



Viton[®]
fluoroelastomer

技術資料 No.26 (A-61209) 11/68

バイトン[®] フッ素ゴムの加工時に起こる発熱分解について

Franz Haaf 著

緒言

バイトン[®] フッ素ゴムの上市から 10 年経過した時点で、バイトン[®] の配合物が発熱分解する事故が約 12 件報告された。事故は、混練り、押出、圧縮・トランスファまたは射出成型時に発生している。1958 年にデュポン社の研究室でバイトン[®] の素練り生地を再度ロール練りしている時、アルミニウム微粉末を含んだバイトン[®] 配合物が激しく発熱分解を起こしたのが最初であった。その後、アルミニウム粉末のような、こまかい金属粉を使用する場合に注意すべき事項が公表された。

しかしながら、この発熱分解の理由は明らかではなかった。例えば、冷えた生地を押出あるいはトランスファ成形中、バイトン[®] が焼けることがある。この場合は、あらかじめバイトン[®] 配合物を温めることにより解決される。また別のケースでは、バイトン[®] の単泡スポンジの配合物を 2.54cm 厚に圧縮成形している際に分解した。しかし、同じ配合でも、これより薄いスポンジでは幾度も何等問題なく作られている。

® は登録商標

著作権 ©1968 年 E.I. du Pont de Nemours and Company
(Wilmington Delaware 19898) は全版權を所有する

これまでの事例が示すように、この発熱分解は危険性を潜在的に含むので、その理由およびこの発生条件を究明すべく調査を行なった。バイトン®の配合と加工の際には、以下の点に留意すべきである。

1. よほどの注意を払わない限り、アミンまたはブロックされたアミンはバイトン®には避けること。カーバメイトを主体としたダイアック®加硫剤（ダイアック® No. 1、No. 3、No. 4）は指定された量のみを使用すること。ダイアック®No. 1、No. 3の使用量がそれぞれ 2phr、4phr を越えた場合は、圧縮成型時、相当な熱の蓄積を引き起こす。
2. 1.27cm 厚以上のスポンジを作る場合にはオベックス 42 または N, N ジニトロペンタメチルテトラミン系の発泡剤を使用してはならない。オベックス 42 を用いる場合には、プラテン温度を 153 以下に調節しなければいけない。バイトン®の単泡スポンジを作る際に、発泡剤としてアゾジカーボンアミドを用いる場合には、スポンジの厚さは 2.54cm 以下とし、温度を 204 以下とすれば安全のようである。
3. 押出、トランスファまたは射出成型には、あまり固いバイトン®生地を用いるべきでない。配合物を予熱することは多量の摩擦熱の発生を防ぐのに役立つ。また粘度の高いバイトン®AHV の配合物を押し出す場合は、バレルとスクリー温度を 116 程度にし、粘度の低いタイプ（バイトン®A および A35）の場合には 82 で十分です。

方法

デュボン 900 熱分析器を使用し示差熱分析を行なった。30mg のサンプルと標準物質（ガラスビーズ）を用意し、空气中、1 分間に 11 の割合で室温から約 480 まで加熱した。

示差熱分析のカーブの上昇はサンプルの発熱過程を、下降は吸熱過程を示す。またカーブの急激な変化は、急激な熱の発生か熱の吸収を示す。

次に圧縮成型時にバイトン®配合物中に生じる熱蓄積について知るため、成型作業中に生地の温度を測定した。この場合の温度測定にはバイトン®配合物の中心に達するように差し込んだ銅コンスタンタン熱電対を使用した。金型には、内径は同じで（3.3cm）高さが 1.27cm より 2.54cm までの異なるスチールのリングを用いた。このスチールリングの中は、シートから打抜いたバイトンの

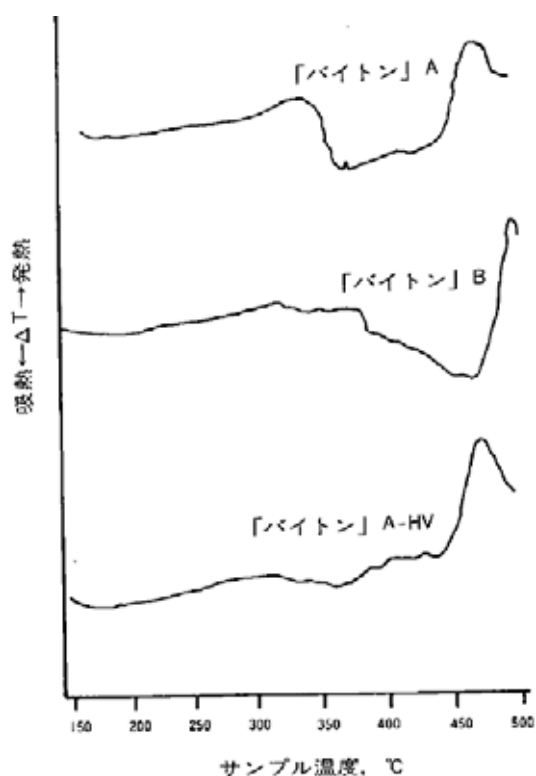
盤で完全に充填した。プレス時間は一般にバイトン®において推奨されているプレス加硫時間に等しい 30 分とし、プラテン温度は 260 までとした。この実験で経験した分解は爆発としては決して激しいものではなかったが、念のため金型の周囲を内径 12.7cm、厚さ 1.27cm のスチールのリングで囲い、プラテンは厚さ 30.5cm の砂袋で囲み予防策を講じた。

結果と考察

分解による事故についてすべての場合明白に理由を説明することはできなかった。唯一の例外は、計量ミスから多量のダイアック®No. 3 を使用した例である。しかしながら、調査した限りでは、他のすべての場合では、推奨配合と加工工程にほんの少しの変更を加えただけであった。すべての事故の一般的な共通点は、多量の熱発生と思われる。

バイトン®の発熱分解は非常な高温に関連している。バイトン®は少くとも 316 までは安定で、この点では、バイトン®は市販の他のどのエラストマーよりも優れている。バイトン®の優れた熱安定性は示差熱分析によっても

図 1 バイトン®ポリマーの示差熱分解カーブ



立証されている。すなわちパイトン®AとAHVのゴムポリマーは示差熱分析カーブから、426 以下ではほとんど発熱分解を起こさない。ただ 471 ではパイトン®AおよびAHVは激しく分解した。パイトン®Bではこの温度は493 であり、パイトン®Bの方が熱安定性が優れている。

図1でパイトン®AとBの示差熱分析カーブは発熱分解の起こる前に吸熱過程を示すが、恐らく揮発分の蒸発によると思われる。

パイトン®はゴムポリマーより標準配合物に近づけば近づく程、最大の分解を起こす温度はわずかずつ下っていく。しかしながら発熱反応はずっと低い温度(約316)からはじまる。発熱反応がこのように早くはじまるのは恐らくポリマーの脱フッ化水素(dehydrofluorination)により酸化マグネシウムとHFの反応が起こるからと思われる。図2に異なる量の加硫剤を含む配合物の比較を示した。意外にも、ダイアック®No.3の推奨量3phrを含んだパイトン®配合物では加硫反応と発熱との間に全く関連がない。このことは、加硫反応は、多量の熱を発生させることなくスムーズに進行していくことを示している。しかしダイアック®No.3の量を普通以上に増やすと、比較的低い(中位の)温度で激しい発熱反応が起こる。これはダイアック®No.1を増量した場合にも言える。オベックス42を含むスポンジ配合物は、さらに低い温度域で発熱した。オベックス42はアミンと窒素に分解することが知られていることから、オベックス42の分解生成物が加硫を促進し、比較的中位の温度で多量の熱を発生させたと推測される。示差熱分析の研究ではごく少量のサンプルを用いるので、生成熱は非常に速く拡散する。しかし実用上は熱拡散は極めて遅く、また熱蓄積は重要な要素となる。実際の加工条件になるべく近づけるため、量を増やした場合を調べた。厚さ2.54cmのパイトン®の標準配合物を加熱した場合、熱蓄積はほどほどであった。これは成型時、生地を温度を実際に測定して分かった。プラテン温度が260 の時ですら、生地の温度はプラテン温度よりほんの少し上昇しただけであった。しかし加硫剤を推奨量以上に増やした場合には激しい発熱反応が起き、生地の温度はプラテン温度をはるかに越えた。ダイアック®No.1またはNo.3を標準量の4倍にした配合物はプレス中で163 に加熱すると分解し完全に焼けてしまった。実験結果の概略を表1に示した。オベックス42を含む単泡スポンジ用のパイトン®配合物は、プラテン温度が153 以下の場合には極

表 図2のパイトン®の配合

配合	I	II	III	スポンジ
パイトン A	100	100	100	100
マグライト Y	15	15	15	15
MTカーボン	20	20	20	25
ブラック				
ダイアック No.3	3	6	12	--
ペトロラタム	--	--	--	3
混合活性剤 ⁽¹⁾	--	--	--	4.0
オベックス 42	--	--	--	7.5
ダイアック No.1	--	--	--	1.25

(1) アクアレックス NS 2 phr、アクトン 1 phr

図2 パイトン®配合物の示差熱分析カーブ

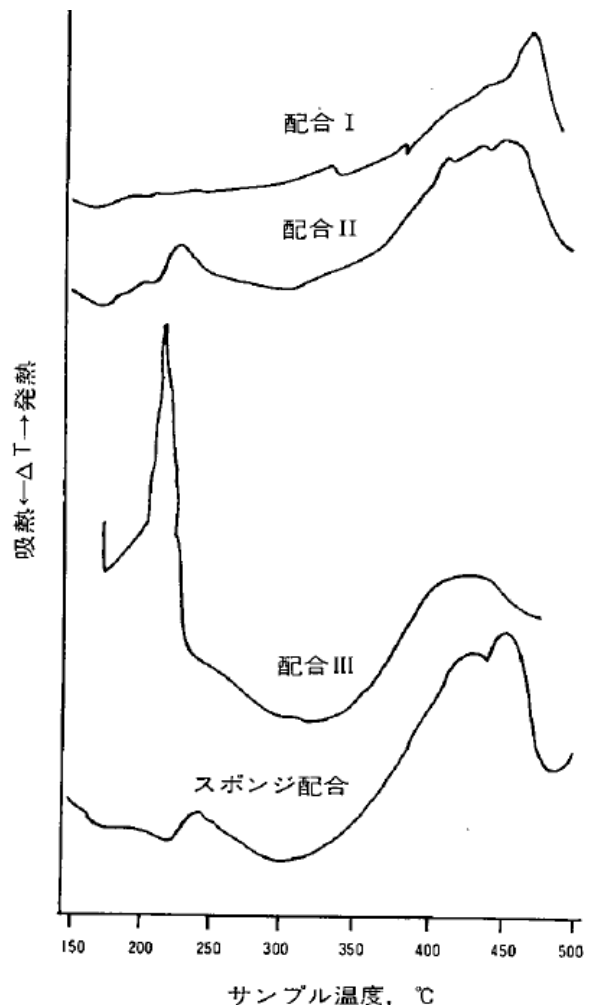


表 3-3 バイトン® 配合物の熱蓄積

A 100			
マグライト 15			
MT カarbon・ブラック 20			
ダイアック 下記の通り			
加硫剤 (phr)	金型温度 (°C) (1)	発熱 (°C) (2)	加硫物の外観
ダイアック No.3			
3	163	3	良
3	240	12	良
3	260	14	良
6	163	28	良
12	163	≥ 140	焦げる
ダイアック No.1			
15	163	3	良
3	163	19	良
6	163	≥ 140	焦げる

(1) 金型はスチールのリングで内径 2.87cm、高さ 2.54 cm

(2) 生地温度とプラテン温度の差

表 3-4 スポンジ用バイトン® 配合物の熱蓄積

バイトン 100			
マグライト 15			
MT カarbon・ブラック 25			
ペトロラタム 3			
混合活性剤 (3) 4.0			
オベックス 42 7.5			
ダイアック No.1 1.25			
金型の高さ (2) (cm)	金型温度 (°C)	発熱 (3) (°C)	加硫物の外観
2.54	128	9	スポンジ
2.54	145	20	II
2.54	153	23	II
1.27	153	13	II
2.54	163	140	焦げる
1.27	163	17	スポンジ

(1) アクアレックス NS 2 phr、アクトン 1 phr

(2) 金型はスチールのリングで内径 2.87 cm、高さは上記の通り

(3) 生地温度とプラテン温度の差

度の温度上昇は見られなかった。しかしながら 163 に上げたとき、非常に早い発熱反応が見られた。この場合、生地温度は最初はゆっくりと上昇し、突然上昇を早め、最後に配合物は完全に焼けてしまった。

意外にも金型の高さを 2.54cm から 1.27cm に低くしたところ、プラテン温度 163 では中程度の発熱反応が認められたにすぎなかった。またその結果できた加硫物はスポンジ状を呈し焼けたあとはなかった。表 II にはバイトン®のスポンジ用配合物で行なった実験の結果を示した。これらの実験によれば、成型サンプルの大きさと形が発熱分解に大きな影響を及し、また発熱分解の可能性はサンプルの厚さが増すにつれ高まるように思われる。

スポンジの配合剤の中で、多量の熱発生の原因となるものはオベックス 42 と考えられる。この発泡剤は高温でヘキサメチレンテトラミンと窒素に分解する。他のアミンと同様これは非常に反応しやすい加硫剤で、多量に存在する場合には激しい発熱反応を起こす。従ってアミンまたはブロックされたアミンはバイトン®配合物に多量に使用すべきでない。しかし未加硫生地中においてのみアミンが発熱分解を起こすらしいということに留意されたい。バイトン®加硫物とアミンが接触すると、徐々にではあるが、アミンは加硫物を脆化する。バイトン®の加硫剤として通常用いられるダイアック®は高温で分解するとアミンを発生させることは記憶しておく必要がある。しかしながら推奨量のダイアックを使用した配合物は、加工時に多量の摩擦熱の蓄積を避けるなら、まったく安全であると思われる。

多量の受酸体または金属粉が発熱反応を誘発する可能性に就いても調べた。マグライト Y を 50phr 含んだバイトン®配合物中で多量の受酸体の影響を調べてみたが、163 の成型時においては何ら多量の熱蓄積が認められなかった。また意識的に多量のアルミニウムと真鍮の粉をバイトン®の標準配合物に加えてみたが、成型時に多量の熱を発生するという事はなかった。

押出・射出・トランスファ成型時に発生する発熱分解の原因は恐らく摩擦熱であろうと思われる。未加硫のバイトン®配合物の示差熱分析の研究では、生地の温度が 288 から 316 に達すると発熱分解が起きている。また摩擦熱により非常に短い時間で局部的にこの程度の生地温度になることも否定できない。もちろん、多量の熱が発生する可能性は、充填剤またはマグネシアを多量に含んでいる極めて固い生地の場合には大きくなる。また射出成型では、シリンダー中にスコーチした生地があると、多量の摩擦熱が発生することもあり得る。

市 販 品

バイトン®フッ素ゴム	} DuPont Performance Elastomers L.L.C.
ダイアック加硫剤	
アクアレックス NS	R.T.Vanderbilt Co.,Inc から Darvan®NS として販売されている
オベックス®42	Stepan Chemical Co. Polychem Dept. Wilmington, MA 01887
アクトン®	J.M.Huber Co. 現在販売中止

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が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](http://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。

デュポンエラストマー株式会社

バイトン®事業部

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)6402-6320 FAX.(03)6402-6321

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

WWW.dupontelastomers.co.jp

DuPont 
Performance Elastomers