

自動車用ゴム摺動部品への 電子線グラフト重合技術の応用



溝手 範人
Mizote Norihito
(株)ミツバ

1 はじめに

“柔軟でよく伸びる”特性を持つゴム材料は、日常生活において馴染みのある材料である。この特徴的な材料物性は工業的に非常に有用であり、自動車や家電製品など様々な工業製品で使用されている。ゴムのもうひとつの大きな特徴として“滑りにくい”ということも挙げられる。この特徴を利用したタイヤや靴底への活用は、ゴムの最も主たる応用と言える。しかしこの“滑りにくい”即ち“摩擦が高い”という特性はゴムシールやワイパーゴムなど摺動下で使用される製品にとっては好ましくない特性である。そのため、これらの製品には様々な低摩擦化処理を行うことが多い。

低摩擦化処理としては、ハロゲン化処理などの化成処理や様々な樹脂コーティング・塗装・潤滑剤塗布など多種多様であり、最近ではDLCといった高機能コーティングも実用化されている。しかしながらこれらのプロセスは処理効率が低く、また化学薬品・有機溶媒を多量に使用する処理では環境面の問題が懸念される。このような理由から、従来の表面処理技術に代わる、処理効率が高く環境負荷の小さい表面処理方法が強く求められている。

(株)ミツバはこれらの課題を解決できる新しいゴム表面処理技術として電子線グラフト重合法に着目し、日本原子力研究開発機構と共同で実用化を目指した研究開発に取り組んでいる。本稿では電子線グラフト重合法により自動車用ゴムワイパーの表面改質を検討した事例を紹介する。

2 電子線グラフト重合

グラフトとは“接木”を意味し、その言葉が示す

通り“接木”のように基材ポリマーに異種分子を結合する手法である。グラフト重合は何らかの手段を用いて基材に活性点（ラジカル）を生成し、それを起点に目的とする分子（モノマー）を重合する手法であり、導入する分子に起因した特性を付与することができる優れた改質手法である。電子線グラフト重合は、電子線の照射により基材ポリマーにラジカルを生成してグラフト重合を行う手法である。電子線の高いエネルギーにより、加熱や重合開始剤の添加をせずともごく短時間で効率よくグラフト重合が行うことができる。この手法を用いて様々な吸着剤の開発が行われていることはよく知られており、過去に本誌でも紹介されている^{1,2)}。

電子線グラフト重合は、図1に示すように電子線

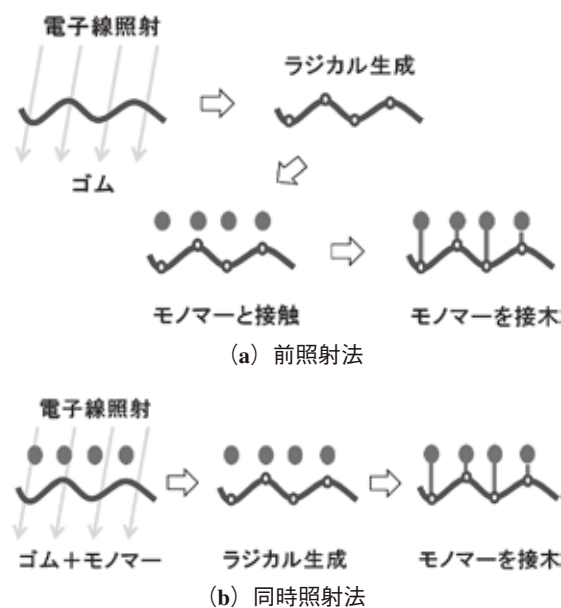


図1 電子線照射によるグラフト重合

照射のタイミングにより二つの手法に分類される。一つは、予め基材単独で電子線照射を行い、その後に基材を反応物質と接触させる“前照射法”であり、もう一つは基材と反応物質が接触した状態で電子線を照射し、照射と同時に反応させる“同時照射法”である。同時照射法では反応物質にも電子線を照射するためホモポリマーが生成しやすいというデメリットがあるが、一方で処理時間の短縮、薬剤使用量の削減、処理装置の小型化という工業的に有用なメリットも有する。



図2 自動車用ワイパーシステム

3 ワイパーゴム表面改質への応用

図2に自動車用ワイパーシステムの概略図を示す。このワイパーシステムにおいて、ワイパーゴムは前後ウインドウの雨滴、汚れ、雪などを払拭しクリアな視界を保つために用いられ、自動車の安全性を確保するための重要な部品である。ワイパーゴムは複雑な曲面を持つフロントウインドウをムラ無く払拭するために、その柔軟性が重要である。しかしながらゴムそのままでは摩擦負荷が高すぎ、スムーズな作動が困難となるばかりか、ワイパーシステムの強度設計にも悪影響を及ぼしかねない。そのため、ワイパーゴムに表面処理やコーティングすることで摩擦を下げ、スムーズな払拭動作を実現している。

ワイパーゴムの摩擦を下げるために、塩素による表面処理が一般に行われている。図3に塩素化処理プロセスの概略図を示した。次亜塩素酸ナトリウムの酸性水溶液にワイパーゴムを浸漬するとゴム表面と塩素が反応し、その結果としてワイパーゴム表面に硬化層が形成されることで摩擦が低減する。しかしながらこの処理は塩素や酸を含有した廃液を多量に生じることが環境面での課題とされている。

筆者らは塩素化処理に変わるワイパーゴム表面改質技術として電子線グラフト重合を検討している。電子線の持つ高いエネルギーにより、さまざまな種類のゴムに、目的の機能に見合った表面改質を簡便にかつ迅速に行えると考えた。また、工業化の観点から、処理プロセスの効率向上と簡素化において優位な同時照射法を採用している。

塩素化処理と同様に、電子線グラフト重合の場合もゴム表面に薄くて緻密な硬化層を形成すれば摩擦を低減できる。筆者らは様々なモノマーを用いた電

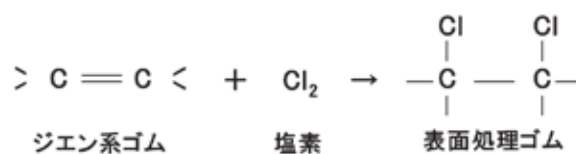


図3 塩素化処理プロセス

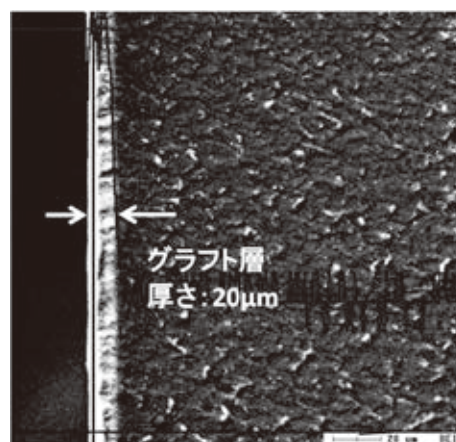


図4 グラフト層の断面写真

子線グラフト重合を検討するなかで、モノマーとして2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を用いるとゴム表面に数～数十 μm の硬化層を形成できることが分かった³⁾。

HEMA を電子線グラフト重合したゴム表面近傍の断面写真を図4に示した。この写真からゴム基材とは異なる組成を持つ、薄く緻密なグラフト層の存在が確認でき、その厚さはおよそ 20 μm と非常に薄いことが分かる。図5には電子線グラフト重合の

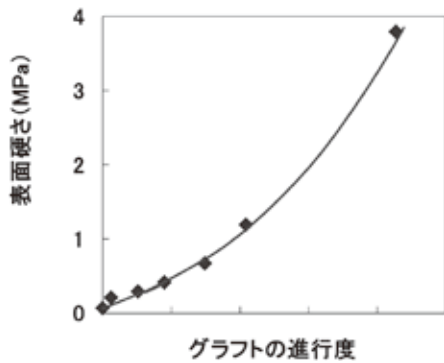


図5 グラフトの進行に伴う表面の硬さ変化

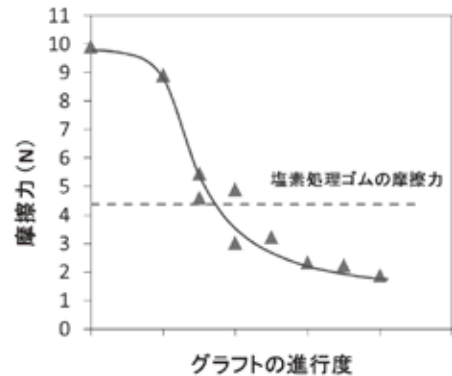


図6 グラフトの進行に伴う摩擦力変化

進行に伴うゴム表面の硬さ変化を示した。グラフトの進行に伴い表面の硬さが増大することが分かるが、この表面の硬さ変化は電子線グラフト重合により形成された表面硬化層により発現されている。しかしながら実際問題としては、ゴム表面が硬くなりすぎるとゴムの特徴である柔軟性が損なわれ、ガラスへの追従性が悪くなるため、最適な表面硬さに調整する必要がある。

次に、電子線グラフト重合による摩擦低減効果を確認した。ワイパーゴムとガラスを一定荷重で押し付けた状態で摺動させたときの摩擦力を評価した。図6に電子線グラフト重合の進行度合いと摺動摩擦力の関係を示した。電子線グラフト重合の進行に伴い摩擦が急激に低下し、その後は摩擦低下が徐々に緩やかになり一定値に落ち着く傾向を示した。比較として従来の塩素化処理したワイパーゴムの摩擦力もグラフに示したが、それよりも低い摩擦が得られている。実際に、電子線グラフト重合で表面処理したワイパーゴムを実車で動作確認したところ、スムーズな作動と優れた雨滴払拭性能が確認された。

ワイパーゴムの実使用を考えた場合、摩擦低減だけでは製品として成立しない。摩擦低減効果を長期にわたって持続できる耐久性も重要である。ワイパーゴムの耐久性と一言で言っても様々な観点が考えられるが、最も基本的な耐久性指標である耐摩耗性について評価を行った。摩擦試験と同様の手法を用いて乾燥状態で2時間摺動した後の摩耗量測定により、耐摩耗性の評価を行った。電子線グラフト重合の進行に伴う摩耗量の変化を図7に示した。電子線グラフト重合が進むほど摩耗量が少なくなる傾向を示している。先に述べた摩擦力と同様の傾向を示しており、低摩擦化することで摺動によるストレス

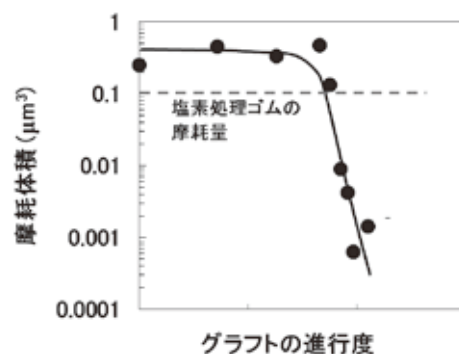


図7 グラフトの進行に伴う摩耗量変化

が抑制され、その結果として摩耗量が低減すると考えられる。塩素化処理を行ったワイパーゴムについても同様に摩耗量を確認したところ、その摩耗量は $0.1 \mu\text{m}^3$ 程度であったことから、HEMAの電子線グラフト重合により従来の塩素化処理よりも良好な耐摩耗性が実現可能と言える。

4 電子線照射装置の小型低コスト化

電子線グラフト重合プロセスを実用化するために、電子線照射装置の小型低コスト化は非常に重要である(図8)。基本的に電子線照射装置の大きさは加速電圧の大きさに依存しており、加速電圧が低いほうが装置の小型化に有利となる。表面改質に限れば、処理する厚さはごく薄いので電子線を被処理物中に深く注入させる必要がなく、加速電圧は数百kV程度のいわゆる低エネルギー電子線照射装置で十分な場合がほとんどである。最近では超低エネルギー電子線照射装置と呼ばれる、加速電圧が100kV以下の超小型装置も上市されている^{4,5)}。このような小型装置により設備コストやランニングコストを抑えられることはもとより、図9に示すような既

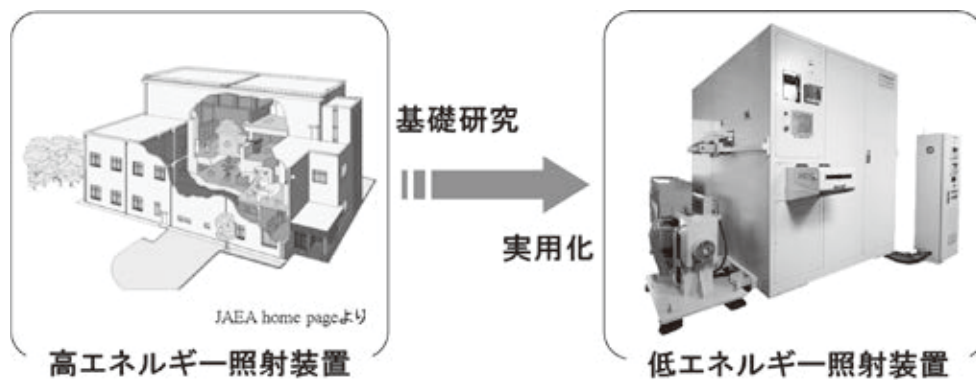


図8 低エネルギー電子線による電子線照射装置の小型化

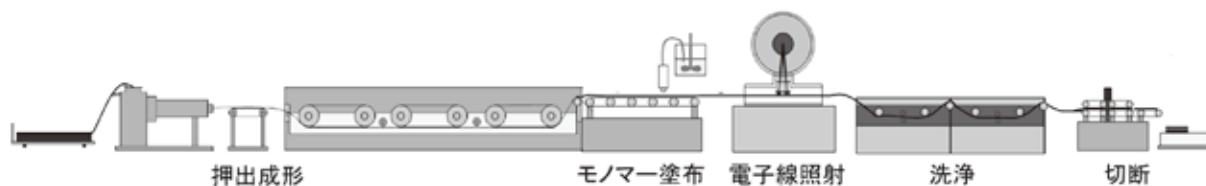


図9 プロセスの1例：ワイパーゴム成形と電子線グラフト重合のインライン化

存のゴム製造プロセスへのインライン化も容易となるため、製造プロセス全体で高効率化が可能と考えられる。

5 おわりに

筆者らはワイパーゴムの新しい表面改質技術として電子線グラフト重合を検討し、従来の塩素化処理と同等以上の優れた摩擦摩耗特性が実現可能なことを明らかにした。

今回紹介した事例に限らず、電子線グラフト重合は様々な応用が期待できる優れた技術であり、また高効率で環境に優しい製造プロセスとしてのポテンシャルも高い。このことはものづくりにおける強み

であり、このアドバンテージを最大に活かしつつ高付加価値なものづくりを実現できれば、その競争力は計り知れない。

参考文献

- 1) 坂本修, *Isotope News*, No.676, p2 (2010)
- 2) 瀬古典明, *Isotope News*, No.678, p6 (2010)
- 3) Mizote, N., Katakai, A., Tamada, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2172 (2012)
- 4) 鷲尾方一, 他, 低エネルギー電子線照射の技術と応用, シーエムシー出版, p223 (2006)
- 5) 木村 純, *RADTECH JAPAN NEWSLETTER*, **65**, p6 (2007)