

加硫過程においてゴム中に発生する気泡の発生源の解明 Analysis of the Origin of Bubbles 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、加硫時に生じるゴム内部での発泡の起源を解明すべく、X線イメージングによる加硫中のゴム内部での発泡過程のリアルタイム観察を行った。

その結果、発泡は分解能 $0.554 \mu\text{m}$ の画像上では起点となるような特異な像がない状態から、十～数十 μm の気泡が発生する事で始まっている事を見出した。

キーワード： ゴム, 発泡, 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きり、今回課題②について各気泡の発生源に関する考察を行うため高分解能での観察を行った。

前回、課題番号 2013B1523 にて分解能を $10.4 \mu\text{m}$ (BL19B2)から約 $0.5 \mu\text{m}$ に上げて観察を行った。

その結果、 0.1 mm にも満たない泡を観測する事が出来た。しかし、従来の BL19B2 での観測に比べ視野が極端に狭いことから、発泡の瞬間を捕らえられたのは 2/66 回であり、十分な観測結果は得られなかった[2]。そこで、今回発泡の機会を増やす手段を講じて発泡源の観測に再挑戦した。

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。サンプルとカメラとの距離を 200 mm とし、このとき $0.531 \text{ mm} \times 0.400 \text{ mm}$ ($0.554 \mu\text{m}/\text{pix}$)の画像を得ることができた。また露光時間(フレームレート)は、ゴム内部の時間変化を詳細に捉える事を優先に画質とのバランスから 80 ms (12.5 fps)とした。

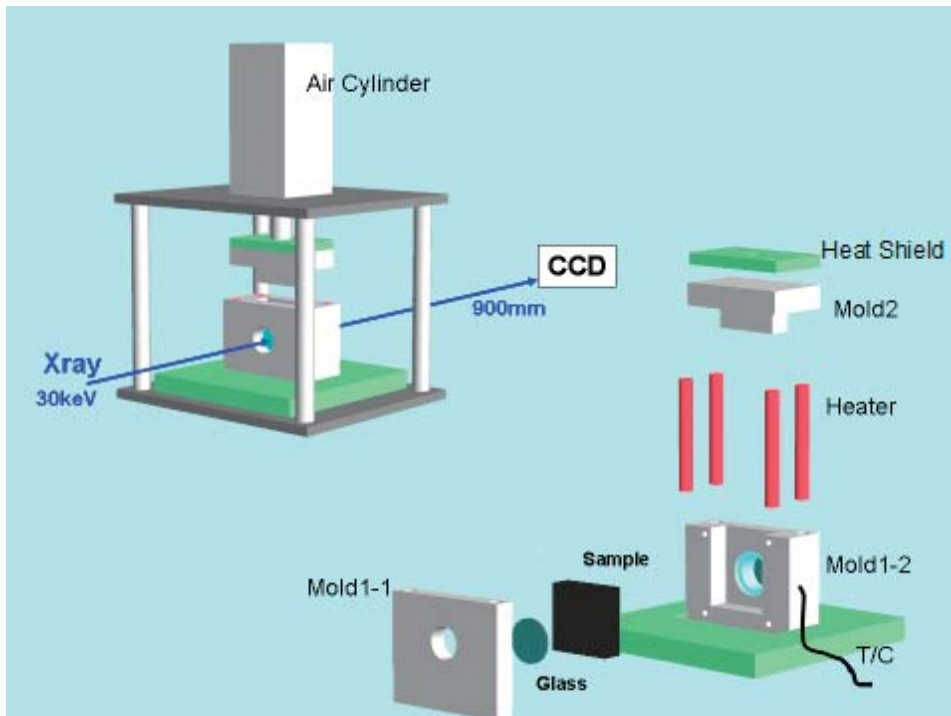


図 1. 装置のレイアウト(全体図と金型分解図)

結果および考察：

今回は、前回の BL46XU での実験の経験と直前に実施した BL19B2 での実験(課題番号 2014A1571)結果をもとに発泡を観察し易い試料、加硫時間を選択する事が出来た事により、初期のトライ&エラーによるビームタイムの浪費を防げた結果、前回の 2/66 回(3%)と言う成功率に対し 14/77 回(18%)と申請時の見積り(9%)をも大きく上回る観測が出来た。そのため、当初予定していたサンプル厚さ増については、露光時間の延長によるフレームレートの低下が発泡状態の観測に対しては不利に働くため、変更せずに観測を実施した。

観測結果の代表画像を図 2 に示すが、上から 2 段目の画像が除圧開始から 45.44 s 後の画像であり、画像上部の赤丸内に直径 6 pixels(3 μm)の泡が確認できる。最上段の画像は、2 段目の画像から 0.08 s 時間をさかのぼった除圧開始から 45.36 s 後の同一視野の画像であるが、前記発泡部分には泡の起点となるような特異点は見られない。もちろん、それ以前の画像にさかのぼっても同じであった。また、3 段目以降の画像は各々除圧開始から 45.52 s、45.60 s、46.00 s、46.80 s 経過後の画像であるが、発生した泡が時間の経過と共に成長している様子が捉えられている。

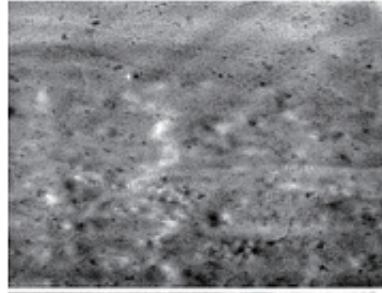
今回の観測に成功した 14 回すべての画像を確認すると、同様の傾向を示し泡の起点となるような特異点は見られない状態から 1 フレーム経過した時点で 4~13 μm の泡が出現し、その後時間の経過と共に成長する様子が捉えられていた。この結果より、発泡現象は、分解能 0.554 μm の画像上では起点となるような特異な像がない状態から、数~10 数 μm の気泡が(80 ms 以下のオーダーで)瞬間的に発生する事で始まっている事が分かった。これは、前回の観測結果[2]と同じ特徴を示すものである。

また、発泡直後の泡の直径変化を計測した結果を図 3 に示すが、いずれの泡も時間の経過に対しほぼニアに成長する事が分かる。その成長の速度は、サンプル種や温度により 10.7 $\mu\text{m}/\text{s}$ から 102.8 $\mu\text{m}/\text{s}$ まで変化し、同じサンプル内では加硫時間が短いほど、加硫温度が高いほど速いことが分かった。但し、前回観測されたような 100 ms 以下のオーダーで瞬間的に数十 μm まで成長する泡は、観測されなかった。

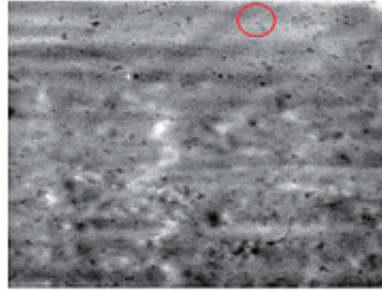
以上の結果より、発泡現象は、分解能 0.554 μm の画像上では起点となるような特異な像がない状態から、100 ms 以下のオーダーで瞬間的に発生する事で始まっている事が再確認できた。また、発泡後の泡の成長は、同じサンプル内では加硫時間が短いほど、加硫温度が高いほど速いことが分かった。

$t = 0$ s pressure released

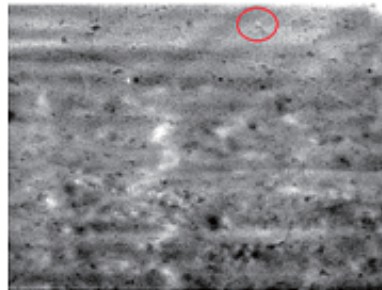
$t = 45.36$ s



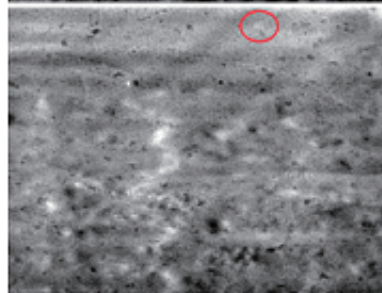
$t = 45.44$ s



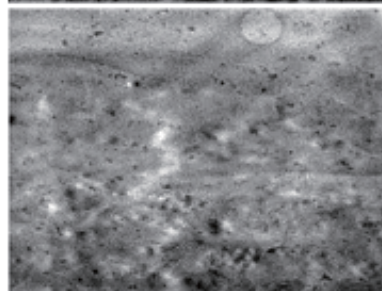
$t = 45.52$ s



$t = 45.60$ s



$t = 46.00$ s



$t = 46.80$ s

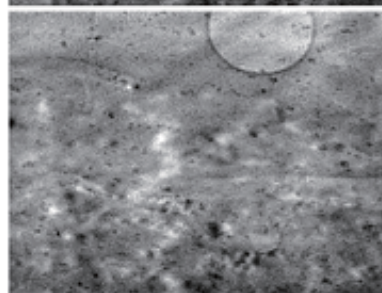


図 2. イメージング画像一例

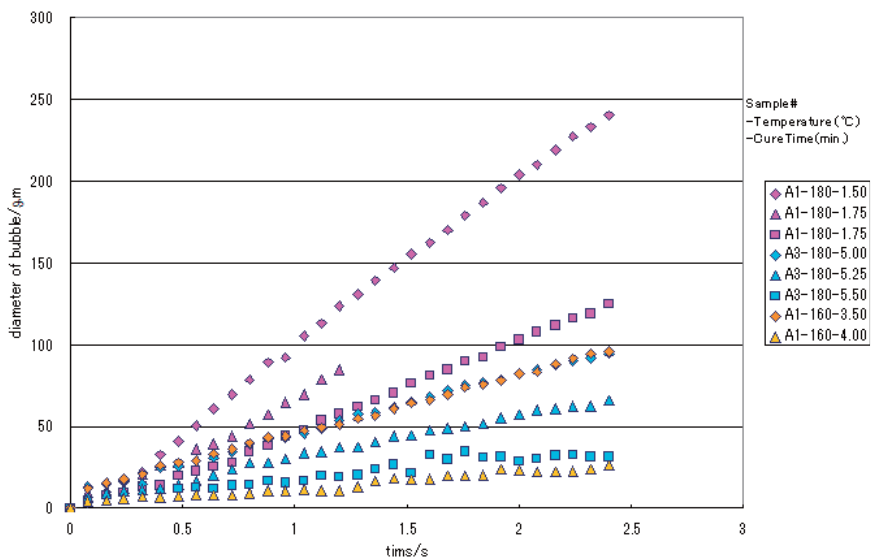


図 3. 発泡後の泡直径の推移

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, 2013B1523.