加硫成形時の未加硫ゴム中の水分が寿命に及ぼす影響

仲 山 和 海*

1. 緒 言

ゴムの配合や加硫条件は季節や製造従事者の経験によって微妙に調整されることもある。その理由としては未加硫ゴム中の水分が加硫反応に影響を及ぼすことが経験的に十分に認識されているためである。具体的には加硫反応時に水分が存在すると、スコーチなどの架橋工程のトラブルや加硫度の異常発生により、初期物性異常、短寿命化などの製品不良を引き起こす。また、過去の研究でも、加硫速度を早くすることが示されている^{1)~4)}。しかしながら、ポリマー種やゴム配合、水分量によって、その影響度は変わるため、加硫時の水分が加硫ゴムの物性に与える影響を定量的に議論した例はほとんどない。本研究では汎用的なゴム材料であるエチレンプロピレンゴム (EPDM) と天然ゴム (NR) について、未加硫ゴム中の水分が加硫ゴムの初期物性と寿命に与える影響を検討した。

2. 実 験

2.1 ゴム試料の作製

EPDM の原料ゴムには JSR 製 EP 33 (エチレン含量：52%，ジエン含量：8.1%) を、NR には RSS #1 を用いた。EPDM の加硫促進剤には 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) 0.5 部、テトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) 1.5 部、NR の加硫促進剤には *N*-*t*-ブチルベンゾチアゾール-2-スルフェンアミド (BBS) 0.7 部を用いた。カーボンブラック (品種 ISAF) は 125℃ で加熱乾燥したものを用い、未加硫ゴムへの水分の付与は所定量の水を混合したカーボンブラックを混練りすることで行った。EPDM の加硫条件は 160℃ で 35 分、NR の加硫条件は 140℃ で 13 分 (水分付与なし NR の 70% 加硫時間) 及び 18 分 (水分付与なし NR の 90% 加硫時間) とし、厚さ 2 mm のシート状加硫ゴムを得た。水分を付与しない試料を EPDM/S, NR/S/13 min, NR/S/18 min と称し、水分を付

与した試料を EPDM/S/W, NR/S/W/13 min, NR/S/W/18 min と称する (13 min, 18 min は加硫時間を意味する)。未加硫ゴム中の水分は、加熱気化-カールフィッシャー法により測定した。水分添加未加硫ゴム中の水分は、梅雨時期などの高湿度下で約 10 日保管した場合に相当し、水分を添加しない加硫ゴムは冬期の低湿度下で保管した状況と同等であった。

2.2 加硫度試験、老化処理と劣化速度の測定

加硫度試験は JIS K 6300-2 振動式加硫試験機による加硫特性の求め方のダイ加硫試験 A 法に従い、上島製作所製 FDR を用いて行った。硬度測定は高分子計器製マイクロゴム硬度計 MD-1 を用いて行った。引張試験は JIS K 6251 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-引張特性の求め方に従い、ダンベル状 3 号形試験片で ALPHA TECHNOLOGIES 製 Tensometer T 10 を用いて行った。老化試験は JIS K 6257 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-熱老化特性の求め方の A 法に従い、東洋精機製作所製ギヤー式老化試験機 S 45 を用い、老化温度 70℃ にて行った。

3. 結果及び考察

3.1 未加硫ゴム中の水分と加硫曲線の関係

図 1 に未加硫ゴム中の水分量が異なる EPDM と NR の

図 1 未加硫ゴム中の水分量が異なる EPDM と NR の加硫曲線
() 内数値は未加硫ゴム中の水分量

* Nakayama, Kazumi
一般財団法人化学物質評価研究機構
埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地 (〒345-0043)
nakayama-kazumi@ceri.jp
2017.1.31 受理

加硫曲線を示す。NR は水分が多い方が加硫の誘導時間が顕著に短く、水分が加硫反応を促進している。一方、EPDM も水分が多いほうがわずかに加硫の進行に伴う加硫曲線の立ち上がり早い、NR ほどの差はみられない。

3.2 未加硫ゴム中の水分が常態物性に及ぼす影響

表 1 に未加硫ゴム中の水分量を変えて作製した加硫ゴムの常態(未老化)の表面硬度、引張物性を示す。加硫 EPDM では未加硫ゴム中の水分が表面硬度、引張強さ、切断時伸びに与える影響はほとんど認められない。一方の加硫 NR は未加硫ゴム中の水分が多い場合、加硫時間 13 分では引張強さはやや高いが、切断時伸びはやや低い。また、加硫時間 18 分では引張強さはやや低いが、切断時伸びはほとんど変わらない。加硫 NR は加硫戻りが生じやすいことから、当試料の加硫時間付近で引張強さは最大値を示し、切断時伸びはほぼ一定値を示しているものと考えられる。加硫 NR の表面硬度については未加硫ゴム中の水分が多い場合明らかに高い。

3.3 未加硫ゴム中の水分が老化特性に及ぼす影響

70℃ 老化処理による表面硬度の変化を図 2 に、引張強さの変化を図 3 に、切断時伸びの変化を図 4 に示す。加硫 EPDM では未加硫ゴム中の水分の存在が表面硬度、引張強さ、切断時伸びの老化処理による変化に与える影響はほとんど認められない。これは 3.1 で示したように EPDM

表 1 水分量が異なる未加硫ゴムから作製した加硫 EPDM と加硫 NR の常態(未処理)における表面硬度、引張物性

試料名	未加硫ゴム中の水分量 / 重量%	表面硬度	引張強さ / MPa	切断時伸び / %
EPDM/S	0.08	71.4	22.8	340
EPDM/S/W	0.44	72.7	22.4	320
NR/S/13 min	0.21	52.5	27.9	600
NR/S/W/13 min	0.94	55.9	28.4	570
NR/S/18 min	0.21	56.9	29.6	550
NR/S/W/18 min	0.94	57.4	28.9	560

図 2 水分量が異なる未加硫ゴムから作製した加硫 EPDM と加硫 NR の 70℃ 老化処理による表面硬度の変化
○ : NR/S/13 min, ● : NR/S/W/13 min, △ : NR/S/18 min, ▲ : NR/S/W/18 min, □ : EPDM/S, ■ : EPDM/S/W

では水分が加硫反応にほとんど影響を与えなかったことに対応する結果である。NR では未加硫ゴム中の水分が多い場合、表面硬度の老化処理による変化は小さく、引張強さと切断時伸びの低下が早期に進行している。これは、未加硫ゴム中の水分が加硫反応を促進化し、オーバー加硫側の加硫ゴムを生成するためと考えられる。常態の引張強さ、切断時伸び、表面硬度では認識しがたかったものの、加硫時の水分は加硫ゴムの老化特性に大きな影響を与えることがわかる。

3.4 未加硫ゴム中の水分が加硫ゴムの寿命に及ぼす影響

未加硫ゴム中の水分によって劣化の進行が早まった加硫 NR について、比較的単調に老化処理による物性低下が生じた切断時伸びを用いて、水分の存在が寿命に与える影響を把握するために、次の仮定を用いて、切断時伸びの低下の実験式を得た。熱劣化は化学反応によってもたらされることから、劣化によりある切断時伸びに達するには一定の化学構造変化が生じており、その変化が単一の化学反応によってもたらされるとすると化学反応速度式で切断時伸び E_b の低下を表すことができる。すなわち、老化処理時間

図 3 水分量が異なる未加硫ゴムから作製した加硫 EPDM と加硫 NR の 70℃ 老化処理による引張強さの変化
○ : NR/S/13 min, ● : NR/S/W/13 min, △ : NR/S/18 min, ▲ : NR/S/W/18 min, □ : EPDM/S, ■ : EPDM/S/W

図 4 水分量が異なる未加硫ゴムから作製した加硫 EPDM と加硫 NR の 70℃ 老化処理による切断時伸びの変化
○ : NR/S/13 min, ● : NR/S/W/13 min, △ : NR/S/18 min, ▲ : NR/S/W/18 min, □ : EPDM/S, ■ : EPDM/S/W

を t ，速度定数を k ，反応の次数を n とすると，式(1)が得られる． n を 1，2，3 と変えて老化処理時間 t と切断時伸び E_B の関係式を求め，図 4 の実測データと最も近似する n を求めた結果， $n=1$ となり関係式(2)が得られた (C は定数)．

$$\frac{dE_B}{dt} = -k E_B^n \quad (1)$$

$$E_B = C \cdot e^{-kt} \quad (2)$$

図 4 の E_B と t の実測データより式(2)に基づく回帰曲線を求めて，所定の切断時伸びに至るまでの時間を寿命として算出した結果を表 2 に示す．加硫 NR は加硫時に水分が多量に存在する場合，約 30～50% 寿命が短くなると計算された．

4. 結 論

EPDM では，未加硫ゴム中の水分が加硫後の常態物性及び老化特性に与える影響はわずかだが，NR では，未加硫ゴム中の水分の存在は過度に加硫を進行させるために，

表 2 水分量が異なる未加硫ゴムから作製した加硫 NR の切断時伸びについての寿命比較 (70℃)

試料名	切断時伸び E_B に至るまでの時間/h		
	$E_B = 500\%$	$E_B = 400\%$	$E_B = 300\%$
NR/S/13 min	226	497	845
NR/S/W/13 min	121	308	550
NR/S/18 min	95	292	547
NR/S/W/18 min	69	195	358

加硫後の常態物性をやや変化させると同時に，老化後の強度低下を早くする．その度合いは梅雨時期のような高湿度下で十分に吸湿し，切断時伸びを指標とした場合，約 30～50% 寿命が短くなると計算された．

参 考 文 献

- 1) 仲山和海：日本ゴム協会誌，**83**(10)，331(2010)
- 2) 児玉総治：日本ゴム協会誌，**78**(5)，187(2005)
- 3) Butler, J.：*Rubber Chem. Technol.*, **65** (2), 374(1992)
- 4) Kim, K-J.：*Rubber Chem. Technol.*, **78**(1), 84(2005)