THE SORPTION OF WATER BY RUBBER (Part 1)

SORPTION OF WATER BY CHLOROPRENE RUBBER COMPOUNDS

S. Watanabe (Wire & Cable Works, Hitachi Wire & Cable Ltd.)

It has been reported that the sorption of water by vulcanized rubber is proportional to the surface area and varies as the square root of immersion time, and can not observe the saturated point experimentally. This is very interesting phenomenon, but there is little report which explain this sorption mechanism.

The author discovered that the rubber vulcanizates do not saturate in pure water, but saturate in salt water solution, and explained the sorption mechanism by thermodynamical treatment.

In this Part 1, the author reports the preliminary experiments which are observed by chloroprene rubber compounds, and the presumed osmotic mechanism theory of sorption.

電 解 質 含 有 量 と ゴ ム の 吸 水 量 の 関 係^{*}

(昭和36年1月12日 受理)

渡 辺 茂 隆^{*}

要 旨 第1報において、クロロプレンゴムの浸水中における吸水状態を測定し、ゴムの吸水が滲透圧とゴム弾性力の拮抗作用に基づくことを推定したが、ゴム中の水溶性物質の定量が不可能のため、この機構を定量的に解析することができなかった。このため本報では、一定量の電解質を配合したブチルゴム試料の一定濃度食塩水中における吸水飽和値を実測した結果をのべる。飽和吸水量は電解質含有量と食塩水濃度の函数となる。また、各種合成ゴムの基礎配合試料についても同様な吸水実験を行ない、前述の場合と同様に浸漬溶液濃度に依存する飽和値に達することを認めた。なお、吸水速度は温度によって変化するが、吸水飽和値は温度によってほとんど変化しない。

1. 緒 言

第1報¹⁾において、クロロプレンゴムの浸水状態における吸水量を実測し、ゴムの吸水が主としてゴムの反撥弾性力と水溶液滲透圧との拮抗作用によるものと推定したが、ゴム中の水溶性物質の実測が不可能のため、この機構を定量的に確認することができなかった。

このため、本報においては、一定量の水溶性電解質を配合したブチルゴム試料の、一定濃度食塩水中における吸水状態を観測した結果を報告する。なお、各種の合成ゴムの基礎配合加硫物についても同様実験を行なった。

2. 試 料

2.1 電解質配合方法

ゴム中に水溶性電解質を配合することは、一般に行なわれていないので、この配合方法が問題となる。まず、

^{*} 本報を〔ゴム加硫物の吸水現象に関する研究(第2報)〕とする。

^{*} 日立電線株式会社電線工場研究部

一般的な電解質として食塩(NaCl)を選び、充填剤を配合する場合と同様に固形のままロール混合した。この結果は、NaClがゴム中に均一に分散しないで、直径1~0.5mmの結晶粒となって残り、十分な試料を調製することができなかった。なお、蔗糖も用いてみたが、食塩と同様に分散不良となり、またこの場合は加硫中に分解し始め、一部炭化してくる。

しかし、適当な結晶水をもち、ロール混合温度以下で結晶水を放し、溶解状態となる金属塩は、ロール混合中に液状となってゴム中に均一に分散することを見出し、このような結晶水放出温度の低い金属塩を配合することにより、十分な電解質含有ゴム試料を調製できた。

なお、更に検討した結果、食塩も濃水溶液としてゴム中にロール混合し、完全に分散した後にロール温度を100°C以上にあげて含有水分を除けば、充分満足し得る試料を調製できることを見出した。

2.2 供試試料

供試試料の配合表を表1に示す。すなわち、ブチルゴム(Polymer Corp. 製:ポリサーブチル301)に慣用さ

れている加硫剤を配合して基礎配合とし、更に適当量の電解質を加えて供試混和物とした。電解質は試薬用一級の $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および NaCl を用い(再結晶一回)、前者は結晶状のものをそのまま配合し、後者は濃厚水溶液として配合した。

試料片の調整は次のようにして行なった。ブチルゴムを約 40°C のロール温度で混合しながら、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、あるいは NaCl 水溶液を配合し、分散後にロール温度を $100\sim 140^\circ\text{C}$ にあげて約 20 分混練し、含有水分の大部分を除く。更にこの試料を約 0.5mm の板状に延ばして五酸化燐を共存させた真空高温乾燥器中に移し、 80°C 、2 時間の乾燥処理を行ない、その後、常温の五酸化燐真空デシケータ中に一昼夜以上放置した。

このようにして得た電解質配合ブチルゴムに、表 1 に示す加硫剤を配合し、プレス加硫 (150°C 、30 分) して供試試料とした。試料片の厚さは $0.25 \pm 0.05\text{mm}$ であり、直径 30mm の円型に打ち抜いて供試した。

なお、電解質含有量は試料片の灰分測定から定量した。すなわち、試料約 5g を坩堝にとり、約 800°C で恒量に達するまで灼熱して灰分量を求め、同一条件で求めた基礎配合 (A 試料) の灰分量に比べての増加量を電解質配合量とした。この実測結果は表 1 に併記したが、 MgCl_2 の場合は、残存水分があると、

のような反応がおこることが知られているので、灰分量から求めた MgCl_2 の量は誤差を生ずる可能性がある。

表 1 電解質配合ブチルゴム試料の配合表

配 合 剤		配 合 量
基礎配合	ポリサーブチル 301	100
	GMF*	2
	DM**	4
	亜鉛華	5
電解質	MgCl_2 あるいは NaCl	別記

* p-ベンゾキノンジオキシム

** ジベンゾチアゾールジサルファイド

試料	電解質	電解質配合による灰分増加量 (%)
A	なし(基礎配合)	0
B	MgCl_2	0.73
C	"	0.78
D	"	1.40
E	NaCl	2.50

図 1 基礎配合ブチルゴムの応力歪曲線

供試試料の応力歪曲線を図 1 に示す。電解質の配合量は少ないので、各試料の応力歪曲線は重なり、各試料のモジュラスは同等であると見なし得る。

2.3 浸漬液

浸漬液は蒸留水、および試薬用一級 NaCl (再結晶：1 回) を溶解した食塩水溶液を用いた。濃度は m (モル/ $1\text{kgH}_2\text{O}$) 単位で示した。

3. 実 験

吸水量の実測方法は第 1 報の場合と同様に、試料片を一定温度および一定濃度の水溶液中に浸漬し、一定期間後の重量増加を化学天秤を用いて測定し吸水量とした。

3.1 電解質含有量と吸水

A, B, C, および D 試料を、 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の蒸留水中に浸漬した場合の吸水状態を図 2 に示す

電解質含有量が増加すると吸水量も大きくなる。吸水量は、第 1 報の測定結果と同様に、浸漬期間の平方根に比例し、飽和の傾向は認められない。なお、吸水量が約 30% 以上になると、この規則性がくずれてより以上の吸水を示す。

次に、A~D 試料を、0.504, 1.017, および $4.347m$ の食塩水中に浸漬した場合の吸水状態を図 3~6 に示す。

食塩水濃度が濃くなると共に吸水量は減少し、蒸留水中では全く認められなかった飽和平衡値も認められるようになる。

この実験から求めた飽和値を一括して表 2 に示す。飽和吸水量は MgCl_2 配合量の増大と共に大きくなり、ま

図 2 電解質含有量の異なるゴム試料の吸水

図 3 $MgCl_2$ 配合ブチルゴム「食塩水」における吸水 (その 1)

図 4 $MgCl_2$ 配合ブチルゴムの食塩水 中における吸水 (その 2)

図 5 $MgCl_2$ 配合ブチルゴムの食塩水 中における吸水 (その 3)

図 6 $MgCl_2$ 配合ブチルゴムの食塩水 中における吸水 (その 4)

図 7 ブチルゴムの蒸溜水中における 吸水及び食塩水における脱水

表 2 飽和吸水量実測結果

試料	初期重量 (g)	浸漬液濃度 (m)	飽和吸水量	
			(%)	膨潤度(v_2)
A	0.1162	0	(飽和の傾向なし)	—
	0.1266	0.504	3.1	0.969
	0.1039	1.017	1.9	0.981
	0.1195	2.076	1.2	0.988
	0.1084	0	(飽和の傾向なし)	—
B	0.1384	0.504	(未飽和)	—
	0.1229	1.017	8.4	0.921
	0.1324	2.076	4.3	0.958
	0.1050	4.347	1.9	0.981
	0.1136	0	(飽和の傾向なし)	—
C	0.1155	0.504	(未飽和)	—
	0.1077	1.017	14.1	0.874
	0.1149	2.076	7.6	0.928
	0.1269	4.347	3.1	0.969
	0.1136	0	(飽和の傾向なし)	—
D	0.1201	0.504	(未飽和)	—
	0.1154	1.017	26.0	0.789
	0.1139	2.076	14.0	0.874
	0.1291	4.347	5.9	0.943
	0.1671	2.0	16.3	0.880
E	0.1956	2.5	13.0	0.888
	0.1514	3.0	12.0	0.905
	0.1518	3.5	10.0	0.913
	0.1781	4.0	9.0	0.962

図 8 濃度の異なる食塩水中におけるゴム加硫物の吸水及び脱水

図 9 吸水及び脱水による飽和状態

た食塩水濃度の大きくなると共に減少する。

蒸留水中あるいは稀食塩水中で吸水した試料を、濃食塩水中に入れ換えた場合は、図 7 および図 8 に示したように脱水を始め、新しい浸漬液濃度に依存する固有な飽和平衡値に達する。

図 7 は、蒸留水中で 122 日間吸水した A, B, C, および D の各試料を 4.34m の食塩水溶液の中に入れ換えた場合の、脱水状態を示す。吸水した各ゴム試料は、食塩水中では脱水を始めて一定飽和値に落ち着く。この飽和値は図 9 に示すように、未吸水試料を 4.34m の食塩水中に浸漬した場合の飽和値と一致する。

図 8 は、各種濃度の食塩水中で吸水した B 試料を、濃度の異なった食塩水中に異なった食塩水中に入れ換えた場合の、吸水および脱水の状態を示す。この場合もそれぞれの浸漬液濃度に固有な飽和平衡値に達する。

これらの実験結果から、浸漬中におけるゴムと浸漬液間の電解質の出入は無視できる程度に小さく、ゴムは電解質に対して半透膜としての十分な特性を保持していることがわかる。また、浸漬中（約 200 日）における材質的な変化（老化など）やクリープ現象も無視できる程度に小さい。

また、図 7 に吸水曲線と脱水曲線の直線部分の延長を

破線で示したが、この 2 つの延長線と溶液交換時を示す縦軸との交点は、ほぼ一致するので、吸水量が直線関係からはずれて過大となるのは、ゴム材質の劣化による²⁾ものではなく、吸水膨潤に伴う表面積の増加に基づくものと推定される。すなわち、ゴムの吸水速度は、第 1 報の(1)式（Fick の拡散法則の簡略式の一部）に準じていると推定される。

3.2 吸水の温度特性

NaCl を配合した E 試料について、吸水状態の温度特性を 25～70°C の範囲で実測した結果の数例を図 10 および図 11 に示す。

図 10 は 2 m 食塩水中における 25, 50 および 70°C の吸水状態の実測結果を示す。浸漬温度が変わると吸水速度は変化するが、飽和吸水量はほぼ一定である。

また図 11 は 70°C あるいは 50°C にて吸水飽和平衡に達した試料の浸漬温度を、25°C に変えた場合の測定結果である。

これらの測定結果から、飽和吸水量の温度による変化は、実験温度範囲内においては無視できる程度に小さいことがわかる。

なお、E 試料の各種濃度の食塩水中における飽和吸水量の実測値を表 2 の下部に併記した。

4. 各種合成ゴムの吸水

前節のブチルゴムについて行なったと同様な吸水実験を、天然ゴムおよび各種の合成ゴムについて行ない、吸水状態を観察した。

図 10 2 m 食塩水中における吸水

図 11 飽和吸水量の温度特性

4.1 試 料

使用したゴムは表3に示した7種類のものである。なお、同表には灰分実測値も併記した。

供試した基礎配合試料の配合組成は表4に示したが、これらの各種試料の加硫系は、それぞれの合成ゴムについて一般に慣用されている系である。

クロロプレンゴムは、一般的な MgO 、 ZnO を使用した場合（試料：CR-1）と、低吸水性配合として推奨されている PbO を使用した場合（CR-2）との2種について、また、SBRは凝固剤その他の処理が異なる3種の銘柄（1500、1502および1503）のそれぞれの基礎配合（SBR-1、SBR-2 および SBR-3 の各試料）を供試試料とした。

試料の調製は常法にしたがい、オープンロール混合によって加硫剤を配合し、表4の下段に示した条件でプレス加硫を行なった。試料片の厚さは $0.25 \pm 0.05 \text{ mm}$ であり、直径30mmの円型に打ち抜いて供試した。この試料片の大きさは前述のブチルゴム試料片と同様である。浸漬食塩水も前述と同様条件で調整したものをを用いた。

4.2 吸水実験

吸水量の測定方法は前述の場合と同様に行ない、試料片を一定温度および一定濃度の食塩水中に浸漬し、一定期間浸水後の重量増加を化学天秤を用いて実測し、吸水量とした。

吸水状態実測結果の数例を図12および図13に示したが、前述のブチルゴム試料の場合と全く同様な吸水状態

表3 供 試 ゴ ム

ゴ ム	商 品 名	メーカ-	灰分(%) (実測値)
クロロプレンゴム	ネオプレン WRT	Dupont	0.52
天 然 ゴ ム	RSS No. 2	—	0.41
スチレンブタジエンゴム	ポリサークライレン(1500相当品)	Polymer Corp.	0.95
スチレンブタジエンゴム	フィルブレン1502	Phillips Chem. Co.	0.79
スチレンブタジエンゴム	フィルブレン1503	Phillips Chem. Co.	0.07
アクリロトリルブタジエンゴム	ハイカー1041	Goodrich Chem. Co.	0.98
ポリエステルゴム	ハイカー4021	Goodrich Chem. Co.	0.58

表4 各種ゴムの基礎配合試料

ゴムの種類 配合記号	クロロプレンゴム (CR)		天然ゴム (NR)	スチレンブタジエンゴム (SBR)			アクリロニ トリルブタ ジエンゴム (NBR)	ポリエステ ルゴム
	CR-1	CR-2	NR	SBR-1	SBR-2	SBR-3	NBR	PS-1
(配合剤 商品名)	(ネオプレン WRT)	(ネオプレン WRT)	(スモーク ドシート RSS #2)	(ポリサー クライレン ン)	(フィルブ レン1502)	(フィルブ レン1503)	(ハイカー 1041)	(ハイカー 4021)
ゴ ム	100	100	100	100	100	100	100	100
マグネシア	4							
亜鉛華	5		5	5	5	5	5	
リサージ		20						
エチレンチオウ レア (22)	1.2	1.2						
ジエチルチウラ ムジサルファイ ド (TT)			3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
ジベンゾチアジ ルダイサルファ イド (DM)			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ジエチレントリ アミン								3
硫 黄								1
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	
プレス加硫条件	150°C30分	150°C30分	150°C20分	150°C30分	150°C30分	150°C30分	150°C30分	150°C30分

図12 各種合成ゴムの食塩水中における吸水 (その1)

図13 各種合成ゴムの食塩水中における吸水 (その2)

図14 飽和吸水量の温度特性

を示し、各種ゴム試料は浸漬液濃度に依存する固有な飽和平衡値に達し、また、浸漬液濃度が増加すると吸水量は減少する。

また、図14に例示するように、すべての供試ゴム試料の飽和吸水量は、温度によって変化しない。

実測した各試料の飽和吸水量を一括して表5に示す。

以上のように各種合成ゴム基礎配合の加硫物について得られた結果は、前述のブチルゴム加硫物について得られた結果と全く同様な傾向を示す。

各種合成ゴムの吸水量は、ゴム分子の親水性には特に関係ないように見受けられる。すなわち、水は極性溶媒なので、極性ゴムは特に吸水し易いと予想されるが、極

性度の大きい NBR の吸水量は最も少なく、SBR-1などの非極性ゴムの吸水量がかなり多い。

3種の SBR の吸水量の相違は、電解質含有量の相違に依存するものと推定される。このような電解質含有量

表5 各種合成ゴム試料の飽和吸水量

試料	浸漬食塩水濃度: m (モル/1kgH ₂ O)	初期重量 W_0 (g)	飽和吸水量 Q_s (%)
CR-1	1	0.2362	12.6
	2	0.2427	6.2
	3	0.1787	4.0
	4	0.1786	3.0
CR-2	1	0.2435	1.3
	0.5	0.2484	2.0
NR-1	0.2	0.2230	4.2
	0.5	0.1750	3.4
SBR-1	0.2	0.1627	6.9
	2	0.1890	3.1
	1	0.1644	5.4
SBR-2	0.5	0.1742	10.5
	0.2	0.1678	18.0
	1	0.1884	3.5
SBR-3	0.5	0.1871	6.6
	0.2	0.1533	9.8
	0.1	0.1556	13.2
NBR-1	0.5	0.1639	1.3
	0.2	0.1772	2.2
	0.1	0.1676	3.0
PS-1	0.05	0.1631	3.5
	0.2	0.1597	1.2
	0.1	0.1517	2.4
PS-1	2	0.1591	5.0
	1	0.1790	10.0
	0.5	0.1750	17.5
	0.2	0.1688	39.0

表6 供試 SBR の製造法相異点*

銘柄	1500	1502	1503
結合スチレン量(%)	23.5	23.5	23.5
活性化剤	Iron Pyrophosphate Peroxamine Sulfoxylate		
乳重合温度(°F)	41	41	41
触媒	Organic Hydroperoxide		
安定剤	汚染性	微汚染性	非汚染性
凝固剤	塩・酸	塩・酸	膠・酸
特質	—	—	特別仕上

* ASTM D-1419-58T による

の相違は製造法の相違によるものであり、供試した3種の SBR の製造法の相違点を表6に示した。すなわち、凝固剤その他の添加物に塩類を使用せず、特に精製して電解質を除いている SBR 1503 は吸水量が特に少なく、この銘柄は電気絶縁用の目的で市販されている。なおこのような電解質含有量は表3に示した灰分量によってある程度推定できる場合もあるが、灰分はゴム中の水溶性物質とは異なるものであり、灰分量でもって水溶性物質量を正確に比較することはできない。

ポリエステルゴムの吸水量が最も多いが、これはゴム分子側鎖のエステル基の影響で、電解質を多量に配合した場合と同様な状態になるためと推定される。実際にポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸などについて、このような現象が報告されている。^{4) 5)}

5. 結 言

本報にのべた吸水実験から得られた吸水現象の要点を要約して箇条書きに下記する。

i) 吸水速度の規則性

蒸溜水中における吸水速度は、吸水量が浸水期間の平方根に比例して吸水し続け、飽和の傾向は認められない。筆者の250日の実験、A.R. Kempの1,000日間の実験⁹⁾でもこの傾向が認められる。なお、この規則性は Fick の拡散法則の簡略式の一部(拡散初期における拡散式)にしたがっている。

ii) 吸水膨潤

ゴムは吸水すると膨潤する。

iii) 吸水飽和

ゴムは電解質水溶液中にては、水溶液濃度に依存する固有の飽和平衡値に達する。この飽和値は浸漬液の濃度が増すと減少し、ゴム中の水溶性物質含有量が増すと増大する。また、飽和値はゴム分子の親水性にあまり関係しない。

iv) 飽和値の温度特性

飽和吸水量は温度によつて変化しない。

v) 半透膜性

ゴムは電解質に対し十分な半透膜性をもつ。

このようなゴムの吸水に関する特異性を、熱力学を用いて解析し、ゴムの吸水機構を追求した結果を次報に述べる。

文 献

- 1) 渡辺：ゴム協，**34**, 594(1961)
- 2) 大北：ゴム協，**10**, 538 (1937)
- 3) A.R.Kemp : *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 409 (1938), **29**, 64 (1937)
- 4) W. Kuhn, B. Hargitay ; *Z. Electrochem.*, **55**, 490 (1951)
- 5) A.Katchalasky, S.Lifson, H.Eisenberg ; *J. Poly Sci.*, **7**, 571 (1951), **8**, 476 (1952)

THE SORPTION OF WATER BY RUBBER (Part 2)

RELATION BETWEEN CONCENTRATION OF ELECTROLYTE AND WATER ABSORPTION

S. Watanabe (Wire & Cable Works, Hitachi Wire & Cable Ltd.)

The osmotic mechanism of sorption by rubber could not be shown in the Part 1 sufficiently, because, the quantitative analysis of soluble materials in rubber was impossible.

Hence, we observe the sorption by butyl rubber which contained constant weight of electrolyte. On this experiment, the saturated values of sorption are shown as a function of electrolyte concentration in rubber and in solution. By the temperature, the sorption velocity varies, but the saturated value does not vary. And the same phenomena are recognised in the case of natural rubber and many synthetic rubber vulcanizates which do not contain fillers.