

第四回 ゴムの特性とその秘密 (その2)

1.3.2 ゴムの耐熱性の秘密

ゴムの耐熱性は、配合によって多少の改善が可能であるものの、基本的にはゴム分子の構造に依存します。

a. ゴム分子の構造と安定性

ゴムの熱老化は、主として自動酸化(空気中の酸素により酸化が生じ、その過酸化物が連続的に分解・生成を繰り返して、ゴムの酸化反応が自動的に進行すること)によって新興します。自動酸化はゴム炭化水素の特に弱い結合から発生したP・(ポリマ - ラジカル = 遊離基)が開始点となり、多数の遊離ラジカルを派生し、POOH(パーオキサイド)の生成と分解を繰り返す連鎖反応となって進展します(図3.6)。

つまり、P・が生成しにくく、POO・またはPO・によりHを引き抜かれやすいC - H結合が少ない構造のゴム分子ほど安定性が高く、耐熱性が良いといえます。

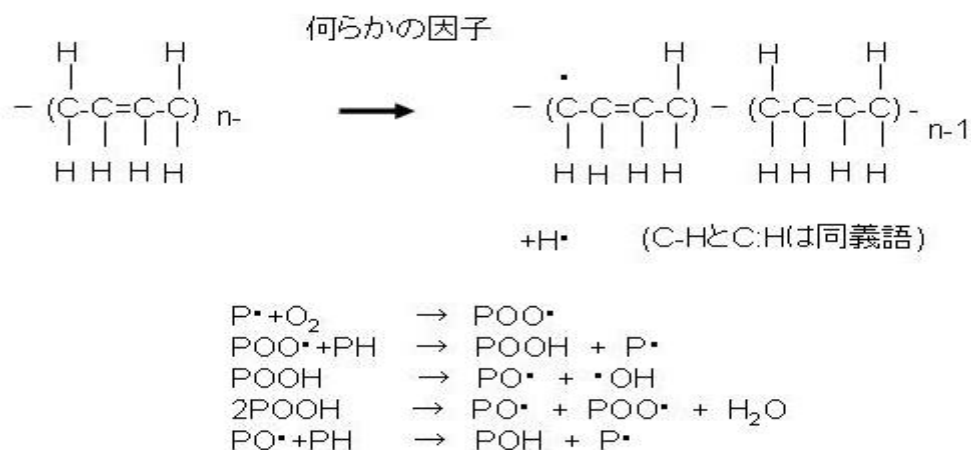


図3.6 ゴムの自動酸化

b. ゴム分子の安定性は何に左右されるか

ゴム分子の安定性は、何によって左右されるのでしょうか？

それは、主鎖における二重結合の存在です。

なぜならば、二重結合に対するベータ - 位(化合物の置換基位置)のC - H結合はラジカルによりHを引き抜かれやすいためです。

さらに詳細に見ますと、同じように主鎖に二重結合をもつゴム分子でもその置換基によって安定性が異なります。ポリイソプレン構造を持つNRやIRはメチル基が電子供与性のため安定性が低くなります。一方、地喚起にClを持つCRは、Clの電子吸引性のため比較的安定です。従ってゴムの

安定性は、主鎖に二重結合が少なく電子吸引性の置換基や元素があると高く(主鎖の結合が強い)なります。FKMは主鎖に二重結合がないうえに、Fが強い電子吸引性を示すため、主鎖の結合エネルギーが大きいので、耐熱性が非常に優れています。Qは、主鎖のSi-O結合が強い為に耐熱性が優れています。

c. 酸化による変化とは

ゴム分子は酸化により酸素の付加反応が生ずるばかりでなく、主鎖の切断(軟化)や架橋(硬化)が生じます。ゴムの熱老化では、硬化反応も軟化反応も同時に生じており、硬化型のゴムか、軟化型のゴムかは、どちらの反応がより起こりやすいかで決まります。大部分のゴムは硬化型ですが、NR(IR)やCOは、軟化型の代表です。

1. 3. 3 耐油性ゴムはどんな油にも耐えるか

耐油性ゴムを使えばどんな油にも大丈夫だと思ったら、大間違い。実は、耐油性の「油」とは、非極性油である鉱物油(ガソリン、潤滑油等)を意味しているのです。

この耐油性ゴムには、極性があります。ゴムの耐油性とは、ゴム分子の極性と油の極性の差異により、発現する性質です。油に膨潤するという事は、ゴムの分子間に油が入り込む現象であり、極性が異なる物質同士は、お互いに混ざりにくいため、膨潤しにくいといえます。代表的な耐油性ゴムであるNBRも、ブレーキオイル(極性油)では膨潤します(図3. 6)。この場合、EPDMやSBRのような極性の小さい非耐油性ゴムが使用されます。

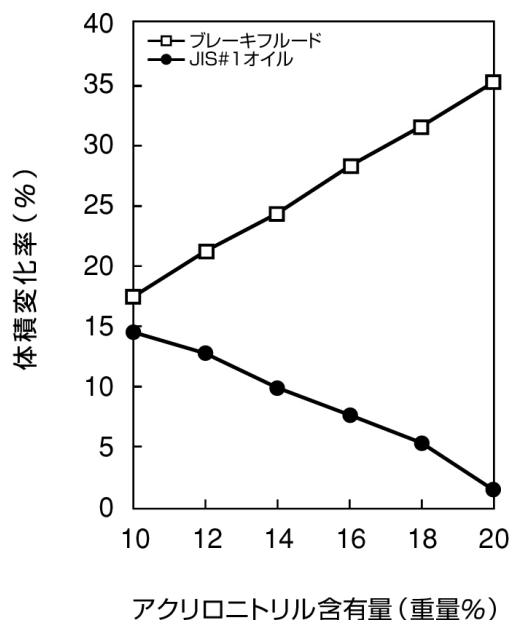


図3. 7 NBRのアクリロニトリル含量と耐油性⁵⁾

a. 極性

ゴムの極性を表す時、よくSP値(溶解度パラメータ)を用います(表. 3. 3)。これは分子の凝集エネルギー密度の平方根であり、分子同士(分子間)の凝集する力の大小を表しています。

一般的に、SP値が大きいほど極性も耐油性も大きいと言えますが、FKMのようにSP値が小さくても耐油性が大きいものもあります。これは前節で述べたように、主鎖の結合エネルギーが大きいためです。耐油性や相溶性を判断する時、SP値は一つの目安として大変有用ですが、実際には一部一致しない場合もあることを知っておく必要があります。

b. 耐油性に影響するその他の要因

結晶性も、分子間に油が入り込むのを阻害する要因の一つです。

例えば「1-2ポリブタジエン」は、若干の耐油性を示します。これは、灯油容器にポリエチレン(SP値8.0, 結晶性)が使用されていることを考えれば、理解しやすいのではないのでしょうか。また、分子の構成が無機質の場合も有機質とは混ざりにくいため、耐油性を示します。チオコール(T)の耐油性やシリコンゴム(Q)が多少の耐油性を示すのがその例といえます。

表3. 2 ポリマーと溶剤のSP値⁶⁾

単位: MP^{1/2}

ポリマー	SP	溶剤	SP
ポリ四フッ化エチレン	12.7	n-ペンタン	14.3
フッ素ゴム	14.9	ガソリン	14.3
メチルシリコンゴム(MQ)	14.9~15.5	n-ヘキサン	14.9
ポリイソブチレン	14.5~17.0	ジエチルエーテル	15.1
IIR	15.8~16.7	n-オクタン	15.5
EPM	16.0~17.5	塩化ビニルモノマー	16.0
ポリエチレン	15.8~17.2	シクロヘキサン	16.8
クロロスルホン化ポリエチレン	16.6~20.0	酢酸イソブチル	17.0
NR	16.3~17.8	酢酸イソプロピル	17.2
IR	16.6	メチルイソプロピルケトン	17.4
BR	14.7~18.6	酢酸ブチル	17.4
SBR(ブタジエン/スチレン)		四塩化炭素	17.6
85/15	17.2~17.6	メチルプロピルケトン	17.8

75/25	16.6~17.6	エチルベンゼン	18.0
60/40	17.6~17.8	キシレン	18.0
ポリスチレン	17.4~21.1	トルエン	18.2
石油炭化水素樹脂	18.0	酢酸エチル	18.6
CR	16.9~19.2	テトラヒドロフラン	18.6
NBR(ブタジェン/アクリロニトリル)		ベンゼン	18.8
82/18	17.6~19.2	トリクロロエチレン	18.8
75/25	19.0~20.3	メチルエチルケトン	19.3
70/30	19.2~20.3	クロロホルム	19.0
61/39	21.1~21.5	塩化メチレン	19.8
ポリメタクリル酸メチル	18.6~19.4	アセトン	20.3
多硫化ゴム	18.4~19.2	二硫化炭素	20.5
塩化ゴム	19.2	酢酸	20.7
ポリ酢酸ビニル	19.2~19.6	ピリジン	21.9
アクリルゴム	17.8~18.5	n-ヘキサノール	21.9
クマロン-インデン樹脂	19.6	シクロヘキサノール	23.3
ポリ塩化ビニル	19.2~22.1	n-ブタノール	23.3
ウレタンゴム	20.5	イソプロピルアルコール	23.5
硝酸セルロース(11.83%N)	21.5~22.6	ジメチルホルムアミド	24.8
ポリエチレンテレフタレート	21.9	ニトロメタン	26.0
エポキシ樹脂	22.3	エタノール	26.0
フェノール樹脂	23.1	メタノール	29.7
ポリ塩化ビニリデン	25.0	エチレングリコール	29.9
ポリビニルアルコール	25.8	グリセロール	33.8
ポリアミド(66 ナイロン)	27.8	ホルムアミド	39.3
セルロース	32.1	水	47.9

単位の換算: $1\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} = 0.49\text{caL}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ $1\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2} = 10^3 \text{Pa}^{1/2}$

1. 3. 4 ゴムの耐寒性とは

ゴムが低温雰囲気で使用されるときにゴムとして機能するかということは、その温度でどれだけゴム分子が自由に動けるかということ——すなわち、ゴム分子の柔軟性で決まります。耐寒性の測定にはいくつかの方法があり、その測定対象となる特性も異なるので、ゴム部品それぞれの求められる機能を考えて選定する必要があります。

a. ゴムの柔軟性を阻害するもの

i. 極性

極性が大きいと分子間の凝集力(分子相互間に働く物理化学的な引力)が強くなり、ゴム分子の運動性も悪くなるため、柔軟性が損なわれます。次の図3. 8に示した、各種ゴムの極性効果に基づくガラス転移温度(T_g)とSP値 (δ_p)の関係をご覧ください。NBR同士で比べてみると、アクリロニトリル含有量が高いNBRほど耐油性がありますが、逆に耐寒性は劣ることがわかります。

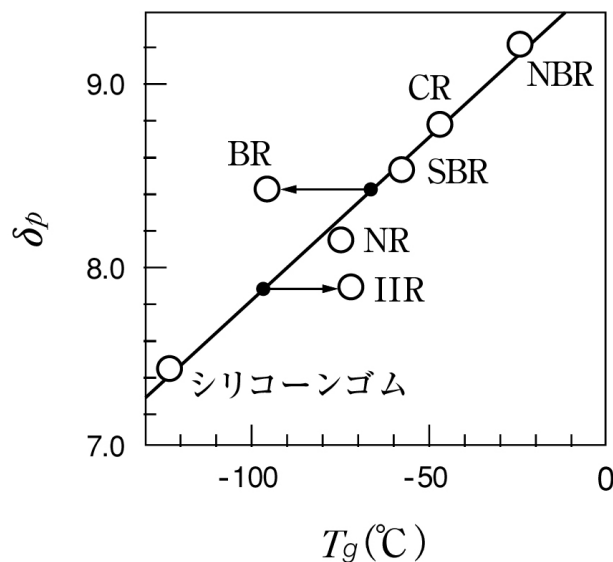


図3. 8 各種ゴムの T_g と δ_p との関係⁷⁾

ii. 立体障害

分岐などがあると立体障害によって分子の運動性が悪くなり、分子の柔軟性が劣ります。立体障害となるメチル基が多数あるIIRは、 δ_p のわりに非常に高い T_g を示します。逆に側鎖のないBRは耐寒性が非常に優れています。

iii. 結晶性

結晶化すると分子の運動性が束縛され、柔軟性が減少してしまいます。結晶性のあるNRやCRは低温下で放置すると T_g のわりに柔軟性が劣ります。

b. ゴムの柔軟性を向上させる方法

分子の回転性が良いエーテル結合を主鎖に導入すると柔軟性が向上します。耐油性のゴムは極性が大きく、耐寒性が劣る傾向にあります。改良の例としてCOの主鎖にさらにエーテル結合(エチレンオキシド)を導入し、耐寒性を付与したECOがあります。

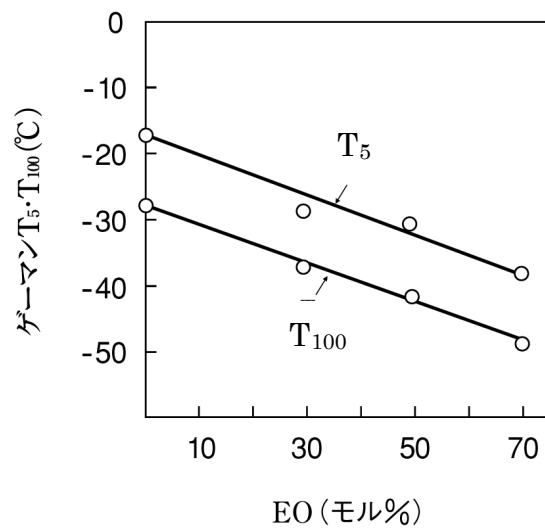
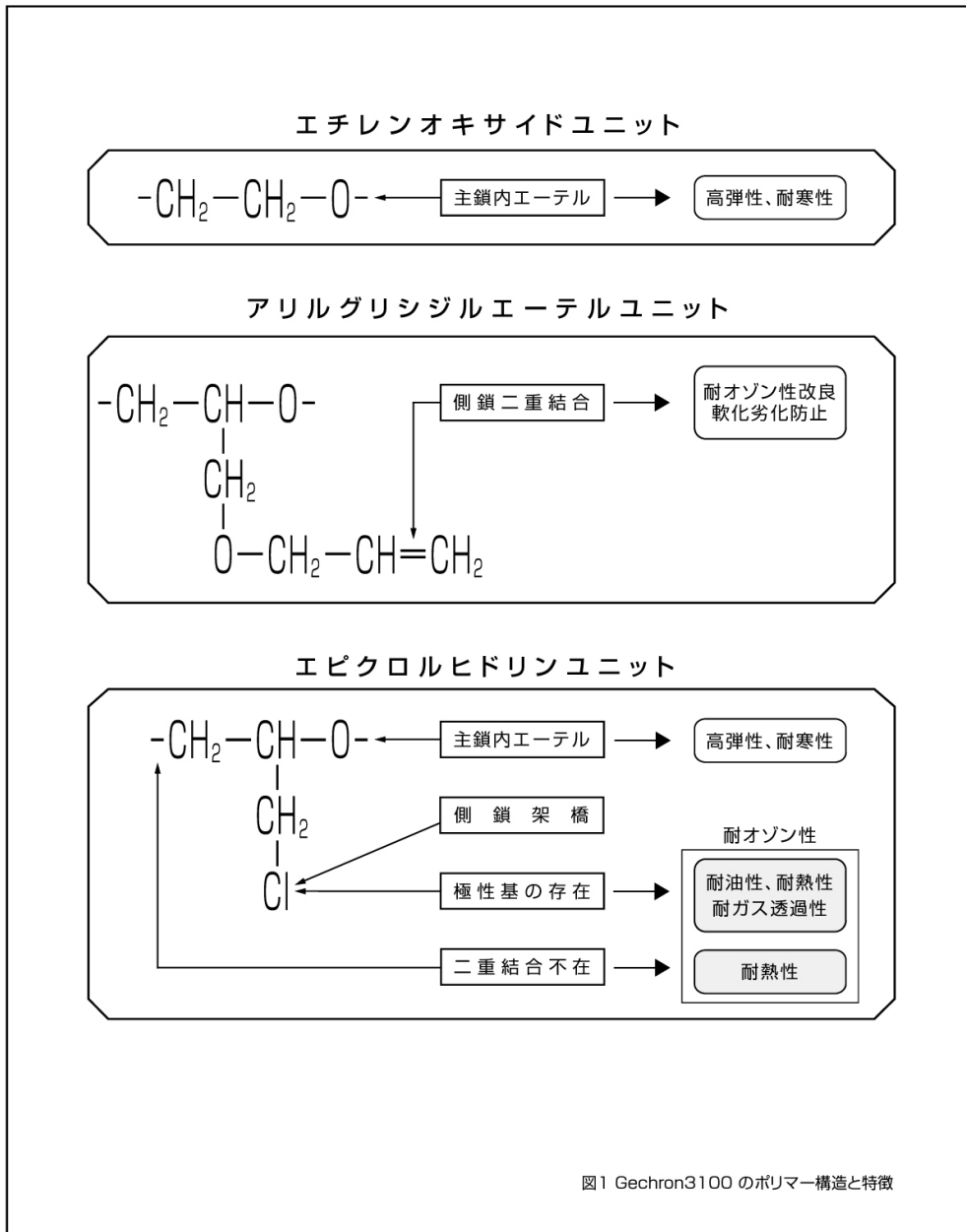


図3. 9 EO含量とゲーマン低温特性

図3. 10 Gechron3100の特徴・代表的性質



Gechron3100 の特徴

- 耐オゾン性に優れる。
- 熱軟化劣化を改良する。
- 耐サワーガソリン性に優れる。
- 圧縮耐久ひずみが小さい。

Gechron100 の代表的性質

ムーニー粘度 (ML ₁₊₄ 100°C)	70
老化防止剤	汚染性
塩素含有量 (重量%)	29
比重	1.31
包装	25kg

1.3.5 まとめ

以上のように、ゴムの特性は四つの基本的な因子でほぼ説明できます。また、これらの因子の組み合わせ、いろいろな特性のゴムがつくられています。まとめとして、ゴムの特性に寄与する因子を表3.3に示しました。

表3.3 ゴムの特性に寄与する因子

ゴムの特性	因子
強さ(ゴムを変形させるのに要する力)	ゴム分子の補強性(結晶性、補強剤の効果)
耐熱性、耐オゾン性、耐薬品性	ゴム分子の安定性
耐油性	ゴム分子の極性
耐寒性、弾性	ゴム分子の柔軟性

引用文献

- 5) 福田秀男、日本ゴム協会編:「新版 ゴム技術の基礎」初版、P. 100、日本ゴム協会(1999)
- 6) 日本ゴム協会編:「ゴム技術の基礎」初版、P. 53、日本ゴム協会(1983)
- 7) 日本ゴム協会編:「ゴム技術の基礎」初版、P. 6、日本ゴム協会(1983)