

スチレン・ブタジエンゴム架橋プロセスの予測法*

辻 博明^{*1}, 野津 滋^{*2}, 板谷 壮敏^{*1}
加藤 隆^{*2}, 大西 謙二^{*3}A Prediction Method for Curing Process
of Styrene-Butadien RubberHiroaki TSUJI^{*4}, Shigeru NOZU, Masatoshi ITADANI,
Takashi KATO and Kenji ONISHI^{*4} Graduate School of Systems Engineering, Okayama Prefectural University,
111 Kuboki, Soja-shi, Okayama, 719-1197 Japan

A prediction method of the degree of cure is presented for the curing process of styrene-butadien rubber packed in a cylindrical mold with relatively large size. Heat conduction equation for one-dimensional, transient heat transfer is coupled to the cure kinetics of the rubber. Heat generation term, expressed as a function of the cure rate and the total heat generation due to the cure reaction, is introduced to account for the effect of heat liberated during the process. Two experimental methods for the mold temperature control are examined. One is that the heating is continued at a constant temperature until the uniform temperature profile across the rubber is observed. The other is that the heating was cut off before the uniform temperature profile was formed in order to study the effects of residual heat on the cure process. The two experimental cure data sets can be correlated by the present prediction method to a mean absolute deviation of 11.5%.

Key Words: Heat Conduction, Chemical Reaction, High Polymer Materials, Curing Process, Numerical Simulation

1. 緒 言

ゴム架橋プロセスとは、可塑性のゴムを製品形状に成形するとともに、ゴム分子間に三次元の架橋点を生成する化学反応を促進し、ゴム物性を付与するものである。著者らは前報⁽¹⁾で、比較的大きな内径をもつ円筒金型を用いて、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)の硫黄による架橋実験を行い、ゴム内部に形成される非正常温度場と架橋密度の分布を測定した。そして、未架橋ゴムでは架橋済みゴムに比べて、ゴム内部の温度が一樣かつ金型温度に等しくなるまでの時間がほぼ半減され、架橋反応で生じる反応熱の影響が大きいことを述べた。次いで、微小な試料を用いた一樣温度場における実験結果に基づく架橋反応モデル⁽²⁾を用いて、実測温度を与えた場合の架橋密度に関する数値解析を行った。そして、架橋反応が空間的な非一様性を伴いながら進行する場合にも、前報⁽²⁾の反応モデルが適用

できることを示した。

化学反応を進行させるためには、反応系(未反応部)にエネルギーを与えて活性化状態を通過させる必要がある。このため、ゴム架橋プロセスでは温度と時間で規定される加熱操作が行われるが、製造現場では、例えば等価加硫量モデルに基づく経験的な操作法が採用されることが多い⁽¹⁾。しかし、製品サイズの大形化等に際して、最適架橋条件を求めるためには架橋プロセスにおける非正常温度場と架橋密度の関係を定量的に推算できるようにすることが重要となる。

本研究では、まず、前報⁽¹⁾⁽²⁾で得られた成果をもとに、温度と架橋密度を同時に予測できる数値解析法を提案し、前報⁽¹⁾の実験と比較を行う。次いで、反応熱が比較的大きい場合は、金型加熱を架橋完了前に打ち切っても、ゴム内部を反応熱が拡散し未反応部の温度上昇をもたらすことが考えられる。したがって、加熱を架橋完了前に打ち切り、その後の冷却過程における架橋の進行について実験と数値解析の両面から検討を行う。後者の目的は、金型加熱時間の短縮化をめざすものである。

2. おもな記号

c : 比熱 J/(kg・K)

* 原稿受付 2007年7月4日。

^{*1} 正員, 岡山県立大学情報系工学研究科(☎719-1197 総社市窪木111)。^{*2} 正員, 岡山県立大学情報工学部。^{*3} 正員, 中国ゴム工業(株)(☎700-0921 岡山市東古松3-2-20)。

E-mail: tsuji@ss.oka-pu.ac.jp

- ΔH : 反応熱 J/kg
- k : 熱伝導率 W/(m·K)
- RX: 架橋点
- r : 半径方向座標 m
- T : 温度 °C
- α : 架橋促進剤
- ε : 架橋度 [式(2)]
- ρ : 密度 kg/m³
- τ : 加熱開始からの経過時間 s
- τ_H : 金型加熱時間 s
- 添字
- M : 金型
- R : ゴム

3. 計算モデル

内径 r_M の円筒金型に充てんされた未架橋ゴムが、金型から熱伝導加熱を受け、時間経過につれてゴム温度が上昇し、架橋反応の進行とともに、反応熱の発生と拡散を生じる熱伝導モデルを考える。本研究では、架橋プロセスのモデル化を図る第1段階として、物性値を一定とみなした解析を行う。円筒座標系で半径方向一次元モデルを仮定すれば、次の基礎式が成り立つ。

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \rho \Delta H \frac{d\varepsilon}{d\tau} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 T は温度、 ε は架橋度、 c は比熱、 ρ は密度、 k は熱伝導率、 ΔH は反応熱、 r はゴム中心を原点とする半径方向外向き座標、 τ は時刻、である。式(1)右辺第2項は熱硬化性材料の加工プロセスのモデル化に際して広く用いられる表現法⁽³⁾であり、反応に伴う内部発熱が架橋速度 $d\varepsilon/d\tau$ に比例する特徴をもつ。架橋度 ε は次式で定義される。

$$\varepsilon = \frac{[RX]}{[RX]_0} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 $[RX]$ は架橋密度、添字0は完全架橋状態を表す。架橋点の形成反応は、大西・福谷⁽²⁾により、架橋促進剤 α を出発物質とする連鎖反応としてモデル

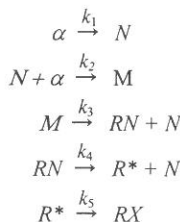


Fig. 1 Set of cure reaction formulae

化されたものを用いた。反応モデルの概要を図1に示す。図1において、 α は架橋促進剤、 N は架橋促進剤から生成される連鎖担体、 M は架橋剤と連鎖担体との中間生成物、 RN はゴムと架橋剤の中間生成物、 R^* はゴムの活性ラジカル、 RX は架橋点である。そして、これらの反応の進行は次式で与えられる⁽²⁾。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\alpha]}{d\tau} &= -k_1[\alpha] - k_2[N][\alpha] \\ \frac{d[N]}{d\tau} &= k_1[\alpha] - k_2[N][\alpha] + k_3[M] + k_4[RN] \\ \frac{d[M]}{d\tau} &= k_2[N][\alpha] - k_3[M] \\ \frac{d[RN]}{d\tau} &= k_3[M] - k_4[RN] \\ \frac{d[R^*]}{d\tau} &= k_4[RN] - k_5[R^*] \\ \frac{d[RX]}{d\tau} &= k_5[R^*] \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

式(3)において、 $[\alpha]$ 、 $[N]$ 、 $[M]$ 、 $[RN]$ 、 $[R^*]$ 、 $[RX]$ は、それぞれ、 α 、 N 、 M 、 RN 、 R^* 、 RX の濃度を、 $k_1 \sim k_5$ は反応速度定数を表す。図1に示す架橋反応について、解析におけるポイントの一つは、架橋促進剤 α の消費量と架橋点 RX の生成量が等しいことである。したがって、このことも考慮すれば、式(1)、(3)の初期条件は次式で与えることができる。

$$\left. \begin{aligned} \tau = 0; \\ T &= T_{init} \\ [\alpha] &= 1 \\ [N] = [M] = [RN] = [R^*] = [RX] &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 T_{init} はゴムの初期温度である。境界条件は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \tau > 0, r = r_M \quad T &= T_M(\tau) \dots\dots\dots (5) \\ \tau > 0, r = 0 \quad \partial T / \partial r &= 0 \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

ここに、 T_M は金型加熱面の温度(以下、これを「金型温度」と呼ぶことにする)。計算は、式(1)と式(3)を式(4)の初期条件と式(5)、(6)の境界条件のもとで連立で解いた。そして、任意の時刻 τ における式(1)と式(3)の T がすべての格子点で0.1%以内で一致するまで反復計算を行った。式(4)の初期温度 T_{init} および式(5)の $T_M(\tau)$ には、それぞれ実験値を与えた。架橋反応が活性状態に達すると式(1)右辺第2項の $d\varepsilon/d\tau$ が急増すると考えられる。したがって、時間きざみ $\Delta\tau$ は0.5~2sの範囲で変化させて検討を行い、 τ の全領域で $\Delta\tau = 1$ sとした。空間きざみは半径 r_M を38分割した。物性値について、密度 ρ には混合則による計算値 1.165×10^3 kg/m³ を与えた。熱

Table 1 Frequency factor A_i and activation energy E_i

	A_i (1/s)	E_i
k_1	1.034×10^7	9.695×10^4
k_2	3.159×10^{13}	1.219×10^5
k_3	2.182×10^7	6.985×10^4
k_4	1.089×10^7	7.016×10^4
k_5	1.523×10^9	9.304×10^4

伝導率 k は 30°C の恒温室での熱伝導率計による測定値 0.33 W/(m・K) を用いた。比熱 c と反応熱 ΔH は示差走査形熱量計による分析結果より、 c は 20~140°C の平均比熱 1.84×10^3 J/(kg・K) を、 ΔH は 12.3×10^3 J/kg を採用した。ここに、 k と c は未架橋ゴムの測定値である。なお、未架橋ゴムと架橋済みゴムにおける k の値は、測定精度内で一致した。式(3)に含まれる $k_1 \sim k_5$ は、アレニウス形の次式から計算した。

$$k_i = A_i \exp[-E_i/R(T+273.15)] \dots\dots(7)$$

ここに、 A_i は反応 i の頻度因子、 E_i は反応 i の活性化エネルギー、 R はガス定数である。 A_i および E_i には、前報⁽¹⁾の付録に示す振動式レオメータによる試験結果と反応解析をもとに、表1に示す値を用いた。

4. 実験の概要

実験装置の概要を図2に示す。金型は内径74.6 mm、長さ240 mmの鋼管で、その外表面には4個の独立したシースヒータ①~④が9 mm 間隔で巻き付けられている。ゴム試料は金型内部に充てんされ、試料温度は、図3の管軸中央断面に示される点①~⑧の8箇所測定した。ゴム試料の組成は前報⁽¹⁾と同一、すなわち、ポリマははん用的なスチレン・ブタジエンゴム、架橋剤は硫黄(濃度1%)である。これらのほかに、架橋促進剤、補強剤、軟化剤、老化防止剤などが添加されている。

金型の加熱時間 τ_H は、前報⁽¹⁾の未架橋ゴムの実験結果を参考にして45 minに、加熱中の金型温度は前報⁽¹⁾と同一の140°Cに設定した。そして、加熱打切り後、ゴムを金型内で自然冷却させ、その後の冷却過程における温度と架橋密度の半径方向分布も測定した。架橋密度の測定は前報⁽¹⁾と同様に膨潤試験によった。すなわち、加熱打切り後0、15、30、45 min および 75 min 経過したとき、ゴム試料を金型から迅速に取り出し、軸方向の中央断面を厚さ5 mm にスライスし、直ちに氷水で反応を凍結させた。そして、試料温度を室温に戻し、図3に示す記号□の位置から $3 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$

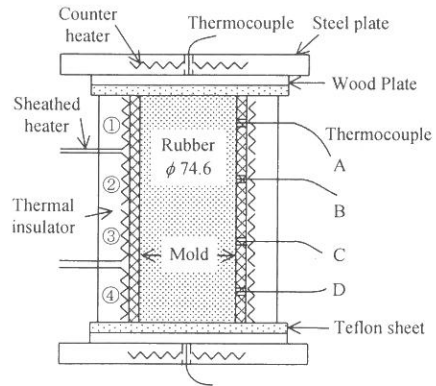


Fig. 2 Experimental apparatus

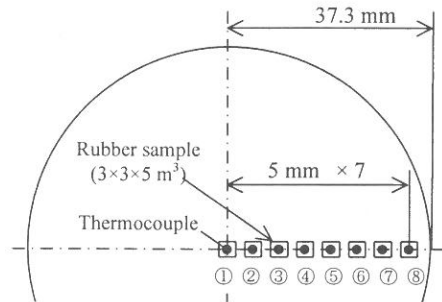


Fig. 3 Sampling positions for temperature and degree of cure measurements

のサンプルを採取した。次いで、トルエンによる膨潤試験を行い、膨潤率の測定値をもとに、Flory-Rehner⁽⁴⁾の式から架橋密度を求めた。本研究では、前報⁽¹⁾と同様に、以上の方法から求めた架橋密度 $[RX]$ と、完全架橋ゴムの膨潤試験から求めた架橋密度の平均値 $[RX]_0$ を式(2)に代入して ϵ を求めた。なお、 ϵ の測定精度は、 ϵ の低下とともに増大し、 $\epsilon=0.2$ で最大±30%に達すると推定される。実験に関するその他の詳細は前報⁽¹⁾参照。

5. 計算結果および考察

本章では、はじめに、前報⁽¹⁾の加熱時間 $\tau_H=180$ min の場合について、温度場に関する実験と計算の比較を行う。図4(a)は架橋済みゴムの場合を、図4(b)は未架橋ゴムの場合を示す。図4中の記号○、□、◇、▽および△はゴム温度 T_R の実験値、実線は T_R の計算値、破線は金型温度 T_M の実験値を示す。

架橋済みゴムと未架橋ゴムの非定常温度場に関する実験結果を要約すると⁽¹⁾、ゴム内部の温度が一樣かつ金型温度に達するまでの時間は、未架橋ゴムのほうが

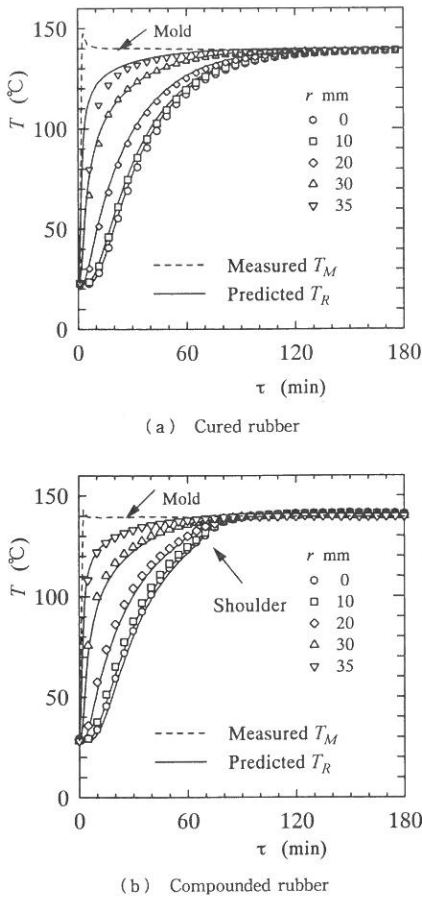


Fig. 4 Comparison of measured and predicted temperature profiles, $\tau_H=180$ min

架橋済みゴムよりかなり短く、さらに、未架橋ゴムでは一様温度場を形成の後、中心部の温度が金型温度より2K程度高くなること、などである。図4において、実験と計算の結果を比較すると、図4(a)の架橋済みゴムと図4(b)の未架橋ゴムのいずれの場合も T_R の実験値と計算値はよく一致している。さらに、未架橋ゴムでは、ゴム中心部($r=0, 10$ mm)で $\tau=70\sim 90$ minの間に温度が急速に一様化する現象(矢印で示すショルダ部)もよく再現されている。

図5は、図4(b)の未架橋ゴムに関する架橋速度 $d\varepsilon/d\tau$ と架橋度 ε の計算結果を示す。ここに、 $d\varepsilon/d\tau$ は式(1)右辺第2項の内部発熱項に含まれ、反応に伴う発熱を定める量である。図5(a)の $d\varepsilon/d\tau$ は、いずれの r でも加熱開始から一定の時間を経過した後に急増し、ピークを経て単調に低下する。そして、 $d\varepsilon/d\tau$ が急増を始める時刻は、 $r=35$ mmで $\tau=20$ min, $r=0$ mmで $\tau=65$ min付近であり、金型加熱面

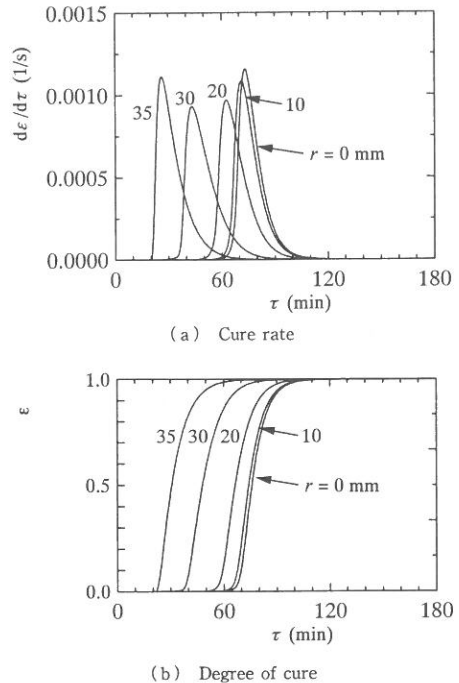


Fig. 5 Dependencies of cure rate and degree of cure on elapsed time and radial positions, $\tau_H=180$ min

に近いほど、反応開始までの時間が短く、図5(b)の架橋度 ε も加熱開始から短時間のうちに増大する。そして、 $r=0\sim r_M$ の全領域で $\varepsilon>0.95$ に達する τ は95 minである。なお、 $d\varepsilon/d\tau$ が急増を始めるときの T_R は、図5と図4(b)の結果から120~130°Cとみなせる。次に、図4(b)のショルダ部について考える。 $r=0$ mmおよび10 mmにおける $d\varepsilon/d\tau$ が急増を始める時刻は、図5(a)より $\tau=65$ min付近である。内部発熱は $d\varepsilon/d\tau$ に比例すること、ならびに、軸対象物体の中心軸における境界条件、すなわち式(6)、を考えれば、中心部では反応熱が拡散しにくいいため、温度が急速に上昇しショルダ部が形成されたものと考えられる。なお、本計算モデルでは、未架橋ゴムで一様温度場が形成された後、ゴム中心部の温度が金型温度より高くなる実験結果⁽¹⁾を十分に再現できなかった。これは、図1に示す架橋反応以外の要因、例えば、いったん形成された架橋点の結合が、図1と異なる様式に変化する反応などが考えられ、今後の課題として残されている。

図6は、 $\tau_H=45$ minの場合について、 T_R の実験と計算を比較したものである。 $\tau>45$ minの実験値を見ると、金型加熱面に近い $r=35$ mmの T_R は単調に低下するが、中心の $r=0$ mmの T_R は増大を続け、 $\tau=$

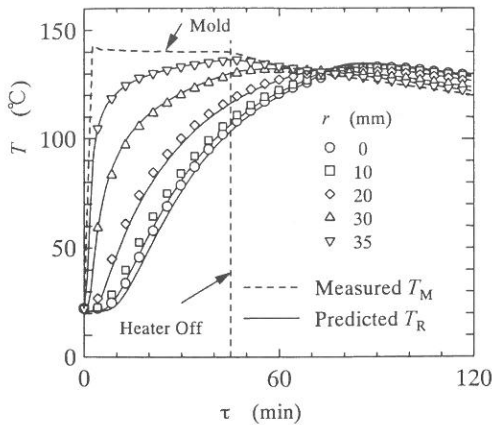


Fig. 6 Comparison of measured and predicted temperature profiles; compounded rubber, $\tau_H=45$ min

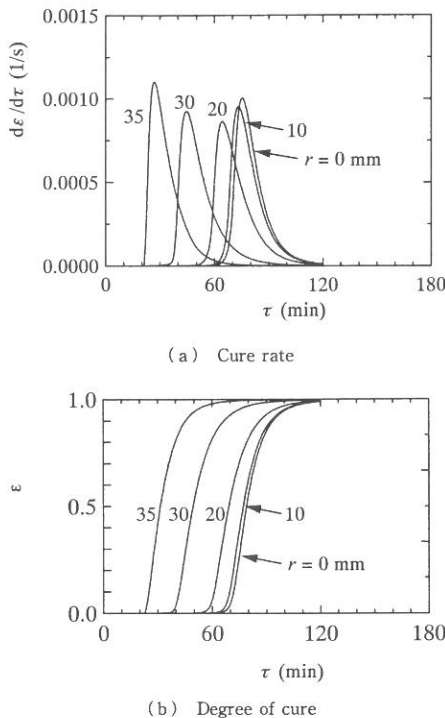


Fig. 7 Dependencies of cure rate and degree of cure on elapsed time and radial positions, $\tau_H=45$ min

85 min 付近で最大に達した後、単調に減少する。さらに、ゴム内部には $\tau=73$ min のとき約 130°C の一様温度場が形成され、その後、ゴム中心から金型加熱面に向けて温度が低下する現象が認められる。そして、実験値は $\tau=0\sim 120$ min の全域で計算値とよく一致している。

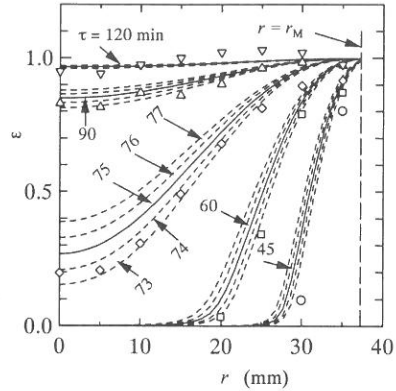


Fig. 8 Variations of degree of cure with elapsed time and radial positions, $\tau_H=45$ min

図7は、 $\tau_H=45$ min に関する図6の場合の $d\varepsilon/d\tau$ と ε の計算結果を示す。一般的な特徴は図5と同様であり、特に $\tau \leq 45$ min では両者の間に差異は認められない。一方、 $\tau > 45$ min では、 τ が大きく r が小さくなるほど、 $\tau_H=45$ min のほうが、 $d\varepsilon/d\tau$ の最大値が小さく、かつ最大に達する τ がやや大きい。 $r=0\sim r_M$ の全域で $\varepsilon > 0.95$ に達する τ を比較すると、図7(b)では115 min(加熱打ち切り後70 min)であり、図5(b)より20 min程度遅い。これは、図6の温度分布から明らかのように、 $\tau > 45$ min では、活性化に必要な温度は維持されているが、 T_R が図4(b)の場合より低いいため $d\varepsilon/d\tau$ が小さくなり、その結果、反応の進行が遅くなると考えられる。

図8は、 $\tau_H=45$ min の場合の架橋度 ε の計算結果について、加熱開始からの時刻 $\tau=45, 60, 75, 90$ min および120 min(加熱打ち切り後0, 15, 30, 45 min および75 min)における結果を実線で、これらの時刻の $\pm 1, 2$ min におけるものを破線で記入してある。さらに、記号○、□、◇、△、▽は、それぞれ $\tau=45, 60, 75, 90$ min, および120 minにおける ε の実験値を表す。 ε の計算結果を見ると、架橋は、加熱打ち切り時は金型加熱面($r=r_M$)付近でのみ進んでいるが、時間経過とともにゴム内部でも進んでいる。そして、 $\tau=120$ min では $r=0\sim r_M$ の全域で $\varepsilon > 0.95$ に達している。図8において、 ε の実験値は、第4章で述べた ε の測定精度を考慮すれば、計算値とほぼ一致しているとみなせよう。なお、図8中の全実験データは平均絶対偏差11.5%で計算結果と一致する。

以上の図4~8の結果から、加熱時間の短縮化を図るためには、反応を活性化するための加熱過程と加熱終了後の冷却過程の両者における架橋の進行を正確に

予測し、それに基づいて加熱と冷却のプロセスを適切にコントロールすることが重要といえる。

6. 結 論

比較的大きな円筒金型内におけるスチレン・ブタジエンゴム架橋プロセスの予測法を提案した。併せて、金型加熱を架橋完了前に打ち切り、その後の冷却過程における架橋の進行についても実験と数値解析の両面から検討を行った。おもな結論は次のとおりである。

(1) 金型加熱を架橋完了前に打ち切っても、加熱と冷却プロセスを適切にコントロールすることにより、加熱時間の短縮化を図ることが可能である。

(2) 架橋プロセスの計算結果は、架橋完了まで加熱を継続した前報⁽¹⁾の実験、および、架橋完了前に加熱を打ち切った本実験の結果と平均絶対値偏差11.5%で一致し、本計算法は実用的に有効とみなせ

文 献

- (1) Onishi, K. et al., Study of Rubber Curing Process (Relation between Unsteady State Temperature Field and Cure State), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 70, No. 695 (2004), pp. 1872-1877.
- (2) Onishi, K. and Fukutani, S., Analyses of Curing Process of Rubbers Using Oscillating Rheometer, Part 1, Kinetic Study on Curing Process of Rubbers with Sulfer/CBS, *Journal of Society of Rubber Industry*, Vol. 76, No. 1 (2003), pp. 13-18.
- (3) Bogetti, T. A. and Gillespie, J. W., Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 25 (1991), pp. 239-273.
- (4) Flory, P. J. and Rehner, J. J., Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks I, II, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 11 (1943), pp. 512-526.