ゴムの工業的合成法 第7回 フッ素ゴム

入 江 貞 成

Industrial Synthetic Method of the Rubbers 7. Fluoroelastomer

Sadashige IRIE (DAIKIN INDUSTRIES, LTD., Chemicals Division, Technical Service Department, 1-1, Nishi-Hitotsuya, Settu-shi, Osaka, 566-8585, Japan)

There are different types of Fluoroelastomer in the market to meet specific user and fabricator requirements. FKM is one of them and provide excellent high temperature and aggressive chemical resistance in harsh environments. This report focuses on method for changing characteristics of FKM in accordance with purposes of use.

(Received on August 10, 2015)

Key Words : Fluoroelastomer, FKM, Iodine Transfer Polymerization

1. は じ め に

フッ素ゴムとはフッ素含有モノマーを含む合成ゴムの総称で、耐熱性、耐薬品性に優れた材料である。モノマーの組み合わせによって、フッ化ビニリデン系 (FKM)、テトラフルオロエチレン-プロピレン系 (FEPM)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル系 (FFKM) 等に分類され、用途に合わせて使い分けられている。市場で使用される量としてはフッ化ビニリデン系が最も多い。フッ化ビニリデン系フッ素ゴムには、フッ素濃度と加硫系の調整や選択により、更に様々な特長を付与することができ、加工性という観点からは分子量や分子量分布を考慮した設計がなされている。本稿では、主にこのフッ化ビニリデン系フッ素ゴムについての製法と特性を変化させる方法について記す。

2. FKM の 重 合 方 法

2.1 FKMの重合方法の種類

原料となる各種フッ素含有モノマーは、天然に存在する螢石 (CaF₂) を出発原料として硫酸を反応させ無水フッ酸を合成し、更に有機塩化物を反応させるなどして合成される。重合方法としては一般的には塊状重合、溶液重合、

懸濁重合、乳化重合の4手法があるがフッ化ビニリデン系フッ素ゴムにおいては主に乳化重合がその生産性の良さから採用されている。一部特殊なゴムにおいては溶液重合も採用されているが、ポリマー溶液の粘度上昇の問題があるため、その採用は非常に限定されている。また、過去には懸濁重合が幾度か検討され^{1, 2)}、製品として販売もされた経緯はあったが、懸濁溶剤として使用されていたフッ素系溶媒の使用制限などの影響もあり、現在は販売されていない。

2.2 FKMの基本的な乳化重合方法

フッ素ゴムポリマーの乳化重合は、フッ素含有モノマーをラジカル開始剤によって重合させている。一般的には加圧できる重合槽に重合水を導入して加熱し、モノマーを圧入した後に開始剤を添加して反応を開始する。分子量や分子量分布を調整するために連鎖移動剤を添加し、モノマー

入江貞成；ダイキン工業(株) 化学事業部 テクニカルサービス部 (〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1-1) ゴム開発担当課長チームリーダー。平成7年、大阪大学基礎工学部合成化学科卒業。同年、ダイキン工業(株)入社。現在に至る。専門は、高分子合成。

を追加することで反応を進行させる。所定のモノマーが反応した段階で重合を終了し、ポリマー粒子が分散した乳化液を得る。得られた乳化液は、凝析工程で凝析剤によってポリマー粒子と水に分離され、この含水ポリマー粒子を乾燥工程で加熱乾燥することによって塊状のポリマー（生ゴム）となる。凝析工程にはバッチ式と連続式があり、乾燥工程には箱型のオープンを用いる場合や押出機を用いる場合があり、これらはメーカーや品種によって異なる。工程フローの例をFigure 1に示す。

乳化重合において当初は乳化剤を使用しないいわゆる「ソープフリー」法で重合されてきた。しかし、ゴムの加硫性や特性を向上させるためにイオン性末端を削減することや、ヨウ素移動重合でポリマー鎖末端にヨウ素を導入されるようになると、ポリマー乳化粒子自身の水中での安定性が低下し、結果として乳化剤を添加して安定化させることが必要となった。しかしその後、使用する乳化剤の環境問題の懸念が発生したことから、環境負荷の少ない乳化剤への変更やソープフリー法への回帰も進んでいる。

2.3 FKMの各種乳化重合方法

重合圧力は0.5～6 MPaと広い範囲で採用される。特に高圧力で特殊な条件を満たせばモノマーを超臨界状態で重合することが可能である³⁾。この方法では、重合の場のモノマー濃度が高くなるために、低圧力での重合に比べて重合速度を非常に大きくすることができる。この結果、開始剤量を減らすことが可能となり、ポリマー末端のイオン性末端基量を低下させて、加硫速度や圧縮永久歪みを改善することができるようになった。

乳化重合の基本的な速度式として下記式(1)がある⁴⁾。重合速度 R_p はモノマー濃度 $[M]$ や乳化粒子数 N と比例関係にあることを示している。

$$R_p = k_p (N/2) [M] \quad (1)$$

R_p ：重合速度、 k_p ：生長速度定数、

$[M]$ ：モノマー濃度、 N ：乳化粒子数

たとえば前述の高圧（超臨界）重合ではモノマー濃度 $[M]$ を非常に高くすることで重合速度 R_p を大きくできるが、これだけでは重合速度は十分に上がらない。そこで乳化粒子数 N を大きくする技術が各社で検討されており、事前に非常に細かな種となる乳化粒子を乳化液中に生成させておき、その後、重合を行うマイクロエマルジョン重合法⁵⁾などがある。

乳化粒子数を増やすことで、乳化重合速度を大きくできるだけでなく、乳化粒子径を小さく抑えることが可能となる。これにより乳化液の安定性が向上し、得量を増やすなどの効果も期待できる。

フッ化ビニリデン系フッ素ゴムにおいても古くから連続重合が採用されている。カスケード法と呼ばれ、Figure 2のように2つの反応槽を直列に配置し、水が下から上へと満たされるように第一反応槽の上部と第二反応槽の下部を繋げる。連続的に水、乳化剤、開始剤、モノマーなどを供給し、高圧下で非常に大きな速度で重合を行っている⁶⁾。一般的なセミバッチ重合に比べて重合槽を重合反応に用いる時間の割合を大きく取れることから生産性がよ

Figure 2 カスケード法のフロー

Figure 1 FKM製造工程フローの例

く、また安定した品質のポリマーが得られる、などのメリットがある。

3. FKMの種類と特徴

3.1 フッ素原子とフッ素濃度について

フッ素原子はあらゆる元素と結合しやすく、特に炭素原子Cと最も強固な結合(C-F結合)を作る。C-F結合は結合エネルギーが高く、電気的に安定であり、フッ素化合物のさまざまな特長を発現している。炭素とフッ素の結合エネルギーは、一般的な合成ゴムの骨格である炭素と水素の結合エネルギーよりも大きくて安定なため、外から加えられる熱や紫外線のようなあらゆるエネルギーに対して耐性が向上し、優れた耐熱性・耐薬品性・耐候性等を示す。

フッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、フッ素含有モノマーの組み合わせによってTable 1のように、二元系、三元系、耐寒の3種類に分けられる。

各種フッ素含有モノマー自体が異なるフッ素濃度を持つため、組み合わせや割合によってポリマーのフッ素濃度を変化させることができる。フッ化ビニリデン（VDF）の割合を減らせばポリマー組成としてのフッ素濃度が高くなり、フッ素化合物の特長である耐油性や耐燃料性を強化させることができる。しかし、VDFはガラス転移温度を下げる役割を担っているため、耐寒性は悪化する。逆にVDFの割合を増やしてやればガラス転移温度を下げる方向になるが、結晶性が上がるためにゴム状態であるためにはVDFの割合には上限がある。

3.2 二元系FKM

二元系のポリマーでは、VDFと6フッ化プロピレン (HFP) の割合を変えるだけであるので、フッ素の濃度が高いことのメリットとデメリットのバランスによってフッ素濃度が決まる。市場に出ている二元系FKMはほぼ全てが、耐油性や耐燃料性などの特性と低温性やゴム状態のバ

Table 1 フッ化ビニリデン系フッ素ゴムの種類

種類	構造式
二元系	(フッ化ビニリデン：VDF，6フッ化プロピレン：HFP 共重合体) $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_m--(\text{CF}_2-\text{CF})_n-$ $\begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array}$
三元系	(フッ化ビニリデン：VDF，6フッ化プロピレン：HFP，4フッ化エチレン：TFE 共重合体) $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_m--(\text{CF}_2-\text{CF})_n--(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_l-$ $\begin{array}{c} \\ \text{CF}_3 \end{array}$
耐寒	(フッ化ビニリデン：VDF，パーフルオロメチルビニルエーテル：PMVE，4フッ化エチレン：TFE 共重合体) $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_m--(\text{CF}_2-\text{CF})_n--(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_l-$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}-\text{CF}_3 \end{array}$

ランスが良いとされるフッ素濃度66%程度に設計されている。

3.3 三元系FKM

三元系になれば4フッ化エチレン (TFE) が加わりゴム状態となる領域が拡大し、Figure 3のように、より広い幅でVDFの割合を変えても特性のバランスを取ることができる。結果、フッ素濃度としては66%程度から70%を超えるものまで様々な種類のものが市場に投入されている。フッ素濃度の高いグレードは優れた耐燃料性と共に燃料の透過が少ないために、特に自動車用途で燃料の蒸散を抑える用途に適しているが、フッ素濃度を上げるためにはVDFの割合を減らしており、ガラス転移温度は高くなる。

3.4 耐寒FKM

フッ素ゴムは優れた耐熱性や耐薬品性を有するが、他の合成ゴムに比べて耐寒性は良くない。二元系や三元系では、フッ素濃度の低い66%のものでもガラス転移温度は -20°C 近傍にあり、用途によってはガラス転移温度の更に低い耐寒FKMが使用される。耐寒FKMは、HFPの代わりにエーテル結合を側鎖に持つパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)などを共重合する。このビニルエーテルの働きによってガラス転移温度を更に下げることができ、Figure 4のように、VDF-HFP-TFE共重合体よりもゴム状領域が広がる。耐寒FKMは低温下でのシール性が良好であり自動車の燃料系統の各種シール材として使用される。

このように、フッ素ゴムは重合時のモノマーの組み合わせ

Figure 3 VDF-HFP-TFE 共重合体の組成図⁷⁾ Figure 4 VDF-PMVE-TFE 共重合体の組成図⁸⁾

せと割合によってフッ素濃度を調整することができ、各メーカーから用途に合わせたグレードがラインナップされている。

4. 加硫系と重合の関係

4.1 加硫系の種類

フッ素ゴムも加硫剤などさまざまな薬品を配合して、成形加工中に加硫を行う。フッ化ビニリデン系フッ素ゴムの加硫方法としては、ポリアミン加硫、ポリオール加硫、パーオキサイド加硫があり、それぞれの加硫機構、配合例や特徴はTable 2のようになる。

ポリマー主鎖と架橋反応するポリアミン加硫やポリオール加硫と、ポリマーの主鎖や分岐の末端に導入された架橋点と反応するパーオキサイド加硫では、それぞれのポリマーを合成する重合手法が異なる。

4.2 ポリアミン加硫とポリオール加硫

ポリアミン加硫やポリオール加硫では、ポリマー主鎖中のHFPに隣接するVDFが架橋点となる。ポリアミン加硫グレードとポリオール加硫グレードの違いによってポリマーは特に作り分けは必要ではなく、それぞれの特徴を活かす用途に適したフッ素濃度の調整等がされている。基本的にはVDFとHFPを含むFKMはポリアミン加硫もポリオール加硫もさせることが可能であるが、三元系でフッ素濃度の高いグレードはVDFの割合が少ないために架橋点が少なくなり、これらの加硫反応が進みにくくなる。

4.3 パーオキサイド加硫

パーオキサイド加硫させるためには、架橋点としてヨウ素 (I) や臭素 (Br) をポリマーや分岐の末端に導入しておく必要がある。ポリアミン加硫やポリオール加硫が難しい高フッ素濃度の三元系や、ポリアミン加硫やポリオール加硫に必要なVDF-HFP連鎖部分が存在しない耐寒系は、パーオキサイド加硫グレードとなっている。

パーオキサイド加硫は、ポリアミン加硫やポリオール加

硫で主鎖を架橋させるために必要であった金属酸化物が不要であるため、ポリアミン加硫やポリオール加硫の弱点であった耐酸性や耐スチーム性にも優れる。

末端にヨウ素を導入する代表的な手法としては1970年代後半に開発された「ヨウ素移動重合法 (Iodine Transfer Polymerization)」^{9, 10)}がある。

5. ヨウ素移動重合

5.1 ヨウ素移動重合のメカニズム

ヨウ素移動重合には $I(CF_2)_nI$ のようなフルオロアルキルヨウ化物 ($I-Rf-I$) が用いられる。Figure 5に示すように $I-Rf-I$ のヨウ素はラジカル成長末端 ($R \sim \cdot$) に移動して結合して図中の $R \sim I$ となり、ヨウ素が抜けたフルオロアルキルラジカル末端 ($I-Rf \cdot$) にモノマー (M) が結合してポリマー鎖が延長していく ($I-Rf \sim \cdot$)。ここで“ $I-Rf \sim \cdot$ ”は、他の末端にあるヨウ素を引き抜き ($I-Rf \sim \sim I$)、引き抜かれた部分はラジカル成長末端となってモノマーが結合することで延長されていく。このように、ヨウ素は、随時、成長末端に引き抜かれながら移動し、その際にモノマーが末端に追加されることで重合が進行する。結果として、末端にヨウ素を持つポリマー ($I \sim \sim \sim Rf \sim$

Figure 5 ヨウ素移動重合法の反応機構

Table 2 FKMの加硫機構、配合例や特徴

	ポリアミン加硫	ポリオール加硫	パーオキサイド加硫
加硫 (架橋) 機構	ポリマー主鎖中のHFP部分に隣接したVDF部分が任意に脱HFした部位 (2重結合部位) との架橋反応 		ポリマー末端及び分岐末端のI, Br等の架橋点との架橋反応
加硫剤	ポリアミン化合物	芳香族ポリオール化合物	多官能不飽和化合物
加硫促進剤	—	4級オニウム塩	有機過酸化物
受酸剤	金属酸化物	金属酸化物など	不要
特徴	機械物性に優れる	圧縮永久歪に優れる 耐熱性に優れる	機械物性に優れる 耐薬品性に優れる 2次加硫条件が穏やか
代表的用途	オイルシール ダイアフラム ペイント	ガスケット Oリング ホース	ダイアフラム 化学工業用シール

Figure 6 ダイエルTMサーモプラスチック概念図

～～～I) が得られる。

このヨウ素末端は、フッ素ゴムポリマーの主鎖には不活性であるラジカルに対して活性であるため、パーオキサイド加硫が可能となる。

5.2 ヨウ素移動重合の応用① (分岐ポリマー)

ヨウ素移動重合法では、モノマーを追加する際に側鎖にヨウ素を持った架橋サイトモノマーを添加することによって、主鎖の末端以外に架橋点となるヨウ素を導入することができる。こうしてできた分岐型のパーオキサイド加硫系のポリマーは分岐の無い物に比べて架橋密度を向上させることができ、成形品の圧縮永久歪みが向上する。

5.3 ヨウ素移動重合の応用② (ブロックポリマー)

途中で追加するモノマーの種類を変えることでブロックポリマーを合成することもできる。例えば、途中からフッ素樹脂組成のモノマーに変更することによって、フッ素ゴムとフッ素樹脂のブロックポリマーが得られる。このブロックポリマーでは、Figure 6のようにフッ素樹脂部分が結晶となって架橋点として働くことから、架橋剤不要で溶融成形することができ、その透明性やクリーン性を生かして半導体製造装置用Oリングや薬液輸送用チューブとして使用される。

6. FKMの分子量や分子量分布

フッ素ゴムの耐薬品性や耐熱性などの特性は、フッ素濃度や加硫系の調整や選択によって変えられる。練り性や流れ性などの加工性については、分子量や分子量分布を変えることで調整される。分子量と分子量分布は重合反応時の連鎖移動剤の種類や量、仕込み方で制御される。

一例として、ヨウ素移動重合法の分子量制御については、フルオロアルキルヨウ化物と反応させるモノマーの相対的な割合によって決定される。フルオロアルキルヨウ化物の割合が多くなれば、それだけポリマー末端が多くなることとなり、ポリマー分子あたりの分子量は低くなる。ま

たヨウ素移動重合がリビング重合の性質を示すことから得られるポリマーの分子量分布 (M_w/M_n) も 1.5 ~ 1.8 と非常にシャープなものが得られる^{9,10)}。

また種々の方法でバイモダルな分子量分布に設計されたポリマーも開発されている^{2,11)}。これらのポリマーの一部は加工性、特に押出成形性が向上しており自動車用の燃料ホースなどに採用されている。

7. 最 後 に

上述した製法や特性を変化させる方法は、フッ素ゴム製造の基本である。これらの技術を基盤として、自動車や化学用途の要求特性の高度化、加工時の生産性向上や製品としてのコスト要求に応じるため、最近の各フッ素ゴムメーカーでは更なる開発や製造方法の最適化が行われている。

特性の向上や弱点の克服、製造技術の更なる進化を継続し、今までフッ素ゴムが使用されなかった用途への展開等、新しい価値の創造や提案へと繋がって欲しい。

References

- 1) Kometani, Y.; Nakamura, N.; Nakagawa, S.; Furukawa, Y.; Tomoda, M.; Oka, M.; Nakagawa, T.; Miyata, Y.: Jpn. Tokkyo Koho 1976-8432 (1976)
- 2) Saito, H.; Kobayashi, H.; Masuda, Y.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1987-32139 (1987)
- 3) Tokuno, S.; Saito, H.; Higuchi, T.; Komatsu, S.; Koyama, S.: WO2001/034666
- 4) Oki, M.; Osawa, T.; Tanaka, M.; Chihara, H.: In "Kagaku Daijiten", Tokyo Kagakudojin, Tokyo, p.1219 (1989)
- 5) Entsuo, J.; Anjiero, R.; Enriko, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1987-288609 (1987)
- 6) Weaver, S.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1974-82791 (1974)
- 7) Satokawa, T.: In "Fussojushi Hand Book", Nikkan Kogyo Shim-bun, Ltd., Tokyo, p.553 (1990)
- 8) Albin, J., R.; Gallagher, G., A.: USP 3,235,537
- 9) Tatemoto, M.: Proceeding of The First Regular Meeting of Soviet-Japanese Fluorine Chemists, 165 (1979)
- 10) Tatemoto, M.: Kobunshi Ronbunshu, **49**, 765 (1992)
- 11) Oka, M.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1977-76359 (1977)

日本語表記参考文献

- 1) 米谷穰, 中村直哉, 中川深一, 古川泰義, 友田正康, 岡正彦, 中川恒夫, 宮田康夫: 特公昭51-8432 (1976)
- 2) 斉藤廣, 小林紘, 増田義典: 特開昭62-32139
- 3) 徳野敏, 斎藤秀哉, 樋口哲也, 小松聡, 小山哲: WO2001/034666
- 4) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀明: 化学大辞典, 東京化学同人, 東京, p.1219 (1989)
- 5) エンツォ・ジヤネットイ, アンジェロ・ロタスベルティ, エンリコ・マルケセ: 特開昭62-288609
- 6) セウエル・デビッド・ウィーバー: 特開昭49-82791
- 7) 里川孝臣: ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, 東京, p.553 (1990)
- 8) 建元正祥, 高分子論文集, **49**, 765 (1992)
- 9) 岡正彦: 特開昭52-76359