

## ゴム加硫度の予測技術によるロス低減

小田原仁<sup>\*1</sup>, 袖山清和<sup>\*1</sup>

### Loss Reduction Through Predictive Technology for the Rubber Vulcanization Ratio

Jin Odahara<sup>\*1</sup>, Kiyokazu Sodeyama<sup>\*1</sup>

#### 要旨

昨今、2050年カーボンニュートラルに向けた低CO<sub>2</sub>の材料や工法の開発が急ピッチで進んでおり、生産準備時の材料ロス低減や工数短縮も急務となっている。また、天災による材料供給リスクや法規動向変化への対応といった、短期での量産切替えが必要な状況も増加しており、迅速に量産展開する必要がある。しかしながら、加硫工程設備や設定条件が拠点毎にバラバラになっていることで、ゴム材料の加硫における“明確な良品条件”を設定できていない課題があり、従来は熟練技術者の勘やコツに依存しているため、特に経験の乏しい海外拠点での生産準備トラブル、やり直し業務が頻発している。

本検討では、この加硫工程の条件設定迅速化の方策として、ゴム加硫度のシミュレーション技術開発を実施。各工程で必要な加硫度となる条件をシミュレーション技術で設定し、①生産準備トライアルの工数削減、②白化等の加硫不足に起因する不具合発生 of 未然防止（やり直し業務の防止）を実現させることを目指して検証を行い、技術確立できたためここで報告する。

#### Abstract

In recent years, the goal of achieving carbon neutrality by 2050 has accelerated the development of low-CO<sub>2</sub> materials and the improvement of manufacturing methods. The establishment of a method to facilitate the changeover to mass production is also needed, as is the ability to handle various risks such as material supply uncertainty due to natural disasters and changes in legal trends.

However, the situation is complicated by the fact that the equipment and setting conditions for the vulcanization process vary from location to location, and the vulcanization process condition settings currently rely on the intuition and skills of experienced workers. As a result, production preparation troubles and re-do work occur frequently at overseas locations with limited experience.

In this study, we improved the prediction method for rubber vulcanization in order to accelerate the optimization of vulcanization condition settings. This prediction method can calculate and set the vulcanization conditions required in each process. We have verified our technology in order to reduce the worker-hours required for production preparation trials and prevent the occurrence of vulcanization defects. Here we report on the establishment of this prediction method.

## 1. はじめに

2050年カーボンニュートラルの実現に向け、原材料や工法をはじめとして、事業活動のすべての面でCO<sub>2</sub>削減が必要となっており、豊田合成は2050年のカーボンニュートラル、2030年の“Target 50&50”を宣言して対応を進めている。豊田合成CO<sub>2</sub>の排出状況は、スコープ3の原材料に相当するものが最も多く、総排出量に対して

7割近くを占めている。従って、このスコープ3を削減できる材料の開発は急務となっている。

## 2. ゴム加硫工程改善の取り組み

### 2-1. ゴムの加硫について

WS製品に使用されるゴム原材料の多くはEPDMゴムやカーボンブラック、オイルといった石油由来の成分である。CO<sub>2</sub>を削減する手段

\*1 材料技術部 ゴム材料技術室

としては原材料を低CO<sub>2</sub>材料に変更することが主流であるが、混練や押出、加硫といったゴムの加工工程に大きく影響を及ぼしてしまう。

加硫とは、ゴムと硫黄を混合して加熱することによって、硫黄分子がゴム分子間に架橋を形成させることで、ゴムの化学的特性や物理的特性が改善され実用可能な物性を発現することである。このように加硫はゴムの製造において最も重要な工程の一つであり、製品のできを左右する最終工程となっている。この加硫反応が十分に進行していないゴム製品では、引張強度などのゴム物性の規格未達や、白化と呼ばれる不具合がしばしば発生することがある。

白化とは、ゴム中に配合した薬品のうち、過飽和成分（溶けきらなかった分）がゴム表面に出てくるブルーム現象を言い、高温や高湿にさらされる、急冷される、油分や水分の付着など、外部からの刺激をきっかけに発生する。推定されるメカニズムとしては、原因物質（加硫促進剤の反応物）の分子運動性と溶解度のバランスが崩れることと推定しており、ゴムの加硫不足や加硫促進剤の過剰添加がこれを招く原因と考えている。この白化に対する評価は長時間の試験後に初めて明確になるため、見極めに時間がかかり、やりなおし工数のロスも大きい。この場合、加硫条件の見直し、最悪の場合は配合からやり直しになるケースがあり、加硫工程条件の設定は非常に重要なプロセス

である。

これらの対策手法として、製品からゴムの加硫状態を把握する評価方法が開発されており、溶剤による膨潤法や、近年ではNMRを用いた分析によりスポンジゴムの加硫状態を評価することが確立されている<sup>1)</sup>。所要時間も3～10日程度のため、白化試験よりは幾分早期に加硫状態を把握することができるが、分析には実際の工程で加硫させたサンプルが必須となるため、事前に加硫度を早期で把握することは難しい。

## 2-2. 工程について

豊田合成品の製造工程は押出成形が主流となっており、押し出された未加硫ゴムが加硫槽内に入り加硫が進行する連続加硫方式である。この押出成形は単一形状で高い生産性が見込める一方で、ゴムの加硫状態や製品形状の制御が複雑であり、熟練技術者のノウハウに頼ったものになっている。これは金型成型とは異なり、大気下で製品が昇温するため、加硫と発泡のバランスを維持することの難易度が高いためである。発泡に対して加硫が速すぎると先にゴムが硬化してしまい発泡せず、逆に加硫が遅すぎると発泡ガスがゴム内部から抜けてしまう。これらの反応は、ゴム材料の配合や加硫温度によって左右されるため、製品ゴム温度が経時で変化する中で加硫と発泡のバランスを制御することは非常に困難である。

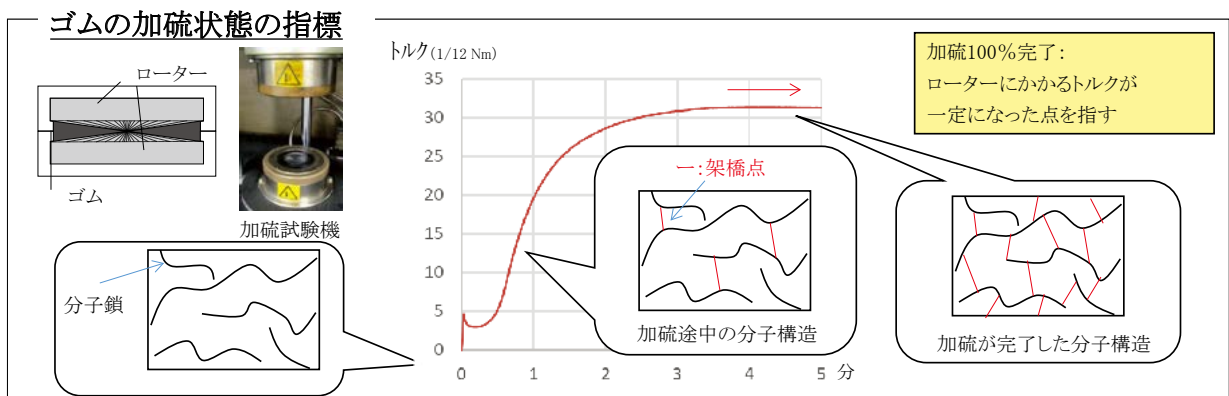


図-1 ゴム材料と加硫について

豊田合成において加硫度の製品規格は存在しないが、形状は図面指示に要求されるため、形状優先での加硫槽条件調整をせざるを得ない。ゴムの加硫度はこうした制約の中から成立する条件を満たさねばならず、現状ベテランの技術者のノウハウに頼った条件設定が必要となっている。また、豊田合成の各拠点の加硫設備は、導入当時の最適条件を反映しているため、拠点ごとに設備設計や能力に差がある（図-2）。そのため、工程や材料に応じた加硫良品条件設定を個別に設定する必要があり、量産化に時間がかかっている。また、この生産準備ロスとしては、トライアル工数で年間1,000時間以上要しており、これに伴う材料の廃棄も発生しておりスコープ3のCO<sub>2</sub>排出量として計上されている。

加えて、ゴム加工技術が未だ発展途上にある海外拠点においては、ゴムの白化など加硫不足に起因する不具合が頻発している。白化を代表とした加硫に関する不具合は新材料の展開においてのボトルネックになっており、カーボンニュートラルの達成のためには原材料の改善だけでなく、加工方法も併せた開発が必要である。

温度

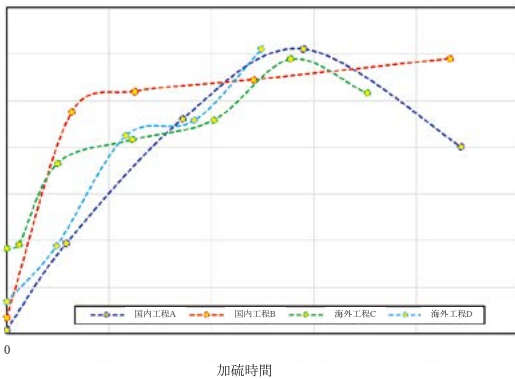


図-2 代表的な拠点・工程の温度プロファイル

### 2-3. 他社ゴムメーカーの動向

加硫の予測技術は豊田合成を含む各社ゴムメーカーで研究されており、様々な手法が確立されている<sup>2)~4)</sup>。他社の加硫度評価は特許内容から考察すると、様々な加硫条件で製造した製品を膨潤法にて評価し、これらのビッグデータ解析により予測を実施している<sup>5)</sup>。またこの予測を基に工程の条件設定を自動化する技術を確立している。別の他社の例では、アレニウス式を利用した予測として、加硫試験機のような加硫トルクを基にした解析を採用している。しかし、これらの技術は主にタイヤメーカーでの金型加硫の製造手法であり、ウェザストリップのような温度が連続的に変化する押出工程ではそのまま活用は難しい。また、豊田合成では各拠点の昇温カーブが異なるため、解析結果をそのまま横展できないのが問題である。

技術的難易度

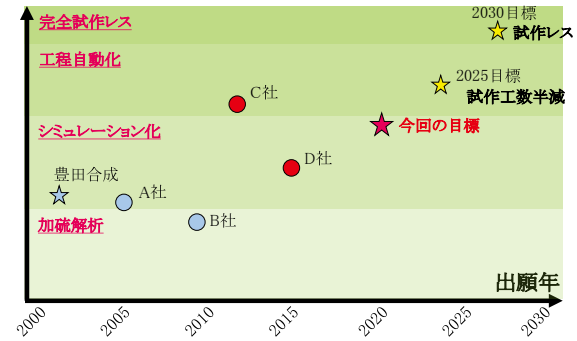


図-3 加硫予測技術に関する特許技術 BMC

そこで、豊田合成の蓄積したデータを活用し、かつこれらの技術が経験の浅い社員でもベテラン並みの結果予測が可能になることを本開発シミュレーションの目標とし、加硫条件の良品条件設定がより容易になることをコンセプトとした。

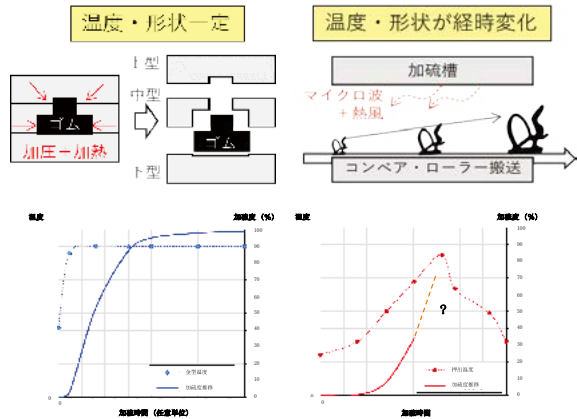


図-4 金型加硫イメージと押出加硫イメージ

## 3. 目標設定

ウェザストリップ製品の押出工程において、ゴムの加硫度検証や加硫工程の改善を容易に実施できる加硫度シミュレーションソフトを開発する。目標値として、「予測精度が膨潤法の一致率80%以上」を設定し、開発を進めた。それにより、生産準備のトライアル工数と廃棄ロスとしてのCO<sub>2</sub>排出量の低減を図る。

## 4. 加硫度シミュレーションについて

### 4-1. 加硫度予測までの流れ

加硫度算出までには、実測した工程の温度曲線データとゴム材料の加硫データがあればよい（図-5）。

根本的にはこれまでに報告されている予測手法と同様である。もっと言えば、取得した温度曲線データや解析した加硫度点間の補正処理があるが、一般的なコンセプトとして説明する。

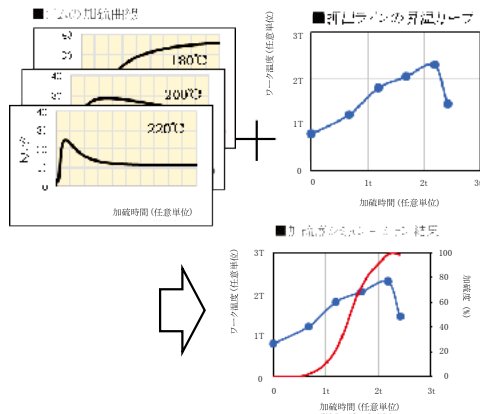


図-5 加硫度予測までのステップ；実際には温度データおよび解析した加硫度の補正処理を含む

#### 4-2. 加硫度算出

加硫度を複数点に分割し、各加硫度に到達する時間をアレニウス式 ( $k=A \cdot \exp\{-Ea/RT\}$ ) により算出できるようにすることで予測を行う。加硫トルクデータのうち、最も低い値を加硫度0%とし、最も高い値を加硫度100%として、5%間ごとの時間を利用する (図-6)。このデータを複数の温度水準ごとに準備し、アレニウスプロットから任意の温度で予測を実施する。本開発は加硫戻りの現象にも対応しており、100~80%の領域を5%間に区切り、加硫度を減算していくプログラムを組んでいる (4.4にて後述)。

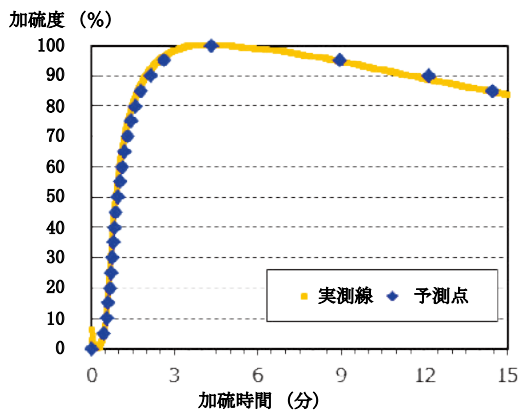


図-6 予測加硫度点 (青色) および実測した加硫曲線 (黄色)

図-7に加硫度5%点に到達する時間と各測定温度のプロットを示す。アレニウス式を利用することで直線と近似して経験則的にこの範囲内の温度における加硫度5%に到達する時間を求められる。この計算が各加硫度点において都度実行される。

ここで留意しておきたいのは、あくまでも加硫トルクの変化を基にして加硫度と定義している点であり、必ずしも分子レベルでの反応を見ているわけではないことである。

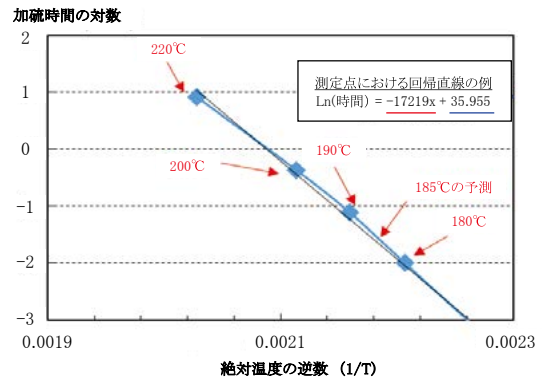


図-7 加硫度5%における温度の逆数と対数でとった時間のアレニウスプロット

加硫度とゴムの物性には一定の相関関係があるという前提で、加硫トルクの変化を硫黄結合と結び付けて“見かけ上の加硫度”として定義している<sup>2)~4)</sup>。工程設計においては、ゴム材料のTC90など加硫トルクの時間変化を基にした評価データを利用して設計していることが多い。こうした工程設計である以上、物性の予測とまでは言わずとも、この“見かけの加硫度”を用いて工程の加硫条件の是非を問うことは十分に可能であると考えられる。一般的に、この見かけの加硫度が90~95%以上になる領域を最適加硫領域と定義される事が多いが、実工程に用いる際にはより詳細な検討が必要になると思われるため、引き続き最適加硫条件についても検証を続ける。

#### 4-3. 積分計算による温度曲線への対応

加硫度の積算は、実機工程から得られた昇温カーブを一定時間ごとに分割して積分することにより求められる。この際の分割数は、加硫評価装置の時間分解能を考慮して設定している。

図-8のように、どんなに複雑な昇温カーブであっても分割された時間単位では各区間において平均温度で一定とみなし、各区間の温度からそれぞれの加硫度を算出することで、積算して全体の加硫度として計算することが可能である。

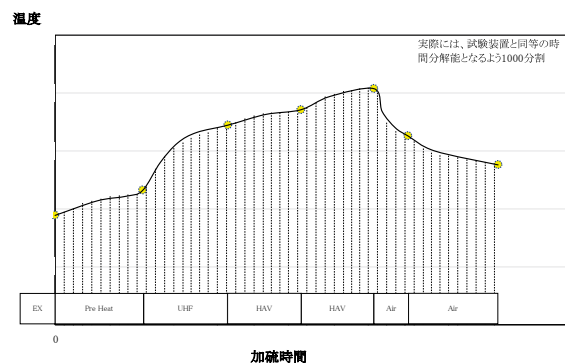


図-8 加硫度積算の際の昇温曲線分割イメージ

#### 4-4. 加硫戻り

加硫戻りとは熱劣化にて加硫トルクが減少することであり、不具合の原因にもなりうるため必ず検知して未然防止したいと考える。加硫反応の進行には熱エネルギーが欠かせない一方で、200℃以上の加硫で過剰な熱エネルギーは、ゴム材料の分子鎖や硫黄結合の切断および架橋点の破壊を引き起こす。その結果、硬度不足や接続割れ、製品の臭気質悪化といった不具合を招く可能性がある。また、CO<sub>2</sub> 排出量削減の観点からも、不必要なエネルギー消費は抑制したい。

図-6に、ソリッドゴム材の185℃における予測加硫度(青点)と予測後に測定した加硫曲線(黄線)を示している。少なくとも一定温度においては加硫戻りも含めてほぼ誤差なく予測できた。加硫戻りの計算は、80%までを算出できるようにプログラムを実施している。なお実際の条件では、90%程度までの加硫戻りが最大と予想できており、十分な検知能力があると考えられる。

### 5. 加硫度シミュレーションを用いた解析

#### 5-1. 予測精度の検証

開発したシミュレーションソフトについて、豊田合成の実際の工程にて加硫度の予測精度検証を実施した。図は従来の膨潤法と開発したシミュレーションによる加硫度測定結果の相関を示している。

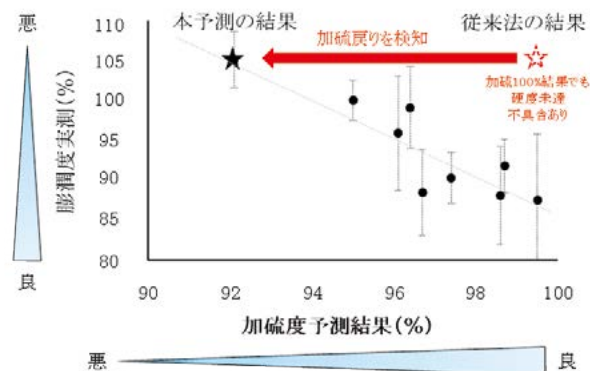


図-9 従来の加硫度検証(膨潤法)と加硫度予測結果の相関；国内工場\_工程Aで硬度90のソリッドゴム材で検証

解析結果から、膨潤法とシミュレーションの相関係数は80%であり、十分に押出加硫においても膨潤法との相関がとることができた。また溶剤による膨潤法はその手法から測定の誤差が大きく、最大で±10%程度の誤差が生じる可能性があるため、これを考慮するとシミュレーションは従来の測定手法と同等以上の精度で加硫度を予測できていると考えられる。

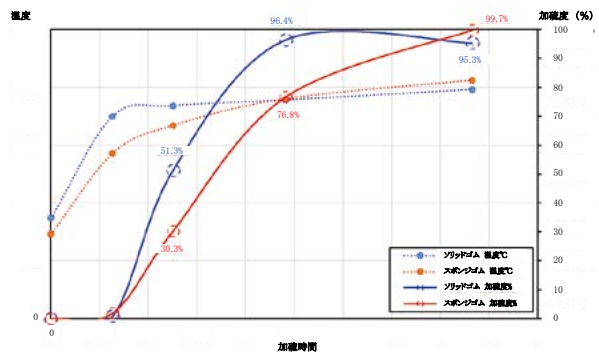


図-10 国内工場\_工程Aの加硫度予測結果：一例

これに加えて、シミュレーションは加硫戻りも再現可能であることが確認できた。従来のシミュレーション手法では加硫戻りが反映できず加硫度100%と算出されるため、ゴム硬度が加硫戻りで低下する事例が発生していたが、今後は再発防止が可能と判断できる。

#### 5-2. 加硫度予測の活用事例

加硫度シミュレーションを活用した事例として、国内工場および海外工場での事例を紹介する。いずれの事例においても白化を事前に防止するため、工程の加硫条件の妥当性を検証する目的でゴムの加硫度予測を実施した。その解析結果、それぞれの事例において異なる要因を抽出できたため、有効な対応が施行した。

表-1 活用事例とその対応

拠点	懸念	推定原因	処置	加硫度	結果
国内工場A	ゴム白化	加硫不足	加硫条件変更	87%⇒99%	○
海外工場B	ゴム白化	加硫不足	ゴム配合変更	78%⇒94%	○
海外工場C	ゴム臭気	加硫過多	加硫条件変更	実施中	実施中
国内工場D	新規工程設立	—	実施中	実施中	実施中

国内工場Aの例では、総熱量が不足していることによりゴムの加硫度が低くなることを検知。改善策として加硫工程温度の上昇をシミュレーション実施、加硫度を満足させる条件設定を予測にて解明。実機での条件設定に反映させ、実際に白化の発生が防止できた。

海外工場Bでの例では、ゴムの加硫度が低くなることを検知したが、工程の設備能力が上限に近いことが判明。対策としてゴム材料の加硫速度を早くすることが必須の手段と考え、ゴム配合中の加硫促進剤の調整によって複数水準の加硫速度を検証し、加硫度が満足できることをシミュレーションにて確認後、実際に配合変更にて対応した。シミュレーション通り、実際の製品にて検証し、

白化を防止できた。

上記事例以外に、押出工程新設時の加硫設備設計にも検討し、省エネ工程設計に活用されている。

## 6. まとめ

実機製品との加硫度相関係数が高く（一致率80%以上）、誰でも簡単に活用可能な加硫度シミュレーションソフトを開発できた。また、トライアル工数や排出CO<sub>2</sub>も低減が見込まれる。

今後は発泡形状や物性のシミュレーション技術と共に技術を積み重ね、組み合わせて予測することで、ゴム配合から製造までを完全試作レス化することを目的に開発を進める。

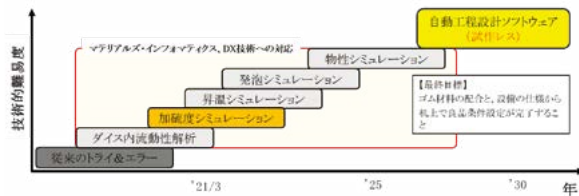


図-11 技術山登り図；図に示している要素技術の多くは、豊田合成内で基盤技術化がすすめられている。

## 謝辞

本開発に関わる全ての関係者に厚く御礼申し上げます。まずは偉大な先人たちの礎があったからこそ達成できたことと感謝いたします。加硫予測のみならず、多くの技術は過去既に確立されているものであったからこそ、現在改めて検討に取り組んでいると思います。今後も各要素技術の積み重ねを大きくしていき、最終的には豊田合成として試作レスの達成、ひいては長時間労働の解消やCO<sub>2</sub>排出量の抑制など人や環境にもよりよい影響を与えられるように尽力してきたいです。

## 参考文献

- 1) 中内秀雄, “膨潤圧縮法による加硫ゴムの架橋構造解析”, 日本ゴム協会誌, 75, 2, (2002).
- 2) 中島邦彦, 嶺木実, “オシレーティング・ディスク・レオメーターによる加硫の反応速度に関する研究”, 日本ゴム協会誌, 40, 9, (1967).
- 3) 佐藤真一, “ゴム射出成型のプロセル解析2—シミュレーションの応用—”, 日本ゴム協会誌, 68, 2, (1995).
- 4) 有松利雄, “加硫工程設計の実際”, 日本ゴム協会誌, 59, 3, (1986).
- 5) 島広志, “ゴム材料のマルチスケールシミュレーション”, 第4回材料系ワークショップ, (2017).

## 著者



小田原仁



袖山清和