

ゴムの耐油耐溶剤性

Oil and Organic Solvent Resistance of Rubbers

渡辺茂隆* 清水克美**
Shigetaka Watanabe Katsumi Shimizu

内容梗概

各種鉱物油中での各種ゴムの膨潤状態を飽和に達するまで長期間（ある場合は3箇月以上）、広い温度範囲（30~150°C）で測定し、この吸収状態を有機溶剤中の場合と比較した。これらの測定結果を用い、ゴム中の拡散定数を Fick の式を用いて計算し、また、Flory 氏の膨潤平衡式によって μ 定数を求めて、ゴムと液体間の親和性を比較した。

見かけ上の拡散定数 (D) は油の場合はほぼ $10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ 程度となり、有機溶剤の場合の 1/100 程度であり、 D の活性化熱は前者は 10 kcal/mol、後者は 5 kcal/mol 前後の値となる。油とゴム間の μ は NBR で 1.5 以上、CR で 0.5 以上であり、耐油性の乏しい SBR, NR では 0.1 程度になる場合もある。これらの諸定数を一括して表示し、二、三の考察を行った。

1. 緒言

加硫ゴムがある種の油あるいは溶剤に接触すると、接触液体を吸収して膨潤する。これはゴムと溶剤とが自然に混合して溶液となるのと同様現象であり、液体を除くとほぼ完全に元の状態にもどる場合が多いが、膨潤によって体積膨脹、軟化、電気的特性の変化などが起り、ゴム固有の特性が失われる。このため、油や溶剤に接触してゴムを使用する場合は耐油、耐溶剤性が重要な問題となる。

ゴムの吸水の場合は、ゴムの網目構造は半透膜性をもつ弾性容器としてのみ働き、ゴムと水との親和力がほとんど無視できることを筆者が報告したが⁽¹⁾、油や有機溶剤による膨潤の場合は、ゴムと溶媒間の親和力が膨潤を支配し、したがって両者の化学構造によって膨潤度が非常に異なってくる⁽²⁾⁽³⁾。特に最近、化学構造の異なる各種の合成ゴムが汎用され、種々の油や溶剤に接触した状態でゴムを使用する機会が多くなったので、これらの合成ゴムと各種の溶剤間の親和力を測定することは重要な意味をもっている。

しかし、ゴムの耐油、耐溶剤性に関する従来の報告は膨潤量を比較するのみの報告が多く、ゴムと溶剤との親和力を定量的に示したものはほとんど見当たらない。膨潤量はゴムの弾性率にも大きく依存し、したがって配合組成および加硫条件によっても変化するので⁽⁴⁾⁽⁵⁾、膨潤量の比較のみでは不十分である。

このため、筆者は各種の合成ゴムと油、溶剤との多数の組合せについて平衡膨潤率を測定し、この結果を Flory 氏らによって開発された膨潤理論⁽⁶⁾に適用して、溶剤とゴムとの親和力を示す熱力学的定数 μ を求めてゴムの耐油、耐溶剤性の定量的比較を試みた。ベンゼンなどの簡単な有機溶剤とゴム間の μ の値はすでに報告された例も多いが⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾、筆者は特に工業的利用度の多い鉱物油（絶縁油、潤滑油など）中における膨潤性を中心として検討した。

なお、溶剤および油によって膨潤速度が著しく異なり、また吸収速度が Fick の拡散式に見かけ上よく適合することを見出し、過渡現象も追求した。

2. 実験

2.1 試料

実験に用いた試料の配合表を第1表に示す。

これらの試料は、まだ解明が不十分である充てん剤補強力による影響をさけて、ゴムと有機液体との相互作用を中心として検討する

* 日立電線株式会社電線工場 理博

** 日立電線株式会社電線工場

第1表 純ゴム配合試料配合表

試番	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
ゴムの種類	クロロブレン ンゴム (CR)	ブチルゴム (IIR)	天然ゴム (NR)	スチレンブタ ジエンゴム (SBR)	ニトリルゴム (NBR)
ゴムの配合	(ネオブレン) WRT 100 20 エチレンチ オウレア (NA-22) 1.2 ステアリン 酸 2 キノンジオ キソム (GMF) — ジベンゾチ アゾールジ サルファイ ド(DM) — 亜鉛華 — テトラメチ ルチウラム ジサルファ イド(TT) —	(ポリサーブ) チル #100 100 — 2 4 5 —	(RSS No.3) 100 — — 5 3	(フィルブレ) ン 1503 100 — — 5 3	(ハイカー) 1041 100 — — 5 3
加硫条件	140°C 1/2時間	140°C 1時間	140°C 1/2時間	140°C 1/2時間	140°C 1/2時間

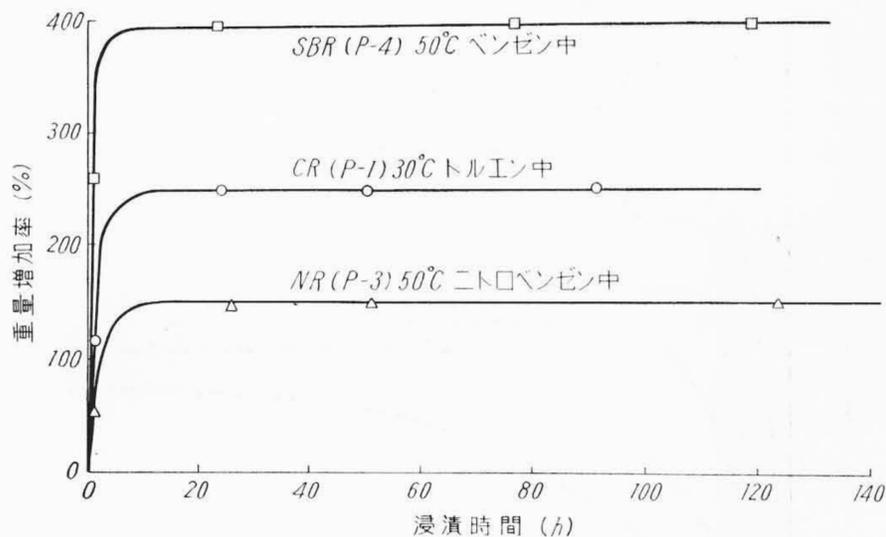
第2表 試験用溶剤および油

溶剤および油	摘要
ベンゼン	試験用一級品
トルエン	試験用一級品
モノクロルベンゼン	試験用一級品
ニトロベンゼン	試験用一級品
クレゾール	試験用一級品
アセトン	試験用一級品
四塩化炭素	試験用一級品
エチルアルコール	試験用一級品
ASTM No.1 ASTM No.2 ASTM No.3 トランス用絶縁油 O F ケーブル用油 マシン油	Enjay 製 Sun Oil 製 Sun Oil 製 日石製 昭石製 CR-1 日石製 C マシン油

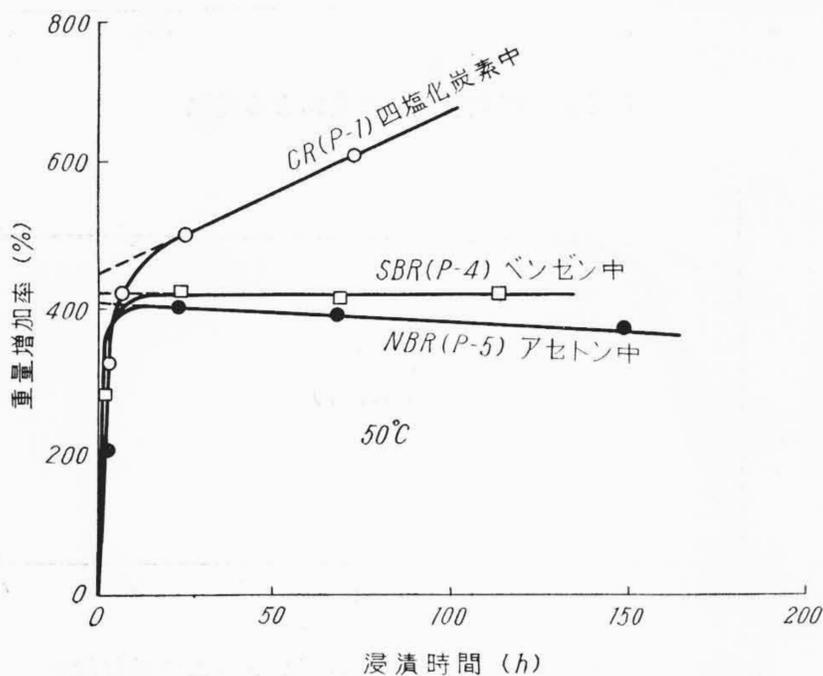
ために、充てん剤を配合しない、加硫剤とゴム分だけより成る、いわゆる基礎配合試料を用いた。

なお、これら5種のゴムの加硫系は、一般に汎用されているものの中から適当に選択したものである。これらの各配合を同表下示の条件で約 2mm の厚さに加硫成型し、1×2 cm² の大きさに裁断して供試試料片とした。

浸漬液の種類は第2表に示す。特に精製処理を行わず、市販品をそのまま供試した。



第1図 ゴムの溶剤浸漬中の重量増加状態



第2図 浸漬中のゴムの溶剤吸収状態

2.2 測定方法および結果

吸収状態の測定は、ASTM-D 471 に準じ、試料片を一定温度の油または溶剤中に浸漬して一定時間ごとに取り出し、所定の方法で表面に残着した液体を除いた後に化学天秤を用いて重量変化を実測した。

2.2.1 飽和吸収量

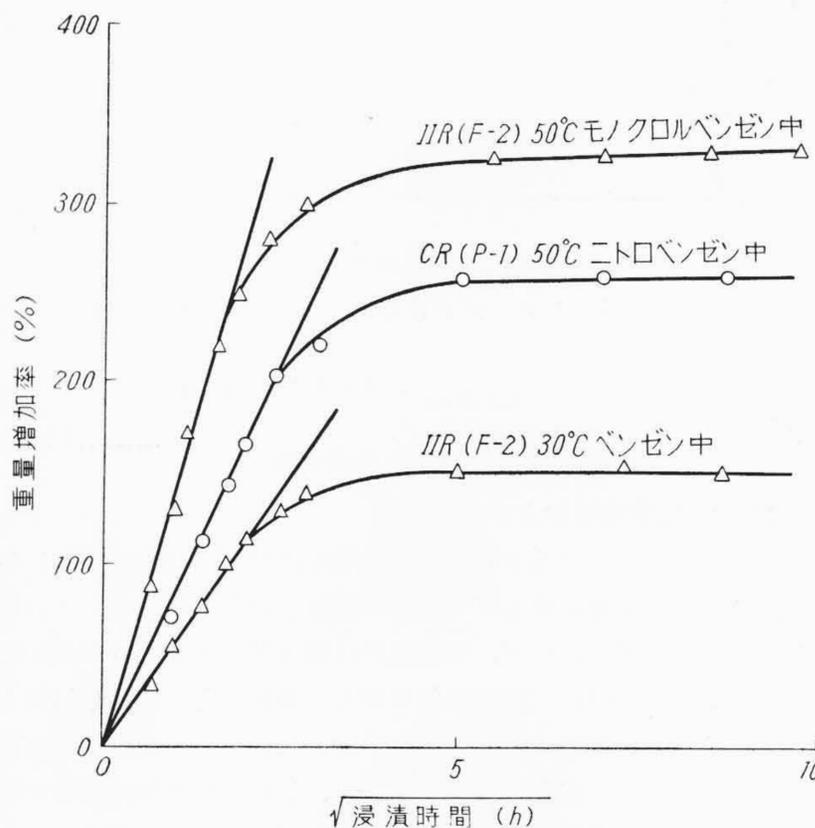
吸収状態の代表的な定測例の二三を第1図に示したが、一般の有機溶剤中では、最初急激に吸収し、大体1日程度で飽和状態となり、それ以後は重量変化率と浸漬時間の関係は直線関係となるのが普通である。この直線は横軸とほぼ平行になる場合が多いが、第2図に例示するように正または負の傾斜となる場合もある。これはゴムのクリープ、分子の切断あるいは抽出などの現象が併発しているためと推定されるので、飽和値としては Bueche 氏⁽⁹⁾の報告と同様に直線の延長と縦軸との交点をとった。

ベンゼン、トルエンなどの一般有機溶剤中では1~3日以内で飽和する傾向を示すが、粘度の高い油中などの場合は吸収速度が遅くなり、飽和までに2~3カ月を要する場合もある。しかし、吸収状態はほぼ同傾向を示すので、同じ取扱で飽和値を求めた。なお、

- (i) 吸収量が微量で測定誤差範囲内に入る場合
- (ii) 吸収量と浸漬時間の関係が直線とならない場合（吸収速度が遅すぎ、これに比べて浸漬期間が短く平衡に達しない場合、その他）
- (iii) 熱分解、溶解その他によって規則的な吸収状態を示さず、飽和平衡状態に達しない場合

第3表 試験油の特性

油	粘度 (セイボルト)		粘度指数	分子量	アニリン点 (°C)	比重 (25°C)
	100°F	210°F				
ASTM No.1	1031	93	101	488	124	0.88
ASTM No.2	1787	98	54	472	93	0.93
ASTM No.3	138	38	756	190	70	0.92
トランス用油	52.8	31.5	45	340	78	0.88
O F 用油	60.8	32	212	357	76	0.89
C マシン油	181	43	205	329	96	0.89



第3図 溶剤中におけるゴムの吸収状態

(iv) 一時的に直線関係を示すが、浸漬期間が長くなると分解その他の現象が併発して直線関係がくずれる場合
 などのような異常現象が実験中に認められ、正確な飽和値が実測できない場合もあった。この場合は、欠測値をなるべく避けるために近似法によって推定値を表示した。すなわち、(i) の場合は { } を用いて近似値を示し、(ii) の場合は漸近線接点を飽和値として () 内に近似値を入れ、(iv) の場合は直線部分の延長が縦軸と交わる点を仮想飽和値として [] 内に入れて表示した。(iii) の場合だけは分解として欠測値とした。

2.2.2 ゴム~液体間の親和性を示す μ 定数

μ は Flory 氏の膨潤式⁽⁶⁾ (1式) およびゴム弾性理論式⁽⁶⁾ (2式) を用いて計算した。すなわち、試料の200%モジュラス (τ) の実測値を(2)式に代入して試料の架橋度 (ν_e) を求め、ν_e と飽和膨潤度の実測値 (ν₂) とを(1)式に代入して μ を計算した。

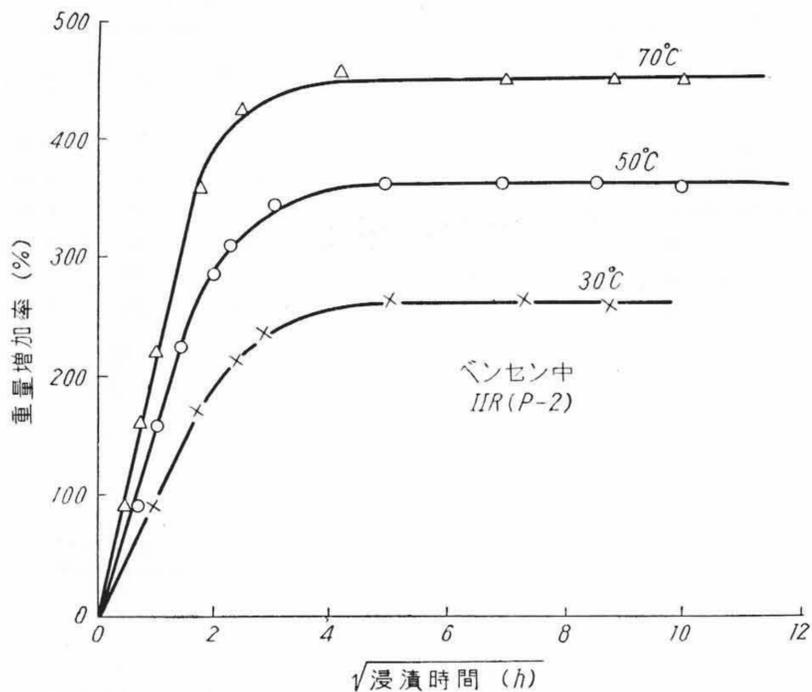
$$RT \left[\ln(1-\nu_2) + \nu_2 + \mu \nu_2^2 + V_1 \left(\frac{\nu_2}{V_0} \right) \left(\nu_2^{1/3} - \frac{\nu_2}{2} \right) \right] = 0 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ただし、V₁ は溶剤の分子容、V₀ はゴムの比容を示す。

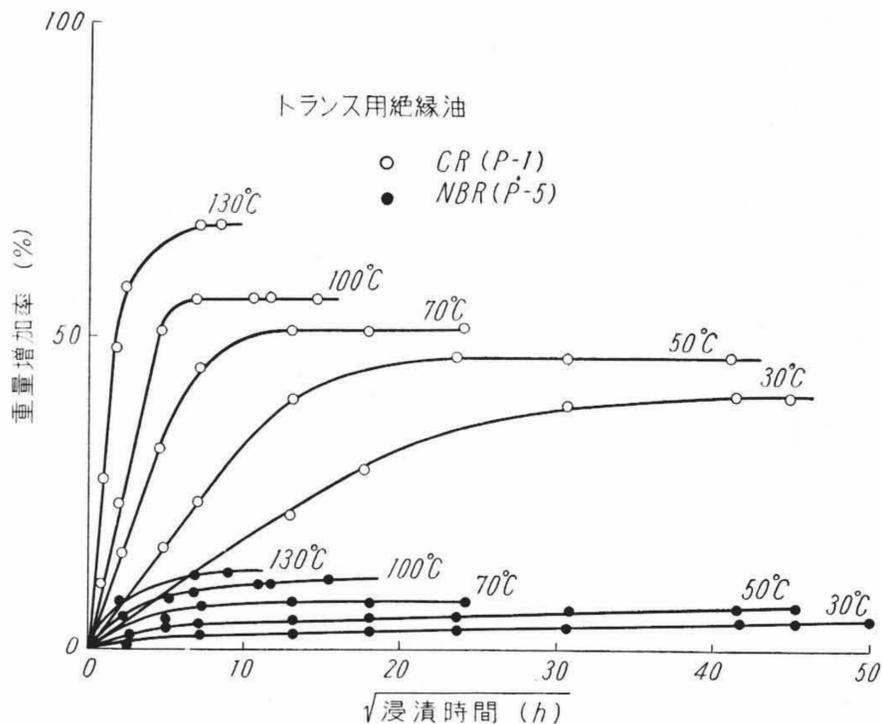
$$\tau = 4 RT V_0 \rho_2 \nu_2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ただし、α は伸張率、ρ₂ はゴムの比重を示す。

鉱物油の分子量は Fenske 氏の式⁽¹⁰⁾ (3式) によって求めた値が、氷点降下法で求めた値とよく一致することを確認したので、粘度 (SUS/100°F) および粘度指数の実測値から(3)式によって供試油の分子量を求め、この値を μ の計算に用いた。供試油の粘度測定結果、分子量の計算値その他を一括して第3表に示す。



第 4 図 ベンゼン中におけるブチルゴムの吸収状態



第 5 図 吸収状態の温度による変化

$$\text{分子量} = 240 + \frac{32310 \log\left(\frac{100^\circ\text{F の粘度}}{28}\right)}{305 - \text{粘度指数}} \dots\dots(3)$$

2.2.3 拡散定数および吸収速度

有機溶剤中におけるゴムの膨潤の場合は体積変化が大きいので、この吸収現象に対して Fick の拡散法則を適用することは困難であろうと思われたが、実験結果は第 3 図に示すように見かけ上ほぼ Fick の拡散式(板状試料の場合の簡略式を(4)、(5)式として示す⁽¹¹⁾)に準じた吸収状態を示す。なお、古川氏も吸収速度の遅い油中のゴム膨潤の場合において、比較的短期間の浸漬実験の結果、吸油量が浸漬期間の平方根に比例することを報告しており⁽⁴⁾、これも Fick の式の前半式(4)に準じていることを示している。

$$\frac{Dt}{d^2} < 0.06 \text{ では } \frac{Q_t}{Q_s} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{d^2}} < 0.555 \dots\dots(4)$$

$$\frac{Dt}{d^2} > 0.06 \text{ では } \frac{Q_t}{Q_s} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 \frac{Dt}{d^2}} 0.552 \dots\dots(5)$$

ここで D は拡散定数、 Q_t 、 Q_s は t 時間浸漬後および飽和時の吸収量、 d は板状試料の厚さを示す。

このため、吸収量と浸漬期間の平方根との直線関係部分の傾斜から t 時間後の吸収量 (Q_t) を求め、飽和吸収量 (Q_s) の実測値とともに(4)式に代入して見かけ上の拡散定数を求めた。

なお、 Q_s の値は前述のように、 Q_t と t との関係図の直線部分が縦軸と交わる点をとっているため、この直線が t 軸と平行にならない場合は、拡散定数の計算値は不正確となる。このため、平行関係が無視できない程度にくずれた場合は、飽和値は \square で囲んで表示した。

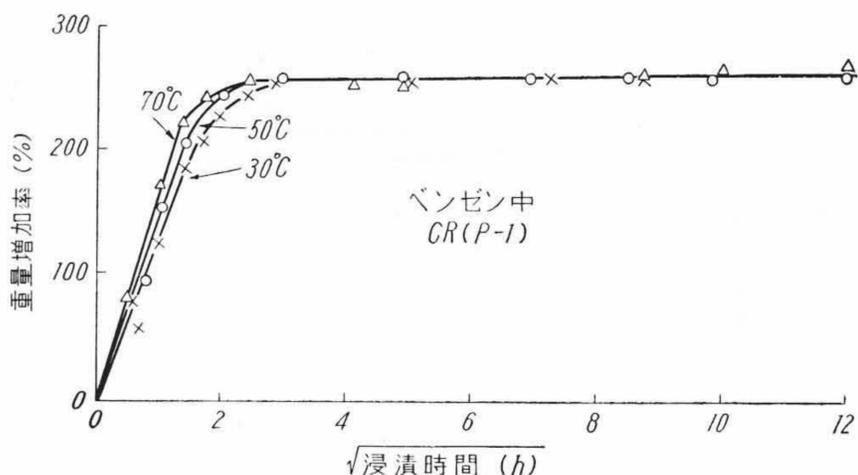
2.2.4 温度特性

飽和値の温度による変化は第 4~6 図に例示するように、温度上昇によって飽和値が増加する場合や、ほとんど差が認められない場合などが実測される。この変化の状態は、熱力学的意味をもつ μ の温度係数で表示した。

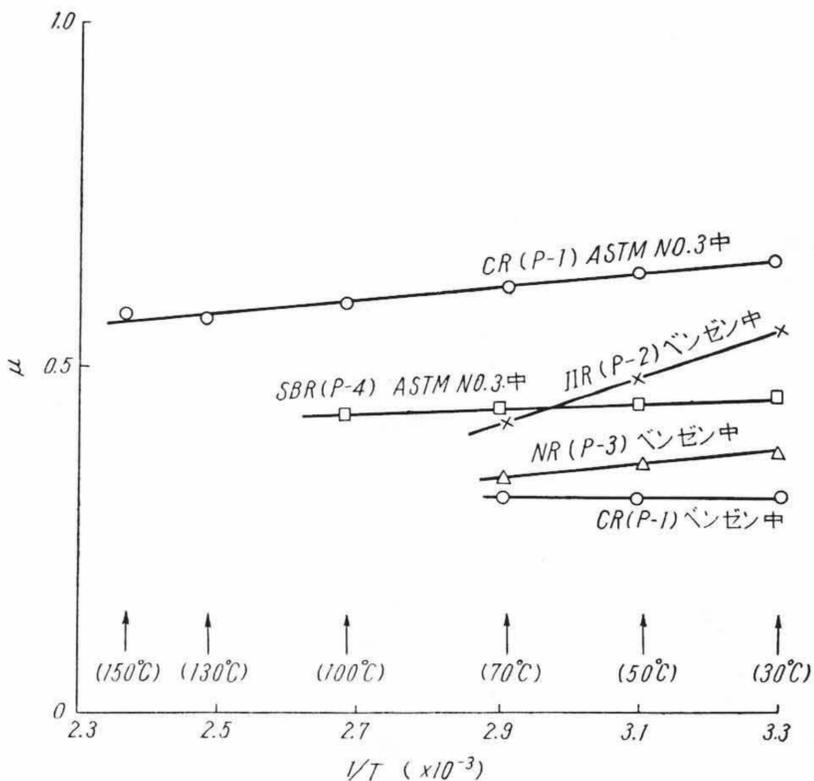
すなわち、 μ は(6)式に示したように、温度に無関係なエントロピ項: β 項(ただし、このエントロピは標準エントロピ)と絶対温度 (T) に逆比例する混合熱項: α 項の和として表わされる⁽⁶⁾⁽¹²⁾。

$$\mu = \beta + \frac{\alpha}{RT} \dots\dots(6)$$

実測した μ の値は第 7 図に示すようによくこの関係を満足させ



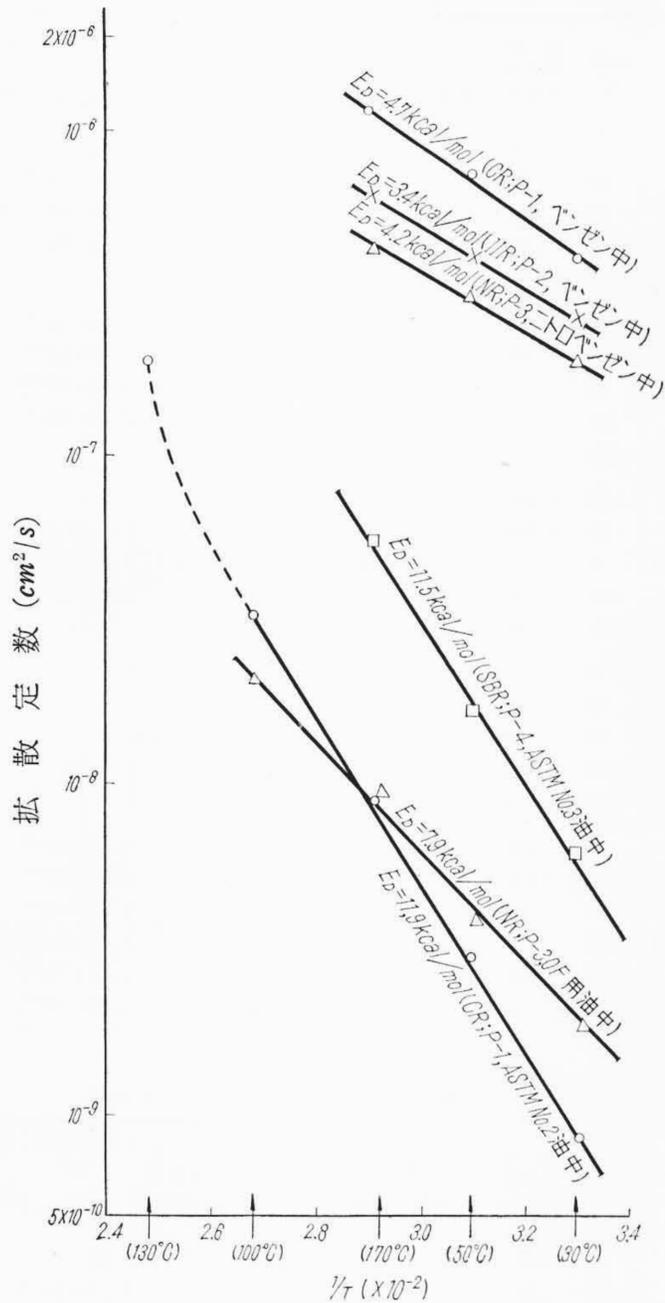
第 6 図 ベンゼン中におけるクロロプレンゴムの吸収状態



第 7 図 μ の温度特性

るので、 α/R の値を μ の温度係数として表示した。 R はガス定数を示す。

吸収速度の温度特性は、拡散定数の活性化熱を求めて表示し、比較した。実測した見かけ上の拡散定数と $1/T$ との関係を第 8 図に例示したが、大体においてよく直線関係が成立し、Arrhenius の式により拡散の活性化熱 (E_D) が求められる。ただし、熱分解その他の原因により、高温時(約 100°C 以上)の場合は直線関係



第8図 拡散定数の温度特性と活性化熱 (E_D)

からはずれる場合も認められたので、このときは直線関係の成立する温度範囲の E_D を求め、この範囲も併記した。

2.2.5 測定結果の表示

実測した結果および前述の方法で求めた化学定数を一括して第4~11表に示した。

3. 考 察

3.1 吸 収 速 度

3.1.1 油と有機溶剤との比較

ゴム中への一般有機溶剤の吸収速度はきわめて早く、拡散定数も $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 前後の値を示し、2mm厚の試料は1~3日程度で飽和する。しかし、鉱物油中、特に粘度の高い油中では吸収速度は急激に遅くなり、拡散定数も $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 前後の値であり、2mm厚の試料が飽和するために3カ月以上を要する場合もある。第9図にこの拡散速度の相違をクロロプレンゴムについて例示した。

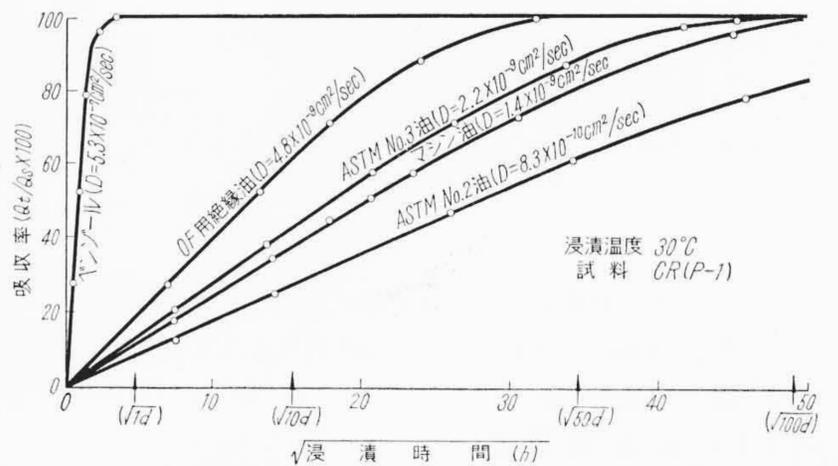
3.1.2 拡 散 定 数

ここで求めた拡散定数は前述のように見かけ上のものなので、あまり立ち入った考察は許されないが、この値を用いて二三の検討を行った。

アニリン点および粘度が極端に異なる ASTM-No.1およびNo.2油を除いて、供試油の粘度の逆数と拡散定数の関係を第10図に示したが、F. Bueche 氏⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾らが指摘していると同様にほぼ直線関係が成立し、同系統の油においては拡散速度が粘度に依存していると推定される。

第4表 純ゴムの耐溶剤性 (その1)

溶剤	ゴ ム	温 度 (°C)	飽和吸収量 (ΔW%)	一定時間後の吸収量 (ΔW%/h)	μ	μ の温度係数 ($\times 10^2$)	拡散定数 D (cm^2/s)	D の活性化熱 E_D (kcal/s)
ベンゼン	NR	30	397	222	0.38	0.6	6.8×10^{-7}	3.5
		50	410	280	0.37		10.3×10^{-7}	
		70	418	321	0.34		13.1×10^{-7}	
	SBR	30	407	206	0.32	0.4	7.2×10^{-7}	4.3
		50	399	258	0.32		11.7×10^{-7}	
		70	400	304	0.33		16.1×10^{-7}	
	IIR	30	248	81	0.56	2.9	2.7×10^{-7}	3.4
		50	349	142	0.48		4.1×10^{-7}	
		70	436	222	0.43		6.4×10^{-7}	
	NBR	30	248	92	0.49	0.3	4.1×10^{-7}	4.6
		50	245	122	0.49		7.3×10^{-7}	
		70	243	153	0.48		11.7×10^{-7}	
CR	30	258	101	0.31	-0.4	5.3×10^{-7}	4.7	
	50	258	135	0.31		7.6×10^{-7}		
	70	257	166	0.32		13.3×10^{-7}		
トルエン	NR	30	418	246	0.32	0.1	7.5×10^{-7}	2.1
		50	420	285	0.32		10.0×10^{-7}	
		70	423	325	0.32		13.0×10^{-7}	
	SBR	30	413	214	0.26	-1.2	7.5×10^{-7}	4.2
		50	399	261	0.28		11.8×10^{-7}	
		70	378	289	0.31		16.4×10^{-7}	
	IIR	30	418	—	0.42	2.3	2.6×10^{-7}	4.2
		50	467	200	0.38		4.5×10^{-7}	
		70	525	323	0.34		6.0×10^{-7}	
	NBR	30	174	65	0.58	0.3	4.0×10^{-7}	5.7
		50	172	86	0.55		7.0×10^{-7}	
		70	168	106	0.57		11.9×10^{-7}	
CR	30	248	115	0.30	0.4	6.0×10^{-7}	4.2	
	50	243	141	0.31		9.3×10^{-7}		
	70	238	163	0.31		13.3×10^{-7}		
モノクロルベンゼン	NR	30	560	285	0.30	0.9	5.6×10^{-7}	4.6
		50	568	348	0.30		8.2×10^{-7}	
		70	581	395	0.27		10.3×10^{-7}	
	SBR	30	552	248	0.24	0.9	5.4×10^{-7}	4.6
		50	541	305	0.25		8.8×10^{-7}	
		70	514	340	0.28		13.4×10^{-7}	
	IIR	30	544	140	0.41	2.1	10.6×10^{-7}	5.3
		50	617	217	0.38		3.0×10^{-7}	
		70	700	298	0.33		4.4×10^{-7}	
	NBR	30	655	174	0.19	0.1	2.1×10^{-7}	5.5
		50	650	232	0.18		3.7×10^{-7}	
		70	609	275	0.18		5.8×10^{-7}	
CR	30	364	144	0.21	0.8	3.9×10^{-7}	5.2	
	50	362	186	0.22		6.5×10^{-7}		
	70	346	225	0.24		10.4×10^{-7}		



第9図 クロロプレンゴムの吸収速度比較

拡散定数の活性化熱 (E_D) は3~13 kcal/mol 程度であり、大体、一般有機溶剤の場合は5kcal/mol 前後、油中の場合は10kcal/mol 前後の値となる。 E_D は拡散媒体のホール形成に要するエネ

第5表 純ゴム配合の耐溶剤性 (その2)

溶剤	ゴ ム	温 度 (°C)	飽 和 吸 収 量 (ΔW%)	一定時間後 の吸収量 (ΔW%/h)	μ	μ の 温度係数 (×10 ²)	拡散定数 D (cm ² /s)	Dの活 性化熱 E _D (kcal/mol)	
ニ ト ロ ベ ン ゼ ン	NR	30	103	31.4	0.79	3.1	2.0×10 ⁻⁷	4.2	
		50	141	53.2	0.71	3.1	3.1×10 ⁻⁷		
		70	180	79.3	0.66	3.1	4.3×10 ⁻⁷		
	SBR	30	212	45.5	0.59	1.3	1.3×10 ⁻⁷	6.9	
		50	237	69.2	0.56	1.3	2.4×10 ⁻⁷		
		70	257	105.4	0.53	1.3	4.7×10 ⁻⁷		
	IIR	30	3	1	2.8	3.1	2.6×10 ⁻⁷	2.1	
		50	16	2.7	1.5	3.1	7.2×10 ⁻⁷		
		70	40	7.5	1.1	3.1	8.7×10 ⁻⁷		
	NBR	30	1,064	154	-0.12	1.4	0.59×10 ⁻⁷	7.3	
		50	1,063	214	-0.10	1.4	1.2×10 ⁻⁷		
		70	1,024	290	-0.17	1.4	2.4×10 ⁻⁷		
CR	30	249	44.5	0.34	1	0.19×10 ⁻⁷	5.5		
	50	261	65.4	0.32	1	0.25×10 ⁻⁷			
	70	279	97.9	0.31	1	0.76×10 ⁻⁷			
ク レ ゾ ー ル	NR	30	23	5.2	1.36	4.8	1.1×10 ⁻⁷	6.3	
		50	39	11.9	1.06	4.8	2.0×10 ⁻⁷		
		70	49	24.9	0.97	4.8	5.7×10 ⁻⁷		
	SBR	30	50	5.9	0.96	5.3	0.33×10 ⁻⁷	11.8	
		50	70	15	0.84	5.3	1.3×10 ⁻⁷		
		70	94	32	0.75	5.3	3.3×10 ⁻⁷		
	IIR	30	{<1}	0	—	—	—	—	
		50	{<1}	0.7	—	—	—		
		70	{6}	2.2	2.16	—	—		
	NBR	30	1,225	63.4	-0.56	0	0.08×10 ⁻⁷	12.7	
		50	1,225	125	-0.56	0	0.33×10 ⁻⁷		
		70	1,225	218	-0.56	0	0.99×10 ⁻⁷		
CR	30	74	8.1	0.72	1.1	0.34×10 ⁻⁷	12.3		
	50	82	17.5	0.65	1.1	1.3×10 ⁻⁷			
	70	89	32.2	0.68	1.1	3.3×10 ⁻⁷			
ア セ ト ン	NR	30	15	16.5	1.35	0.8	8.4×10 ⁻⁷	9.7	
		50	17	16.6	1.37	0.8	22.0×10 ⁻⁷		
	SBR	30	23	24.5	1.15	0.6	8.1×10 ⁻⁷	7.1	
		50	26	25.8	1.14	0.6	16.5×10 ⁻⁷		
	IIR	30	{1.6}	1.6	3.03	—	5.8×10 ⁻⁷	—	
		50	{7.0}	3.3	1.86	—	5.4×10 ⁻⁷		
	NBR	30	{411}	243	0.33	1	5.3×10 ⁻⁷	3.5	
		50	{400}	410	0.35	1	7.5×10 ⁻⁷		
	CR	30	31	32.5	0.88	1.6	5.4×10 ⁻⁷	4.5	
		50	36	36.7	0.84	1.6	8.0×10 ⁻⁷		
	四 塩 化 炭 素	IIR	30	1,307	113	0.22	-1.3	1.5×10 ⁻⁷	4.5
			50	1,380	160	0.19	-1.3	2.4×10 ⁻⁷	
70			{1,350}	210	0.27	-1.3	3.7×10 ⁻⁷		
CR		30	450	241	0.31	5.3	2.7×10 ⁻⁷	4.5	
		50	625	355	0.12	5.3	5.8×10 ⁻⁷		
		70	{640}	512	0.11	5.3	9.7×10 ⁻⁷		
エ チ ル ア ル コ ー ル	IIR	30	(0.4)	0.09	2.7	—	—	6.8	
		50	(1.2)	—	2.5	2.4	—		
		70	(3.0)	0.6	1.5	2.4	—		
	CR	30	(1.6)	0.3	4.3	—	—	—	
		50	(2.7)	—	3.2	4.3	—		
		70	(6.0)	1.9	2.4	4.3	—		

第6表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その1)

油	ゴ ム	温 度 (°C)	飽 和 吸 収 量 (ΔW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の 温度係数 (×10 ²)	拡散定数 D (cm/s)	Dの活 性化熱 E _D (kcal/mol)
				(ΔW%/h)	(ΔW%/d)				
A S T M (No.1)	NR	30	117	—	19	0.51	1.5	2.64×10 ⁻⁹	6.6 (30~ 100°C)
		50	129	—	42	0.42		1.06×10 ⁻⁸	
		70	{140}	—	62	0.47		1.96×10 ⁻⁸	
		100	{156}	20.1	115	0.42		4.23×10 ⁻⁸	
	SBR	30	35	—	6	0.95	2.1	2.91×10 ⁻⁹	9.5 (30~ 100°C)
		50	48	—	13	0.82		7.26×10 ⁻⁹	
		70	53	—	25	0.78		2.20×10 ⁻⁸	
		100	59	8.9	43	0.73		5.40×10 ⁻⁸	
	IIR	30	不飽和	—	10	—	1.3	—	—
		50	不飽和	—	18	—		—	
		70	{267}	—	35	0.26		1.61×10 ⁻⁹	
		100	{178}	12.9	89	0.44		1.18×10 ⁻⁸	
	NBR	30	{1.2}	—	11	—	—	—	—
		50	{-0.1}	—	1.5	—		—	
		70	{-1.9}	—	0.5	—		—	
100		{-1.3}	—	—	—	—			
CR	30	(5.5)	—	0.9	1.75	3.6	1.67×10 ⁻⁹	8.2 (30~ 100°C)	
	50	(8.6)	—	1.6	1.45		4.15×10 ⁻⁹		
	70	13	—	3.6	1.21		7.73×10 ⁻⁹		
	100	8	—	6.7	1.48		1.39×10 ⁻⁷		
NBR	130	{-1.4}	-0.3	-1.2	—	—	—	—	
	130	{-1.4}	-0.3	-1.2	—		—		
	130	{-1.4}	-0.3	-1.2	—		—		
CR	130	12	—	4.8	1.25	—	3.36×10 ⁻⁷	—	
	150	12.7	—	13.3	1.48		1.30×10 ⁻⁷		
	130	12	—	4.8	1.25		3.36×10 ⁻⁷		
	130	12	—	4.8	1.25		3.36×10 ⁻⁷		
	130	12	—	4.8	1.25		3.36×10 ⁻⁷		

第7表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その2)

油	ゴ ム	温 度 (°C)	飽 和 吸 収 量 (ΔW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の 温度係数 (×10 ²)	拡散定数 D (cm ² /s)	Dの活 性化熱 E _D (kcal/mol)
				(ΔW%/h)	(ΔW%/d)				
A S T M (No.2)	NR	30	(220)	—	28	0.25	0.5	1.62×10 ⁻⁹	13.8 (30~ 70°C)
		50	229	—	57	0.22		6.20×10 ⁻⁹	
		70	{225}	—	108	0.23		2.31×10 ⁻⁸	
		100	{230}	53	185	0.21		4.81×10 ⁻⁸	
	SBR	30	(120)	—	13	0.47	1.3	1.16×10 ⁻⁹	5.7 (30~ 130°C)
		50	130	—	27	0.43		4.28×10 ⁻⁹	
		70	135	—	54	0.42		1.77×10 ⁻⁸	
		100	134	18	105	0.42		4.06×10 ⁻⁸	
	IIR	30	不飽和	—	8	—	—	—	—
		50	不飽和	—	20	—		—	
		70	不飽和	—	44	—		—	
		100	不飽和	11	125	—		—	
	NBR	30	{(2.5)}	—	1	2.70	3.3	—	—
		50	{(3.5)}	—	1.5	2.42		—	
		70	{(4.9)}	—	2.2	2.16		—	
100		3.6	2	3.8	2.40	—			
CR	130	5.1	2	4.9	2.13	2.8	—	11.9 (30~ 130°C)	
	30	(24)	—	2	0.93		8.34×10 ⁻¹⁰		
	50	38	—	6	0.72		2.99×10 ⁻⁹		
	70	40	—	11	0.69		9.08×10 ⁻⁹		
	100	46	5.1	25	0.63		3.25×10 ⁻⁸		
CR	130	54	14.8	51	0.56	—	2.02×10 ⁻⁷	—	
	130	54	14.8	51	0.56		2.02×10 ⁻⁷		

ルギといわれ、拡散分子の有効直径に比例するといわれているが⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、実用的には拡散速度の温度特性を示す定数ともなる。

3.2 膨 潤 度

3.2.1 μ と 実 用 性

飽和膨潤量から求めたμはゴムと液体間の親和力、すなわち、耐油、耐溶剤性を比較する定数となる。一般にμが0.5より小さい場合は良溶媒と呼ばれ、この系においてはゴムの膨潤が激しい。

NBRは鉱物油に接触した状態で実用されているが、この系の

μの値は1.5以上できわめて大きい。大体この程度以上のμを持つゴムと液体は常時接触して使用してもさしつかえないと推定される。

クロロプレンゴムは一応耐油性ゴムと称されているが、鉱物油中で浸漬して使用するのに危険であり、油滴が飛散する程度の箇所ならば実用に耐えることが経験的に知られている。このμの値は大体0.5の以上である。

ベンゼン中で0.5以上のμをもつゴムはなく、ベンゼンに耐え

第8表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その3)

油	ゴム	温度 (°C)	飽和 吸収量 (JW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の温 度係数 ($\times 10^2$)	拡散定数 D (cm^2/s)	D の活 性化熱 E_D (kcal/ mol)
				(JW%/h)	(JW%/d)				
A S T M (No.3)	NR	30	295	—	85	0.36	0.3	8.31×10^{-9}	10.4 (30~ 100°C)
		50	307	—	157	0.35		2.62×10^{-8}	
		70	[305]	—	248	0.37		8.68×10^{-8}	
		100	[237]	69.6	238	0.44		2.07×10^{-7}	
		130	[分解]	135	—	—		—	
	SBR	30	197	—	50	0.46	0.4	6.38×10^{-9}	11.5 (30~ 70°C)
		50	205	—	85	0.44		1.70×10^{-8}	
		70	204	—	153	0.44		5.58×10^{-8}	
		100	215	35.8	201	0.43		6.59×10^{-8}	
		130	[分解]	84.4	343	—		—	
	IIR	30	(560)	—	57	0.20	0.4	3.45×10^{-10}	1.6 (30~ 70°C)
		50	581	—	85	0.18		1.82×10^{-9}	
		70	[575]	—	160	0.18		7.25×10^{-9}	
		100	[613]	38.4	378	0.14		8.81×10^{-9}	
		130	[分解]	122	598	—		—	
	NBR	30	{(6.7)}	—	2	1.9	3	—	10 (30~ 150°C)
		50	[10]	—	3.3	1.7		—	
		70	12	—	6.8	1.6		3.66×10^{-8}	
		100	10.7	2.5	9.4	1.6		1.49×10^{-7}	
		130	10.9	6.7	13.4	1.6		8.67×10^{-7}	
150		12.9	5.7	13.4	1.5	5.33×10^{-7}			
CR	30	59	—	8	0.67	1.1	2.21×10^{-9}	13.1 (30~ 130°C)	
	50	64	—	17	0.64		8.47×10^{-9}		
	70	68	—	32	0.62		2.66×10^{-8}		
	100	75	11	60.1	0.59		6.20×10^{-8}		
	130	79	32.2	77.1	0.57		4.78×10^{-7}		
	150	78	23.1	79.3	0.57		2.53×10^{-7}		

第9表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その4)

油	ゴム	温度 (°C)	飽和 吸収量 (JW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の温 度係数 ($\times 10^2$)	拡散定数 D (cm^2/s)	D の活 性化熱 E_D (kcal/ mol)
				(JW%/h)	(JW%/d)				
ト ラ ン ス 油	NR	30	286	—	144	0.16	0.1	2.53×10^{-8}	9.8 (30~ 70°C)
		50	[286]	—	217	0.16		5.76×10^{-8}	
		70	[283]	—	350	0.17		1.53×10^{-7}	
		100	[317]	77	302	0.09		1.42×10^{-7}	
		130	[分解]	149	580	—		—	
	SBR	30	178	—	69	0.31	3.8	1.49×10^{-8}	11.2 (30~ 70°C)
		50	182	—	113	0.33		3.82×10^{-8}	
		70	184	—	204	0.33		1.22×10^{-7}	
		100	202	51.9	193	0.28		1.58×10^{-7}	
		130	[分解]	105	—	—		—	
	IIR	30	518	—	90	0.15	1.4	2.64×10^{-9}	14 (30~ 100°C)
		50	[554]	—	163	0.10		8.11×10^{-9}	
		70	[558]	—	335	—		3.36×10^{-8}	
		100	[590]	62	507	0.57		2.84×10^{-8}	
		130	分解	152	646	—		—	
	NBR	30	{4.7}	—	1.3	2.2	0.5	8.70×10^{-9}	11.8 (30~ 150°C)
		50	{6}	—	1.9	2.0		1.14×10^{-8}	
		70	{7.5}	—	4.2	1.8		3.57×10^{-8}	
		100	8.1	2	6.8	1.8		1.67×10^{-7}	
		130	9.7	3.8	10.2	1.7		4.18×10^{-7}	
CR	30	41	—	8	0.71	2.3	4.56×10^{-9}	10.7 (30~ 130°C)	
	50	47.5	—	16	0.65		1.39×10^{-8}		
	70	52	—	32	0.61		4.55×10^{-8}		
	100	55	10.6	52.5	0.59		1.07×10^{-7}		
	130	65	27.1	67.9	0.52		4.97×10^{-7}		

るゴムは供試した5種のゴム中には適当なものがないことがわかる。

3.2.2 μ と化学構造

鉱物油のアニン点と μ との関係を第11図に示したが、これより芳香族に富む液体ほど膨潤しやすく^{(17)~(19)}、この傾向は膨潤の少ない系において著しいことがわかる。

なお、G. Salomon⁽²⁾氏らは化学構造の異なった各種の溶剤中の膨潤度を実測しているが、筆者の得たベンゼンとゴム間の μ と、

第10表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その5)

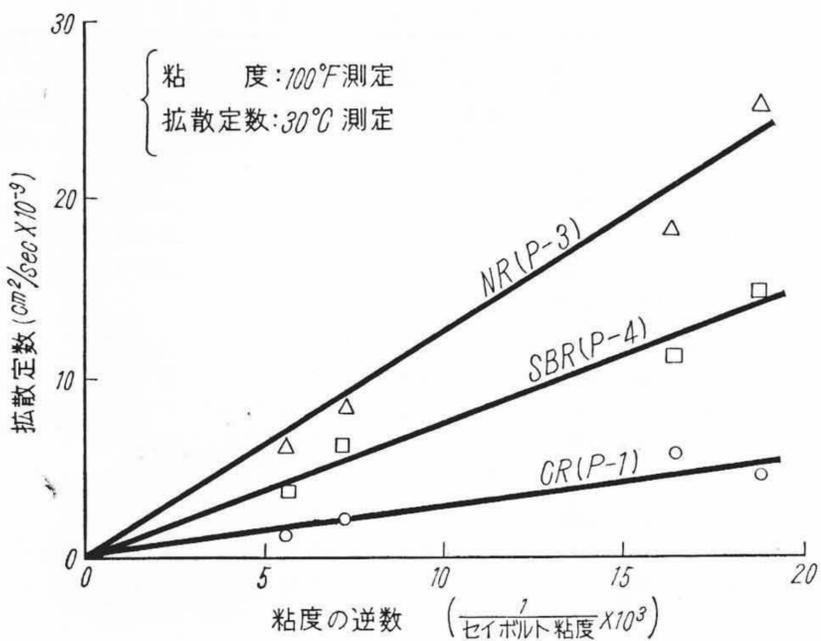
油	ゴム	温度 (°C)	飽和 吸収量 (JW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の温 度係数 ($\times 10^2$)	拡散定数 D (cm^2/s)	D の活 性化熱 E_D (kcal/ mol)
				(JW%/h)	(JW%/d)				
O F 用 油	NR	30	290	—	125	0.13	0.1	1.86×10^{-8}	7.9 (30~ 100°C)
		50	292	—	180	0.13		3.80×10^{-8}	
		70	[290]	—	282	0.13		9.46×10^{-8}	
		100	[312]	92	304	0.07		2.07×10^{-7}	
		130	[分解]	139	544	—		—	
	SBR	30	184	—	62	0.31	0.5	1.13×10^{-8}	8.5 (30~ 100°C)
		50	186	—	108	0.30		3.34×10^{-8}	
		70	189	—	161	0.30		7.19×10^{-8}	
		100	198	52	192	0.27		1.61×10^{-7}	
		130	[分解]	81	—	—		—	
	IIR	30	530	—	68	-0.10	2.5	6.34×10^{-9}	—
		50	558	—	127	-0.16		4.70×10^{-9}	
		70	[545]	—	315	-0.13		3.13×10^{-8}	
		100	(600)	58	460	-0.24		2.10×10^{-8}	
		130	[分解]	109	182	—		—	
	NBR	30	{3}	—	{0.02}	2.5	5.0	—	—
		50	{5.5}	—	{1.7}	2.0		—	
		70	{6.1}	—	4	2.0		—	
		100	{7.2}	2.6	5.8	1.9		—	
		130	9.3	3.9	8.8	1.7		4.81×10^{-7}	
150		9.4	4.2	9.5	1.7	5.46×10^{-7}			
CR	30	40	—	8	0.72	2.4	4.80×10^{-9}	4.5 (30~ 130°C)	
	50	49	—	5	0.63		1.13×10^{-8}		
	70	56	—	31	0.66		3.67×10^{-8}		
	100	59	10.9	51	0.55		8.92×10^{-8}		
	130	62	33	67	0.46		6.14×10^{-7}		
	150	67	24	68	0.49		3.76×10^{-7}		

第11表 純ゴム配合の耐油性定数表 (その6)

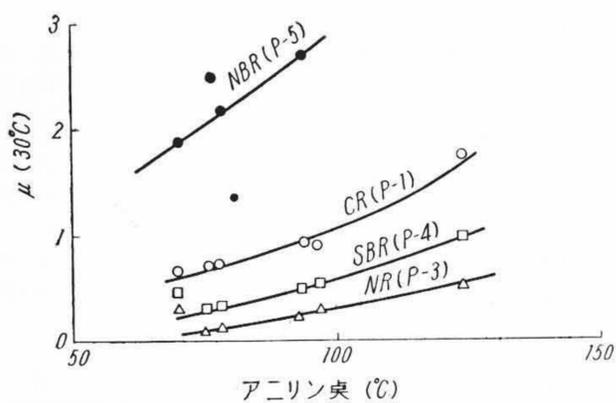
油	ゴム	温度 (°C)	飽和 吸収量 (JW%)	一定時間後 の吸収量		μ	μ の温 度係数 ($\times 10^2$)	拡散定数 D (cm^2/s)	D の活 性化熱 E_D (kcal/ mol)
				(JW%/h)	(JW%/d)				
マ ン ン 油	NR	30	223	—	57	0.31	0.1	6.53×10^{-4}	—
		50	[224]	—	106	0.34		2.24×10^{-8}	
		70	[分解]	—	170	—		—	
		100	[236]	48	231	0.28		1.01×10^{-7}	
		130	[分解]	89	—	—		—	
	SBR	30	120	—	24	0.51	-0.1	3.97×10^{-8}	10.7 (30~ 100°C)
		50	[131]	—	50	0.48		1.44×10^{-8}	
		70	[分解]	—	83	—		—	
		100	[116]	25	128	0.53		1.11×10^{-7}	
		130	[分解]	54	—	—		—	
	IIR	30	不飽和	—	26	—	—	—	—
		50	不飽和	—	53	—		—	
		70	[分解]	—	110	—		—	
		100	[413]	31	286	0.14		1.27×10^{-8}	
		130	[分解]	63	—	—		—	
	NBR	30	5.6	—	1.5	—	-4.3	—	—
		50	13.5	—	2.5	1.4		—	
		70	12	—	4	1.5		—	
		100	10	3	7.1	1.6		2.46×10^{-7}	
		130	8	3.3	—	—		—	
CR	30	28	—	3	0.87	2.4	1.38×10^{-9}	—	
	50	30	—	8	0.84		8.54×10^{-9}		
	70	[33]	—	17	0.80		6.18×10^{-8}		
	100	(40)	6.2	34	0.72		6.91×10^{-8}		
	130	(40)	15.1	—	0.72		—		

同じ系について G. Salomon 氏が実測した膨潤度とを、P. J. Flory 氏の膨潤式: (1) 式に適用すれば、G. Salomon 氏のゴム試料の有効架橋数 (ν_e) が求められる。したがって、G. Salomon 氏の膨潤度実測値から各系における μ が計算でき、 μ と化学構造の関係を検討できる。このようにして G. Salomon 氏の実測結果から求めた μ と化学構造との関係を第12, 13図に示す。

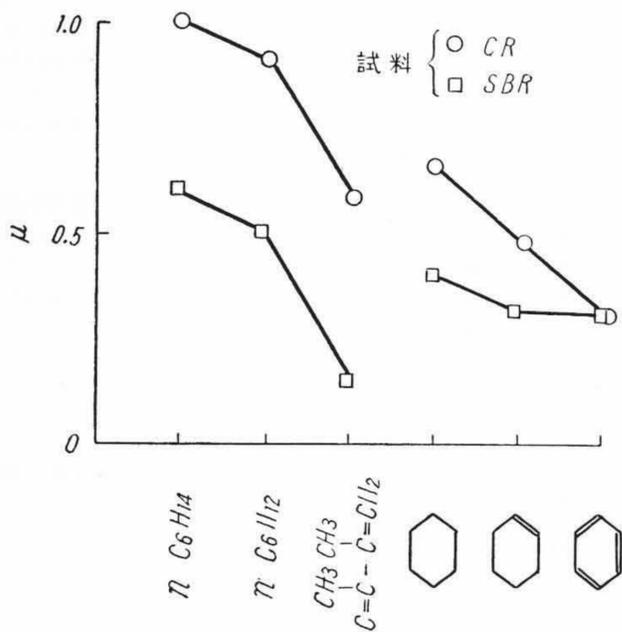
第12図はCの数が6個の各種構造の溶剤と μ の関係を示したものであるが、二重結合または環状化によって μ が小さくなり、



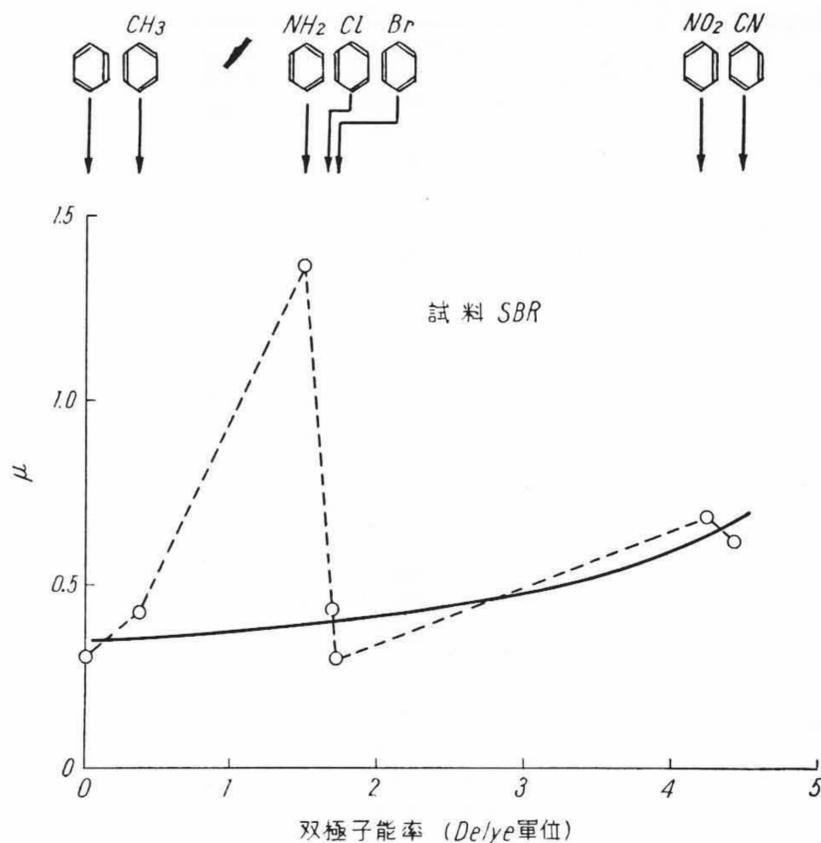
第 10 図 粘度と拡散定数の関係



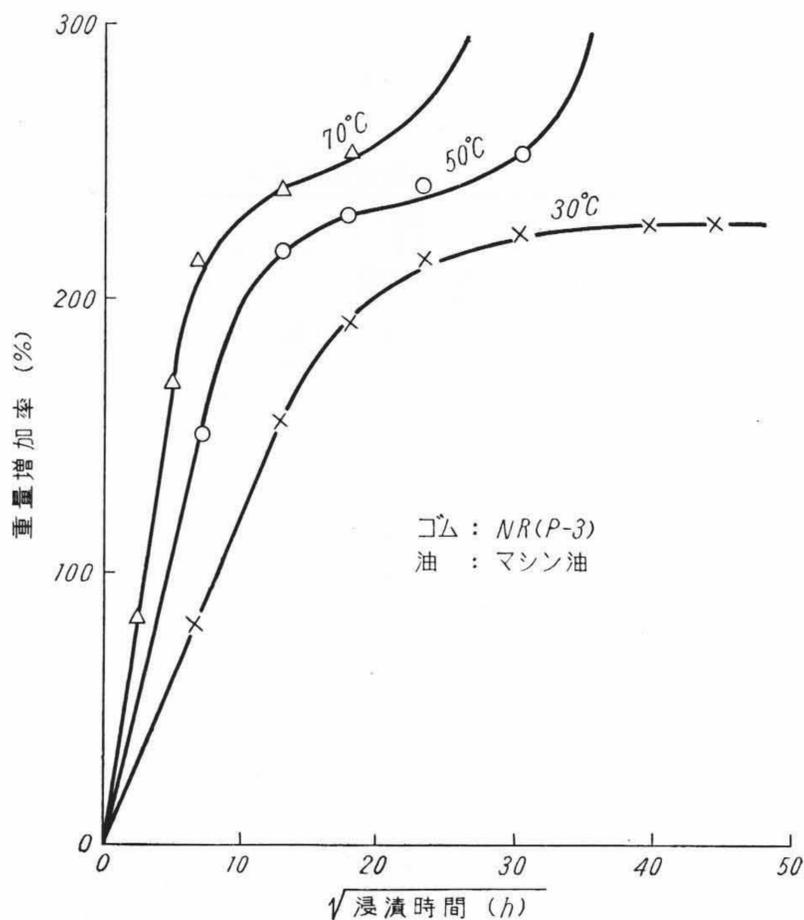
第 11 図 μ と鉱物油のアニリン点との関係



第 12 図 μ と二重結合性との関係



第 13 図 μ と溶媒の双極子能率の関係



第 14 図 高温浸漬中のゴムの劣化による異常吸収

膨潤能力が増加することを示している。G. Salomon 氏はこれを極性化とメチレン基の可動性の減少によるものと説明している。

第 13 図はフェニル基に各種の置換基を付加した溶剤について、溶剤の双極子能率と μ の関係を示したものである。試料の SBR は無極性なので、溶剤の極性が大きくなるほど μ が大きくなると推定され、この傾向は認められるが、フェニル基の膨潤能によっておおいさくされ、この傾向は大きく現われないものと推定される。また、アニリンの場合は、水素結合によって溶剤分子同志が会合しているために膨潤が少なく、 μ は例外的に大きくなると G. Salomon 氏はのべている。

このように、ゴムの膨潤は種々の要因で非常に変化するが、ゴムと液体間の μ 値によって、親和力を定量的に比較できる。

3.3 異常現象

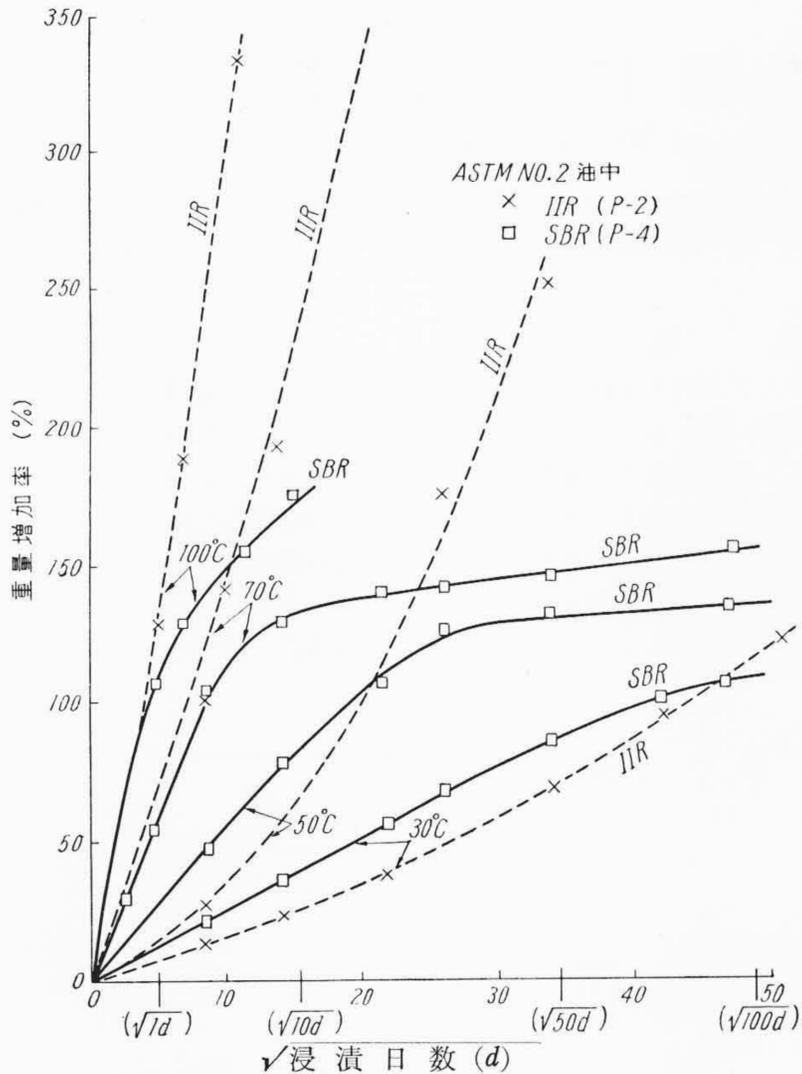
3.3.1 劣化

ゴムが膨潤している状態においては、ゴム分子がひずみ力をうけているので、分子切断などの劣化を受けやすいと推定され、高温において異常膨潤状態を示すものが多い。この 1 例を第 14 図に示す。高温で膨潤の激しい場合は、三次元網目構造が崩壊して溶解する場合も多い。耐油性定数表中で飽和値に破壊と示してあるのはこの場合を表わす。

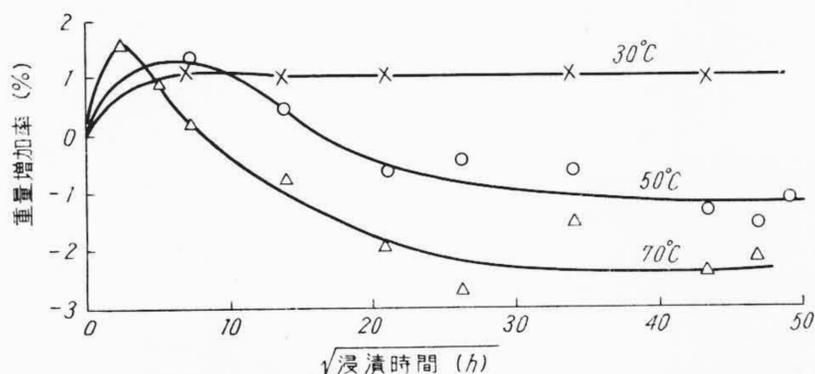
なお、浸漬期間と吸収値とが直線関係を示しながら、漸増していく状態もゴムの分子切断によるものと推定されている^{(20)~(21)}。

3.3.2 架橋切断

第 15 図に示すように、低温でも飽和の傾向を示さずに半永久



第15図 プチルゴムの油中における異常吸油



第16図 ASTM No. 1 油中のニトリルゴム (P-5) の抽出

的に吸収を続ける場合もある。

筆者は、ゴムの吸水の場合も同様現象を続けることを報告したが⁽¹⁾、吸水の場合は膨潤量が微小でこれにきつ抗するモジュラスが小さいためであると推定した。第15図の場合は膨潤量も大きく、温度も低いのできつ抗力の不足や熱劣化などが主要因とは考えられない。プチルゴムはキノンジオキシムのような特殊な架橋剤で架橋しており、また、同様に特殊な架橋剤を使用しているチオコール(架橋剤: 亜鉛華)、ハイパロン(架橋剤: マグネシア)などにも同じような現象を、高度の膨潤の場合に筆者は観察しているので、架橋結合が膨潤に従って切断するのではないかと推定さ

れる。しかし、この現象の解明にはさらに多くの実験を必要とする。

3.3.3 抽出

わずかではあるが抽出現象が認められる場合がある。第16図にこの一例を示すが、温度が高いと抽出も増える傾向にある。抽出されるのは不純物か、あるいは未架橋低分子量ゴムと推定され、この実験のような基礎配合の場合には一般に非常に少ない。しかし、油などの操作剤配合混和物では、抽出現象に留意しなければならぬことが容易に推定される。

4. 結 言

膨潤実験は酸化劣化、架橋切断などの異常現象を併発する場合もあり、正確な測定値を得ることができない場合もあったが、従来定量的表示の困難であった各種ゴムの耐油、耐溶剤性がこの論文にのべた取扱により、かなりはっきり比較できた。

膨潤速度は Fick の拡散式でまとめることができ、見かけ上の拡散定数およびその活性化熱によって、この概要をは握できた。

工業的利用度の多い鉱物油とゴム間の膨潤性を追求した報告は少ないので、この論文に示した諸定数が、なんらかの利用に役立てば筆者の最も幸とするところである。

最後にこの実験の測定および計算を手伝っていただいた佐川文雄君のご苦勞に感謝する。

参 考 文 献

- (1) 渡辺: 日本ゴム協会誌 投稿中
- (2) G. Salomon, G. J. Aerongen: J. Poly. Sci., 2, 355 (1947)
- (3) B. J. Eiseman: Refrigerating Engineering., 57, 1171 (1949)
- (4) 古川, 山下: 日本ゴム協会誌, 30, 955 (1957)
- (5) 牛尾, 吉川: 日本ゴム協会誌, 31, 276, 609 (1958)
- (6) P. J. Flory: Principles of Polymer Chemistry (Cornell Univ. Press., 1953)
- (7) G. Gee: Trans. Faraday Soc., 42 B, 33 (1946), 42, 585 (1946)
- (8) P. J. Flory: Chem. Rev., 35, 51 (1944)
- (9) A. M. Bueche: J. Poly. Sci., 15, 105 (1955)
- (10) Fenske: Ind. Eng. Chem., 24, 976 (1934)
- (11) 河合: 日立許論 別冊1号, 5 (1952)
- (12) 中島: 高分子展望 第3集 21 (1950) 高分子化学協会出版部
- (13) F. Bueche, W. M. Castin, P. J. Debye: J. Chem. Phys., 20, 196 (1952)
- (14) I. Auerback, W. M. Miller, W. C. Kuryla, S. D. Gehman: J. Poly. Sci., 28, 129 (1958)
- (15) G. J. van Amerongen: J. App. Phys., 17, 972 (1946)
- (16) A. Aitken, R. M. Barrer: Trans. Faraday Soc., 51, 116 (1955)
- (17) D. F. Fraser: Ind. Eng. Chem., 34, 1299 (1942)
- (18) D. F. Fraser: Ind. Eng. Chem., 35, 947 (1943)
- (19) J. J. Prendergast: Rubber Age., 54, 519 (1959)
- (20) A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman, J. H. Dillon: J. App. Phys., 15, 380 (1944)
- (21) A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman: J. Chem. Phys., 13, 3 (1945)