

シリカ配合未加硫ゴムの熟成効果に関する研究

町田, 悟史

<https://hdl.handle.net/2324/4060244>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名 : 町田 悟史

論 文 名 : シリカ配合未加硫ゴムの熟成効果に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

水素を利用した燃料電池自動車(FCV)の普及には水素を充填可能なステーションが必要となる。水素ステーションでは 70 MPa にも及ぶ高圧で水素を貯蔵し、そこから FCV に充填させる。高圧の水素に曝される水素設備の接合部にはゴムやエラストマー材料が使用され、シリカを配合したエチレンプロピレンゴム (EPDM) などの適用が検討されている。

シリカ配合ゴムの成形加工は、密閉容器内でシリカとシランカップリング剤の反応を行いながら混練するインテグラルブレンド法が主に用いられる。シリカとシランカップリング剤の反応量は配合剤の種類、投入順序、投入温度や排出温度、混練時間など様々な要因によって影響を受けるため、配合を変えるごとに適切な混練条件を設定する必要がある。加えて、混練後の未加硫ゴムを室温で一定時間貯蔵する熟成工程において、シリカの分散状態や加工性の指標であるムーニー粘度が変化することが知られているため、熟成工程の適切な管理も求められる。しかしながら、熟成効果の報告例は文献ごとに異なっており、その詳細は明確になっていない。また、熟成時に未加硫ゴムに生じるムーニー粘度やシリカ分散状態の変化が、最終的な加硫ゴムの物性にどのような影響を及ぼすかは明らかではない。そのため、高性能で高品質な製品を製造するためには、熟成による効果を明確にし、熟成工程を適切に管理する必要がある。加えて、シリカ配合未加硫ゴムの熟成に関する既報は、タイヤに用いられるスチレンブタジエンゴム (SBR) がほとんどで、EPDM における報告はない。そこで、シリカ配合 EPDM を用いてシランカップリング剤の反応性に関与するシリカのキャラクタリゼーションや混練手順を明確にしたうえで、熟成工程が未加硫ゴムの加工性や加硫ゴムの物性に及ぼす影響について評価した。

第 1 章では本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、同一の混練フローで混練温度を変えた試料を調製、熟成し、シリカ配合未加硫ゴムの加工性と加硫ゴムの物性への影響について評価した。シランカップリング剤である bis (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) 及びシリカを含む未加硫ゴムを 23 ± 2 °C、 50 ± 5 %RH の条件にて熟成させた。熟成中のシランカップリング剤の反応は、熟成により放出されるエタノール量の僅かな増加と ^{29}Si CP/MAS NMR 測定より得られたシラノール基由来のピーク面積比の減少から確認した。その結果、熟成中の反応は混練温度 150 °C では殆ど進行せず、110 °C で混練した場合は反応進行が認められた。混練時のシランカップリング剤の反応率は、混練温度 150 °C では混高く、110 °C では低い。このため、混練温度 110 °C では混練後も未加硫ゴム中に多くの未反応の TESPT が存在したため、熟成中に僅かずつ反応し続けたと考えられる。熟成中に生じるシランカップリング剤の反応進行によってシリカの分散状態が向上したが、混練温度が高く混練時のシランカップリング剤の反応が十分な場合は、熟成によりシリカの分散状態が僅かに低下した。さらに、TESPT を含む配合では混練温度に依存せず熟成によりムーニー粘度が増加し、加工性が低下した。熟成後に

作製した加硫ゴムは、混練温度が高く、長時間熟成するほどシリカの分散状態向上や、硬さの大幅な低下、補強性の向上が認められ、熟成することで物理的特性が改善されることを確認した。

第3章では、TESPT 及びシリカを含む EPDM コンパウンドの熟成途中にオープンロールによる再混練を行うことで、熟成並びに再混練がシリカ分散状態や、加硫ゴムの引張特性、動的粘弾性特性及び硬さに与える影響について評価した。未加硫ゴムのシリカ分散状態は熟成することで向上し、再混練により更に向上した。これは熟成中にシランカップリング剤の反応が進行し、再混練することで効果的に反応が進行したためと考えられる。また、ムーニー粘度は再混練により低下した。これら熟成中の再混練による効果は、混練温度が低い場合に、顕著に認められた。高温で混練した未加硫ゴムは混練中にシランカップリング剤の反応が終了し、熟成中の反応は期待できない。このため、TESPT 未反応のシリカが熟成中に凝集する。しかしながら、シリカは再混練により再び分散するため、熟成中の凝集挙動は加硫ゴムのシリカ分散状態に影響しない。再混練して調製した加硫ゴムは、熟成のみの場合と比較して、シリカの分散性が向上しているため、その物性が改善される。この再混練による効果は、混練温度が高いほど小さくなることを確認した。

第4章では、低い混練温度で作製した TESPT 及びシリカを含む EPDM コンパウンドの熟成温度を変化させ、シリカ分散状態や加工性、さらには加硫ゴムの物理的特性に与える影響について評価した。未加硫ゴムのシリカ分散状態は熟成中に向上し、高温で熟成することで更に向上した。これは熟成中にシランカップリング剤の反応が進行し、熟成温度が高いことで効果的に反応が進行したためと考えられる。また、ムーニー粘度は高温で熟成するほど大きく増加した。高温で長時間熟成した場合、架橋反応速度が低下した。これは熟成コンパウンド中にステアリン酸と酸化亜鉛を含む場合に顕著に現れた。高温で熟成するほど加硫ゴムにおける補強性の向上が認められ、これはシリカの分散性の向上やシリカ - TESPT - EPDM の結合形成が促進されたためと考えられる。しかし、高温熟成により引張強さや硬さ、見かけの網目鎖濃度の低下が認められたことから、加硫ゴム物性の低下が懸念される。

第5章では、第2章、第3章及び第4章で得られた結論を述べ、総括した。本論文ではシリカ配合ゴムの熟成工程におけるシリカの分散状態や加工性の変化を加硫ゴムの物性と関連付けて考察し、熟成による加硫ゴム物性への効果を明確にした。熟成時におけるシリカの分散状態や加工性の変化は、主としてシランカップリング剤がシリカやポリマーと反応することで生じる。熟成時に生じるその変化は、製品の品質に影響を及ぼすほど大きく、温度や時間といった熟成条件のコントロールは必須といえる。また、熟成条件だけでなく、熟成の前段階の混練工程の条件による影響が大きく、混練工程の適切な管理も求められる。推奨される熟成条件としては、まず混練後のコンパウンドの状態を確認し、混練中のシランカップリング剤の反応が十分であれば室温で短時間熟成、反応が不十分であれば長時間熟成することで、製品品質の向上が期待される。さらに、熟成後の再混練工程は熟成条件によらずシリカの分散状態を改善させる効果が大きいことから、実施が望ましい。本論文で得られた知見をシリカ配合ゴム製品全般の成形加工における基礎情報として活用することで、製品の高性能化と品質の安定化が期待される。