

加硫ゴムの溶解性試験の検討

都築 まどか*, 家田 紗子*, 村瀬 佑一*, 渡邊 裕之*

Study of the Solubility Test for Vulcanized Rubbers

TSUZUKI Madoka*, IEDA Mayuko*, MURASE Yuichi* and WATANABE Hiroyuki*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

In the Customs Tariff Schedules of JAPAN, "synthetic rubber" requires confirmation that it can be transformed by vulcanization with sulphur into non-thermoplastic substance, according to Note 4(a) to Chapter 40. It is known that general cross-linked polymers are non-thermoplastic and insoluble in the solvent. In this study, we examined the solubility of 12 synthetic polymers against chloroform and 140 °C o-dichlorobenzene and compared them before and after vulcanization. In the case of chloroform, all non-vulcanized polymers were dissolved, but all of them were swelled after vulcanization. However, in the case of 140 °C o-dichlorobenzene, 6 polymers showed the same solubility as chloroform before and after vulcanization, but another 6 polymers collapsed in 140 °C o-dichlorobenzene after vulcanization. Therefore, more polymers exhibited change of solubility before and after vulcanization with chloroform than with 140 °C o-dichlorobenzene.

1. 緒 言

前後の溶解性を比較したので結果を報告する。

2. 実 験

合成ゴムとは、一般的に、化学的に合成されたゴム状弾性を示す高分子物質の総称で、加硫と呼ばれる化学的に架橋構造を形成させる工程により、ゴム製品として実用的な強度や弾性を得る。合成ゴムを主鎖の不飽和結合の有無により大別すると、主鎖に不飽和結合を持ち、主に硫黄を用いて加硫を行うジエン系ゴムと、不飽和結合をほとんど持たない、もしくは全く持たず、有機過酸化物等の架橋剤を用いることで加硫を行う非ジエン系ゴムがある¹⁾。このほか、化学反応による架橋ではなく、物理的相互作用による疑似的な架橋によりゴム状弾性を示し、加熱による成形が可能な熱可塑性エラストマーがある。

一方で、関税率表における合成ゴムは、第40類注4に規定されているように、①不飽和の合成物質であること、②硫黄による加硫により不可逆的に非熱可塑性物質とすることができること、③この非熱可塑性物質が、温度18度から29度までにおいて、もとの長さの3倍に伸ばしても切れず、もとの長さの2倍に伸ばした後5分以内にもとの長さの1.5倍以下に戻ること等を満たすことが要件となる。

一般的に、三次元網目構造を持つ高分子は非熱可塑性（熱硬化性）を示すとされ²⁾、一般的な合成ゴムも、加硫による架橋構造で非熱可塑性物質となるとされている。加硫前の重合体は有機溶媒に溶解し、加硫後の重合体は架橋構造により有機溶媒に不溶になり、膨潤することが知られており³⁾、実際に加硫度の試験方法の一つとして、溶媒への膨潤性から架橋の網目濃度を求める測定方法も報告されている^{4), 5)}。本研究では、12種類の重合体について、クロロホルム及び140 °Cのオルトジクロロベンゼンに対する加硫

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料

以下のゴム及び熱可塑性エラストマー（いずれも関税中央分析所所蔵品）

ジエン系ゴム

- ①ポリブタジエン
- ②アクリロニトリルーブタジエン共重合体
- ③ポリイソブレン
- ④スチレンーブタジエン共重合体

非ジエン系ゴム

- ⑤水素化アクリロニトリルーブタジエン共重合体
- ⑥エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体
- ⑦イソブチレンーイソブレン共重合体
- ⑧臭素化イソブチレンーイソブレン共重合体
- ⑨エピクロロヒドリンーエチレンオキサイドーアリルグリシ

ジルエーテル共重合体

熱可塑性エラストマー

- ⑩スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体
- ⑪スチレンーイソブレンースチレンブロック共重合体
- ⑫水添スチレンーブタジエン共重合体

の12種類及びこれらを硫黄で加硫したもの（関税率表第40類注4(a)にある伸長性・復元性の要件を満たした加硫条件で実施）。

2.1.2 有機溶媒

クロロホルム（富士フィルム和光純薬）

オルトジクロロベンゼン（富士フィルム和光純薬）

2.1.3 溶解性試験に使用した容器

未加硫ゴムの溶解性試験（クロロホルム及びオルトジクロロベンゼン）及び加硫ゴムの溶解性試験（オルトジクロロベンゼンのみ）

ラボラントスクリュー管瓶 30 mL (φ 14.5 × φ 30.0 × 65 mm)

加硫ゴムの溶解性試験（クロロホルムのみ）

マルエム サンプル管瓶 50 mL (φ 25.8 × φ 35.0 × 78 mm)

2.2 装置

試験片作製に用いた装置（（株）東洋精機製作所製）

密閉式混練機 : LABO PLASTMILL 10M100

プレス機 : Mini Test Press MP-WCH

プレスカッター : CP-15

2.3 実験方法

2.3.1 ゴム試験片作製

未加硫ゴムの試験片は、熱プレス機を用いて加硫ゴムと同じ条件でプレスして厚さ 2~3 mm のシートを作成し、1 cm × 2 cm の試験片を 3 片切り出した。ただし、原料ゴムが低密度で粉体に近い性状である場合は、密閉式混練機を用いて素練りを行い、塊状にしてからプレスを行った。

加硫ゴムの試験片も同様に、厚さ 2~3 mm のシートから、同じ大きさの試験片を同数切り出した。

2.3.2 未加硫ゴムの溶解性試験

溶解性試験の溶媒にはクロロホルム及びオルトジクロロベンゼンを検討した。各試験片をクロロホルム 25 mL 又はオルトジクロロベンゼン 25 mL に 3 片ずつ浸漬させ、クロロホルムは室温で静置、オルトジクロロベンゼンは 140 °C のドライブロックバス中で静置し、2 時間毎に試験片の状態の変化（溶解、膨張）を観察した。

2.3.3 加硫ゴムの溶解性試験（クロロホルム）

各試験片の縦横及び厚さの 3 辺をノギスで測ったのち、クロロホルム 25 mL（膨潤した試験片全体が溶媒に浸かるように適宜追加）に浸漬させ、室温で静置した。2, 4, 6, 8, 24, 48, 72 時間経過時に試験片をクロロホルムから取り出し、表面の溶媒を軽く拭き取ったのち、ノギスを用いて手早く 3 辺の長さを測定して体積変化（3 検体の平均値）を記録した。

2.3.4 加硫ゴムの溶解性試験（オルトジクロロベンゼン）

各試験片をオルトジクロロベンゼン 25 mL に浸漬させ、140 °C のドライブロックバス中に静置し、2, 4, 6, 8 時間経過時に試験片の変化（膨潤、膨張、崩壊）を観察した。なお、試験片の膨張の程度が大きく容器から取り出せなかつたため、2.3.3 の試験のように 3 辺の長さは測定しなかつた。

3. 結果及び考察

3.1 未加硫ゴムの溶解性試験結果

未加硫ゴム試験片を室温でクロロホルムに浸漬させた結果、12 種類全てのゴムが溶解性を示した。各種ゴムの溶解に要した時間を Table 1 に示す。ほとんどのゴムが 6 時間以内に溶解し、イソブレンゴムとエピクロロヒドリンーエチレンオキサイドーアリルグリシジルエーテルゴムは 8 時間以内にほぼ溶解した。

また、140 °C のオルトジクロロベンゼン（以下、「熱オルトジクロロベンゼン」という。）に浸漬させた場合も 12 種類全てのゴムが溶解性を示し、クロロホルムを用いた場合よりも全体的に早く溶解した。各種ゴムの溶解に要した時間を Table. 2 に示す。

以上の結果から、今回検討した有機溶媒は、いずれも未加硫ゴムを溶解することが確認された。

Table 1 The solubility of non-vulcanized samples against chloroform.

Sample	2 h	4 h	6 h	8 h
①	▲	△	○	—
②	△	○	—	—
③	×	▲	△	○
④	△	○	—	—
⑤	△	○	—	—
⑥	▲	△	○	—
⑦	○	—	—	—
⑧	▲	△	○	—
⑨	▲	▲	△	○
⑩	△	○	—	—
⑪	○	—	—	—
⑫	△	○	—	—

×: expanded, ▲: slightly dissolved, △: moderately dissolved, ○: almost completely dissolved.

Table 2 The solubility of non-vulcanized samples against o-dichlorobenzene.

Sample	2 h	4 h	6 h	8 h
①	△	△	○	—
②	○	—	—	—
③	△	○	—	—
④	○	—	—	—
⑤	△	○	—	—
⑥	△	○	—	—
⑦	○	—	—	—
⑧	△	○	—	—
⑨	▲	△	○	—
⑩	○	—	—	—
⑪	○	—	—	—
⑫	○	—	—	—

▲: slightly dissolved, △: moderately dissolved, ○: almost completely dissolved.

3.2 加硫ゴムの溶解性試験結果（クロロホルム）

クロロホルムに浸漬後、経過時間にともなう各試験片の体積変化率の推移を Fig. 1 に示す。いずれの試験片においても 2 時間経過時点で膨潤が観察され、72 時間経過しても溶解されなかった。

上記 3.1 及び 3.2 の結果から、いずれの試験片においても、加硫前には溶媒に対して溶解していたものが、加硫を経て不溶になり膨潤するという物性の変化を観察できた。したがって、クロロホルムを溶媒として用いることにより、12 種類の重合体について加硫前後の溶解性の変化を確認できることが分かった。

未加硫ゴム及び加硫ゴムの溶解性試験の結果、6 時間経過時点では、未加硫ゴムは溶解が確認でき、加硫ゴムは溶解せず膨潤することが確認できるというように溶解性の違いが明確になることから、加硫確認のための浸漬時間は 6 時間以上が適当であると考えられる。

3.3 加硫ゴムの溶解性試験結果（熱オルトジクロロベンゼン）

加硫ゴムを熱オルトジクロロベンゼンに浸漬させた場合の試験片の形状変化を Table 3 に示す。2 時間経過時点では試験片の膨潤、あるいは膨張が確認されたが、浸漬を続けると約半数の試験片がふやけ始め、8 時間以内に形状が完全に崩壊するものが見られた。例として Fig. 2 に加硫ポリブタジエンの 2, 4, 6, 8 時間後の試験片の様子を示す。Fig. 2(a) では試験片の膨潤が確認されたものの、Fig. 2(c), (d) では試験片が崩壊し、液体中に細かく分散した状態が観察された。これにより、有機溶媒に熱オルトジクロロベンゼンを使用した場合、一部の重合体では試験片が崩壊し、加硫前後の溶解性の変化を容易に判別できないものがあることが分かった。

したがって、加硫を確認するための溶解性試験において、有機溶媒に熱オルトジクロロベンゼンを使用した場合は、ゴムの種類が限定されることが分かった。一方で、クロロホルムを使用した際は、今回試験した 12 種類いずれの重合体に対しても適用可能であることが分かった。

Table 3 The solubility or swelling of vulcanized samples against o-dichlorobenzene.

Sample	2 h	4 h	6 h	8 h
①	○	○	△	×
②	○	○	○	○
③	○	×	—	—
④	○	○	○	△
⑤	○	○	○	○
⑥	○	○	○	○
⑦	○	△	△	×
⑧	○	○	○	○
⑨	○	○	○	○
⑩	○	△	△	×
⑪	○	△	×	—
⑫	○	△	×	—

○: swelled (elastic), ○: swelled (soft), △: partly collapsed, ×: completely collapsed.

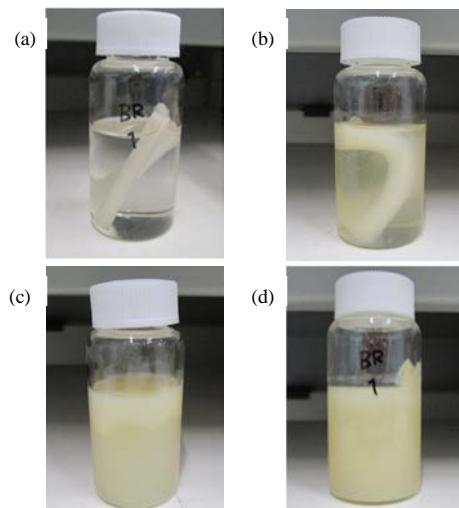


Fig. 2 The test pieces of vulcanized polybutadiene immersed in 140 °C o-dichlorobenzene after (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 6 h, (d) 8 h.

4. 要 約

12 種類の重合体について、クロロホルム及び 140 °C のオルトジクロロベンゼンに対する加硫前後の溶解性を比較した。クロロホルムを使用した場合は、12 種類の重合体全てにおいて加硫前は溶解し、加硫後は溶解せず膨潤した。一方、140 °C のオルトジクロロベンゼンを使用した場合は、6 種類の重合体において加硫前後でクロロホルムと同様の溶解性を示したものの、他の 6 種類では加硫前後ともに溶解した。したがって、140 °C のオルトジクロロベンゼンと比較してクロロホルムを用いる方が、より多くの重合体について加硫前後の溶解性の変化を確認できることが分かった。

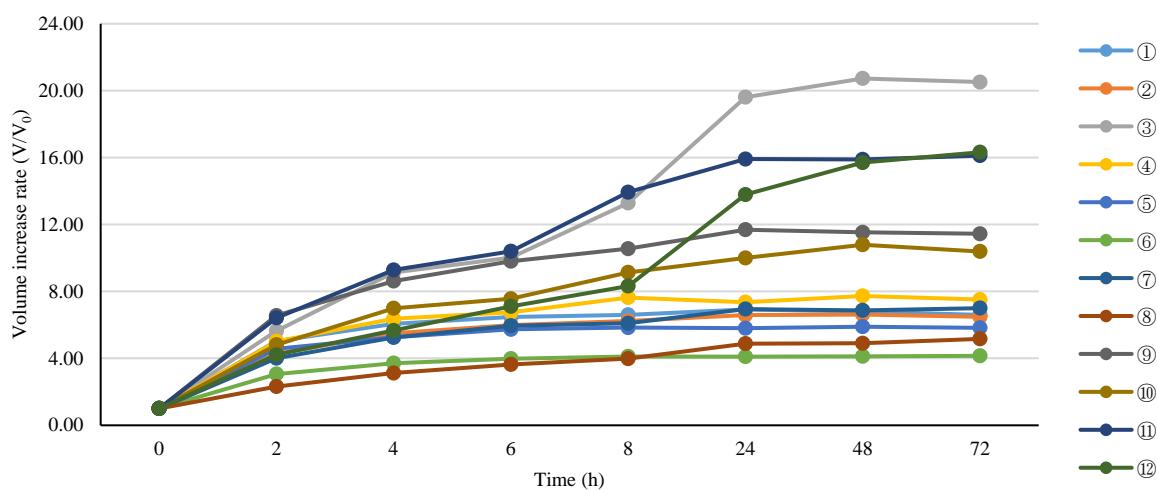


Fig. 1 Change over time in the volume increase rate of vulcanized samples against chloroform.
V: Volume after immersing. V_0 : Volume before immersing.

文 献

- 1) 編集委員会：日本ゴム協会誌， 72(12) P.705 (1999).
- 2) 高分子学会編：“高分子辞典第3版”， P.452 (2006)， (朝倉書店).
- 3) 古川淳二，山下晋三：日本ゴム協会誌， 30(12) P.955 (1957).
- 4) 藤田司郎：日本ゴム協会誌， 40(10) P.867 (1967).
- 5) 日本ゴム協会編：“ゴム試験法第3版”， P.119 (2006)， (丸善).