

## 第六回 ゴムの特性とその秘密 その4

### 1.4.2 Oグループのゴム

#### a. エピクロロヒドリンゴム(CO, ECO, GCO, GECO)

エピクロロヒドリンゴムの重合体は、エピクロロヒドリンを中心とした環状エーテルの開環重合体です。その構造が主鎖にエーテル結合、側鎖にクロロメチル基を有していることからポリエーテルゴムに種別され、従来のジエン系ゴムまたは炭化水素系ゴムとは異なっています。使用される主な単量体には、エピクロロヒドリン(ECH)、エチレンオキシド(EO)およびアリルグリシジルエーテル(AEG)の3種類があり、これらから得られる主な重合体として、ECH単独重合体(CO)、ECH-EO等モル共重合体(ECO)、AGE-ECH共重合体(GCO)およびAGE-EO-ECH三元共重合体(GECO)があります。これらは使用条件によって使い分けられています。

#### i. エピクロロヒドリンゴムの製造方法

有機アルミニウム系触媒による溶液開環重合が一般に使用されますが、ポリリン酸エステル系触媒を用いた溶媒スラリー型重合法も開発されています。

#### ii. エピクロロヒドリンゴムの構造と特徴

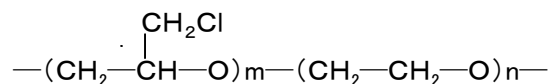


図4.5 ECOの構造式

CO、ECO、GCO、GECO共通の特徴は、その優れた耐油性と耐熱性、耐オゾン性にあります。耐油性は高ニトリルNBRに匹敵し、耐熱、耐候性は主鎖に二重結合を持たないためジエン系ゴムより優れ、耐熱性はアクリルゴムにやや劣る程度であり、耐オゾン性はアクリルゴム、EPMなどに匹敵しています。またオキシエチレン鎖に由来する固有の半導電的な性質のため、電気抵抗が低いという特徴をもっています。このほかにも、それぞれ固有の特徴を持っています。COはIIR以上の低ガス透過率と、優れた溶剤溶解性を、ECOは-40°Cでもゴム弾性を失わずに使用できる、優れた低温特性を備えています。また、ECOの弾性的な性質はNR並みで、高度な反発弾性、低圧縮永久ひずみ率をもっています。

一方、CO、ECOがともに二重結合をもたないのに対しアリルグリシジルエーテルを共重合させたGCO、GECOは側鎖に二重結合を有しています。このため、従来のエピクロロヒドリンゴムの欠点とされた過酷な条件下におけるオゾンき裂、熱空気老化時の軟化劣化、特定の潤滑油や劣化ガソリン中での軟化あるいは溶解といった老化現象を抑制しながらも、本来の耐油性、強度特性、耐寒性などを殆ど犠牲にしないという優れたバランス性能をもったゴムです。このような特性から、GECOの用途は自動車が多く、耐候性能で燃料ホース、耐熱性能で制御系ホースに使用されており、ECOは耐寒性が評価され、ダイヤフラムに多く使用されてい

ます。また、半導電特性を利用して電気特性をコントロールしたプリンター用ゴムローラにも使用されています。

### 1.4.3 Rグループのゴム

#### a. 天然ゴム(NR)

NRは合成ゴムが発達した現在でも、その機械的強度や動的特性などの優れた性能により、必要不可欠な原料ゴムです。

#### i. NRの製造方法

表4.1 NRラテックスの組成<sup>8)</sup>

成分	全ラテックスに対する%	乾燥ゴム分に対する%
ゴム炭化水素	35.62	88.28
たんぱく質	2.03	5.04
アセトン可溶分(脂肪酸)	1.65	4.10
糖分	0.34	0.84
灰分	0.70	1.74
水分	59.66	—

NRは苗木から管理栽培されたゴムの樹皮に傷をつけ(タツピング)、出てきた樹液(ラテックス)を採取したあと、酸凝固・洗浄・乾燥の工程を経て製造します。一般的なNRラテックスは表4.1に示すような組成をもつコロイド状物質で、ゴムはたんぱく質で保護された直径約1μmの微小粒子として、しょう液中に分散しています。RSSは乾燥時、煙で燻していますが、その効果は単に乾燥時間が短縮されるだけでなく、この過程で煙に含まれるクレオソート化合物が、ゴムを劣化から守っています。

#### ii. NRの構造と特徴、用途

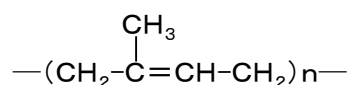


図4.6 NRの構造式

NRはイソプレンの重合体で、そのほとんどがシス-1,4結合で構成されています。従って分子構造の規則性が高く、結晶性があり、かつ超高分子量成分が多いため、引張強さ、耐摩耗性、引裂強さなどの機械的強度と低発熱性が優れています。その一方で、主鎖に二重結合があるので耐熱性が劣り、軟化劣化します。ちなみに、加工の際には超高分子量が存在するので、素練りが必要です。

NRの用途は、その機械的強度特性や耐摩耗性を活かしてタイヤ、ゴムベルト、履物、糸ゴム、粘接着剤などに多用されています。また、輪ゴムやゴム乳首、医療用製品など幅広く使用されています。

## b. イソプレングム(IR)

IRの構造式はNRと同じポリイソプレン構造です。

### i. IRの製造方法

IRは精製・脱水したイソプレンを有機溶剤に溶解させ、アルキルアルミニウム―四塩化チタンからなるチーグラ―系もしくはリチウム系触媒で付加重合させたあと、重合停止剤、老化防止剤を添加し、未反応モノマーや溶剤を回収後、乾燥することにより得られます。

チーグラ―系触媒では、シス-1, 4結合含量が約98%のIRが得られ、リチウム系触媒では、約93%のシス-1, 4結合含量のものが得られます。

### ii. IRの構造と特徴、用途

NRがイソプレンの重合体であり、その大部分がシス-1, 4構造からなっていることは比較的古くから知られていたため、イソプレンを重合してNRと同一構造の合成ゴムを作ることは、長い間、化学者の夢でした。NRは分子鎖末端にある数個のイソプレン単位を除けば100%のシス-1, 4結合含量であるのに対して、IRのシス含量は98%以下です。IRはNRより立体規則性が劣るため、結晶化度が小さく(表4. 2)、延伸結晶性も若干おとります(表4. 3)。

表4. 2 NRとIRの結晶化速度比較<sup>9)</sup>

	NR	チーグラ―系IR	リチウム系IR
結晶化のハーフタイム(h)	2. 0	25. 0	> 300
体積変化(%)	2. 2	1. 9	0

表4. 3 延伸結晶性の比較<sup>9)</sup>

(結晶化開始伸長率(%), 25°Cの加硫シート)

配合	NR	チーグラ―系IR	リチウム系IR
純ゴム配合	200	250	430
炭酸カルシューム配合	275	350	500
水和シリカ配合	200	225	375
カーボン配合	150	150	325

素練りによる分子量低下は、チーグラ―系IRではNR同様に大きいですが、リチウム系IRではあまり低下しません。加硫速度は、NRに比較して一般的に遅く、その差はNRに含まれている非ゴム成分のたんぱく質が、加硫促進効果をもつために開きます。

IRの加硫物特性は、NRと比較して、引張強さ、引張応力、引裂強さでやや劣り、反発弾性、発熱性に優れます。IRの最大の特徴は、NRに比べてゲル分やゴミなどの不純物が少なく、品質に均一性があるということです。また重合時にポリマーの分子量を調節して、加工性の改善を図ってい

ることも特筆すべき特徴の一つに挙げられます。IRの用途はNRと同様に、タイヤ、履物、ベルト、糸ゴム、粘接着剤、医療用製品に幅広く利用されています。

### c. ブタジエンゴム(BR)

BRはNRやSBRに比べて、耐寒性、耐老化性、耐摩耗性に優れています。さらに、高弾性で動的発熱も小さく、ブレンド性、高充填性、成形性、型流れ性などの加工性にも優れています。しかしロール加工性やチッピング、カット性が劣っておりBR単独で使われるよりも、むしろSBRあるいはNRとのブレンドで用いられます。

#### i. BRの製造方法

ソリッドゴムとしてのBRは、一般的にIRと同じ方法で製造されます。すなわち、精製・脱水したモノマーを脱水した重合溶媒に溶解させたものに重合触媒を添加し、モノマーを付加重合させたのちに、重合停止剤、老化防止剤を加え、未反応モノマーや溶媒を回収し、乾燥することで得られます。現在工業化されているBRの重合触媒には、高シス-BRを生成するチタン系触媒、コバルト系触媒、ニッケル系触媒、ネオジウム系触媒(以上チーグラ-系触媒)と、低シス-BRを生成するリチウム系触媒があります。リチウム系触媒では、BRのビニル結合含量を約10~70%程度まで変化させることが可能です。

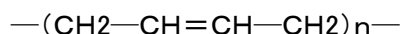
BRのすべてが溶液重合で作られているわけではなく、ごく一部には乳化重合法によるBRもあります。乳化重合BRはSBRと溶液重合BRとの中間的なものであるといわれています。

#### ii. BRの構造と特徴、用途

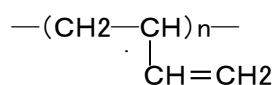
チーグラ-系触媒で製造されるBRは、高シス-BRと呼ばれ、シス-1, 4結合含量が96%以上あります(ただし、チタン系触媒で得られるBRのシス含量は94%程度といく分低い)。

高シス-BRはNRと異なり、室温では高度に伸張しても結晶化しにくいですが、シス含量の高いものほど伸長による結晶化は大きく、架橋物の引張強さや切断時の伸びが大きくなります。また高シス-BRのガラス転移温度は、-95~-100°Cで低温特性が優れています。

これに対し、リチウム系触媒で製造されるBRは、低シス-BRとよばれ、シス含量が約52%以下のポリブタジエンです。低シス-BRのガラス転移温度は、ビニル結合含量に左右され、その範囲は約-85~-30°Cです。ビニル結合含量が低いほど、ガラス転移温度も低く、高シス-BRで観察されるシス-1, 4結合の結晶化も起こさないことから、より低温特性に優れるともいわれています。



(a) 1, 4結合



(b) ビニル結合

図4.7 ブタジエンゴムの構造

BRを加工する際に、低シス-BRは、ロール巻付き性が悪い点に留意すべきです。一方、高シス-BRでは、一般に分子量分布の広いものはロール加工性が良いといわれています。架橋物については高シス、低シスを問わず反発弾性、耐摩耗性に優れています。特に耐摩耗性は、摩耗条件が厳しくなるほど他のゴムと比較して良好となります。高シス-BRの架橋物は低発熱性であり、シス含量が多いものほど発熱性は低くなります。低シス-BRは、加硫の立ち上がりがシャープで、加硫平坦性に優れています。高シス-BRの用途は、自動車用タイヤ、履物、ゴム引布、ガasket、振動バンパー、Oリング等の工業用品、ゴルフボールなどに広く使用されています。低シス-BRはポリスチレンの改質剤のほか、自動車タイヤ、履物、ホース、ベルト等工業用品にも利用されています。ブタジエンを他のモノマーと共重合させた非常に特殊なポリマーとして、アクリレートブタジエンゴム(ABR)、カルボキシル化ブタジエンゴム(XBR)、ビニルピリジンブタジエンゴム(PBR)も知られています。XBRは、ブタジエンとメタクリル酸を、PBRはビニルピリジンとブタジエンを乳化重合法により共重合させたものです。XBR、PBRはラテックスとしてタイヤコードの表面処理に使用されることがあります。

### iii. BRの命名法

BRの場合にもSBRの場合と同じようなIISRP(国際合成ゴム生産者協会)のナンバリングシステムが提唱されており、IRや溶液重合SBRを含めた溶液重合型一般用合成ゴムのナンバリングシステムとなっています(表4. 4参照)。

表4. 4溶液重合タイプ合成ゴムのIISRPコード番号

	ブタジエンおよび その共重合体	イソプレンおよび その共重合体
ドライラバー	1200-1249	2200-2249
油展ゴム	1250-1299	2250-2299
カーボンブラック・マスターバッチ	1300-1349	2300-2349
オイル・カーボンブラック・マスターバッチ	1350-1399	2350-2399
ラテックス	1400-1449	2400-2499
その他	1450-1499	2450-2499

#### 引用文献

- 8) 日本ゴム協会編「ゴム技術の基礎」初版, P57, 日本ゴム協会(1983)
- 9) 日本ゴム協会編「ゴム工業便覧」第四版, P229, 日本ゴム協会(1992)