

各種合成ゴムに及ぼす油・冷媒混合溶液の影響

Effect of Oil-Refrigerant Mixtures on Synthetic Rubbers

天利 宏* 鈴木 雄毅* 旭野 芳男*
Hiromu Amari Yūki Suzuki Yoshio Asahino

内 容 梗 概

各種の合成ゴムに及ぼす油・冷媒混合溶液の影響について実験検討し、冷凍機用部品として万能な合成ゴム材料というものは現状では望めないが、耐（油・R-12）性の合成ゴム材料としてはニトリルゴム系のものが、また耐（油・R-22）性の合成ゴム材料としてはクロロプレンゴム系のものが比較的すぐれるということを確認した。

1. 緒 言

合成ゴム材料がガスケット材、防振材あるいは接続ホースなどとして他の材料では得られないすぐれた特性を有することは論をまたないところである。しかしながらこれが冷凍機用部品として油と冷媒との混合溶液に直接接触するような状態で使用される場合には、不適切なゴム質材料を用いると意外な事故を招く恐れがある。たとえばニトリルゴムが冷媒 R-12 には比較的良く耐えるから、同様に冷媒 R-22 にも良く耐えるであろうと推定することは非常に誤った判断であり、R-22 に対してはニトリルゴムは著しい膨潤性を示す。このように各種の合成ゴム材料は使用する冷媒の種類あるいは潤滑油の種類によって、その抵抗力が著しく異なるので、目的に応じてゴム質材料を選択することが重要である。

合成ゴムの各種の冷媒に対する抵抗力について研究したデータとしては Eiseman 氏⁽¹⁾および長岡氏⁽²⁾のものが見受けられるが、油と冷媒との混合状態における抵抗力について詳述している文献はほとんど見受けられない。

冷凍サイクル内で使われるゴム質材料は

- (1) 油・冷媒混合溶液中でもゴムとしての特性を失わない。
- (2) 油および冷媒のふん囲気下において長期間の使用に耐える。

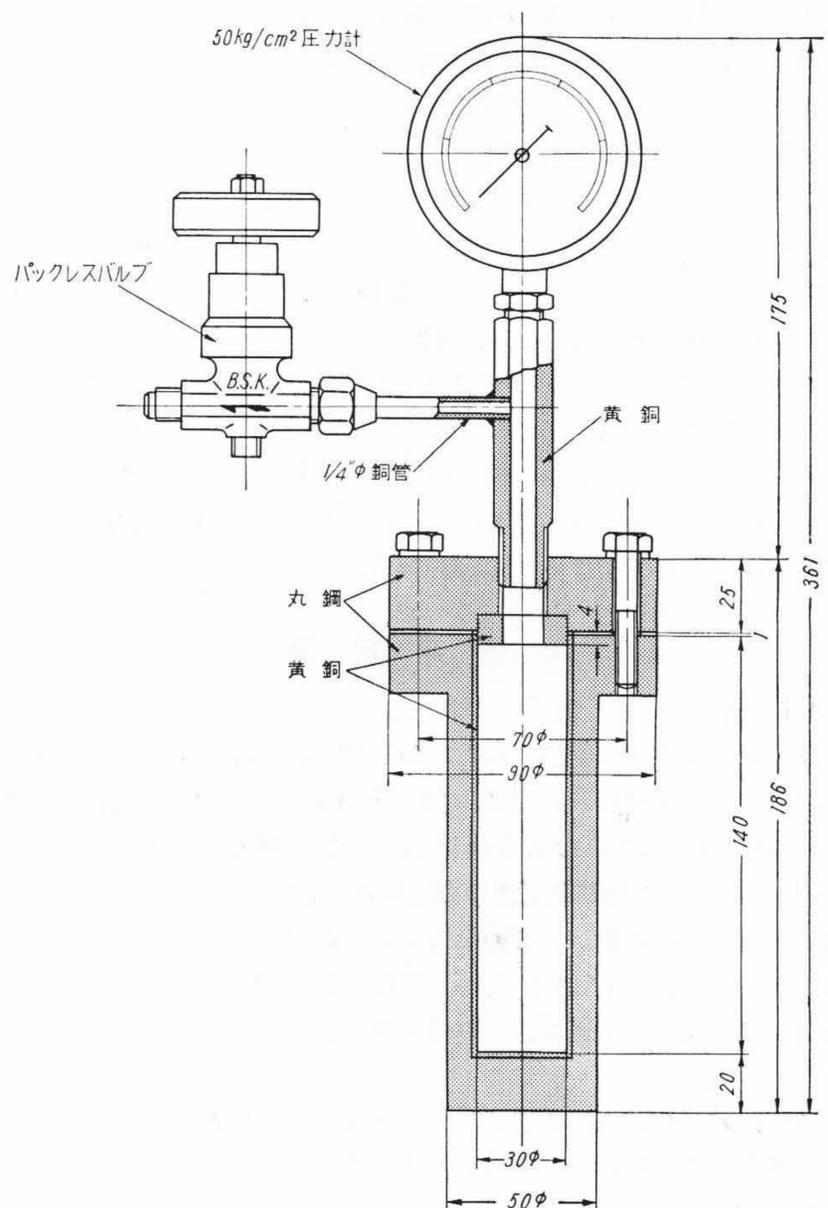
という二つの要求を満足するものでなければならない。(1)の要求を満足できないようなゴム質材料について(2)の老化現象を究明しても意味がないので、本研究ではまず第1段階として、合成ゴム材料の性質に及ぼす油・冷媒混合溶液の影響を調べるために、国内数社のゴムメーカーから集めた種々の合成ゴム材料が油・冷媒混合溶液の影響によってどの程度物理的性質の変化を生ずるかという点に重点をおいた実験を行い、合成ゴム材料におよぼす油・冷媒混合溶液の影響について一応の傾向をつかむことができたので、その結果を取りまとめてここに報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 実験装置および実験方法

実験装置としては第1図に示すような耐圧容器を使用した。この容器の中に 50 ml の冷凍機油と供試試料を入れ、真空ポンプを用いて十分に脱気したのち、60 g の冷媒を封入し室温に3日間放置した。冷凍機油としては代表的な特2号冷凍機油(150電気冷蔵庫油)を用い、冷媒は現在最も一般的に用いられている R-12 および R-22 の2種類を使用した。常温放置時間を3日間としたのは予備実験の結果、油・冷媒混合溶液中のゴムは大体において1~2日の間に物理的な変化が最大に達することを確かめたためである。ただし油単独の場合のゴムの変化はかなり緩慢であるといわれているので、耐油

* 日立製作所栃木工場



第1図 耐 圧 容 器

性試験の場合は特に試験日数を7日間とした。

2.2 試料の形状

国内数社のゴムメーカーから集めた12種類の合成ゴムを試験の対称とし、試験片の形状は幅3~4 mm、厚さ2~3 mm、長さ100 mmの板状試験片を使用した。この試験片は硬度測定および引張試験用としては必ずしも満足すべき形状ではないが、耐圧容器の内容積に制限があるため、このような試験片を用いることにした。

2.3 測定項目

耐圧容器から試料を取出した後、10分以内に試験片の長さ、かたさ、重量および機械的強度を測定し、長さの変化率、かたさ変化率、重量変化率、伸びおよび引張強さの変化率を算出した。また同時に取出し直後の発泡状況を調べ、さらに試料の表面上に結晶状の析出物を生ずるかどうかも調べた。試料取出し後10分以内に全測定を行ったのは、時間の経過とともに試料から冷媒が放出され、試験前

第1表 各合成ゴムの物理的性質に及ぼす冷凍機油の影響 (室温, 7日)

合成ゴムの種類	重量変化 (%)	長さの変化 (%)	か た さ※			伸 び (%)			引張強さ (kg/cm ²)		
			試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)
シリコーンゴム	+9.6	+4.0	62.9	63.0	+0.05	250	150	-53.4	48	33	-14.3
ブチルゴム	+19.4	+1.7	71.6	60.3	-15.9	433	383	-11.4	90	74	-15.6
ハイパロン	+5.1	+2.5	76.2	73.4	-3.8	263	213	-20.2	143	74	-41.8
多硫化物系ゴム	+0.04	+0.3	69.5	67.0	-3.7	337	300	-8.7	55	49	-3.5
フッ素ゴム	0	0	74.8	73.4	-1.9	275	250	-9.1	115	103	-10.4
クロロブレンゴム	+2.7	+0.8	73.0	69.5	-5.2	317	296	-8.2	151	119	-21.2
ポリエステルゴム	+14.9	0	74.6	70.8	-5.1	300	125	-58.4	106	61	-42.5
ニトリルゴム	+0.01	+0.2	75.5	74.0	-1.9	452	425	-5.7	162	159	+2.2
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	-0.7	0	69.4	65.4	-5.0	413	400	-2.4	91	85	-6.9
クロロブレン(+多硫化物系)ゴム	+1.4	0	82.4	81.6	-1.0	200	250	+25.0	117	88	-24.8
アクリルエステルゴム	-0.1	0	75.4	66.6	-11.7	300	250	-16.7	117	104	-11.1
多硫化物系(+ブチル)ゴム	+12.4	+1.0	69.2	59.6	-13.9	200	175	-12.5	78	54	-30.8

※ JISスプリング式かたさ(Hs)

第2表 各合成ゴムの物理的性質に及ぼす油・R-12混合溶液の影響 (室温, 3日)

合成ゴムの種類	重量変化 (%)	長さの変化 (%)	か た さ※			伸 び (%)			引張強さ (kg/cm ²)		
			試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)
シリコーンゴム	+65.7	+21.0	66.3	65.2	-1.7	250	138	-50.0	48	21	-36.2
ブチルゴム	+97.3	+27.0	78.1	51.3	-34.3	433	308	-32.0	90	40	-57.9
ハイパロン	+18.1	+5.0	83.6	70.4	-15.9	263	225	-18.8	143	86	-34.4
多硫化物系ゴム	+0.9	+0.2	71.7	67.0	-6.5	337	275	-17.8	55	54	+13.1
フッ素ゴム	+5.8	+1.0	81.0	69.2	-14.6	275	200	-27.2	115	84	-26.9
クロロブレンゴム	+13.4	+4.2	76.1	67.6	-11.5	317	287	-12.6	151	110	-28.1
ポリエステルゴム	+22.7	+4.0	84.4	65.8	-22.0	300	250	-16.7	106	95	-10.4
ニトリルゴム	+5.1	+0.8	78.7	73.2	-6.9	452	410	-10.7	162	143	-8.2
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	+0.8	+0.5	73.9	71.2	-3.7	413	363	-11.3	91	83	-9.1
クロロブレン(+多硫化物系)ゴム	+6.4	+2.0	83.6	78.0	-6.7	200	175	-12.5	117	93	-20.5
アクリルエステルゴム	+17.6	+4.0	82.0	64.8	-21.0	300	50	-83.4	117	17	-85.5
多硫化物系(+ブチル)ゴム	+81.0	+21.0	71.8	57.4	-20.1	200	75	-62.5	78	19	-75.7

※ JISスプリング式かたさ(Hs)

第3表 各合成ゴムの物理的性質に及ぼす油・R-22混合溶液の影響 (室温, 3日)

合成ゴムの種類	重量変化 (%)	長さの変化 (%)	か た さ※			伸 び (%)			引張強さ (kg/cm ²)		
			試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)	試験前	試験後	変化率(%)
シリコーンゴム	+36.1	+20.5	62.6	55.6	-13.8	250	50	-66.7	48	21	-12.3
ブチルゴム	+75.5	+38.7	78.6	48.4	-38.5	433	200	-55.1	90	34	-60.2
ハイパロン	+48.5	+16.4	78.3	63.1	-18.5	263	125	-59.2	143	34	-69.0
多硫化物系ゴム	+24.6	+6.7	70.6	54.3	-22.7	337	150	-52.6	55	26	-49.4
フッ素ゴム	+24.6	+11.0	74.4	62.8	-15.6	275	75	-72.8	115	22	-80.8
クロロブレンゴム	+27.8	+10.3	75.8	64.3	-16.3	317	221	-31.4	151	75	-49.3
ポリエステルゴム	+60.3	+31.0	82.6	70.0	-15.3	300	150	-50.0	106	37	-65.2
ニトリルゴム	+57.2	+19.5	76.8	58.6	-24.2	452	264	-50.2	162	54	-65.3
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	+34.1	+11.5	75.6	60.6	-19.7	413	100	-72.1	91	16	-81.1
クロロブレン(+多硫化物系)ゴム	+17.1	+6.0	85.6	77.0	-10.0	200	125	-37.5	117	59	-49.6
アクリルエステルゴム	+90.2	+34.0	79.4	65.2	-17.9	300	100	-66.7	117	27	-76.9
多硫化物系(+ブチル)ゴム	+57.0	+24.0	74.8	51.2	-31.6	200	75	-62.5	78	10	-87.2

※ JISスプリング式かたさ(Hs)

の状態に復元しようとする性質があるためである。

3. 実験結果

第1~3表に各合成ゴムの耐油性試験結果, 耐(油・R-12)性試験結果および耐(油・R-22)性試験結果を掲げる。表中の数値は各合成ゴムについていずれも数個の試料の平均値を表わす。

同一材質の試料でもデーターのバラツキがかなり大きいので, 直ちに結論を下し難い点もあるが一応の傾向を示すので, 以下合成ゴムの材質と各性質の変化との関係について述べる。

3.1 合成ゴムの材質と物理的性質の変化について

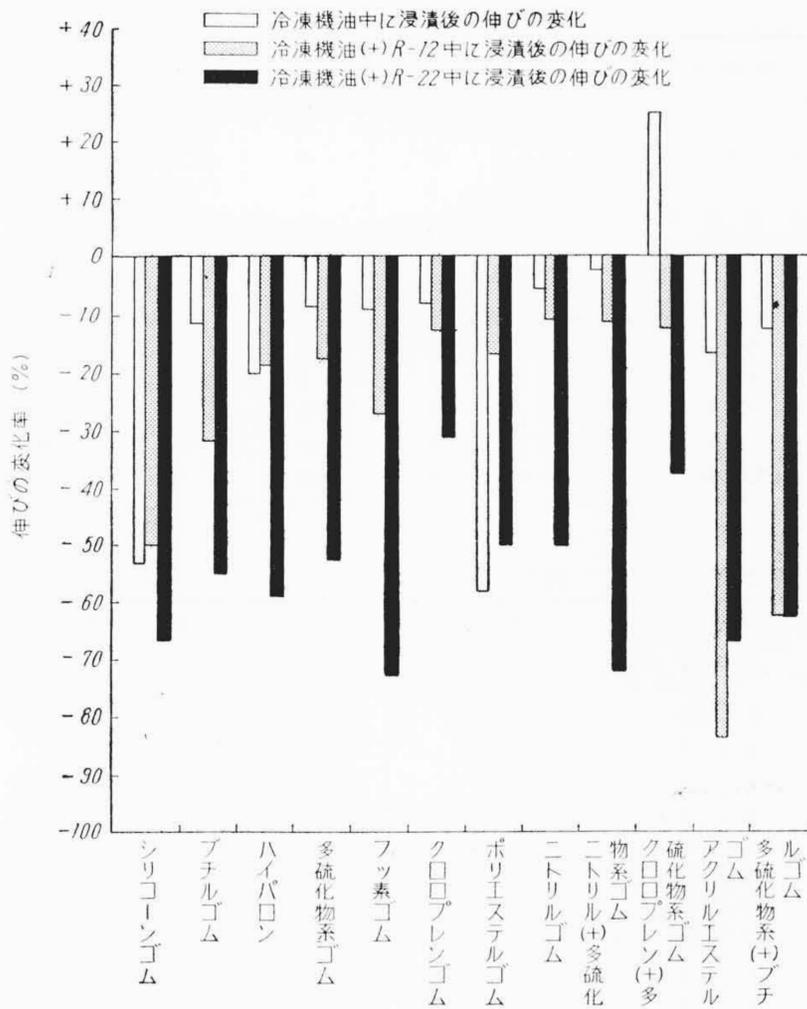
第2~6図に各種合成ゴムの油および油・冷媒混合溶液中における物理的性質の変化を示す。また第7図には油・冷媒混合溶液によるゴムの膨潤ならびに発泡現象の一例を写真で示した。第2~6図に明らかなように合成ゴムの物理的性質に及ぼす影響は概して油単独の場合は非常に少ないが, 油・R-12の場合はかなり大きな影響を与え, 油・R-22の場合となるとその影響は著しく増大することが判明した。また個々の材質については, たとえば油・R-12混合溶

液中の長さの変化率はクロロブレンゴムよりもニトリルゴムのほうが少ないが, これが油・R-22混合溶液中の場合となると逆にクロロブレンゴムの長さの変化率のほうがニトリルゴムよりも少ないというように条件によって著しく相反した結果になっており, 耐(油・R-12)性のすぐれる合成ゴムが必ずしも耐(油・R-22)性もすぐれるということにならないことが明らかになった。

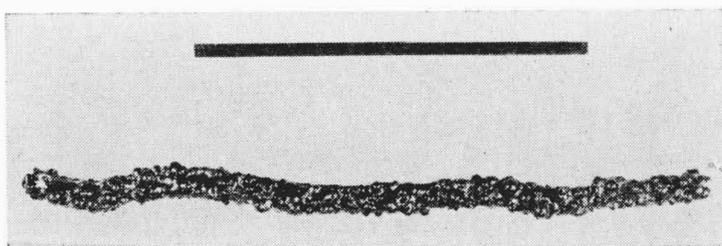
3.2 各変化率間の相互関係について

以上各種合成ゴムの物理的性質に及ぼす油・冷媒混合溶液の影響について述べたが, さらに各性質の変化率の間にはどのような関係が成りつつか非常に興味ある問題である。これらの関係を検討したところ第8図のように重量変化率と長さの変化率の間に最も大きな相関関係が認められた結果, 長さの変化率の大きいものほど重量変化率も大きいことが明らかとなり, 比較的簡単な長さの変化率の測定を行えば重量変化率もおおよそ推定できることが確認された。

その他の性質の変化率の間には特にすぐれた相関関係を示したものはなかったが, 全般的には長さの変化率の大きいものはやはり他の性質の変化も大きいという傾向が見られている。



第5図 各種合成ゴムの伸び率に及ぼす油および油・冷媒混合溶液の影響



第7図 油・R-12混合溶液(上)および油・R-22混合溶液(下)に浸漬した場合の膨潤ならびに発泡現象を示す代表的写真(ニトリルゴム)

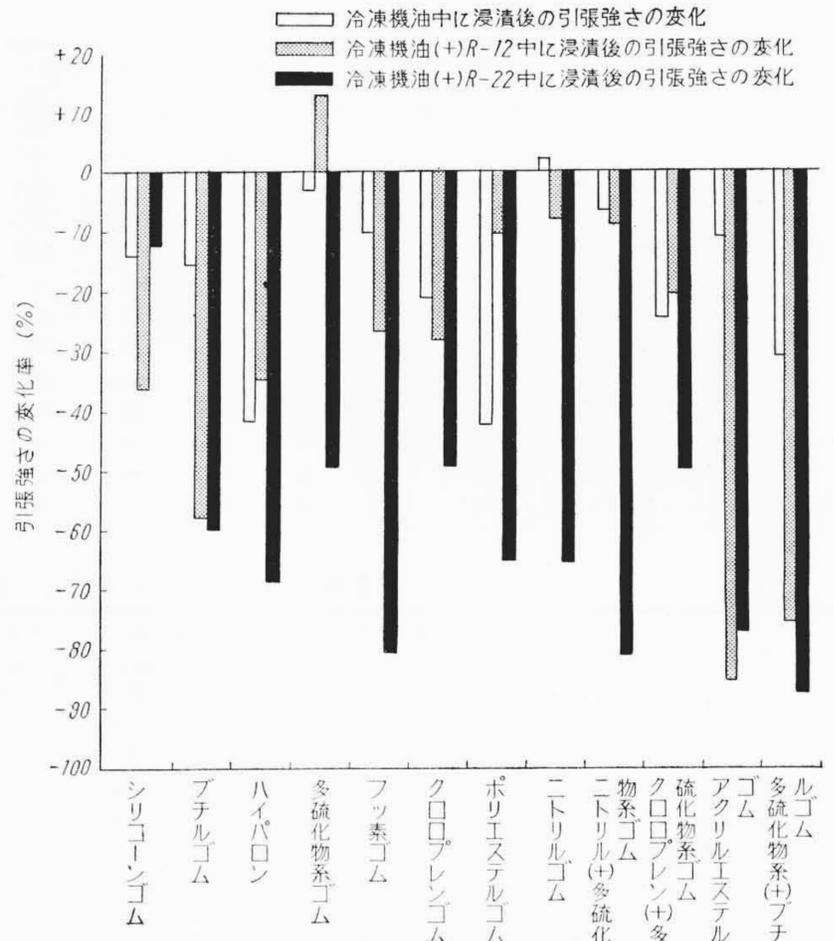
ての性質を保つことは不可能である。したがってこのようなゴム質材料も冷凍機用部品としては不適當である。

各種合成ゴムの試料数に対する析出および発泡の発生率は第4表のように油単独の場合には、どの合成ゴムも問題ないが、油・R-12の場合はブチルゴムが非常に悪く、さらに油・R-22の場合となるとブチルゴム、フッ素ゴム、ニトリルゴム、ニトリル(+多硫化物系)ゴム、アクリルエステルゴムおよび多硫化物系(+ブチル)ゴムなどが非常に悪い状態となっている。油・R-22の場合まったく変化のないものはシリコーンゴム、ハイパロンおよびクロロプレン(+多硫化物系)ゴムのみであり、これについて多硫化物系ゴムとクロロプレンゴムが比較的良好であるといえる。

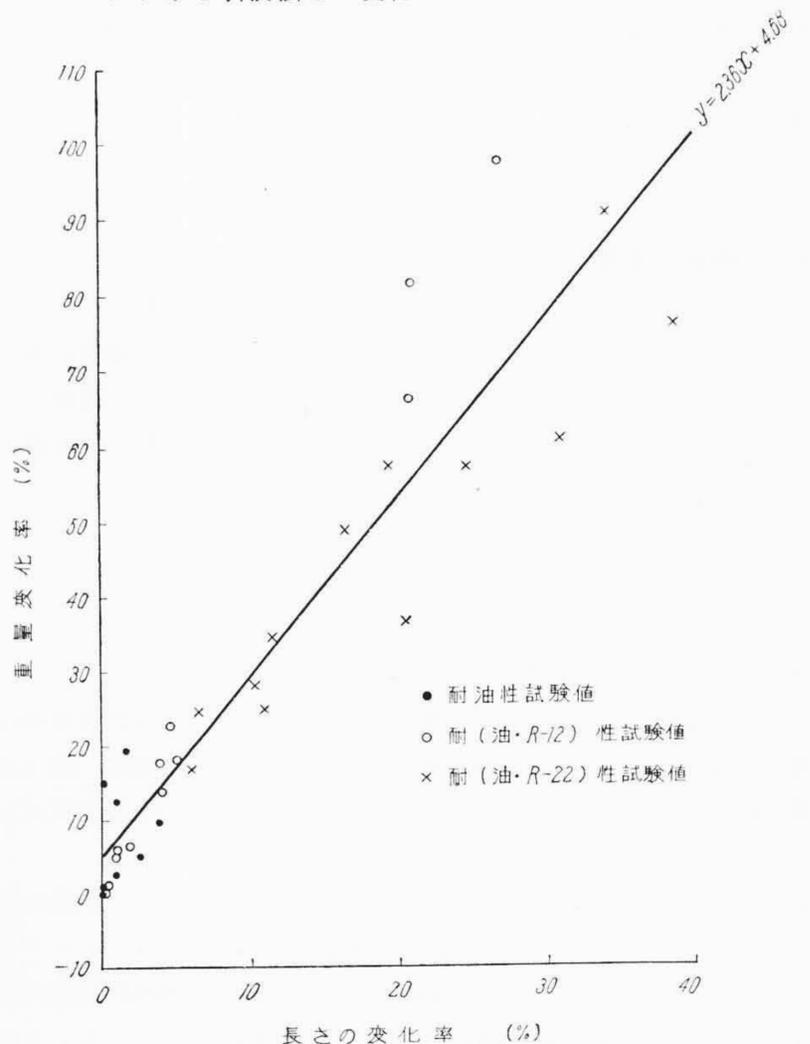
4.2 変化率の比較

油・冷媒の影響による各変化率について、最も変化の少なかったものから順位番号をつけてその優劣を比較してみると第5表のようになる。すなわち耐油性は

- ① ニトリルゴム, フッ素ゴム
- ② ニトリル(+多硫化物系)ゴム
- ③ 多硫化物系ゴム
- ④ クロロプレン(+多硫化物系)ゴム, アクリルエステルゴムの順にすぐれ、耐(油・R-12)性は
- ① ニトリル(+多硫化物系)ゴム



第6図 各種合成ゴムの油および油・冷媒混合溶液中における引張強さの変化



第8図 重量変化と長さの変化との関係

- ② ニトリルゴム
 - ③ 多硫化物系ゴム
 - ④ クロロプレン(+多硫化物系)ゴム
 - ⑤ フッ素ゴム
- の順になる。これに対して耐(油・R-22)性の場合は大分異なり
- ① クロロプレン(+多硫化物系)ゴム
 - ② クロロプレンゴム
 - ③ 多硫化物系ゴム

第4表 析出物および発泡の発生率の比較

合成ゴムの種類	油 単 独		油・R-12		油・R-22	
	析出(%)	発泡(%)	析出(%)	発泡(%)	析出(%)	発泡(%)
シリコーンゴム	0	0	0	0	0	0
ブチルゴム	0	0	0	66.7	0	66.7
ハイパロン	0	0	0	0	0	0
多硫化物系ゴム	0	0	0	0	0	20.0
フッ素ゴム	0	0	0	0	100	0
クロロプレンゴム	0	0	0	0	0	23.1
ポリエステルゴム	0	0	0	0	0	100
ニトリルゴム	0	0	0	0	15.4	46.2
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	0	0	0	0	50.0	100
クロロプレン(+多硫化物系)ゴム	0	0	0	0	0	0
アクリルエステルゴム	0	0	0	0	0	100
多硫化物系(+ブチル)ゴム	0	0	0	0	0	100

第6表 機械的強度の比較

合成ゴムの種類	伸び順位	引張強さ順位	合 計	合計順位
シリコーンゴム	10	12	22	
ブチルゴム	②	9	11	④
ハイパロン	9	③	12	
多硫化物系ゴム	④	11	15	
フッ素ゴム	8	6	14	
クロロプレンゴム	⑤	②	7	②
ポリエステルゴム	6	7	13	
ニトリルゴム	①	①	2	①
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	③	8	11	④
クロロプレン(+多硫化物系)ゴム	11	④	15	
アクリルエステルゴム	6	④	10	③
多硫化物系(+ブチル)ゴム	11	10	21	

第5表 油および油・冷媒ふん囲気下における合成ゴムの優劣の比較

合成ゴムの種類	重量変化率			長さの変化率			かたさ変化率			伸びの変化率			引張強さの変化率			油		油・R-12		油・R-22	
	油	油・R-12	油・R-22	油	油・R-12	油・R-22	油	油・R-12	油・R-22	油	油・R-12	油・R-22	油	油・R-12	油・R-22	計	順	計	順	計	順
シリコーンゴム	9	10	6	12	10	8	1	1	2	11	10	9	6	9	1	39		40		26	④
ブチルゴム	12	12	11	10	12	12	12	12	12	6	9	6	7	10	5	47		55		46	
ハイパロン	8	8	7	11	9	6	6	8	7	9	7	7	11	8	8	45		40		35	
多硫化物系ゴム	3	2	2	7	1	2	5	3	9	4	6	5	2	4	3	21	④	16	③	21	③
フッ素ゴム	1	4	2	1	4	4	3	7	4	5	8	12	4	6	10	14	①	29	⑤	32	⑤
クロロプレンゴム	7	6	4	8	8	3	9	6	5	3	4	1	8	7	2	35		31		15	②
ポリエステルゴム	11	9	10	1	6	10	8	11	3	12	5	3	12	3	6	44		34		32	⑤
ニトリルゴム	2	3	9	6	3	7	3	5	10	2	1	4	1	1	7	14	①	13	②	37	
ニトリル(+多硫化物系)ゴム	5	1	5	1	2	5	7	2	8	1	2	11	3	2	11	17	③	9	①	40	
クロロプレン(+多硫化物系)ゴム	6	5	1	1	5	1	2	4	1	10	3	2	9	5	4	28	⑤	22	④	9	①
アクリルエステルゴム	4	7	12	1	6	11	10	10	6	8	12	9	5	12	9	28	⑤	47		47	
多硫化物系(+ブチル)ゴム	10	11	8	9	10	9	11	9	11	7	11	8	10	11	12	47		52		48	

④ シリコーンゴム

⑤ フッ素ゴム, ポリエステルゴムの順となる。

4.3 機械的強度の比較

前節では機械的強度についてはその変化率のみで比較を行っているが、各合成ゴムの本質的な機械的強度を考慮しないで優劣を判定すると著しく強度の弱い材料を選定するという結果を招く恐れがある。本実験に供した各合成ゴムの伸びと引張強さの比較を第6表に示し、その順位は次のとおりである。

① ニトリルゴム

② クロロプレンゴム

③ アクリルエステルゴム

④ ニトリル(+多硫化物系)ゴム, ブチルゴム

そこで析出物および発泡の有無, 変化率ならびに機械的強度の比較順位を総合してゴム質材料の優劣を判定すると、耐油性, 耐(油・R-12)性の合成ゴムはニトリルゴム, 耐(油・R-22)性の合成ゴムはクロロプレンゴムが現状では最もすぐれているといえる。

なお多硫化物系ゴムは強度的にはあまり良くないという結果になっているが、ここで注目すべき点は多硫化物系ゴムとニトリルゴムおよびクロロプレンゴムとの混合物はいずれもその機械的強度が増加していることであり、多硫化物系ゴムは第2図に見られるように油・R-12および油・R-22のいずれに対しても、その長さの変化率はニトリルゴムあるいはクロロプレンゴムのそれよりも少ないので、ある程度の機械的強度も持ち、さらに膨潤の程度も少ない合成ゴムとしてはニトリルゴムあるいはクロロプレンゴムと多硫化物系ゴムの混合物が非常に有望であるということがいえ、その配合割合などについて検討すればさらにすぐれた材料が得られるかも知れない。

4.4 その他の性質について

冷凍機用のゴム質材料としては以上述べたような性質以外に耐熱性や電気的性質などのすぐれることが要求される場合が多いので、実際にゴム質材料を選定する場合にはこれらの性質についても

十分留意する必要がある。

5. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのようになる。

(1) 耐(油・冷媒)性試験後の長さの変化および機械的強度の変化を調べれば、およそゴム質材料の油・冷媒に対する抵抗力の目安が得られることを確認した。

(2) 一般的にゴム質材料に及ぼす油・冷媒の影響は、油単独の場合は比較的少ないが、油・R-12混合溶液の場合になるとその影響はかなり増大し、さらに油・R-22の場合となると著しく大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。

(3) 油・冷媒のいかなる組合せに対しても万能なゴム質材料というものは、現状では見当たらないということを確認した。したがって冷凍機用部品としてゴム質材料を用いる場合は、その用途に応じてもっとも適切な材料を選定する必要がある。

(4) 用途によって要求される特性の重要度が著しく異なるので、一概に論ずることは危険であるが、耐膨潤性、機械的強度などを含めた総合的な見地から、冷凍機用のゴム質材料を選定すれば現状では耐油性および耐(油・R-12)性の合成ゴム材料としてはニトリルゴム, 耐(油・R-22)性の合成ゴム材料としてはクロロプレンゴムがもっともすぐれているといえる。

(5) 多硫化物系ゴムは機械的強度および耐熱性は劣るが、油・R-12および油・R-22に対する耐膨潤性が非常にすぐれているので、これと機械的強度が非常にすぐれ耐膨潤性も比較的すぐれているニトリルゴムおよびクロロプレンゴムとの混合物についてはさらに検討の余地があろうと考える。

最後に、本研究に対し種々の資料をいただいた日立電線工場久本研究部長, 吉川課長, 渡辺主任に厚くお礼を申しあげる。

参 考 文 献

- (1) B. J. Eiseman Jr.: Refrig. Eng., 57, 1171 (Dec. 1949)
- (2) 長岡: 冷凍, 31, 3 (昭和31-3)