過酸化物架橋系エラストマーにおける
圧縮永久ひずみへのカーボンブラックの影響

1. はじめに

エラストマーシール材において、耐熱性を表す重要なパラメーターの1つに、圧縮永久ひずみ(Compression Set、以下CS)がある。CSとは、エラストマー材を圧縮した状態で一定時間、所定の温度を負荷した場合に生じるヘタリを表す指標であり、Figure1のように算出される。例えばCS100%では完全にヘタリが生じ、漏えいに至る可能性が非常に高いことを表し、シール材の耐久性を確認する上で有効な手段である。

通常、エラストマー材には補強性充填剤としてカーボンブラック(CB)が配合されており、添加されるCBの一次粒径種や配合量を変化させることにより、引張強度や伸びなどの機械物性が調整される。しかし、CBを配合することによって得られる機械物性とCSとの間には、しばしばトレードオフが発生することが、製品開発の現場において問題となっていた。

CB無充填系において、CSがエラストマーの有効網目鎖濃度に相関することはよく知られている。よって、本トレードオフの問題についても、有効網目鎖濃度に関連がある可能性がある。しかし、CB充填系においては、一般的な膨潤試験による算出では、CBによる補強効果の影響で、有効網目鎖濃度を正しく評価することが出来ず、CSとの相関を解析出来ないことが課題であった。

そこで本報では、主に動的粘弾性測定を用いて、CB充填系の有効網目鎖濃度とCSとの関係を解析した。また、エラストマー材のCSが、充填するCB種によって変化する原因について考察した。本検討により、機械物性とCSのトレードオフを制御し、要求特性に合わせたCB選定指針の構築に貢献出来ると考える。

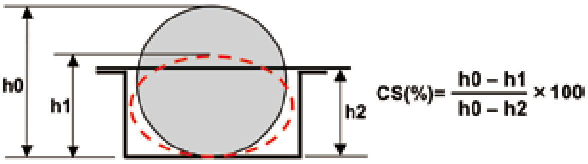

Figure1　圧縮永久ひずみの算出

2.実験

2-1)試料の作製

各試料のCB配合組成をTable1に示す。エラストマー母材には、特に高温環境での使用に適した過酸化物架橋系の中から、FKM(VDF-HFP-TFE共重合体)及びEPDM(エチレンプロピレンジエン共重合体)を選定した。両ポリマーについて、粒径の異なる3種類のCB(HAF:一次粒径 約28nm、MAF:一次粒径 約38nm、MT:一次粒径 約450nm)をそれぞれ配合した試料を作製し、Control系として

Table1　CB配合組成と各物性

Sample	F-Control	F-A20	F-B20	F-C20	E-Control	E-A50	E-B50	E-C50
ポリマー種	FKM				EPDM			
CB種	—	MT	MAF	HAF	—	MT	MAF	HAF
一次粒径(nm)	—	450	38	28	—	450	38	28
窒素吸収比表面積(m^2/g)	—	7	49	79	—	7	49	79
CB配合部数(phr)	0	20	20	20	0	50	50	50
硬度(JIS A)	57	72	84	86	48	65	70	70
引張強度(MPa)	5.2	14.9	21.6	22.5	1.7	9.7	16.6	16.8
引張破断伸び(%)	330	245	220	230	185	190	215	230
100%応力(MPa)	1.2	2.6	5.9	5.4	1.2	2.6	5.3	3.4
CS (%) at 200℃×72hr	N.D	14.8	17.6	21.2	9.1	13.4	21.4	31.6

CB無充填系も作製した。CB以外の配合物については、FKM系、EPDM系ともに過酸化物として2,5-Dimethyl-2,5-di（tert-butyl peroxy）hexane、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレートを用い、配合量は各ポリマー系毎に同一とした。また、EPDM系にはその他の配合物として、いずれも市販品である老化防止剤、酸化亜鉛、加工助剤を各試料で配合量を同一として添加した。

ポリマーと各種配合剤は8インチロールを用いて混練し、その後、圧縮プレス成形にて2mm厚シート及びCSディスク片（Φ29×12.5t）を作製した。

2-2）評価内容

25℃での各試料の硬さ、引張強度、引張破断伸び、100%応力、圧縮永久ひずみをそれぞれJIS K6253、K6251、K6262に準じて測定した。

膨潤試験はトルエンを溶媒としてEPDM試料を72時間浸せきして行い、修正Flory-Rehnerの式[1)]を用いて有効網目鎖濃度（νs）を算出した。

動的粘弾性はセイコーインスツルメンツ製DMS6100を用い、引張モード、昇温速度2 ℃/min、周波数10 Hz、印加歪み0.05 %、温度範囲-50℃～150℃で評価した。

3. 結果と考察

3-1）機械物性とCSの関係

Table1に各試料の機械物性及びCSの結果を示す。FKM系は各CBを20phr、EPDM系は50phr配合した結果である。

FKM系、EPDM系ともに、一般に補強性が高いと言われる粒径の小さいCBを用いるほど、硬度や引張強度は増加した。100%応力も同様の傾向であったが、粒径の最も小さいHAF充填品では低下した。

また、EPDM系においては小粒径のCBを用いるほど破断伸びは増加したが、FKM系では別の傾向を示し、CB無充填品であるF-Controlが最も大きな値を示した。

FKM系、EPDM系ともに、CSは小粒径のCBを用いるほど増加し、耐熱性が低下する結果となった。また、前述の機械物性の結果から、配合するCB種によるCSの変化は、硬度や引張強度、100%応力に対してトレードオフの関係があることが確認された。尚、F-ControlのCSは、測定時に試料が圧壊し、測定不可であった。

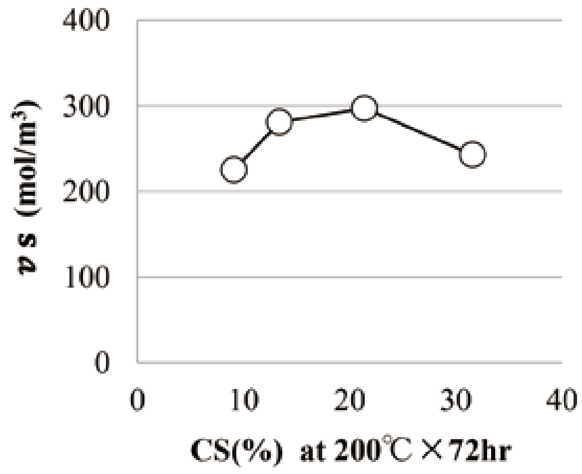

Figure2　膨潤試験による有効網目鎖濃度とCSの関係

3-2）有効網目鎖濃度とCSの関係

CB無充填系において、CSが膨潤試験から求めた有効網目鎖濃度に相関することはよく知られているが、CB充填系では状況が異なる。Figure2に今回作製したEPDM系試料について、膨潤試験から求めた有効網目鎖濃度とCSの関係を示す。

この結果から、有効網目鎖濃度とCSに相関があるとはいえない。これはCBの補強効果によるものと考えている。膨潤試験では、良溶媒に浸漬した試料の膨潤度の大きさから有効網目鎖濃度を算出する。よって、CBの補強性によって本来の膨潤が阻害されると、正確な有効網目鎖濃度の算出は困難になると考えられる。

3-3）動的粘弾性とCSの関係

古くからCB無充填系での有効網目鎖濃度を表す別の指標として、動的粘弾性測定によって得られる損失正接tan δがある。例えば井本ら[2)]は、CB無充填系において、橋かけ密度が大きいほど高温側のtan δが小さくなることを報告しており、橋かけ密度が小さい程flowしやすい末端分子鎖が多くなり、強制振動によるエネルギー損失を反映するtan δが大きくなることを述べている。

また岩蕗ら[3)]は、高温域のtan δと、パルス法NMRで得られる架橋成分量（もしくは未架橋成分量）の間に、充填剤の種類によらず良い相関があることを報告しており、高温域のtan δはCB充填系においても末端分子鎖の運動による緩和を反映し、有効網目鎖濃度とCSの関係を考察する上で、有効な手段となる可能性がある。

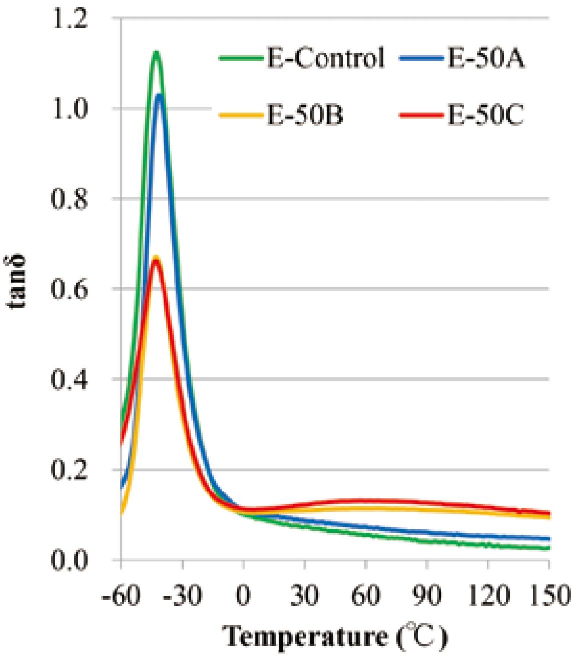

Figure3　EPDM系でのtan δと温度の関係

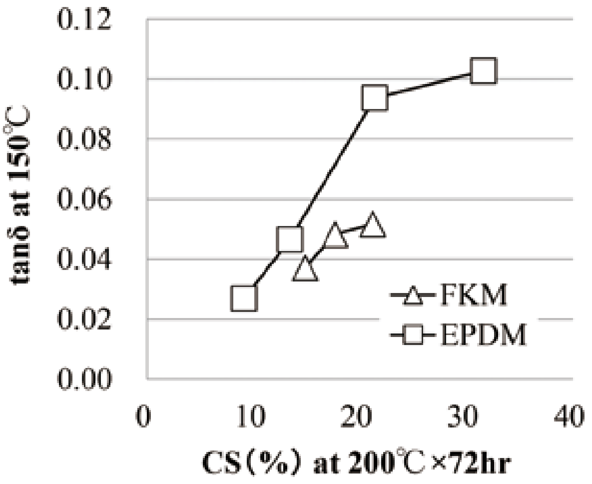

Figure4　150℃におけるtan δとCSの関係

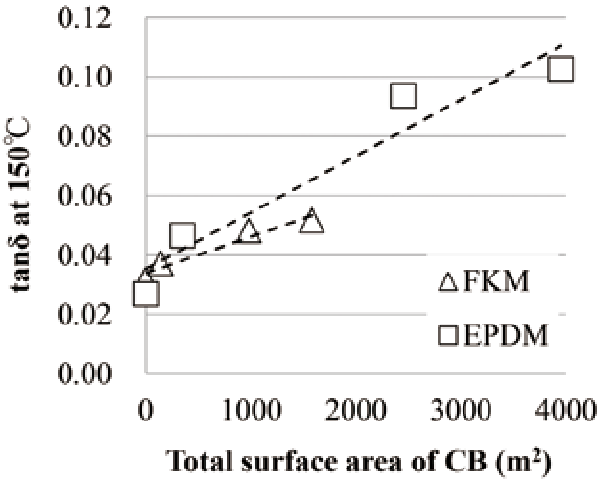

Figure5　充填したCBの総表面積と150℃におけるtan δの関係

Figure3にEPDM系試料でのtan δと温度の関係を示す。tan δのピーク値は、CB無充填系から粒径の小さいCBを用いるほど小さくなっており、CBの補強性を表していると考えられる。末端分子鎖の運動による緩和を反映すると考えられる高温側のtan δは、ピーク値とは反対に、添加したCB粒径が小さくなるにつれて、大きな値を示した。また、この傾向はFKM系でも同様であった。

Figure4にFKM系、EPDM系それぞれの150℃におけるtan δとCSの関係を示す。Figure2の結果と異なり、FKM系、EPDM系ともにCSの増加に伴ってtan δは増加しており、相関を示すことがわかった。150℃時のtan δが、末端分子鎖運動による緩和の大きさを反映すると考えると、tan δの増加は有効網目鎖濃度の低下を意味すると考えられ、それによってCSが増加したと考えられる。またこの結果から、高温域のtan δは、CB充填系の有効網目鎖濃度の指標として有効である可能性が示唆された。

3-4）CBの総表面積とtanδの関係

Figure5に各試料に充填したCBの総表面積と150℃におけるtan δの関係を示す。ここでCBの総表面積は、Table1に示す各CB固有の窒素吸収比表面積（m^2/g）に配合部数（g）を掛けたものとして算出した。

結果、FKM系、EPDM系ともに充填されるCBの総表面積の増大に伴ってtan δは増加し、良い相関を示すことがわかった。

CBはグラファイト構造が基本骨格であるが、表面には酸素やOH基、グラファイトが水素化され開環した構造などの欠陥部を有しており、この欠陥部が遊離ラジカルの受容体となることが報告されている[4]。よって、Figure5で確認されたCBの総表面積増大によるtan δの増加は、エラストマー中のCB表面の欠陥部が増加したことで、架橋の開始剤である過酸化物ラジカルがトラップされ、有効網目鎖濃度が低下したことによる可能性がある。

以上をFigure4の結果と合わせると、エラストマー中のCBの総表面積の増大は、過酸化物による架橋反応に対して阻害を与え、有効網目鎖濃度を低下させることでCSの増加を招くと考えられる。

よって、配合設計時には、CBの過大な添加や小粒径のCBの添加などはCSの増加を招くため、機械物性とのバランスをみて最適なCB種、配合量を決定する必要がある。

4. 結論

CB充填系の過酸化物架橋FKM及びEPDMのCSと有効網目鎖濃度の関係を、動的粘弾性を用いて解析することで以下の知見が得られた。

(1) 動的粘弾性測定の結果、tan δ(150℃)は、FKM系、EPDM系ともに充填されたCBの粒径が小さくなるにつれて増大し、末端分子鎖の運動による緩和が大きくなることが示唆された。

(2) tan δ(150℃)はFKM系、EPDM系ともにCSと良く相関し、tan δが増加するに従ってCSは増加したことから、CB無充填系と同じくCB充填系においても、CSは有効網目鎖濃度の低下に伴って増加している可能性があることがわかった。

(3) 充填されたCBの総表面積の増大に伴ってtan δ(150℃)は増加したことから、エラストマー中のCBの総表面積の増大は、過酸化物による架橋反応に対して阻害を与え、有効網目鎖濃度が低下することでCSの増加を招くと考えられる。

5. おわりに

本報では限られたCB種での検討となったが、より良いCB選定指針の構築には、更に多種多様なCBでの解析、また他の分析手法も用いた多角的な解析が必要と考えており、今後実施していく予定である。

最後に、本研究を進めるにあたり、多大なご支援とご助言を頂きました産業技術総合研究所　機能化学研究部門　水門潤治グループ長に厚く御礼申し上げます。

6. 参考文献

1)日本ゴム協会編：「ゴム試験法」新版, 211,日本ゴム協会(1980)
2)井本稔他：日ゴム協会誌, 41, 1103 (1968)
3)岩蕗仁他：日ゴム協会誌, 75, 409 (2002)
4) V. A. Garten, D. E. Weiss: Aust. J. Chem., 8, 68 (1955).

西　亮輔
研究開発本部　商品開発部
エラストマーチーム