

第九回 ゴムの特性とその秘密 その7

1. 4. 4 Qグループのゴム

a. シリコーンゴム (VMQ, PVMQ, FVMQ)

シリコーンゴムは、従来のゴムがC-C結合を主鎖にもつ高分子であるのに対し、主鎖が-Si-O-というシロキサン結合で構成されている有機ケイ素ポリマーであり、この特殊な主鎖構造により、シリコーンゴムの優れた耐熱性、耐寒性が発現されています。

i. シリコーンゴムの製造方法

一般に、環状ジオルガノシロキサンをPT触媒などで、開環重合させて製造されます。

ii. シリコーンゴムの構造と特徴、用途

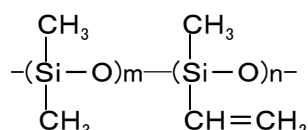


図4. 17 VMQの構造式

シリコーンゴムの他の合成ゴムに対する特徴は、主鎖のシロキサン結合に由来しています。Si-Oの結合エネルギーは101kcal/molで、C-C結合の83kcal/mol よりもかなり大きく、その結果耐熱性が優れたものとなっています。またC-Cのイオン結合性が0%であるのに対し、Si-Oのそれは50%と大きいために、側鎖のC-H結合の化学的安定性が炭素骨格のゴムよりも増し、酸化や紫外線の攻撃を受けにくくしています。さらに、このイオン結合性のために、Siに結合した側鎖の熱運動性が上がり、隣接するポリマー分子を近づくにくくしています。加えて、主鎖の運動性が高いこともあり、シリコーンゴムのT_gは-120℃前後と大変低い値を示し、低温特性が優れるゴムとなっています。また、分子間距離が大きいことがシリコーンゴムの各種物性の温度依存性(-60~250℃)を極めて小さいものとしています。また気体透過性も高く、強度が低い、強酸、強アルカリにより分解するといった欠点もこのシロキサン結合に由来します。

シリコーンゴムは、シロキサン結合で構成される主鎖に結合する側鎖の構造によりいくつかの種類があり、それぞれ特徴が異なります。ジメチルシリコーンゴム(MQ)は、側鎖がすべてメチル基であり不飽和基を含みません。他のシリコーンゴムと比較して、架橋特性、圧縮永久ひずみ、耐熱性等の点で劣るため、現在では混合用として少量使用されているにとどまっています。

ビニルメチルシリコーンゴム(VMQ)は、MQのメチル基の一部をビニル基に置換したものであり、現在もっとも多く使用されているシリコーンゴムの代表といえるものです。ビニル基の含量は0.03~0.3mol%程度です。湿熱にも耐え得るため、常圧熱気架橋(HAV)が可能となり、押出成型の効率が飛躍的に向上したといわれています。また厚物架橋が容易で、低圧縮永久ひずみ、超耐熱性を得ることができます。

フェニルメチルシリコーンゴム(PMQ)は、MQのメチル基の一部をフェニル基に置換したもので、耐寒性が大変優れています。

フェニルビニルメチルシリコーンゴム(PVMQ)は、VMQのメチル基の一部をフェニル基に置換したものであり、フェニル基を5～10mol%含有します。PMQ同様、耐寒性に優れ、-90℃でも柔軟性を示します。さらに、フェニル基の導入は、機械的強度、難燃性、耐熱性、耐放射線性を改善する効果があります。

フルオロシリコーンゴム(FVMQ)は、メチルトリフルオロプロピルシロキサンに少量のメチルビニルシロキサンを共重合したゴムで、シリコーンゴムの特性に加えて、耐油、耐熱性を備えた万能型の性能を示します。

シリコーンゴムを原料生ゴムからコンパウンドに仕上げるためには、設備と技術が必要なため、他の合成ゴムと異なり、充填剤、添加剤等が既に混練りされたプレコンパウンドで供給されることが多いです。最近では、架橋剤まで添加済みのダイレクトフィードタイプが増えています。

シリコーンゴムでは、上述のようなミラブル型(固形ゴム)のほかに、液状又はペースト状のゴムがあります。RTV(Room Temperature Vulcanizable)シリコーンゴムがそれらで、ミラブル型のHTV(High Temperature Vulcanizable)シリコーンゴムと区別されています。それらの重合度は100～2000程度と低く設計されています。RTVはその名の通り、室温で架橋できることが特徴であり、シーラントや接着剤に使用される一液型のものと、型取り用から工業用品まで広い用途をもつ二液型があります。一液型RTVは、シリコーンゴムの気体透過性の高さを有益に利用しており、空気中の水分と反応して表面からゴム状に硬化します。ただし、硬化までに数時間要するのが短所です。架橋反応としては脱アルコール縮合、脱アミン縮合等が利用されています。二液型RTVは主剤と硬化剤を常温で混合することでゴム状に硬化するものです。LTVは付加反応架橋タイプで100℃前後の温度で数分で硬化する。ベースポリマーには、ビニル基含有ジメチルポリシロキサン(VMQ等)が用いられ、白金化合物が触媒として添加されます。二液型LTVは、その特徴を活かし、LIM(Liquid Injection Molding)で使用されます。

シリコーンゴムは、高度の耐熱性、耐寒性、耐オゾン性を有し、更に電気特性、耐油性、非粘着性に優れ、また生理的不活性も有するため、電気、電子工業、自動車工業、事務機器、医療、食品分野、土木建築分野等で広く用いられています。

ミラブル型はOリング、オイルシール、ガスケット、ダイヤフラム、パッキング、ゴムロール、チューブ等に利用され、液状タイプは建築用を中心としたシーラント、接着剤、型取り用、ゴムロール等で使用されています。

1. 4. 5 Uグループのゴム

a. ウレタンゴム(U)

ウレタンゴムは、ウレタン結合(-NHCOO-)を分子構造中にもったゴム状弾性体の総称であり、ポリエステルやポリエーテル鎖の両末端水酸基のポリオールとジイソシアナート、鎖延長剤(架橋

剤)との重付加反応によって得られます。1937 年にBayer らによってジイソシアナートとジオール、又はアミンとの重付加によりポリウレタンとポリ尿素が合成されたのが出発点です。工業的には1950 年に生産が開始されました。重付加反応に起因する網目の均一性により、未充填ゴムの強度が大きいのが特徴です。

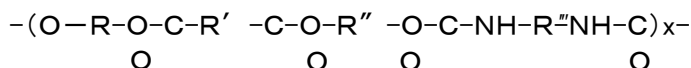


図4. 18 Uの構造式

i. ウレタンゴムの構造と特徴、用途

通常、ウレタンゴムの製造には、末端に活性水素原子を有する分子量が700～4000の長鎖活性水素化合物(ソフトセグメント鎖)、芳香族ジイソシアナートと二個以上の活性水素原子を有する分子量 100 前後の短鎖活性水素化合物の三種類が原料として使用されます。以下に一例を示します。

まず長鎖活性水素化合物(例えばポリエステル)と芳香族ジイソシアナートの重縮合により、両末端にイソシアナート基をもち、ウレタン結合で鎖延長されたプレポリマーが合成されます。これに短鎖活性水素化合物として当量以下のジアミン化合物を添加し、尿素結合により更に鎖延長させます。この反応でポリマー鎖中に生成した尿素結合と過剰なプレポリマーの末端イソシアナート基が反応し、ビュレット結合により三次元架橋が形成されウレタンゴムとなります。したがって、主鎖分子中の架橋点間分子量はプレポリマーの分子量に相当し、かつ分子同士の架橋もプレポリマーに依存していることから、ウレタンゴムは架橋点間分子量がきっちりそろった理想的な架橋形態をとることができます。このため、ウレタンゴムは未充填で60MPa に達する引張強さを示し、引裂強さや耐摩耗性で他のゴムより優れた性質を示します。特に充てん剤で補強された通常のゴムではほとんど弾性を失ってしまうような高硬度領域でも、ウレタンゴムは未充填で十分な強度とゴム弾性を保持できます。したがって、他のゴムのように原料ゴムと補強性充填剤等の組み合わせで使用されることが少なく、ポリマー単体で最終ゴム製品とされることが多いのです。

ウレタンゴムは、先に述べた三種の原料の組み合わせからなるため、その原料の選択、反応条件、架橋方法により幅広い性質のゴムを提供することができます。特に長鎖活性水素化合物(ソフトセグメント鎖)の剛直性や架橋密度で硬度を大幅に変化させることができ、ゴムからプラスチックの全領域をカバーすることができる特異な弾性材料です。

耐油性、耐加水分解性、耐寒性、耐酸化性等は主としてソフトセグメントの種類で変化します。ポリエステル系(AU)は耐油性は良いが、耐加水分解性は悪いです。ポリエーテル系(EU)は耐寒性が優れるが、耐油性は劣ります。また一般にウレタンゴムはその架橋構造により、耐熱性、耐水性、耐湿性は低いです。

ウレタンゴムはその分子構造でなく、加工、成型方法によって分類されるのが一般的です。原料として液状のプレポリマーを用いる注入成型タイプ、一般の原料ゴムと同じ加工方法を用いるミ

ラブルタイプ、熱可塑性樹脂と同様の加工方法を用いる熱可塑性タイプの三種です。注入成型タイプにはさらに、イソシアナート末端のプレポリマーをジアミン、ジオールで鎖延長、架橋させる一般的な安定プレポリマータイプ、原料としてポリエステルとポリイソシアナートを用い、いったん不安定なプレポリマーを作り、これに架橋剤を加えて注形する不安定プレポリマータイプ、プレポリマーを経由せず、原料を直接金型の中に射出し金型内でウレタン化反応をさせるタイプ(RIM成型)があります。

ウレタンゴムの大部分は注入成形タイプであり、ロール類、ソリッドタイヤ、ベルト類、ホース類等広く応用されています。RIM成形タイプは、自動車のバンパー等の外装部品等に応用されています。ミラブルタイプは固形状態で取り扱えるため、一般のゴムと同様の加工が可能です。加硫系は有機過酸化物が一般的に用いられます。安定した需要はあるものの、絶対量は多くありません。熱可塑性タイプは、架橋をしないタイプで特に二次結合を強くした高分子量の鎖状ポリウレタンです。原料はペレットで供給され、主として押出成形、射出成形で加工されます。これは、ウレタンゴムの中では最近の需要の伸びが大きいものです。射出成形では自動車部品、機械工業部品、靴底など、押出成形ではホース、フィルム、ベルト、ケーブルなどの用途で利用されています。

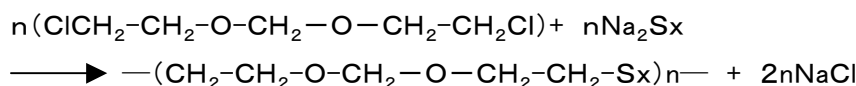
1. 4. 6 Tグループのゴム

a. 多硫化ゴム

多硫化ゴム(T)は 1929年米国で二塩化エタンと四硫化ナトリウムの反応により製造、市販されたのが始まりであり、合成ゴムとしてはもっとも早く開発されたものの一つです。商品名チオコールは現在ではゴム名として使われています。その後改良が加えられ、1942年末端にメルカプト基をもつ液状ポリマーが開発されました。固形が多硫化ゴムは耐油、耐溶剤性は優れるものの、力学特性はかなり悪く、耐熱性、耐寒性も不十分であり、加工性が悪く臭気もあるため、現在では少量特殊用途に使用されているにすぎません。現在では多硫化ゴムといえば液状ゴムを指すと考えてよい状況となっています。液状多硫化ゴムは、その種々の特徴により、建築用を中心とした弾性シーリング材用途に利用されています。

i. 多硫化ゴムの製造方法

多硫化ゴムは両末端に塩素基をもつビス(2-クロロエトキシ)メタンと多硫化ナトリウムの重縮合反応により合成されます。



得られた高分子量の多硫化ゴムは、水硫化ナトリウム(NaSH)と亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)により還元、切断され低分子の液状ポリマーとなります。最終的な構造は図4. 19に示します。その分子量は約1000～8000の範囲です。

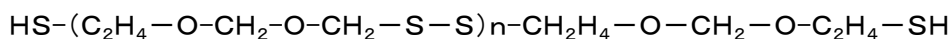


図4. 19 Tの構造式

ii. 多硫化ゴムの構造と特徴、用途

液状多硫化ゴムは、分子末端に活性なメルカプト基をもち、常温では安定です。硬化反応はこのメルカプト基の活性水素を利用しており、硬化剤としては金属酸化物、有機過酸化物、エポキシ化合物、イソシアナート類、ポリエステルなどが使用され、一般には室温での硬化が可能です。

また主鎖に二重結合をもたず、一方ジスルフィド結合をもつため、耐候性に優れ、接着性、耐油性も良好ですが、ただし比重は大きい。更にシリコンゴムなどに比較して主鎖の可とう性が低く、低音特性に劣るものの、耐ガス透過性(水蒸気、酸素、二酸化炭素、有機溶媒等)が低く優れています。さらに液状であるため、容易に取り扱え、溶媒との混和性も良好です。

優れた耐久性、接着性、施工性、耐オゾン性、耐ガス透過性に加え、埃の付着や被着体の汚染がなく建築用の弾性シーリング材として広く用いられています。日本では多硫化ゴムの約80%がこの用途といわれています。液状多硫化ゴムの優れた耐油性、耐水性、耐疲労性により航空機の燃料タンク、船舶のデッキ、新幹線車両の窓ガラス廻り、高速道路、空港の目地シールにも用いられています。また液状多硫化ゴムはエポキシ樹脂とも相溶性が良く、エポキシ樹脂改質剤として用いられます。エポキシ樹脂を液状多硫化ゴムで硬化させると、優れた耐衝撃性、湿潤面接着性、耐薬品性、耐水蒸気透過性、電気特性をもった硬化物となります。電気関係のポッティング材、接着剤、コンクリートクラックのシーリング材として用いられます。

1. 4. 7 Zグループのゴム

a. フォスファゼンゴム

フォスファゼンゴムは、主鎖が $-\text{P}=\text{N}-$ で構成される無機系合成ゴムです。古くから知られていた無機ゴムである $(\text{PNCl}_2)_n$ の欠点であった加水分解性を改良し、実用に耐え得るよう発展させたものです。以下詳細は割愛させていただきます。

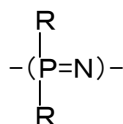


図4. 20 フォスファゼンゴムの構造式