

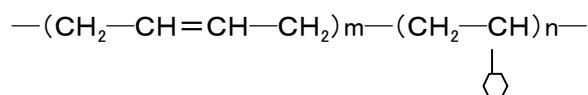
第七回 ゴムの特性とその秘密 その5

1. 4. 2 Oグループのゴム (つづき)

d. スチレンブタジエンゴム(SBR)

SBRは、弾性・強度特性・耐摩耗性等の性能バランスに優れ、加工性が良く比較的低価格であるため、現在最も多量に生産、消費されている汎用合成ゴムです。

図4. 8 SBRの構造式



i. SBRの製造方法

SBRはスチレンとブタジエンを乳化重合法(E-SBR)または溶液重合法(S-SBR)により共重合して製造されています。

イ. 乳化重合SBR(エマルジョンSBR、E-SBR)

E-SBRは、モノマーを界面活性剤で水中に分散(乳化)させ、次にラジカル開始剤、触媒、連鎖移動剤などを加えて重合させ、最後に凝固・乾燥して製造されます。重合温度が40～50℃のホットラバーと5～10℃のコールドラバーに大きく分けられ、現在は諸性能の優れるコールドラバーが主流です。

ロ. 溶液重合SBR(ソリューションSBR、S-SBR)

S-SBRはリビングアニオン重合法(停止反応および移動反応が無視できるアニオンを連鎖生長末端とする重合)により製造されます。炭化水素溶媒中でスチレンとブタジエンをモノマーとし、有機リチウム化合物およびエーテルやアミンなどの極性化合物を触媒として重合・溶媒回収・乾燥して製造されます。

ii. SBRの構造と特徴、用途

化学構造はスチレンとブタジエンのランダム共重合体です。E-SBRは、ラジカル重合により製造されるため、ブタジエン部のマイクロ構造は重合温度に依存し、また高温ほどトランス結合が少なく低温ではトランス結合が多くなります。コールドラバーではトランス結合が約70%となります。S-SBRは、マイクロ構造やポリマー構造の分子量、分子量分布などポリマーを容易に制御できる点に特徴があります。

前述のように、SBRは弾性・強度特性・耐摩耗性等の性能バランスに優れ、加工性が容易であり、比較的low価格です。そのため、自動車用タイヤを主とし、防振ゴム、ホース、コンベアベルト、履物等一般工業用品材料として、現在最も多量に生産・消費されている汎用合成ゴムです。E-SBRはJIS R 211により表4. 5に示すようなコード番号が定められています。わが国でも主な

品種にはその番号をそのまま用いています。

表4. 5 SBRのコード番号(IISRP)

1000 シリーズ	ホットラバー
1500 シリーズ	コールドラバー
1600 シリーズ	コールドラバー/カーボンブラック・マスターバッチ(オイル 14phr以下)
1700 シリーズ	コールドラバー/オイル・マスターバッチ
1800 シリーズ	コールドラバー/カーボンブラック・マスターバッチ(オイル 14phr以上)
1900 シリーズ	エマルジョン・レジン/ラバー・マスターバッチ

1500 シリーズは、代表的なE-SBRで、タイヤ、防振ゴム、一般工業用品などの幅広い用途に使用されています。

1700 シリーズは、分子量を大きくしたSBRのラテックスにアロマティック油やナフテン油などのプロセスオイルを乳化状態で分散させ、ゴムとともに凝固して、オイルマスターバッチとしたもので、強度特性と加工性のバランスを改善したものです。

アロマティック油展(汚染性、加工性・粘着性、耐摩耗性が優れる)とナフテン油展(非汚染性・加工性はやや劣る)があります。

1800 シリーズは、プロセスオイルとカーボンブラックを乳化状態で分散し、共凝固させたウェットマスターバッチであり、加工性・強度特性・弾性のバランスが優れています。

S-SBRの市場は、近年主にタイヤ用途や樹脂改質用途等での高性能化への要求が高まりに連れて、拡大してきております。特に低燃費タイヤにおいて、制動性と低燃費性の二律背反の関係にある特性を解決する材料として注目されています。

ミクロ構造や分子量分布の制御の他に、S-SBRではカーボンブラックの分散性を高めるために、ポリマー末端のスズカップリングや末端化学修飾を行ったゴムが上市されています。汎用ゴム製品の高性能化の要求に応じるために、目的に合わせたポリマー構造や末端修飾を選択できるS-SBRの使用量は、今後更に増加していくと考えられます。

e. クロロプレンゴム(CR)

CRは1931年にDu Pont社で工業化された最も古い歴史をもつ合成ゴムの一つで、商品名ネオプレンがゴム名として使用されてきました。

i. CRの製造方法

モノマーであるクロロプレンの製造にはアセチレン法とブタジエン法があります。現在の主力はブタジエン法です。ブタジエン法とはブタジエンの塩素化および異性化反応によって3, 4-ジクロロブテン-1を得て、さらに苛性ソーダによる脱塩酸反応でクロロプレンモノマーを得た後に、乳化重合・凝固・乾燥してポリクロロプレンを得る製法です。

ii. CRの構造と特徴、種類

CRは2-クロロブタジエン(クロロプレン)のホモポリマーで、耐候性、耐オゾン性・対熱老化性に優れ、耐油性・耐薬品性がよく、難燃性であり、ガス透過性が小さいという特長があります。これらの性質はすべて側鎖の-Cに基づくものです。

ミクロ構造は、トランス-1, 4結合が85%以上、シス結合が10%を占め、それらの他に少量の3, 4あるいは1, 2結合を含有します。その比率は重合条件によって若干変化します。また分子構造が比較的規則性に富む典型的な結晶性のポリマーのため、補強剤を配合しない純ゴム配合でもかなり高度な力学物性を示します。さらに凝集力も大きい(ため接着力(ゴムのりにしたとき)が強いなどの特徴もあります。各種の外的環境にほぼ耐えることができ、力学物性がNRに匹敵するという合成ゴムは他にはなく、特殊合成ゴムの中でも一般用ゴムといえます。

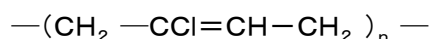


図4. 9 CRの構造式

CR架橋物は耐候性・耐老化性に優れ、極めて安定ですが、ポリマー(原料ゴム)は長時間放置しておく可塑性が減少し、加工性や架橋物の性質が劣る傾向があります。この傾向はCRのタイプによってかなり異なり、非硫黄変成タイプは硫黄変成タイプに比べ、安定性が優れています。図4. 7にポリマーの貯蔵安定性の一例を示します。

CRを大別すると次の4種になります。

第1は、硫黄変成タイプ(Gタイプ)です。最も古くから使用されているタイプで、比較的高温で重合され、重合のときに安定剤として添加された硫黄が分子構造中に取り込まれています。貯蔵安定性が若干悪いこと、架橋を金属酸化物で行わなければならない、スコーチしやすいなどの難点がありますが、その一方で、加工性は可塑化効果が大きく、粘着性や型流れがよく、さらに架橋も早く、引裂抵抗性と反発弾性に優れています。

第2は、非硫黄変成タイプ(メルカプタン変性)で、同様にWタイプと呼ばれています。Gタイプよりも低温で重合され、貯蔵安定性もよく、ロールに対する粘着性も少ないです。架橋は金属酸化物と有機加硫促進剤または硫黄と促進剤から適当な組み合わせを自由に選ぶことができます。結晶性によっていくつかグループ分けされています。またゲル分を含んだ押出加工性に優れたものもあります。WタイプはCR中最も使用量が多く、一般にGタイプよりも圧縮永久ひずみが小さく、耐熱性も大きい反面、反発弾性、力学的強度はやや劣ります。

第3は、高結晶性タイプ(Aタイプ)のもので、CRの中で最も結晶性が高く、接着性が優れているため、接着剤の原料として多く用いられています。CRドライラバーには、高結晶性でガタパーチャ類似のポリマー、未架橋コンパウンドのまま使用する非結晶性ゲルポリマーなど、いくつかの特殊ポリマーが市販されています。

第4は、その他の特殊グレードで低粘度タイプやゲルタイプ、カルボキシル基を導入したXCR

(カルボキシル化CR)などが市販されています。特にXCRは高温接着力に優れるため耐熱強度規格の厳しい接着剤などに使用されていますが、ポリマー自身が化学反応性に富むため取り扱いや水分に留意する必要があるとあります。

iii. CRの結晶化

CRはポリマーそのものや未架橋配合物、架橋物の状態で長時間放置しておくと徐々に結晶化して固くなります。結晶の融点は、 42°C 前後で、同じ結晶性のポリマーでもNRよりも結晶化現象は顕著です。結晶化速度はミクロ構造などによって大きく左右されますので、その速度はCRのタイプによって異なります。結晶化は用途によって重要な問題となることもあります。放置時間による硬さの変化を測定した未加硫ゴムの結晶化の例を図4. 10に示しました。

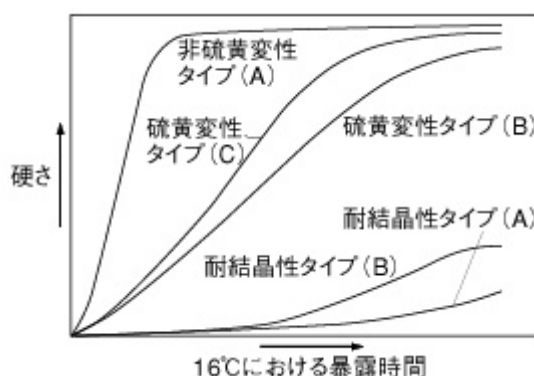


図4. 10 16°Cにおける未加硫CRコンパウンドの結晶化¹⁰⁾

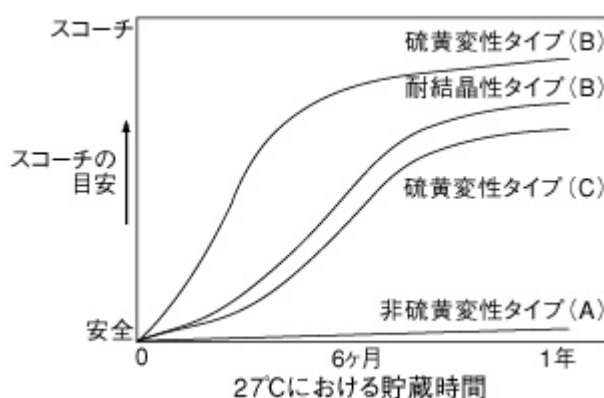


図4. 11 CRの加工安全性に及ぼす貯蔵の影響¹⁰⁾

f. ブチルゴム(IIR)

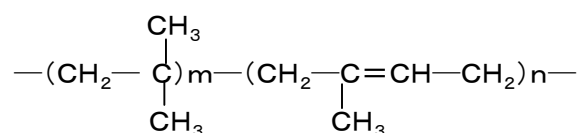
IIRの誕生はSBRやNBR、CRと比べると比較的新しく1940年の初頭で、商業生産は第二次世界大戦の1943年であります。IIRの最大の特徴である気体をほとんど通さないという性質(空気でNRの1/7～1/8)を利用して、もっぱらタイヤのインナーチューブに使用されていました。しかし今日ではIIRのもっている他の優れた特性を活用して、電線被覆などの電機用途、工業用途、ゴム引布などが次々に開発され、原料ゴムが安価であることと相まって、もはや特殊ゴムとしてではなく、一般用ゴムとして名前が知られるようになりました。

i. IIRの製造方法

イソブチレンと少量のイソプレンをメチルクロリド中で無水塩化アルミニウムを触媒に、 -100°C 位の超低温でスラリー重合し、乾燥して得られる極めて不飽和度の低いゴムです。

ii. IIRの構造と特性

図4. 12 IIRの構造式



最大の特徴はなんといっても、気体透過性の小さいことです。表4. 6に各種ゴムとの比較を示しました。

表4. 6 各種ゴムの気体透過率

区分	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	He
NR(H ₂ を100とした場合)	100	17	46	260	59
NR(NRを100とした場合)	100	100	100	100	100
BR(")	86	80	82	105	—
SBR(")	81	78	73	94	74
NBR(")	51	31	35	48	35
CR (")	27	14	17	20	—
多硫化ゴム(")	3.2	—	1.2	2.4	—
IIR(")	1.5	4.0	5.6	4.0	27

第2の特徴は、電気的性質で、特に電気絶縁性・耐コロナ性・耐トラッキング性は抜群です。

第3の特徴は、低反発弾性です。ゴム弾性体としては全く不利な性質ではありますが、半面衝撃吸収性、エネルギー吸収性に優れていることから、ショックアブソーバ、防振ゴム、防音材として有用です。

IIRの特性としては、このほかに不飽和度の小さいこと(NRの1/50)から耐候性、耐熱性、対

オゾン性が優れています。また酸化されにくく、化学的にかなり安定なポリマーです。一方このような非ジエン系ゴム（飽和ゴム）共通の特徴である化学的安定性のため、架橋反応に対しても同様に作用し架橋が遅いという欠点に結びついてきます。硫黄架橋で十分な架橋反応に対しても同様に作用し、加硫を行うためには、高温と強力な加硫促進剤の使用、あるいは長時間加硫が必要です。

前述した架橋が遅いことが欠点ですが、通常の硫黄架橋のほかに、キノイド(p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム)架橋、樹脂(アルキル置換フェノール樹脂)架橋などの新しい架橋系が開発されて、昔ほど深刻な問題ではなくなりました。その他の欠点としては、ポリマーの腰が非常に強いので、ロール加工性があまり良くないことと、これに加えて素練りによる可塑化効果が全く期待できないので、ロール練りはますます困難となります。このほか、他のジエン系ゴムとの相溶性に乏しいこと、金属や他のゴムに対する接着性に劣ること、耐油性がないなどの欠点があります。

iii. IIRの種類

IIRは不飽和度(イソプレン量)、ムーニー粘度(分子量)、汚染性の有無(安定剤)によって分類されており、種類はそれほど多くはありません。不飽和度は最小で0.6~1.0mol%, 最高で2.0~2.5mol%となっており、ムーニー粘度は最小で18~26、最高で70~89となっています。IIRの架橋性を高め、また他の不飽和ゴムとの相溶性をよくする目的で開発されたものが、ハロゲン化ブチルゴムです。これは、CIIR(塩素化ブチルゴム)、BIIR(臭素化ブチルゴム)の二種類があり、いずれもIIRの特性である気体不透過性、耐オゾン性、耐老化性、電気的性質、耐化学薬品性などを保持するとともにIIRに比較して耐熱性に優れており、架橋速度が速く、接着性が良く、またNR, SBRなどとのブレンドが容易にできます。ハロゲンの含有率はCIIRで1.1~2.4wt%です。IIRの間には、このほかに部分架橋したIIR, 液状のIIRがそれぞれ市販されています。

引用文献

10) 日本ゴム協会編:「ゴム技術の基礎」初版 P70 日本ゴム協会(1983)
