナホース用の実用配合設定のため EPDM 実用配合マスターバッチに硫黄と選択した活性硫黄量を振った実験水準の範囲を表-5に示す。活性硫黄量は選択した硫黄供与剤から算出した。

表-5 硫黄配合量 (比) の実験範囲

		実験範囲
硫黄の配合量 (比)	①硫黄	1.0 ~ 1.6
	②活性硫黄 (硫黄供与剤)	0.1 ~ 0.9 (0.7 ~ 4.5)
	①+② 全体硫黄	1.1 ~ 1.9

開発材は図-17に示す高温時の剛性と初期伸び等から設定した。

図-18に開発材と現行材の剛性の温度依存性を示す。開発材は、現行材と比較して温度依存性が小さい高剛性材であることが確認できた。

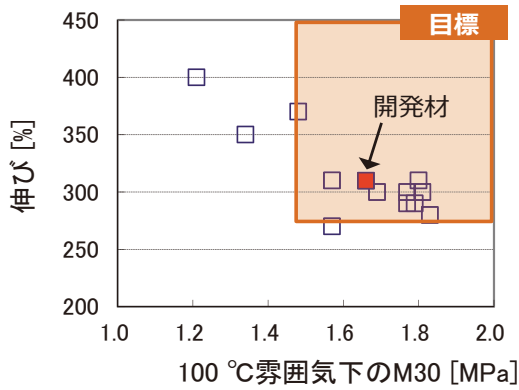


図-17 高温時の剛性と初期伸びの関係

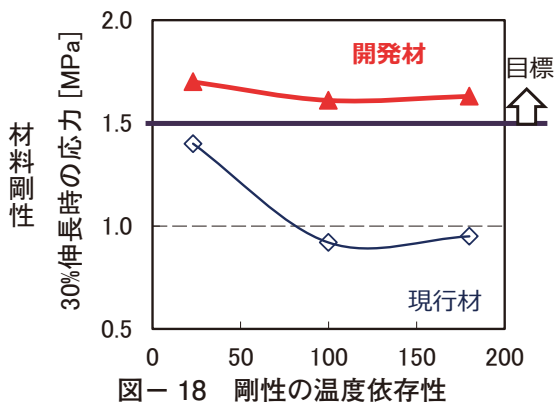


図-18 剛性の温度依存性

参考文献

- 1) 日本自動車整備振興会連合会編, 自動車整備技術三級自動車ジーゼル・エンジン, 日本自動車整備振興会連合会, (1986) p121
- 2) 日本ゴム協会編, 新版 ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会, (1999) p40
- 3) 日本ゴム協会編, 新版 ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会, (1999) p43
- 4) 池田裕子, 日本ゴム協会誌, 75(2), 55 (2002)
- 5) 立畠達夫, 日本ゴム協会誌, 82(1), 27 (2009)
- 6) 編集委員会, 日本ゴム協会誌, 76 (3), 105 (2003)
- 7) 中内秀雄, 内藤壽夫, 宇都宮忠, 増田欽次, 井上栄, 日本ゴム協会誌, 60 (5), 267 (1987)

著者



瀬尾明繁



栗本英一

4. まとめ

ゴム弾性を活用して温度依存性が小さい高剛性材が確立でき、ゴムの弾性の発現は分子運動性で検証することができた。また本開発材はエアクリーナホースの薄肉軽量化に寄与し、この製品をグローバルに展開する予定である。今後は本開発材の考え方を、その他製品やゴム種違いに適用する計画である。