



バイトン®フッ素ゴム

バイトン®フッ素ゴム配合物の 加硫時に生成する 揮発性成分の分析

L. F. Pelosi, A. L. Moran, A. E. Burroughsおよび T. L. Pugh

フッ素ゴム配合物の加硫工程で生成する揮発性成分について、例えばフッ化水素やフッ化オレフィン等の生成を定性的にも定量的にも確認することは重要です。ここでは、ポリオール加硫およびジアミン加硫系のフッ素ゴム配合物について検討した。

すでに加硫物の高温分解物の同定については報告があります(1,2)。

実験の部

表Iに、四種類の代表的なフッ素ゴムの配合を示した。配合Aはポリオール加硫系、配合B、C、Dはジアミン加硫系です。練生地はロール練りで調製した。フッ素ゴムは通常二段階の加硫工程を行う。一次加硫はプレス加硫であり、例えば193 で10分間加熱する、次いで、二次加硫では、例えば232 で24時間、熱風循環炉（オープン）中で熱処理を行う。

フッ素ゴム、カーボン・ブラック、金属酸化物を個々に250 まで熱重量分析を行った結果、各々の成分の重量減少の和は、報告されている全重量減少の0.2%以下でしかなかった。このことから、加硫反応で水が生じ、配合物から失われることが示された。

以下の5種類の分析手段を用いた。

- 1) プレス加硫ないしオープン加硫時の全重量減少の測定。
- 2) 生成フッ化水素の定量。
- 3) 低沸点揮発性生成物の質量分析による定性。
- 4) 高沸点揮発性生成物のガスクロマトグラフィ質量分析(GC-MS)による同定およびガスクロマトグラフィ(GC法)による定量分析。
- 5) 二次加硫時に生成する高沸点成分の混合物の全重量の決定およびカルーフィッシャー法による水分の分析。

加硫時の全重量減少

約60gの練生地を193 で10分間プレスないしオープンで加硫し、スラブを作製した。全重量減少を測定し、フッ素ゴム配合物100gについての重量%で示した。オープン熱処理条件をプレス加硫条件にあわせて行った理由は、以降の検討では、プレス加硫を行わなかったためです。プレスないしオープン加硫後に、232 で更に12時間、24時間、36時間の熱処理を行い、累積重量減少を測定した。このデータから、加硫時に生成する揮発性成分の全重量が求められた。オープン加硫は、 ± 5 の温度範囲で行なった。

加硫時に生成するフッ化水素の定量

約6gのフッ素ゴム配合物(2×2×120mm)を採り、白金ルツボに入れ、重量測定後、ニッケル管に挿入し、炉中で加熱した。温度は ± 5 に保持した。乾燥空気を50cm³/分で流し、発生ガスをポリエチレン容器中の0.1N苛性カリ水溶液中に吸収させた。

表I	フッ素ゴム配合組成			
配合	A	B	C	D
Viton® E-60C	100	-	-	-
Viton® A	-	100	-	-
Viton® B	-	-	100	100
MTブラック	30	20	20	20
水酸化カルシウム	6	-	-	-
マグネシア	3 ^e	15 ^f	15 ^f	15 ^f
HMDAC ^g	-	1.25	-	-
DCHD ^h	-	-	3	-
アミン塩 ⁱ	-	-	-	1.8

- a バイトン®はデュポンパフォーマンスエラストマーの登録商標。
- b バイトン®E-60Cは、加硫剤を含んだフッ素ゴム。
- c バイトン®Aは二フッ化ビニリデンおよび六フッ化プロピレンのコポリマー。
- d バイトン®Bは二フッ化ビニリデン、四フッ化エチレンおよび六フッ化プロピレンのコポリマー。
- e 高活性マグネシア(マグライトD)
- f 低活性マグネシア(マグライトY)
- g ヘキサメチレンジアミンカーバメイト (DuPont Performance Elastomers社製 ㊦イック #1)
- h N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアミン (DuPont Performance Elastomers社製 ㊦イック #3)
- i アリサイクリック アミン塩 (DuPont Performance Elastomers社製 ㊦イック #4)

この溶液に吸収されたフッ化物イオンをOrion製フッ化物イオン電極で測定した。その精度は、0.2ppm \pm 1%であり、フッ素ゴム配合物の0.0004重量パーセントに相当する。結果は、フッ素ゴム配合物に対する重量パーセントで示した。ブランク試験でフッ化水素は装置と反応しないことを確認した。即ち、KHF₂を、350 で16時間の等温条件で分解した。計算量のフッ化物イオンが、KF残留物中とフッ化水素を補足するKOH水溶液中に検出された。

加硫時に発生する低沸点成分の分析

水より低沸点の生成物を低沸点成分と定義し、デュポンCEC103質量分析計(以下MSとする)を使用した。ガス混合物中の揮発性成分の重量は直接MSで定量分析した。

フッ素ゴム配合物を約1g採り、ガラス棒に吊し、約4kPaに減圧した200cm³の封管中で加熱した。プレスおよびオープン二次加硫の条件に沿って加熱後、ガス混合物の全圧力を測定し、試料を質量分析により分析した。

加硫時に生成する高沸点成分の分析

高沸点成分は、水および水より高沸点の成分である。昇温プログラム付き、TCD検出器付きのGC (Chromalytics M.P.3) を用いた。二段階の手順で行った。初めに約0.1gの試料を外径6.35mmのパイレックス管に入れ、これにヘリウム ガスを30cm³/分で流し、加熱炉中で、40 /分で昇温し、所定の温度、時間を維持した。揮発成分は、Poropak Qを充填した、長さ460mm、外径3.1mmのU字型のドライアイストラップで捕集した。

次いでこのトラップを2分以内に急速に200 まで加熱し成分の分離を行い、吸着成分は3% Dexsi1300GC/Chromsorb Wの、長さ3m、外径3.1mmのステンレス・スチール製のカラムで分離した。GC昇温プログラムは16 /分で25 から300 まで昇温した。

成分の同定は、GC-MS法によった。揮発成分は小型のドライアイスで冷却したTenax GCで捕集した。捕集成分を上述の条件でGC法で分離した。

カール フィッシャー分析と重量測定

加硫時に生成した高沸点混合物の分析は、約20gの試料を前述の様に、24時間等温加熱を行い、高沸点成分を集めて行った。乾燥した窒素ガスを30cm³/分で試料上を通し、ドライアイストラップに集めた。トラップを窒素ガス下で室温まで暖め、再秤量した。トラップの重量増を試料の重量減少で割った値は、全重量減少に対する高沸点成分の割合を示すと理解される。高沸点混和物は、カール フィッシャー法で水分を測定し、高沸点成分に対する重量%で示した。

結果および考察

フッ素ゴムには、種々の加硫剤および加硫促進剤が用いられる。ジアミン類、ブロック ジアミン(例えば、ヘキサメチレンジアミン カーバメイト)およびビスフェノールとオニウム塩類(例えば、1,4-ジヒドロキシベンゼンとテトラフェニールフォスフォニウム クロライド)の組み合わせ等があります。

フッ素ゴムの加硫の第一段階は、塩基によるフッ化水素の脱離であり、水およびポリマー鎖上に不飽和結合を生ずる((1)式)。ブロック ジアミンは、その場で分解し、炭酸ガスを発生し、生じた加硫剤は、架橋エラストマーを作り出す((2)式)。架橋反応の式(1)および(2)は、プレス加硫時に部分的に起き、二次加硫中に完成する。二次加硫中に、架橋反応(1)および(3)の副生成物である水を除去することで、反応(4)の逆反応を防ぐからである。

加硫時の重量減少

表IIから、オープン加硫時の重量減少は、プレス加硫時の約2倍であることが分かる。つまり揮発成分はプレス加硫では、容易には揮散しないと言える。即ち、通常のプレス加硫時に発生する揮発成分の量は、本実験より少ないと考えられる。

通常の加硫条件では、重量減少は、二次加硫の最初の12時間以内が最も大きい。これ以降は、減少の割合は著しく低くなる。

表II 累積重量減少

配合	A	B	C	D
一般的な加硫				
プレス、193、10分	0.32	0.28	0.26	0.27
オープン、232				
12時間	1.38	1.51	2.16	1.32
24時間	1.54	1.83	2.48	1.56
36時間	1.64	2.06	2.67	1.71
本法の加硫				
オープン、193、10分	0.69	0.78	0.81	0.68
オープン、232				
12時間	1.28	1.47	1.85	1.23
24時間	1.42	1.75	2.15	1.43
36時間	1.50	1.94	2.33	1.56

揮発性成分の組成

フッ化水素

フッ化水素^(7,8)のTLは3ppm⁽⁹⁾と非常に低いので、低濃度のHFを検出を試みた。フッ化水素は、本法の加硫試験では非常に少量しか発生しないことが分かった(表III)。

表III フッ化水素の発生

配合	A	B	C	D
一般的な加硫				
プレス、193 /10分	0.0007	0.0004	0.0004	<0.0004
オープン、232 /12時間	0.008	0.014	0.062	0.026

配合物Aからこの他に、4種類の成分が検出されたが、二次加硫では主に有機リンオキサイドが生成した。配合物Bからは、高沸点成分のヘキサメチレンジアミンのみ検出されたが、二次加硫後に著しく消失した。配合物Cからは4種類の高沸点成分が検出されたが、時間とともに消失した。配合物Dからは、2種類の高沸点成分が検出されたが、時間とともに消失した。

加硫時に生成する主な組成についてかなり完全な理解が、ここに示した結果をまとめることにより得られた。即ち、低沸点成分は主に二酸化炭素であり、ここで関心のある成分は高沸点成分であった。プレス加硫および24時間の二次加硫時に、フッ素ゴム配合物から生成する高沸点成分の%は、次式により計算される、

$$\text{成分(重量\%)} = A \times B \times C \times 10^{-4} \quad (5)$$

ここで、Aは表IIに示す全重量減少、Bは表VのGC分析による当該成分のパーセント、Cは表IVの高沸点成分として捕集された重量減少のパーセントである。例えば、配合物A 100gの試料からは、合計1.45gの水分と0.04gのR₃POが、一次加硫193 × 10分および二次加硫232 × 24時間で生成する。

この他にも、ここで検討しなかった因子が、生成物の組成および量に影響すると考えられる。重要な因子は、加硫温度、充填剤および架橋剤の種類と量、およびその不純物です。

配合	A	B	C	D
全揮発性分、重量%	1.5	1.8	2.5	1.6
H ₂ O、重量%	93	80	67	76
HF、重量%	1	1	2	2
CO ₂ 、重量%	3	17	18	14
加硫剤生成物、重量%	3	2	13	8

^u 一次加硫193 × 10分および二次加硫232 × 24時間で生成する

結論

- 1) フッ化水素は、加硫のいかなる過程においても、発生ガスの主成分ではない。
- 2) プレス加硫では、主成分は炭酸ガスと水である。
- 3) プレス加硫では、温度及びモールドの"締まり具合"は、重量損失に著しく影響する。
- 4) 二次加硫では、主成分は水および炭酸ガスである。その他の成分は促進剤から主に生成するものです。
- 5) フッ化炭素類の分解生成物は検出されなかった。

フッ素ゴム配合物の加硫の生成物の組成には、様々の要素が影響する。生成する物質の生理学的な影響は判らないので、フッ素ゴムの加硫の際は、十分な排気が絶えず必要であることを銘記したい。

配合	A		B		C		D	
	10分	24時間	10分	24時間	10分	24時間	10分	24時間
温度、	193	232 ^m	193	232 ^m	193	232 ^m	193	232 ^m
H ₂ O	98.6	96.6	93.5	98.1	69.4	83.6	85.1	90.0
C ₆ H ₅ CH ₃	0.1	0.1	0.0	0.0	1.2	0.5	0.0	0.0
HO-Ar-OH ⁿ	0.5	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R ₃ P ^o	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
R ₃ PO ^p	0.4	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
H ₂ N(CH ₂) ₆ NH ₂	0.0	0.0	6.1	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₆ H ₅ CHO	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	4.1	0.0	0.0
C ₆ H ₅ CH=CHCHO	0.0	0.0	0.0	0.0	18.5	8.9	0.0	0.0
C ₁₁ H ₉ N ^q	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	2.1	0.0	0.0
Alicyclic diamine ^r	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	13.9	6.9
Alicyclic amine分解物 ^s	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	2.0
その他 ^t	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	0.8	0.9	1.1

^m 193 /10分後、 ⁿ ポリオール架橋剤、 ^o 有機リン化合物、ポリオール加硫系の加硫促進剤、
^p 有機リンオキサイド、 ^q 加硫剤の分解成分、 ^{r,s} ジアミン加硫剤の成分、 ^t 未知物質

参考文献

1. R. R. Addiss, Jr., L. Pensak, and N. J. Scott, "7th National Symposium on Vacuum Technology Transactions", Pergamon Press, New York, 1961, p. 39.
2. V. L. Carter, Jr., D. A. Bafus, H. P. Warrington, and E. S. Harris, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **30**, 369 (1974).
3. J. F. Smith, *Rubber World* **142**, 102(1960).
4. J. F. Smith, and G. T. Perkins, *J. Appl. Polym. Sci.* **5**, 460(1961).
5. J. F. Smith, *Rubber Plast. Age* **42**, 59(1961).
6. K. J. L. Paciorek, "Chemical Crosslinking of Fluoroelastomers", in L. A. Wall, "Fluoropolymers", Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 291.
7. P. B. Kiroshko and M. P. Grimblat, *Kauch. Rezina* **3**, 6(1974).
8. W. W. Wright, *Br. Polym. J.* **6**, 147(1974).
9. "TLVs, Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air", American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Cincinnati, Ohio, 1974.

デュポンエラストマー 株式会社

www.dupontelastomers.co.jp

本社 〒 105-6133 東京都港区浜松町 2-4-1 世界貿易センタービル

TEL.(03)6402-6300 FAX.(03)6402-6301

横浜技術研究所 〒 224-0053 横浜市都筑区池辺町 3595 番地

TEL.(045)938-8101 FAX.(045)938-8102

Global Headquarters -
Wilmington, DE USA
Tel. +1-800-853-5515
+1-302-792-4000
+1-302-792-4450
Fax. +1-302-792-4450

European Headquarters -
Geneva
Tel. +41-22-717-4000
Fax. +41-22-717-4001

Asia Pacific Headquarters -
Singapore
Tel. +65-6275-9383
Fax. +65-6275-9395

South & Central America
Headquarters - Brazil
Tel. +55-11-4166-8978
Fax. +55-11-4166-8989

本冊子に記載されている情報は無償で提供するものであり、DuPont Performance Elastomers L.L.C.(米国本社)及びデュポンエラストマー株式会社(日本法人)が信頼する技術データに基づき作成されています。これらのデータは技術者の方々のご自身の判断とリスクの基にご使用いただくことを前提としています。『取り扱い上の注意』は、ご利用になるお客様のご利用条件が人体に悪影響を及ぼさないことを前提としています。製品ご利用や廃棄の状態などは弊社の管理が及ばない領域となりますので、この情報のご利用に関する保証の明示や暗示は基より、責任などは一切負わないものとさせていただきます。いかなる材料を御使用になる上でも、採用に先立ちご使用の条件に基づくコンパウンドの評価を必ず行ってください。本冊子の内容は、いかなる特許に関しても許可を与えたり特許の侵害を示唆するものではありません。本冊子に記載されている情報は製作時のデータに基づく為、仕様の変更がありえます。米国ホームページwww.dupontelastomers.com/日本ホームページwww.dupontelastomers.co.jpで最新情報をご確認ください。

注意:本製品は、人体への恒久的移植などの医療用途に使用しないでください。他の医療用途については、医療注意事項説明書H-69237をお読み頂き、デュポンエラストマー株式会社のカスタマーサービスに御相談ください。

バイトン®、バイトン®フリーフロー™、カルレッツ®、カルレッツ®スペクトラム™、カルレッツ®サハラ™、アクシアム®、ハイパロン®はデュポンパフォーマンスエラストマーの登録商標です。

著作権：2005年DuPont Performance Elastomers 無断転載禁ずる。