図 6 抽出温度と酸化開始、発熱ピーク温度および融点の関係

○：酸化開始温度 △：発熱ピーク温度 □：融点

高温抽出物の場合に、多少バラツキがあるが、当然予想されるように抽出温度の高いものほど、すなわち、ポリマーの立体規則度あるいは結晶化度の高いものほど、融解の熱量、エントロピー

表 2 ポリプロピレン抽出分別物の融解の熱量、エントロピーおよび結晶化度

抽出温度 (°C)	融解の熱量 (cal/g)	エントロピー (cal/g·°K×10 ⁻³)	結晶化度 (%)	
			DTA	IR
85~95	9.06	2.20	16.1	8.0
95~105	11.11	2.61	19.7	38.8
105~115	16.16	3.71	28.7	55.9
115~125	26.22	5.99	46.5	67.3
125~135	26.12	5.94	46.3	69.8
残 分	20.35	4.55	36.1	72.2

ともに高くなる傾向が認められる。

3・2・3 抽出分別物の結晶化度 示差熱分析と赤外吸収スペクトルの解析から求めた結晶化度を比較すると、ヘキサン抽出物を除いて、前者の値の方が後者よりも低い(表2参照)。武内ら⁷⁾は、示差熱法、X線法、密度法でそれぞれ求めた結晶化度を比較し、示差熱法の値が後二者に比べていずれも低い値を示すことを報告し、これは基準物質に安息香酸を選んだこと、完全結晶性ポリプロピレンの融解の熱量に Schaeffgen の計算値を用いたこと、に問題があるのではないかと述べている。著者らの結果も同一理由によるのではないかと考えられる。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会講演)

最後に、本研究に際して、試料を御提供下さいました藤倉電線(株)、ならびに終始熱心な実験に御協力下さいました楠本雅彦君に深甚の謝意を表します。

各種ゴムの示差熱分析^{*1,*2}

(昭和 41 年 5 月 14 日 受理)

安 積 敬 嗣・高 嶋 四 郎^{*3}

種々のゴムに対する示差熱分析について研究した結果、充てん法としてこまかく切った試料ゴスを α -アルミナと混合し、試料セルの最底部に充てんし、その上を α -アルミナで覆う方法、すなわちミックスボトム法を採用すると再現性よく分析できることを知った。 α -アルミナを混合しないと、測定中にゴムが軟化して集合し、酸化反応が順調に進行せず、加硫と未加硫ゴムとで示差熱曲線が同じように現われない。また、上部を α -アルミナで覆わないと、分解ガスの発生に基因する小さい波が現われ、ピークの形が乱れてくる。ミックスボトム法を用いて種々のゴスを分析した結果、原料ゴムと加硫ゴムとは大体類似の示差熱曲線を示した。ブタジエン系ゴムでは明らかな発熱反応が窒素中でも認められるが、天然ゴム、ブチルゴムなどでは吸熱分解を起こす。その他のゴムもそれぞれ特徴あるピークを示すものが多いので、空気中と窒素中の示差熱曲線を比較検討すると、ゴムの種類をかなり推定することができる。

1 緒 言

現在種々のゴム物質が製造されており、これらのゴムは単独または混合して使用されている。それゆえに、これらのゴスを簡単に分析することが望まれているが、従来、熱分解法や赤外吸収スペクトル法やガスクロマトグラフ法またはこれらを組み合わせた方法などが試みられている。しかし、いずれの方法も複雑で精度

よく分析することも困難なようである。そこでこれらのゴム物質に対する示差熱分析の適用について検討を行なった。

さきに著者らは有機低分子化合物の融解および脱水の示差熱分析について研究し、試料セルの最底部に試料を充てんし、上部を中性物質で覆うボトム法を用いて再現性よく分析を行なうことができた¹⁾。一方、蒸発の示差熱分析では試料のみを充てんするオープンボトム法で良好な結果がえられた²⁾。しかし、ゴム物質に対する試料充てん法について検討した結果、これらの方法よりも試料を中性物質と混合して充てんし、その上部を中性物質で覆うミックスボトム法が適当であることを知った。そこで、このミッ

*1 この報文を「有機示差熱分析に関する研究(第7報)」とする。

*2 前報(第6報)、前田嘉道、安積敬嗣、高嶋四郎、日本海化学会誌、19、283(1966)。

*3 Takatugu AZUMI, Shiro TAKASHIMA 姫路工業大学応用化学教室：姫路市伊伝居。

1) 高嶋四郎、安積敬嗣、前田嘉道、日化、85、776(1964)。

2) 前田嘉道、安積敬嗣、高嶋四郎、日化、86、737(1965)。

クスボトム法を用いて各種ゴムの示差熱分析を行なった。また、熱重量分析も同時に行ない、あわせて検討を行なった。

2 実 験

2.1 分析方法

示差熱分析には、島津製 DT-10 型示差熱分析装置を用いた。中性物質としては α -アルミナを用い、試料充てん法は試料ゴム 50 mg を鉢でできるだけ小さく切り、 α -アルミナ 30 mg とできるだけ均一に混合して試料セルの底部に充てんし、その上を α -アルミナで覆うミックスボトム法を用いた。ふん囲気は空気中と窒素ガス中の両方で測定し、昇温速度は、約 10°C/min で行なった。

熱重量分析には、示差熱分析装置に付属した TB-10 型熱天秤装置を用い、試料は 50 mg で、この場合は α -アルミナを混合しなかった。昇温速度は約 5°C/min で約 60 ml/min の割合で空気を流しながら測定した。なお、図中の DTA 曲線は窒素中の測定結果を実線で、空気中の測定結果を破線で示した。

2.2 試 料

実験に使用したゴムは 12 種で、これらの原料ゴムおよびその標準的な加硫物を試料とした。使用したゴムの商品名および加硫ゴム中のゴム含有率を表 1 に示す。また、加硫物の配合は表 2 に示す。

表 1 試 料 ゴ ム

試料番号	種類	商 品 名	製 造 会 社	ゴム含有率 (%)
1	NR	RSS # 3	—	58
2	IIR	Enjay # 325	Standard Oil	55
3	BR	BR 01	日本合成ゴム	63
4	SBR	JSR 1500	日本合成ゴム	61
5	NBR	Hycar 1042	日本ゼオン	54
6	CR	Neoprene W	昭和ネオプレン	59
7	AR	Hycar 4021	日本ゼオン	57
8	FR	Viton B	Du Pont	64
9	EPT	Royalene 400	U. S. Rubber	63
10	CSM	Hypalon # 40	Du Pont	58
11	UR	Urepan # 6'0	Bayer	63
12	EVA	Levaplene 450	Bayer	39

表 2 加硫ゴム配合表

試料番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ゴ ム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硫 黄	1.7	1.5	2.0	1.4	2.0	—	0.3	—	1.5	—	—	—
亜 鉛 華	5	1	3	4	6	3	—	—	5	—	24	—
カーボン	56	68	50	54	74	60	67	38	50	67	18	134
老化防止剤	3.3	—	1.0	2.1	—	1.5	—	—	—	2.8	3.3	2.0
ステアリン酸	2.0	3.1	2.0	2.0	2.3	0.8	3.0	—	1.0	—	1.1	1.0
促進剤	1.3	1.5	1.2	1.2	1.5	0.5	2.5	3.1	2.0	1.2	1.4	3.3
軟化剤	4	—	—	—	—	23	3	—	—	—	3	8
酸化鉛	—	8	—	—	—	—	—	—	—	21	—	—
マグネシヤ	—	—	—	—	—	4	—	15	—	—	—	—
タルク	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	—	—
加硫剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7	5

3 結 果

3.1 試料充てん法の検討

さきに、低分子有機化合物の融解および脱水の示差熱分析においてボトム法を用いて再現性よい結果がえられた。一方、ゴムの示差熱分析でもこの方法が用いられている³⁾。そこで、最初ボトム法で測定した結果、一般に、原料ゴムを加熱すると軟化を起こし、塊状化するために、空気との接触が妨害され、酸化反応が順

調に進行しない。それゆえに、酸化反応のピークは小さく、窒素中の示差熱曲線に近似したピークを示す。加硫ゴムでは塊状化しにくいために、原料ゴムと加硫ゴムとでは空気中の示差熱曲線が異なってくる場合がある。一方、有機化合物の蒸発の示差熱分析では、試料のみを充てんするオープンボトム法で良好な結果がえられたが、ゴムの場合には分解によるガス発生により、測温付近の温度変化が均一に起こりにくいために、分解ピークに小さな波が現われ、ピークに乱れが生じる。しかし、中性物質と混合した試料をセルの底部に充てんし、その上部を中性物質で覆うミックスボトム法を用いると、ゴムの塊状化も起こりにくく、また分解ピークの乱れも見られず、原料ゴムと加硫ゴムとの示差熱曲線に良好な対応性が認められた。そこで、本報ではミックスボトム法による測定結果について述べる。

3.2 天然ゴム (NR)

NR の示差熱曲線と熱重量変化曲線を図 1 に示すが、空気中で示差熱曲線にみられる 200~320°C の幅広い発熱ピークは窒素中ではみられず減量も少ないことから、ゴムの酸化による発熱ピークと考えられる。320~450°C の間では大きな減量を示し、示差熱分析では吸熱ピークを示している。それゆえに、この温度でゴム分子の分解が起こっていることがうかがわれる。加硫ゴムで

図 1 a 天然ゴム

図 1 b 天然ゴム (加硫)

3) 武内次夫, 斎藤 謙, 工化, 67, 1532 (1964).

もほとんど類似の結果が認められるが、原料ゴムの場合に比較してピークが小さいのは、加硫ゴム中のゴム含有率が低いためと考えられる。

3.3 ブチルゴム (IIR)

IIR の分析結果を図2に示すが、320～450℃に天然ゴムより明瞭な吸熱分解が認められる。空気中の示差熱曲線の200～320℃に酸化による発熱ピークが認められるのもNRと同様であり、大部分のゴムが、この温度範囲に酸化による発熱ピークが認められ、ゴムの酸化の難易によりいくぶんピークの形は異なるようであるが、一般にあまり大きな特徴はない。

図2a ブチルゴム

図2b ブチルゴム (加硫)

3.4 ブタジエンゴム (BR)

BR の分析結果を図3に示すが、300～400℃に明瞭な発熱ピークが認められ、このピークは窒素中でも現われる。また、減量曲線から明らかなように、この温度では大きな減量を示さない。

以上の結果から、この発熱ピークは不飽和結合の架橋反応に基づくものと推察される。

3.5 スチレン-ブタジエンゴム (SBR)

SBR の分析結果を、図4に示すが、定性的にはBRと類似の示差熱曲線を示し、300～400℃に明らかな発熱ピークを示す。200～300℃の発熱ピークはBRよりもいくらか大きく、酸化を

図3a ブタジエンゴム

図3b ブタジエンゴム (加硫)

図4a スチレン-ブタジエンゴム

受けやすいことを示している。

3.6 ニトリルゴム (NBR)

NBR の分析結果を図5に示すが、このゴムもSBRと同じようにブタジエン系ゴムの特徴(300～400℃の発熱ピーク)を示

図 4 b スチレン-ブタジエンゴム (加硫)

図 6 a クロロプレンゴム

図 5 a ニトリルゴム

図 6 b クロロプレンゴム (加硫)

図 5 b ニトリルゴム (加硫)

図 7 a アクリルゴム

している。

3・7 クロロプレンゴム (CR)

CR の分析結果を図6に示すが、このゴムは 300~400°C に発熱ピークを示し、ブタジエン系ゴムと類似している。しかし、

400°C までに約 40% の減量を示すことはこのゴムの特徴であり、脱塩酸に基づく発熱ピークである。また、未加硫ゴムの示差熱曲線では 34°C に融解ピークが認められるが、加硫ゴムではこのピークが消失している。

図 7 b アクリルゴム (加硫)

図 8 b フッ素ゴム (加硫)

3・8 アクリルゴム (AR)

AR の分析結果を図 7 に示すが、このゴムは NR や IIR とよく似た示差熱曲線を示し、これらのゴムと区別することは困難である。

3・9 フッ素ゴム (FR)

FR の分析結果を図 8 に示すが、400°C までは空気中でも安定であることが示差熱曲線からうかがわれる。400°C 以上では分解して発熱ピークを示す。

図 8 a フッ素ゴム

図 9 a エチレン-プロピレンゴム

図 9 b エチレン-プロピレンゴム (加硫)

3・10 エチレン-プロピレンゴム (EPT)

EPT の分析結果を図 9 に示す。このゴムは窒素中ではかなり安定であるが、空気中では酸化を受けやすく、200~400°C の範囲にわたって幅広い発熱が認められ、相当大きな減量が認められる。窒素中では 450~500°C に吸熱分解ピークが現われ、空気中でもこのピークの存在が認められる。全体の示差熱曲線の形は、NR や IIR によく似ているが、この吸熱ピークの位置はこれらのゴムよりいくぶん高温側にずれている。

3・11 クロルスルホン化ゴム (CSM)

CSM の分析結果を図 10 に示すが、このゴムは空気中と窒素中とで示差熱曲線に大きな差は認められない。200~330°C の範

围で著しい重量減が認められ、この範囲で発熱反応と吸熱反応の両方が起こっているようであり、ピークの解釈は困難であるが、他のゴムに比較して非常に特徴ある示差熱曲線を示す。

図 10 a クロルスルホン化ゴム

図 11 b ウレタンゴム (加硫)

図 10 b クロルスルホン化ゴム (加硫)

3・12 ウレタンゴム (UR)

UR の分析結果を図 11 に示すが、このゴムも特徴ある示差熱曲線を示し、250~340°C に酸化による著しい減量が認められ、350~400°C に吸熱ピークを示す。

図 11 a ウレタンゴム

3・13 エチレン-酢酸ビニルゴム (EVA)

EVA の分析結果を図 12 に示すが、このゴムは 300~350°C 付近と 440~460°C 付近に著しい減量が認められ、これに対応して示差熱曲線に二つの吸熱ピークが認められる。また、このゴム

図 12 a エチレン-酢酸ビニルゴム

図 12 b エチレン-酢酸ビニルゴム (加硫)

は酸化も受けやすく、200～400℃ に幅広い発熱ピークが認められる。

4 考 察

以上の結果から、これらのゴムの示差熱分析および熱重量分析における特徴を示すと、BR, SBR および NBR では 300～420℃ に、重量変化を伴わない発熱ピークを示し、NR, IIR および AR では 320～450℃ に減量を伴う吸熱ピークを示し、EPT では 420～500℃ に減量を伴う吸熱ピークが認められる。CR では 300～380℃ に脱塩酸による発熱ピークを示し、FR では空気中でも 400℃ 以下で変化が認められない。CSM では 200～350℃ に特徴ある吸熱ピークを示し、UR では 250～350℃ に減量を伴う発熱分解ピークと 350～400℃ に吸熱ピークを示す。EVA で

は 300～350℃ と 420～500℃ に特徴ある二つの分解吸熱ピークが認められる。

したがって、空気中および窒素中の示差熱分析と空気中の熱重量分析を行なうと、大部分のゴムの種類を定性的に識別することが可能である。しかし、NR, IIR および AR の判定と、BR, SBR および NBR の判定とは困難であり、これらのゴムの分析には他の分析方法の併用が必要である。そして、加硫ゴム中には多量の充てん剤が含まれているが、これらの充てん剤は熱分析の結果にほとんど影響が認められず、また加硫の影響も一般に認められなかった。

最後に、本実験に当たり、ゴム試料を提供していただいた日輪ゴム（株）および実験に協力していただいた坂口恒美、長尾安雄両君に感謝します。

~~~~~