

## 加硫過程におけるゴム中の気泡の発生／拡散機構の解明 Analysis of the Appearing/Dispersing Mechanism of the Bubble in the Rubber under Vulcanization

佐藤 有二, 岸端 和明, 光真坊 誠, 広田 孝司  
Yuji Sato, Kazuaki Kishihata, Makoto Koushinbou, Takashi Hirota

横浜ゴム株式会社  
The Yokohama Rubber Co., Ltd.

ゴム製品の品質・生産性の向上を目的として、加硫中のゴム内部での発泡、及び消泡のメカニズムを解明すべく、X線イメージングによる加硫中のゴム内部での発泡／消泡過程のリアルタイム観察を行った。その結果より、消泡速度に対するポリマー組成、加硫温度・圧力の影響を明らかにした。また、発泡する泡の数は除圧時点でのゴムの架橋密度に依存する事を見出した。

キーワード： ゴム, 発泡, 消泡, X線イメージング

### 背景と研究目的：

ゴム製品の内部に気泡が存在すると、そこを起点とした破壊が生じ、ひいては重大な品質トラブルにつながる危険性が生じる。そのため加硫(加熱・加圧)工程の段階で気泡をつくらない、残さない事はゴム製品の品質上非常に重要な要素といえる。

そこで、課題番号 2012B1157 にて X線イメージングを用いた加硫中のゴム中の気泡の発泡／消泡過程のリアルタイム観察を実施し、大きな成果を得た[1]。また同時に、

- ①加硫中の空気の分散性が、ゴムの配合と関係している可能性がある事
  - ②成長する泡、しない泡が存在し、その違いが何に起因するものか
  - ③加硫時間を変化させても発泡するときのプレス圧は一定であり、仮説と異なる事
- といった新たな課題も多くみつかった。

更に課題番号 2013B1522 において、課題①に対しては、ゴム中の気泡の消滅速度がゴムの空気透過係数と相関する事。また、課題③に対しては、ゴム内での発泡はゴムの剛性が増加する事よりも架橋密度の上昇により抑制される傾向がある事が確認できた[2]。

そこで、今回課題①と課題③について以下の追加な検討を行った。

### 課題① ゴム内気泡消滅速度とポリマー組成の関連性について

ゴムへの空気の分散速度は、空気透過性に依存すると仮定できるため、ポリマー構造変化による影響を検証する。事前評価によりスチレンブタジエンラバーの分子量及びスチレン量により気体透過性変る事が分かっており、これらを変量した試料にて気泡の分散速度を評価する。

### 課題③ ゴム内の揮発成分量と発泡性について

これまでの解析により X線吸収係数が、成長する泡 > 成長しない泡 となっており、気泡の内包成分に違いがある事が示唆された。この成長する泡の内包成分の密度が高いとの結果より、成長する泡の起源は水を中心とした揮発成分である可能性が高く、今回揮発成分の量を変量したサンプルを用いて検証する。

### 実験：

実験装置は、厚さ 10 mm の未加硫ゴムサンプルを厚さ 2 mm の石英ガラス窓の付いたメス金型(図 1 Mold1-1, 1-2)に入れ、上からオス金型(図 1 Mold 2)でふたをする。エアシリンダーでオス金型をプレスすることでサンプルに圧力(～1.3 MPa 相当)をかけられるようになっている。圧力源はエアコンプレッサを用いた。またメス金型にヒーターを埋め込むことで温度調節できるようにした。

これにより任意の加硫条件(圧力, 温度)を設定可能にしている。なお、サンプルにかかる圧力は

エアシリンダーにかけるエア圧から、サンプルの温度は金型に熱電対(図1 T/C)を設けることで計測している。

X線イメージングカメラは、ビームモニタ(浜松ホトニクス, BM2)と CCD カメラ(浜松ホトニクス, C11440-10C)で構成した。イメージングの条件は、X線のエネルギーを 30 keV, サンプルとカメラとの距離を 900 mm とした。このとき 10 mm x 4 mm(10.4  $\mu\text{m}/\text{pix}$ )の画像を得ることができた。

なお露光時間は、従来 100 ms としていたが、今回同一条件で採取した画像が暗くなったため、課題①に関する観測は 200 ms とした。課題③に関する観測は、撮像周期を高くする事も大切な要素であるため、100 ms とした。

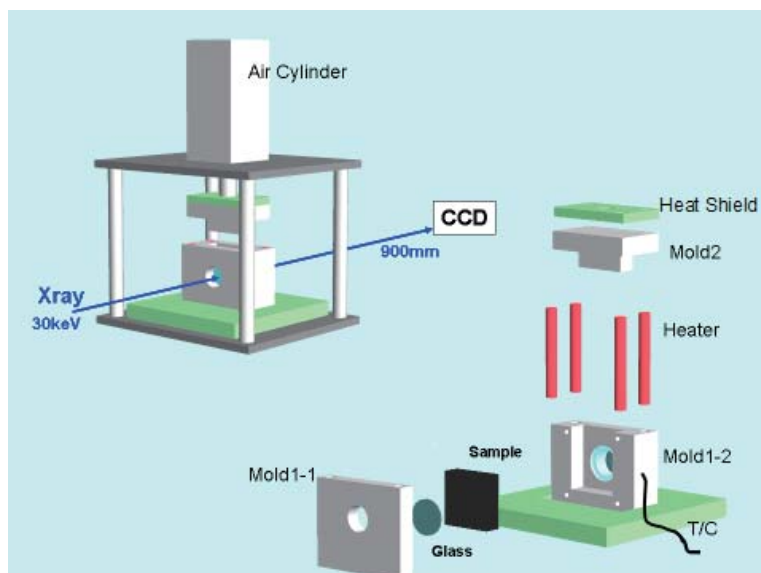


図1. 装置のレイアウト(全体図と金型分解図)

### 実験① 消泡現象の観察

分子量, 含有スチレン量の異なるスチレンブタジエンラバー(SBR)を主成分とする4種のゴムコンパウンドを用いて、予めゴム内に設けた空隙が、加熱, 加圧中に消滅する様子を観察した。4種のゴムコンパウンドの組成と空気透過係数を表1に示す。

表1. SBR 組成表

サンプル名	スチレン含有率	分子量	空気透過性
D1	40%	1300000	$39716 \times 10^{-9} \text{mm}^2/(\text{s MPa})$
D2	40%	750000	$48801 \times 10^{-9} \text{mm}^2/(\text{s MPa})$
D3	25%	630000	$76686 \times 10^{-9} \text{mm}^2/(\text{s MPa})$
D4	16%	670000	$80079 \times 10^{-9} \text{mm}^2/(\text{s MPa})$

### 実験② 発泡現象の観察

フィラー, 架橋剤の配合量変量, 及び水の練り込み有無により加熱時の重量変化( $\propto$ 揮発成分含有量)が-2.2から-6.7%の間で変動する10種のゴムコンパウンドを作成して各々の発泡状態を観察した。

### 結果および考察:

#### 1) ゴム内気泡消滅速度とポリマー組成の関連性について

測定サンプルは、厚さ 3 mm のゴムシートを 3 枚重ねてモールド内にセットした。この時中央のゴムシートに直径 2 mm の貫通穴を開けておく事で、ゴムサンプル内部に空隙を設けた。このサンプルを加圧, 加熱しながら X 線イメージングで内部を観察する事で、空隙が徐々に小さくなり最終的に消滅する挙動が観察できる[1]。図2は、4種のゴムサンプルを 160°C, 1.0 MPa で加熱, 加圧している時の空隙面積の時間変化を示す。空隙の面積は、時間の経過と共に減少する傾向が観測された。しかし、その変化はサンプル間で顕著な差は無く、いずれのサンプルでも概ね同じ

速度で空隙が消滅する事が分かった。この事よりゴム内での空気のマクロ分散速度は、SBRの分子量、スチレン含有率の変更に伴う空気透過性変化には依存しないことが分かった。したがって、課題番号2013B1522にて観測された空隙消滅時間の空気透過係数依存性は、別の要因によるものと判断される。また、サンプルD4において温度、及び圧力を変更して空隙が消滅するまで面積変化を観測した結果を図3に示すが、低圧・低温になるほど空隙消滅時間は長くなり、各々マクロ分散速度に影響することが確認された。

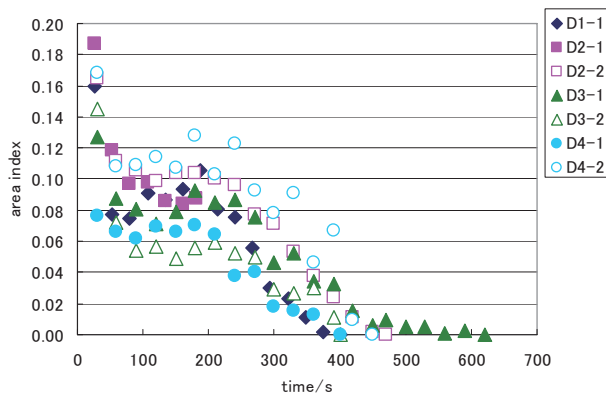


図2. 各サンプルの空隙面積の時間変化

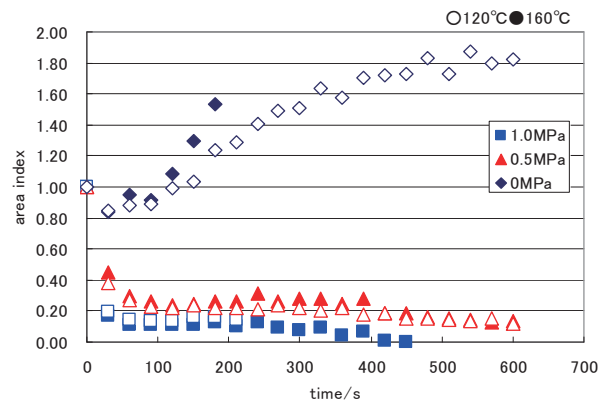


図3. 圧力・温度変更時の空隙面積の時間変化

## 2) ゴム内の揮発成分量と発泡性について

測定サンプルは、厚さ5 mmのゴムシートを上下に2枚重ねてモールド内にセットした。このサンプルを所定時間加圧、加熱した後、除圧しながらX線イメージングで内部を観察する事で、加硫不足時に発生する泡の挙動を観察できる[1]。この時、視野中心を下側ゴムシートの中央にセットする事でゴム境界面では無くゴム内部での発泡を観察できるようにした。図4は、加熱時の重量変化(揮発成分含有量に比例すると考えられる)の異なるサンプルA10(加熱時重量変化-6.7%)、A1(-3.6%)、A7(-2.2%)の発泡後のイメージング画像を示す。これら画像より揮発成分の含有量が多いほど加硫度の低いサンプルにおける発泡は顕著であり、揮発成分が発泡に関与していることは確認できた。しかし、その発泡状態は加硫時間の変化に対して非常に敏感に変化し、僅かに加硫時間を延ばすだけで発泡量が大きく減少する事から、揮発成分含有量と発泡量を直接関連付けることは難しい。そこで、加硫の進行度合いの指標として除圧開始時間相当の加硫を実施したサンプルの架橋密度および剛性(レオメータートルクで代用)と発泡後の泡の個数および最も成長した泡の直径との関連性を調べた。安定した発泡状態を観測できた4種のサンプルにおける結果を図5に示す。発生する泡の数は、剛性の変化との関連性は薄く、架橋密度の上昇に伴い減少する傾向を示した。一方、最も大きく成長した泡の直径に対する架橋密度の関与は小さく、どちらかと言うと剛性が高まる事で泡の直径が小さくなる傾向を示した。

以上より、発泡現象は、揮発成分の含有量と加硫の進行具合(架橋密度の高まり)の均衡の上に成り立ち、発泡後の泡の大きさは、その時点のゴムの剛性により決まっていると考えられる。

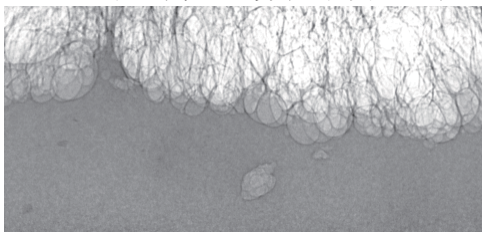
## 今後の課題：

今回の実験にて、ゴム内での気泡の消滅現象、発泡現象について一定の成果は得られたが、消泡現象についてはゴム内での空気のマクロ分散速度とゴム組成の関係解明までは到っておらず、関係解明に向け検討を続ける。また、発泡現象については、発泡有無の境界条件について架橋密度が関与している可能性について、再確認が出来たためその抑制手段について検証を行う。

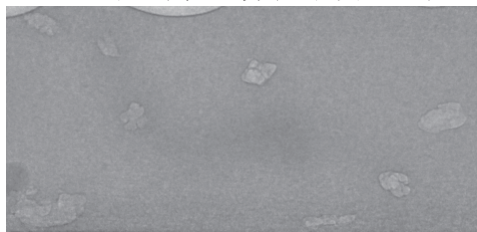
## 参考文献：

- [1] 松田健太 他、利用課題実験報告書, 2012B1157.  
松田健太 他、SPring-8 利用研究成果集 vol.2, No.1 B, 2012B1157.
- [2] 佐藤有二 他、利用課題実験報告書, 2013B1522.

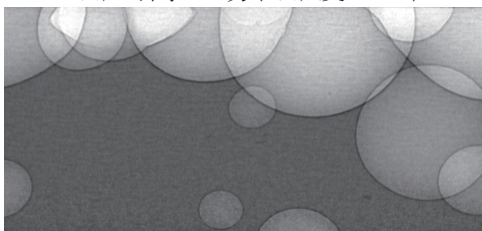
A10 加硫時間 3.25 分(加硫度 0.4%)



A10 加硫時間 3.5 分(加硫度 0.6%)



A1 加硫時間 5.0 分(加硫度 0.5%)



A1 加硫時間 5.5 分(加硫度 0.6%)



A7 加硫時間 2.25 分(加硫度 0.4%)



図 4. 除圧完了後 175 秒時点でのイメージング画像

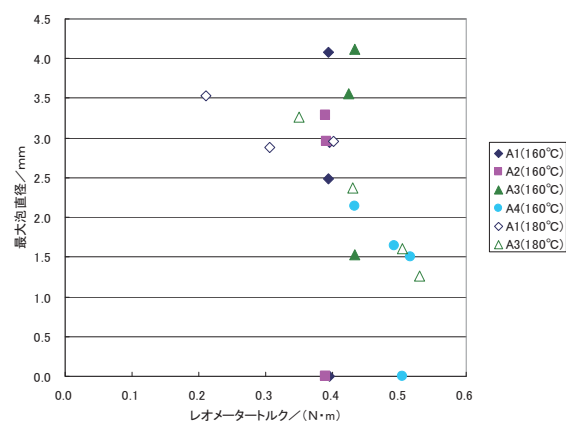
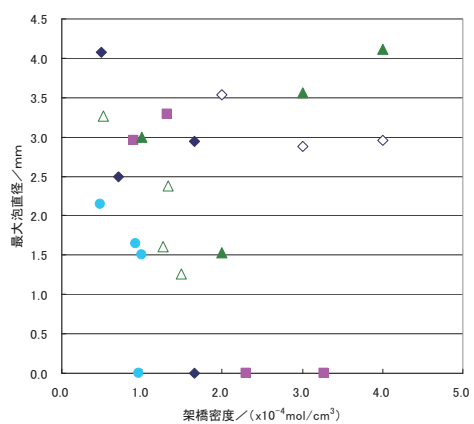
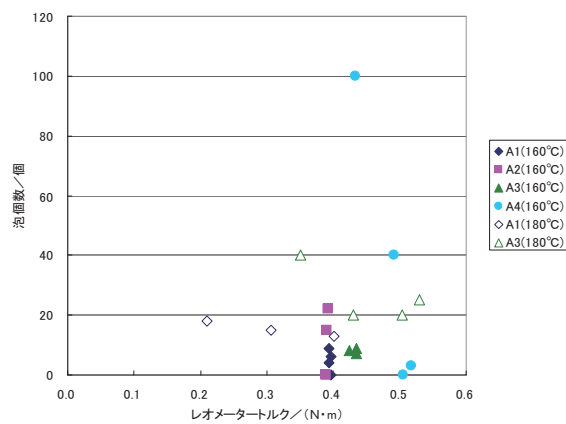
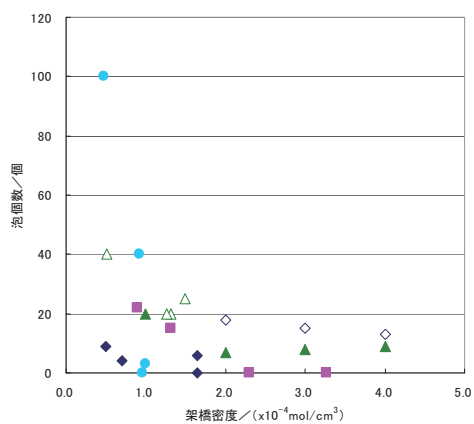


図 5. 架橋密度(左列)・剛性(右列)と発泡後の泡の個数(上段)・最大泡直径(下段)との関連性