

第八回 ゴムの特性とその秘密 その6

1. 4. 2 Oグループのゴム (つづき)

g. アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)

NBRはアクリロニトリル(AN)とブタジエンの共重合体であり、ニトリルゴムとも呼ばれます。耐油性や機械特性、耐薬品性などが優れているため、多岐の用途に使用されています。

i. NBRの製造方法

アクリロニトリルとブタジエンを乳化重合し、凝固・乾燥して製造されます。NBRは、重合温度が25～50℃で製造されるホットラバーと、5～25℃で製造されるコールドラバーに分類されます。さらに、重合温度を上げていくと25℃前後で、分岐が増加し、分子量分布が広がります。

コールドラバーは分岐やゲルが少なく、加工性や物性が良好なため、NBR市販品の主流となっています。一方、ホットラバーは強度と凝集力を活かして、接着剤向けに多く使用されています。

ii. NBRの構造と特性、用途

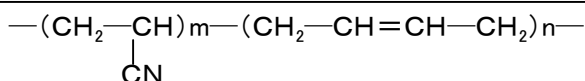


図4. 13 NBRの構造式

NBRの最大の特徴は耐油性にあり、その特性は共重合組成や分子構造および重合条件などに大きく支配されます。NBRの耐油性は、NBRの構成要素の一つであるアクリロニトリルのニトリル基(—CN)の極性に左右されます。したがって、NBR中の結合AN量が、架橋物の耐油性を決定的に規定することになります。すなわち、AN量が多くなると、耐油性が大きくなる、耐摩耗性が向上する、耐熱老化性がよくなる、引張応力、引張強さ、硬さが増大する、反発弾性が小さくなる、耐寒性、低温特性が悪くなる、ガス透過性が小さくなる、耐化学薬品性がよくなる、PVCやフェノール樹脂などの極性樹脂との相溶性がよくなるという傾向がみられます。AN量を少なくすれば、それぞれこの逆の結果となります。

また、同じAN量を含むNBRでも、ANの組成分布が広ければ、耐油性は同じであっても低温特性が悪くなります。そのため、耐寒性が求められる用途では、組成分布を狭くしたNBRが使用されています。

ムーニー粘度(分子量)も物性に影響します。ムーニー粘度が大きくなると引張強さなどの力学的強度が上がり、さらに反発弾性も向上します。一方、圧縮永久ひずみが大きくなり、加工性も低下します。また、分子量分布が広がると、高充填が可能になり、力学的強度が下がります。表4. 7に分子構造と物性の一般的な傾向をまとめました。また、重合時の石けんや凝固剤は、架橋速度や加工性などにも影響し、吸水性、金属腐食性、金型汚れ性に与える影響はかなり大きい。一般的にゴム中に残留する石けんや凝固剤、老化防止剤等の非ゴム成分は加硫速度を遅らせるた

め、架橋密度が低下し、ゆえに機械的強度が低下します。凝固剤などのイオン性不純物は、特に電気特性や金属腐食性に影響します。また、NBRは分子中に極性基(-CN)が存在するため、電気特性の悪さに加え、ケトンやエステルなどの極性溶剤に無力であることなどの欠点をもっています。他に欠点としては、屈曲き裂抵抗性が小さいこと、耐オゾン性がないこと、非結晶性のポリマーであるために補強性充填剤を必要とすること、未加橋ゴムシートの粘着性が不十分であることなどがあげられます。

NBRの用途としては、ホース、ガasket、オイルシールなどオイルや燃料油等に接触する部品のほか、製鉄・製紙ロール、履物、樹脂改質剤や接着剤に及びます。このように、極めて広い分野で使用されてきた主な理由は、天然ゴムと同様に硫黄加硫できることや、加工性や機械的特性が優れていること、アクリロニトリル含有量(結合AN量)を選ぶことにより希望の耐油性・耐寒性が得られることなどが考えられます。NBRは非常に品番が多く、その個性もかなりはっきりしています。これはNBRが特殊性能ゴムであり、ユーザーの要求に対して、いろいろな品番が作られてきたからだと思います。従って、SBRのような系統的な分類法は採用されていません。最も一般的な分類法は、結合AN量によるものです。現在市販されているNBRは、結合AN量が15～55wt%までの間のもので、次のような分け方がとられています。

極高ニトリル	43wt%以上
高ニトリル	36～42wt%
中高ニトリル	31～35wt%
中ニトリル	25～30wt%
低ニトリル	24wt%以下

項目			性質変化の一般的傾向							試験法		
共重合組成	AN量	少 ↑ ↓ 多	小 ↑ ↓ 大 強度	小 ↑ ↓ 大 耐油性	大 ↑ ↓ 小 耐寒性	小 ↑ ↓ 大 耐熱性	小 ↑ ↓ 大 耐摩耗性	小 ↑ ↓ 大 耐薬品性	小 ↑ ↓ 大 PVCフェーノール樹脂との相溶性	小 ↑ ↓ 大 比重	小 ↑ ↓ 大 硬さ	結合ニトリル量 分析
ゴム分子の構造	分子量	小 ↑ ↓ 大	小 ↑ ↓ 強度などの力学物性							易 ↑ 加工性 ↓ 難	ムーニー 粘度測定	
	架橋度	少 ↑ ↓ 多	大 ↑ ↓ 溶解性							易 ↑ 加工性 ↓ 難	ムーニー粘度 ゲル含有量の 測定	
	分岐点	多 ↑ ↓ 少	大 ↑ ↓ 強度							極限粘度など 測定		
結合様式	重合温度	低 ↑ ↓ 高	増 ↑ ↓ トランス1,4結合		減 ↑ ↓ シス1,4結合		減 ↑ ↓ ビニル1,2結合		向上 ↑ 分子全般		X線解析、赤外 吸収スペクトル	

表4. 7 NBRの分子構造と物性¹¹⁾

現在、最も多量に生産され消費されているのが中高ニトリルNBRで、ムーニー粘度(分子量)の異なるもの、分子量分布が異なるもの、重合転化率が異なるもの、石けんや凝固剤、老化防止剤が異なるもの、後処理工程を変えたものなどがあります。また、オゾン性を改良するためにPVCとブレンドされたもの(ポリブレンド)はPVCの添加量や重合度、NBRの結合AN量の組み合わせで多数の品種が市販されています。更に、ムーニー粘度の高いNBRの加工性を改良するために可塑剤や液状ゴムで油展されたものなど、品種は極めて多岐にわたります。また、NBRには、ブタジエンとアクリロニトリル以外の第三モノマーの導入が容易で、各種の変性品が製造されています。多官能モノマーで部分架橋したものは、カレンダー、押出しなどの加工性改良品であり、メタクリル酸を導入したカルボキシル化NBR(XNBR)は、優れた耐摩耗性を備えており、高硬度成形品に好適です。また、ブタジエンの一部、またはすべてをイソプレンに置き換えたNBIRやNIRは高強度、高伸びを持つポリマーとして用いられます。更に老化防止機能をもつ第三モノマーを共重合したNBRは、老化防止剤が抽出されないため、油浸せき後の耐熱性に優れます。また、NBRの熱劣化の原因がポリマー主鎖の二重結合であるため、ブタジエン部分を二重結合のないアクリレートで置換したNBRもあります。更に耐熱性を向上させるために、主鎖の二重結合を水素化して減少させた水素化NBRもあります。

h. 水素化NBR(HNBR)

HNBRは、代表的な耐油性ゴムであるNBRの耐熱性・耐候性を改良することを目的として開発されたゴムです。

水素化反応により、主鎖に含まれる残存二重結合の量が少なくなるほど(水素化率が高くなるほど)、ポリマー自身の耐熱性、耐候性、耐化学薬品性などの改良効果が高くなります。また従来の耐油性ゴムにない高い機械的強度特性を兼ね備えています。

架橋には、NBRと同様に硫黄又は有機過酸化物が用いられます。一般的に水素化率90%程度のHNBRはいずれの架橋系も使用できるが、水素化率が95%を超えると主鎖中の二重結合の量が少ないために、硫黄での架橋は困難となり、有機過酸化物によらなくてはならない場合が多くなります。

i. HNBRの製造方法

HNBRは、NBRの主鎖中に含まれるブタジエンユニットの二重結合を化学的に水素化することによって得られます。このとき、NBRの優れた耐油性を維持させるために、極性基である側鎖のシアノ基をそのまま残し、主鎖の炭素－炭素の二重結合のみを選択的に水素化させることが必要です。適当な触媒で水素化し、溶媒回収・乾燥して製造されます。

ii. HNBRの分子構造と特性、用途

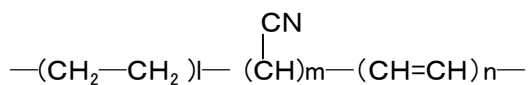


図4. 14 HNBRの構造式

HNBRの特性は、ポリマー主鎖中に含まれる二重結合の量と結合アクリロニトリル(AN)量によるところが大きい。一般的にポリマー主鎖中に含まれる二重結合の量の目安として水素化率またはヨウ素価が用いられます。水素化率が大きくなるほど、又はヨウ素価が小さくなるほど、ポリマー主鎖中に含まれる二重結合の量は少なくなります。NBRの場合と同様に結合AN量の増大とともに耐油性は向上するが、耐寒性が低下するという相反関係にあります。一方では、このHNBRの水素化率も耐寒性に大きな影響を与えます。図4. 15にHNBRの結合AN量とヨウ素価に対するポリマーのガラス転移温度の影響を示します。このように、HNBRのポリマーのガラス転移温度は結合AN量だけでなく、ヨウ素価の影響を強く受けます。この現象は、ゴムの耐寒性評価の一つである低温弾性回復試験(T-R試験)の結果でより顕著に現れます。これは、ポリマー主鎖中の炭素－炭素飽和結合の増大による延伸結晶性発現によるものであると考えられます。この延伸結晶性は、耐寒性にとってはマイナスの要因となるが、機械的強度、特にゴムの破壊強度を高くする効果としてプラスに働きます。そのため、HNBRは他の耐油性ゴムには無い高い破断強度や優れた耐摩耗性を示します。

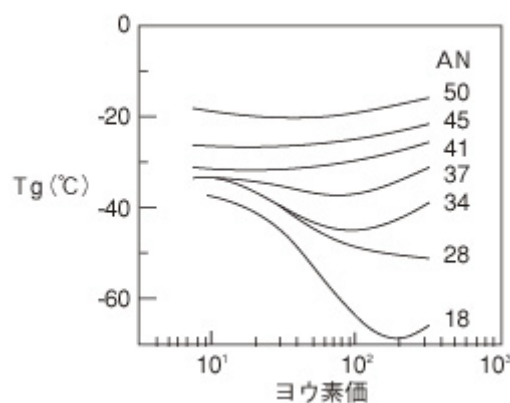


図4. 15 Tg に対するヨウ素価の影響¹²⁾

フルに水素化されたグレードはACMと同等の耐熱性をもち、さらに優れた化学的安定性を備えており、特殊シールや高圧ホースに使用されています。他のグレードも耐熱性や化学的安定性に加えて機械的強度特性、耐摩耗性などにも優れ、主に自動車用のベルト材料や各種オイルシール、パッキン等に使用されています。

iii. HNBRの種類

現在市販されているHNBRを分類する場合、結合AN量および水素化率の両方を用いるのが一般的です。結合AN量は17%から50%までと幅広く、水素化率は80%程度のものから、ポリマー主鎖中に二重結合をほとんど含まない99%以上のものまでが市販されています。これらの多くのグレードの中から、実際には、要求される耐油性レベルから結合AN量を、要求される耐熱性、耐候性、耐化学薬品性等のレベルから水素化率を選択しています。また、耐燃料油性や耐劣化ガソリン性などの改良を目的としてPVC(ポリ塩化ビニル)をブレンドしたものも市販されています。

i. ノルボルネンゴム(NOR)

i. NORの製造方法

NORは、エチレンとシクロペンタジエンのDiels-Alder 反応で得られるノルボルネンをモノマーとして、これにメタセシス触媒を用いて開環重合することにより得られます。反応は瞬間的爆発反応であるため、特殊な押出機で製造されます。

ii. NORの構造と特徴、用途

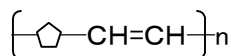


図4. 16 NORの構造式

トランス含量が70～80%で主鎖に二重結合をもっています。そのためジエン系ゴムと同様に、硫黄および有機過酸化物架橋が可能です。一般性状は、ガラス転移温度が+35℃であり、室温では樹脂状の白色粉体です。また、分子量が300万以上と非常に大きく、さらに粒子が多孔質状です。オイル添加で容易に硬さA15/S程度の低硬度架橋物が得られ、その引張強さは極めて高い(約12MPa)特徴があります。芳香族系あるいは中粘度ナフテン系オイルを添加すると低反発弾性を示します。一方、パラフィン系および低粘度ナフテン系オイルを添加すると、高反発弾性を示します。NORはその状態に応じて下記特性を示します。

粉末(NORそのもの)は、多量の石油系オイルを吸収します。またNORだけを加熱成型した樹脂状物は、形状記憶性を示します。オイルを吸収させたゴム状架橋物は、1)高強度を示す、2)オイルの選択で反発弾性を制御できる、3)衝撃吸収性が高く遮音性に優れる、4)摩擦係数が高いなどの特性を示します。

粉末状のNORは、自重の5～10倍のオイルを吸収して、流動性が少ない水に不溶で、ハンドリング容易な固体となり、床や水面上のオイル除去などに使用されます。T_gが35℃近辺と室温以上であることおよび、超高分子鎖の絡み合い効果によって、加熱により軟化しても流動せず(緩和時間が長い)、形状記憶性を発現します。この性質を利用して、用途としては、玩具、靴の中敷などに使用されています。粘弾性、特に減衰特性と弾性特性、低硬度でも高強度である特性を利用

して防音、防振、衝撃吸収ゴム、給紙用ロール、ミニチュアカーレース用タイヤ、スタッドレスタイヤ用グリツプ向上材などにも幅広く使用されています。

引用文献

11) 日本ゴム協会編:「ゴム技術の基礎」初版 P72 日本ゴム協会(1983)

12) Zetpol 技術資料 No.4「ゼットポールの耐寒性」 P2 日本ゼオン株式会社(1989)
