

# 防振ゴム用軟化剤の開発

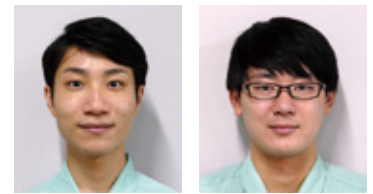
Development of Softener for Anti-Vibration Rubber

甲斐遼太 / 南埜幸也 / 宮北奏紀 / 野村公太

Ryota Kai Yukiya Minamino Soki Miyakita Kota Nomura

研究開発カンパニー 研究開発センター パイネケミカル開発室

Pine Chemicals Development, R&D Center, R&D Company



甲斐遼太



南埜幸也



宮北奏紀



野村公太

## 1

### はじめに

振動は、私たちの身近に発生する社会問題であるだけでなく、製品寿命を短くさせる点から工業的な課題にもなっている。

例えば、エンジンやモーターなどの動力源（振動源）で生じた振動は、それ自体だけでなく、接地面を通じて伝わり、各部品を振動させる。その振動対策としてさまざまなアプローチがあり、振動伝搬の低減（防振）、共振の低減（制振）などが存在する。特に防振においては、ゴムやバネなどの弾性体を、振動源と接地面の間に挟むことによって柔らかく支えるとともに、振動の伝わりを抑える技術が確立されてきている。

その中でも、防振を目的として用いられるゴムを防振ゴムと呼ぶ。現在においても防振におけるゴムの役割は大きく、大変形可能・軽量・低熱伝導率・高摩擦係数・金属との接着が容易であるなど、そのさまざまな特徴から、代替の効かない材料として注目を集め続けている。

防振ゴムの重要な性能として、ものを支えるはたらき（支持性能）、振動の伝わりを抑えるはたらき（防振性能）、共振を抑えるはたらき（制振性能）がある。私たちはその中でも防振性能に注目し、特に性能に大きく寄与する要素として軟化剤の開発を行った。

本稿では、まず防振ゴムについて市場や物性の面から概要を述べ、その後、防振ゴム物性向上を目指した軟化剤の開発について報告する。

## 2

### 防振ゴム

防振ゴムの消費量は、2018年度の統計において年間約3万3千トンである<sup>1)</sup>。これはタイヤを除く主要ゴム製品の中で約12%のゴム消費量であり、市場規模は小さくない（図1）。防振ゴムの主な用途としては、自動車用途が挙げられ、エンジンマウントやストラットマウントなどに用いられる

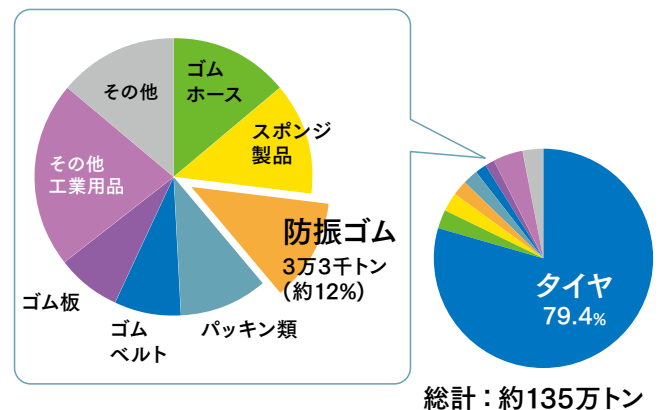


図1 主要ゴム製品の新ゴム消費量 (2018年度)



図2 実際の車に使われている防振ゴム

（図2）。その他にも、室外機や精密機器と接地面の間に挟むことで振動による破損や騒音を防ぐ目的で用いられる。

防振ゴムの構成要素は、主にゴム・充填剤・軟化剤の3種類に大別できる。これらの要素を柔軟に変更し、配合設計をすることで目的の物性を目指すことができる。

私たちは、防振ゴムに求められる性能のうち、特に防振性能に注目した。

防振性能の重要な評価指標として、「振動を受けた際のゴムの柔らかさ」がある。振動を受けた際にゴムが柔らかければ柔らかいほど、振動の伝わりを抑えるはたらきは向上する。ゴムを柔らかくするにあたり、特に大きく寄与する要素は「軟化剤」である。軟化剤はゴムの加工をスムーズにする加工助剤としてのはたらきもあるが、防振ゴムの場合は主にゴムを柔らかくすることを目的に添加される。軟化剤について、詳しくは次章で述べる。

## 軟化剤

『新版 ゴム技術の基礎 改訂版』によると、軟化剤は①架橋ゴム製品の硬度の低下を主目的に、②カーボンブラックや架橋用配合剤などのゴム中への混練と分散性の向上、③圧延や押し出し時の加工性の改良、④未架橋生地の粘着性の増加による成形加工性の改善、⑤架橋ゴム製品のコストダウンなどを目的に添加される配合剤である<sup>2)</sup>。

軟化剤のはたらきとして、ゴムとの高い相溶性によりゴム分子中に浸透し、潤滑剤として作用することでゴムを柔らかくしていると考えられている。

現在、主に使われている軟化剤は鉱物油系軟化剤と植物油系軟化剤がある(表1)。鉱物油系軟化剤はさらに石油系とコールタール系に分類される。石油系軟化剤にはパラフィン系・芳香族系・ナフテン系があり、コールタール系軟化剤にはコールタールやクマロン・インデン樹脂がある。一方、植物油系軟化剤は、ステアリン酸や菜種油などの脂肪油系・パインタールやロジンなどの松樹系に分類される。その他、最近では合成軟化剤も利用されている。

表1 軟化剤の分類

大分類	小分類	具体例
鉱物油系軟化剤	石油系軟化剤	パラフィン系、芳香族系、ナフテン系
	コールタール系軟化剤	コールタール、クマロン-インデン樹脂
植物油系軟化剤	脂肪油系軟化剤	脂肪酸(ステアリン酸)、脂肪油(綿実油、菜種油)
	松樹よりの軟化剤	パインタール、ロジン、サブ(ファクチス)
合成軟化剤	合成樹脂軟化剤	フェノール・アルデヒド樹脂 液状ゴム(ポリブテン、液状BR、液状IR)
	合成可塑剤	ジオクチルフタレート(DOP)、ポリエステル系 ジオクチルセバケート(DOS)

出典：『新版 ゴム技術の基礎 改訂版』(日本ゴム協会編)

現在防振ゴムに添加される軟化剤は、石油系軟化剤が多く、特に芳香族系が工業的によく利用されている傾向にある。これは、芳香族系の軟化剤が特に安価なうえ、ゴムとの相溶性が高いことが主な理由と考えられる。

本開発では、CTO(粗トル油)を原料として用いた。CTOとは、原料木材に松を用いた製紙工程において得られる副生物であり、多くの樹脂成分が含まれていることから、それを用いた軟化剤は松樹よりの軟化剤に分類される。当社はCTOの精留技術を保有しており、精留によって得られた各種分留物を由来とする化合物を用いた開発および、原料の安定供給を担保することができた(図3)。



精留・加工

図3 精留・加工プロセス

## 動的粘弾性評価

開発品を含む複数の軟化剤種を用いて作製したゴム組成物の動的粘弾性測定を行った。また、その測定結果をもとに防振ゴムとしての物性評価を行った。

### 【評価方法】

#### 4-1 ゴム組成物の作製

ゴム、充填剤、軟化剤をメイン配合としたゴム組成物をつくり、長方形のゴム組成物シートを作製した(図4)。

ゴム組成物シートに対し、測定温度範囲 $-60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、測定周波数1 Hzおよび100 Hzにて引張歪を加え、動的粘弾性測定を行った。

なお、配合は特許(特開昭 56-115335)を参考に、設計を行った(表2)。

これは重量部で表記している。重量部とは、ゴム100gに対して各配合剤量がどれくらいの比率で配合されているかを表す単位である。

表2 配合例

配合物	重量部(phr)
天然ゴム	40
臭素化ブチルゴム	60
充填剤	35
軟化剤	30
その他	7



図4 使用した配合剤例

#### 4-2 性能評価の方法

防振ゴムの重要な性能として、支持性能、防振性能、制振性能がある。

振動を与えていないときのゴムの硬さが支持性能、振動を与えたときのゴムの柔らかさが防振性能、そして室温付近でのエネルギー損失率が制振性能に影響する。

周波数1 Hzで動的粘弾性を測定したときの貯蔵弾性率(1 Hz  $E'$ )を静的ばね定数( $K_s$ )、周波数100 Hzで測定したときの貯蔵弾性率(100 Hz  $E'$ )を動的ばね定数( $K_d$ )とし、それぞれ支持性能、防振性能の評価指標とした。また、 $K_d$ を $K_s$ で割った値を動倍率とし、防振ゴム性能の評価指標とした。つまり、振動時にゴムが柔らかい( $K_d$ が小さい)ほど、また、静止時にゴムが硬い( $K_s$ が大きい)ほど、動倍率の値は小さくなり、優れた防振ゴムであるといえる。

そして、周波数1 Hz・ $20^{\circ}\text{C}$ 時点での損失正接( $\tan \delta$ )を制振性能の評価指標とした。 $\tan \delta$ は損失弾性率( $E''$ )を貯蔵弾性率( $E'$ )で割った値である。この値が大きいほどエネルギー損失が大きく、共振を抑えるはたらき(制振性能)が優れる(図5)。

支持性能および防振性能の関係性を示した図を記載する(図6)。

支持性能または防振性能のどちらかを向上させたい場合、単に配合処方を変化させるだけで達成が可能であるが、使用環境上の制約で処方を変更できない場合がある。そのため、配合を変えずに動倍率を向上させるのは困難とされている。

$$\text{動倍率} = \frac{\text{動的ばね定数}(K_d: 100 \text{ Hz } E')}{\text{静的ばね定数}(K_s: 1 \text{ Hz } E')}$$

$$\tan \delta = \frac{\text{損失弾性率}(E'')}{\text{貯蔵弾性率}(E')}$$

図5 動倍率および損失正接(tan δ)の導出式

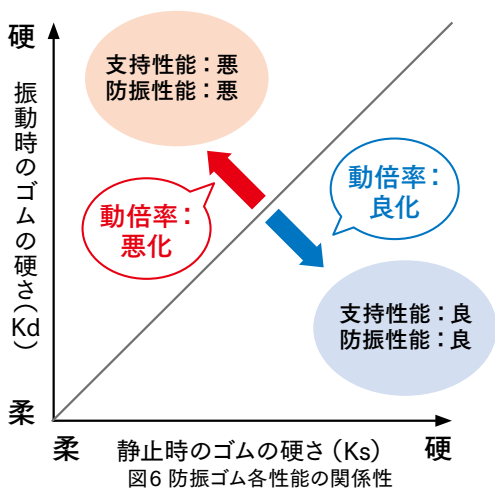


図6 防振ゴム各性能の関係性

## 5 結果・考察

### 5-1 軟化剤種

動的粘弾性の測定結果を以下に示す(図7)。充填剤にはカーボンブラック(CB)を用いて実験を行った。括弧内には動倍率の値を記載した。

軟化剤種としては鉱物油から芳香族系・パラフィン系・ナフテン系、植物油から菜種油、当社開発品を3種類選択し、評価を行った。当社開発品3種類をそれぞれ試作品①、試作品②、試作品③とした。試作品①はCTO分留物をそのまま用いたもの、試作品②と試作品③はCTO分留物に変性を行いゴムへの相溶性向上を狙ったものである。

結果として試作品②③では他の軟化剤と比較してKdが小さく、優れた防振性能を示した。一方、試作品①は他の軟化剤と比較してKsが大きく、支持性能を良化することができた。ハリマ試作品②③においては、特に防振性能が向上しただけでなく、動倍率も他の軟化剤より小さい値を示した。換言すると、優れた防振性能と一定の支持性能を両立できている。この点において良好な軟化剤であるといえる。

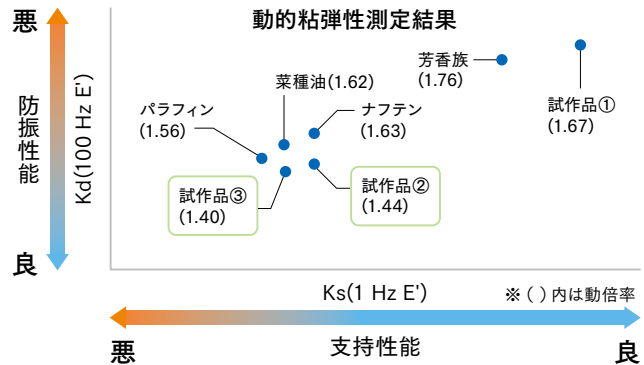


図7 防振性能・支持性能評価

### 5-2 ゴム種

次にゴム種を変えた場合の動的粘弾性測定結果を示す(図8)。

また、試作品を用いた系での、各ゴム種による制振性能の違いを示す(図9)。

ゴム種として天然ゴム(NR)、臭素化ブチルゴム(BIIR)、溶液重合スチレンブタジエンゴム(S-SBR)、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム-臭素化ブチルゴムブレンド(NR/BIIIR)を用いた。

以降の検討では、市販の軟化剤のうち特に利用されることが多い芳香族系軟化剤と、ハリマ試作品②について比較を行った。

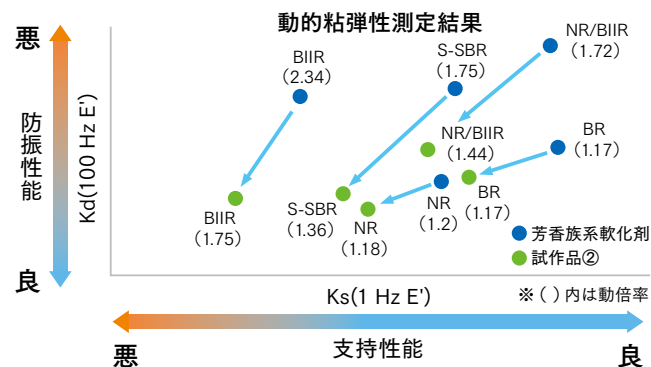


図8 防振性能・支持性能評価

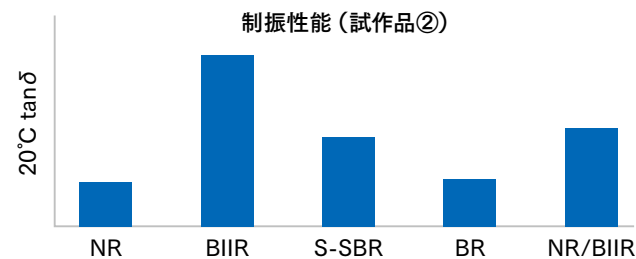


図9 制振性能評価(20°C tan δ)

結果として、いずれのゴム種においても、ハリマ試作品②は芳香族軟化剤と比較してKdが小さく、防振性能が大幅に向上した。また、動倍率についても小さく優れた値を示した。

動倍率について最も向上率が高かったのはBIIRであり、最も低かったのはBRであった。これは軟化剤を添加する以前のゴムの密度に起因すると考えられる。BIIRはゴム密



度が高いが、軟化剤がゴム分子鎖同士の間に入ることで分子が動きやすくなり、柔らかくなる。一方でBRはもともとゴム密度が低くゴム分子が動きやすいため、軟化剤を添加することによるゴムの軟化効果が現れにくかったためと考えられる。

このことから、当社軟化剤は市販の軟化剤よりも、Kdを小さくして防振性能を向上させる効果があるが、動倍率を小さくして防振ゴム性能を向上させる効果についてはゴム種によって差があることが明らかとなった。

### 5-3 充填剤種

次に充填剤種を変えた場合の動的粘弾性測定結果を示す(図10)。

また、試作品を用いた系での、各充填剤種による制振性能の違いを示す(図11)。

充填剤種としてはカーボンブラック(CB)、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、クレーを試行した。

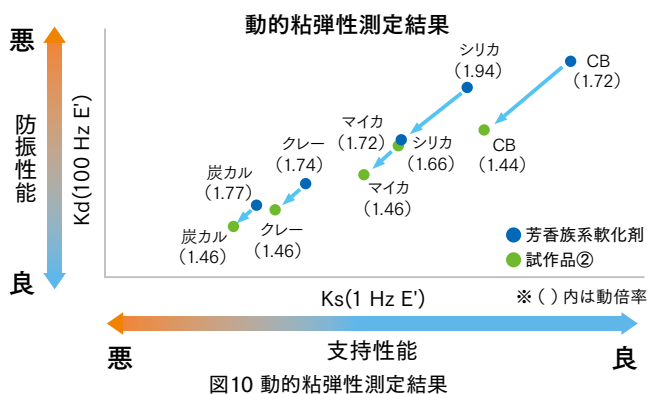


図10 動的粘弾性測定結果

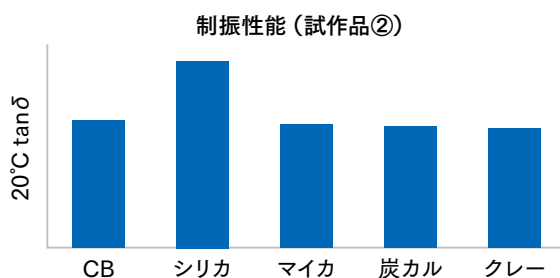


図11 制振性能(試作品②)

いずれの場合も、市販の軟化剤を用いた場合と比較して、当社軟化剤では優れた防振性能および動倍率を示した。したがって、当社軟化剤は充填剤の存在に影響を受けず、ゴムと相溶することで性能向上効果を発揮していることが示唆された。

## 6 まとめ

現代において振動は、私たちの身近に発生する社会問題であるだけでなく、製品寿命を短くさせる点から工業的な課題にもなっている。振動対策の一つに防振があり、防振

を目的に使われるゴムを防振ゴムと呼ぶ。防振ゴムにとって重要な性能として、ものを支えるはたらき(支持性能)、振動の伝わりを抑えるはたらき(防振性能)、共振を抑えるはたらき(制振性能)がある。私たちはその中でも防振性能に注目し、特に性能に大きく寄与する要素として軟化剤の開発を行った。

本検討の結果として、防振ゴムの性能を向上させる軟化剤の開発に成功した。

また、さまざまなゴム種や充填剤種についてもサンプルを作製し評価を行うことで、当社の軟化剤は市販の軟化剤と比較して、特に防振性能の向上に強みを持つこと、向上効果の程度にはゴム種によって差があることを明らかにできた。また、当社軟化剤の性能向上効果は充填剤種の存在に影響を受けないことが見出された。さらに、上記の検討によって、各種ゴム配合剤についてそれぞれの特性を把握することができた。このデータの蓄積により、防振性能だけでなく支持性能や制振性能もある程度担保したい場合など、お客様のさまざまな要求に応じて、配合設計も踏まえて軟化剤の提案を行うことが可能となった。

また、本稿に記載した試作品以外に、高い支持性能を示しつつ、優れた防振性能を維持できる軟化剤の存在を見出している。その軟化剤の化合物構造からヒントを得て、支持性能と防振性能を高いレベルで両立できる軟化剤の開発を進めている。

## 7 おわりに

現代の防振技術において、ゴムが担う役割は非常に大きい。しかし、使用環境や条件によって要求される材料物性が大きく異なる。そのため、条件によって配合設計を柔軟に変更し、目的のゴム物性を達成できることが重要となる。

その点で、従来よりも優れた防振性能を示す軟化剤を開発できたことは、防振ゴムの用途拡大を可能にする点で価値を提供できると考えている。

また、本検討で開発された軟化剤は、CTOの精留によって得られた分留物を原料としている。したがって、製品の安定供給を担保できるだけでなく、天然物由来の軟化剤であり、カーボンニュートラルといえる。そのため、環境問題に取り組むうえでも重要な開発ができたと考えている。

今後は、防振性能・支持性能ともに両立できる軟化剤や、より安価で現在と同等以上の性能を発揮する軟化剤の開発など、より多くのお客様のご要望に応えられるよう、開発を進めていく予定である。

社会に貢献できるものづくりに向けて、一層精進していく所存である。

### (参考文献)

- 『タイヤ年鑑2019』RK通信社、2019、P24-27
- 『新版 ゴム技術の基礎 改訂版』日本ゴム協会、2019