

水膨潤セグメントシール材の浸せき温度の違いによる膨潤特性への影響調査

新藤 敏郎*
Toshiro Shindo

野本 寿**
Toshi Nomoto

1. はじめに

非膨潤ゴムの歴史は古く老化促進試験と自然老化との関係の研究は各方面でなされているが、水膨潤ゴムについては歴史が浅いこと、水膨潤という特殊な性質であることから、水膨潤特性を考慮した促進試験方法が確立していない。

当試験では温水中での老化の程度を調べる前に、まず水膨潤セグメントシール材が温度の違いにより、どのような膨潤特性を示すかを把握するために、温度の異なる蒸留水に試料を浸せきし膨潤特性を調べた。

2. 試験概要

水膨潤セグメントシール材片を温度の異なる試験水に浸せきし、試料の体積を測定する。測定結果を浸せき前の体積に対する変化率で表し、体積変化率の経時変化から膨潤速さ、体積変化率の最大値および安定時の体積変化率を膨潤特性として捉える。

(1) 試験用試料

当試験に用いる試料は水膨潤セグメントシール材6製品であり、水膨潤ゴムを非膨潤ゴムまたは非膨潤材料と組み合わせた複合製品と水膨潤ゴム単体の製品からなる。

水膨潤ゴムには、非膨潤ゴムに吸水性樹脂を混練りし、水膨潤機能を付与したものとゴム基材自体が水膨潤機能を有するものがある。吸水性樹脂にはカルボキシルメチルセルロース等の電解質高分子とポリビニルアルコール等の非電解質高分子とがあり、電解質高分子の方が吸水率が高い。また、水膨潤機能を有するゴムとは吸水性ウレタン(親水性ポリウレタン)であり、ウレタンゴム分子の構造中に親水基を化学結合して膨潤機能をもたせたものである。

当試験の水膨潤ゴムは、吸水性樹脂をクロロプレンゴムに混練りした試料、吸水性ウレタンを単体または天然ゴムに結合した試料および吸水性樹脂と吸水性ウレタンをクロロプレンゴムに混練り・結合した試料の3種類に分類される。

水膨潤ゴムの材質による分類を Fig.1 に示し、当試験のシール材質および製品形態を Table 1 に示す。

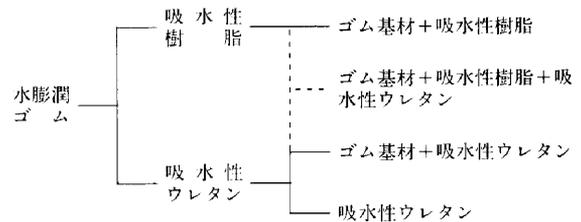


Fig.1 水膨潤ゴムの材質による分類

Table 1 シール材質と製品形態

試料	製品形態	水膨潤ゴム部		非膨潤部
		ゴム基材	膨潤材	
A	複合体	天然ゴム	吸水性ウレタン	ステンレス綱
B	複合体	クロロプレンゴム	吸水性樹脂	クロロプレンゴム
C	複合体	クロロプレンゴム	吸水性樹脂	クロロプレンゴム
D	複合体	クロロプレンゴム	吸水性樹脂 吸水性ウレタン	クロロプレンゴム
E	単体	—	吸水性ウレタン	—
F	単体	クロロプレンゴム	吸水性樹脂	—

(2) 試験方法

① 試料の準備

製品を $l=25\text{mm}$ に切断して使用し試験数 $n=3$ とする。

② 試験条件

- ・試験水：蒸留水
- ・拘束条件：自由膨潤
- ・試験温度：10, 30, 50, 70°Cの4水準とする。
- ・試験日数：56日間
- ・試験装置：恒温水槽を用い同一試料につき同一恒温水槽とする。
- ・水の交換：試験水の交換は、浸せき開始後7日間は毎日、以降7日毎に行う。

③ 試料の体積測定

- ・測定頻度：浸せき前および浸せき開始後1, 3, 5, 7, 14, 28, 56日とする。
- ・試料調整：恒温水槽から取り出した試料をビーカ

*技術研究所土木技術課
**技術研究所土木技術課長

一に入った室温(23℃)の蒸留水に移し、測定温度(室温)にする。

- ・測定方法：測定温度になった試料を表面水の無い状態にし、気中重量と水中重量を計測し、これから体積を算出する。

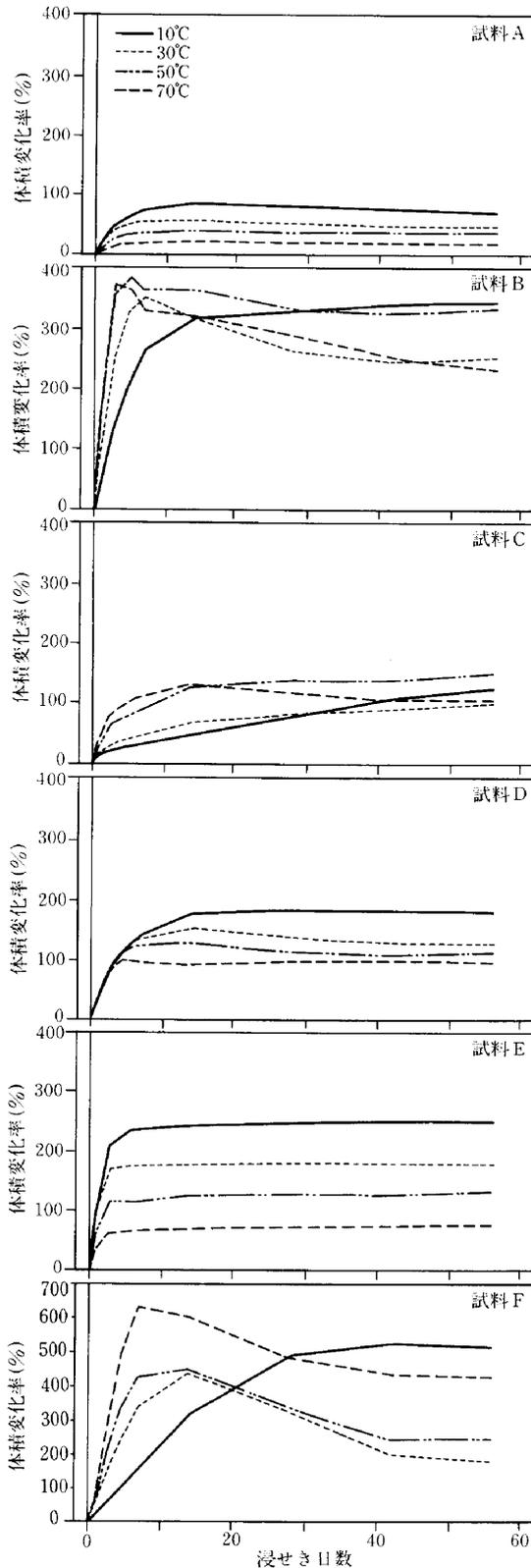


Fig.2 体積変化率の経時変化

3. 試験結果

各試料の温度の違いによる膨潤特性について以下に述べる。

なお、体積変化率(%)は次式により求める。

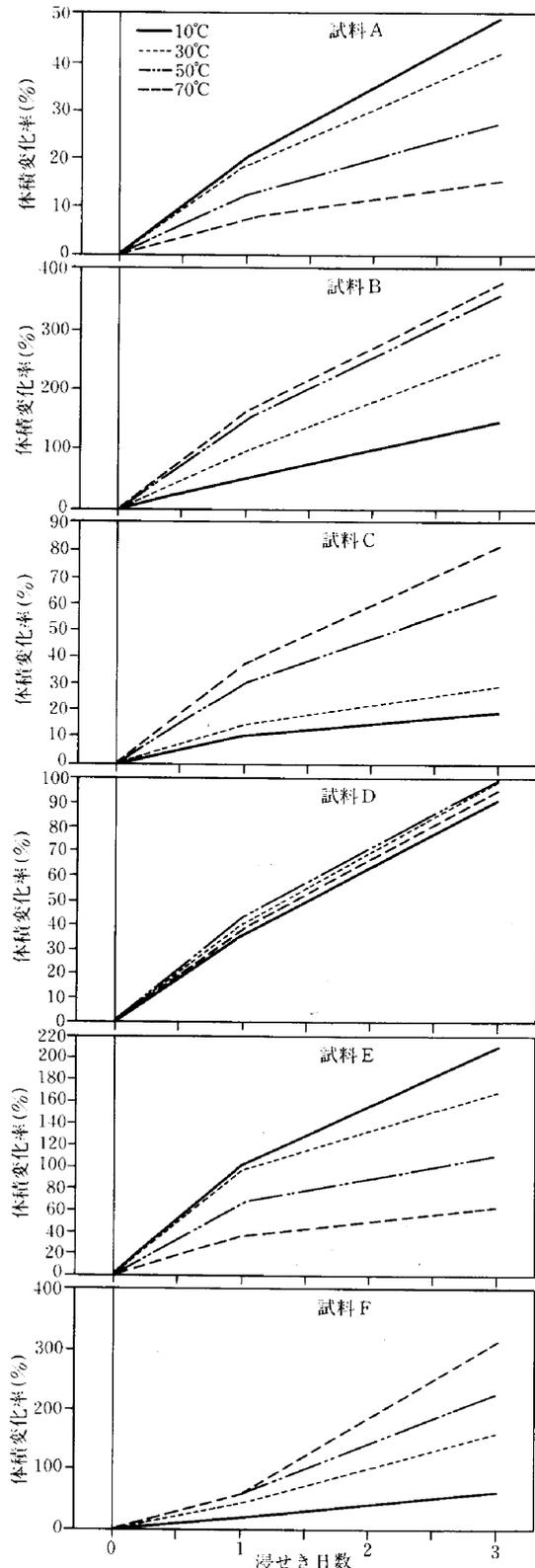


Fig.3 体積変化率の経時変化(3日間)

$$\begin{aligned} \text{体積変化率} &= \frac{\text{浸せき後の体積}}{\text{浸せき前の体積}} \times 100 - 100 \\ &= \frac{\text{浸せき後の気中重量} - \text{浸せき後の水中重量}}{\text{浸せき前の気中重量} - \text{浸せき前の水中重量}} \\ &\quad \times 100 - 100 \end{aligned}$$

体積変化率の経時変化を Fig. 2 に示す。

(1) 膨潤速さ

浸せき開始3日間の体積変化率を膨潤速さの目安として試験温度との関係を見る。

体積変化率の経時（3日間）変化を Fig. 3 に示す。

- ・ 試料 B, C, F は温度が高くなるにつれ膨潤速さが大きくなる傾向を示した。
- ・ 試料 A, E は温度が高くなるにつれ膨潤速さが小さくなる傾向を示した。ただし、試料 A では70℃と50℃との差はほとんどない。
- ・ 試料 D は温度の違いによる膨潤速さの変化はほとんど見られなかった。

(2) 体積変化率の最大値

体積変化率の最大値（膨潤限界値）と試験温度との関係を見る。

各温度における体積変化率の最大値を Table 2 に示す。

- ・ 試料 A, D, E は温度が高くなるにつれ最大値は小さくなる傾向を示した。
- ・ 試料 B は10, 30℃との差および50, 70℃との差はほとんどないが、温度が高くなるにつれ最大値は大きくなる傾向を示した。
- ・ 試料 F は30, 50℃との差はほとんどないが、30℃より低い温度（10℃）または50℃より高い温度（70℃）になると最大値は大きくなる傾向を示した。
- ・ 試料 C は70℃を除く各温度とも膨潤途中にあり、浸せき56日間では最大値と温度との関係を見いだせなかった。

(3) 安定状態の体積変化率

体積変化率がほぼ平衡になったときを安定状態とし、このときの体積変化率と温度との関係を見る。

- ・ 試料 A, D, E は温度が高くなるにつれ体積変化率は小さくなる傾向を示した。
- ・ 試料 B, F は温度の違いにより体積変化率は変化するか相関はない。
- ・ 試料 C は70℃を除く各温度とも膨潤途中にあり、安定状態ではないので温度との関係を見いだせなかった。

浸せき温度と膨潤特性との関係を Table 3 に示す。

Table 2 体積変化率の最大値(%)

試料	浸せき温度			
	10℃	30℃	50℃	70℃
A	84 (14)	56 (14)	40 (14)	22 (14)
B	344 (56)	352 (7)	385 (5)	375 (3)
C	123 (56)	99 (56)	147 (56)	129 (14)
D	182 (28)	152 (14)	128 (14)	102 (5)
E	247 (42)	177 (28)	128 (56)	75 (56)
F	522 (42)	436 (14)	448 (14)	630 (7)

()内数字は浸せき日数

Table 3 浸せき温度と膨潤特性の関係

試料	膨潤速さ(3日間)	体積変化率	
		最大値	安定状態
A	10>30>50>70	10>30>50>70	10>30>50>70
B	10<30<50≒70	10≒30<50≒70	10≒50>30≒70
C	10<30<50<70	判断不可	安定状態に至っていない
D	10≒30≒50≒70	10>30>50>70	10>30>50>70
E	10>30>50>70	10>30>50>70	10>30>50>70
F	10<30<50<70	10>30≒50<70	10≒70>30≒50

数値は温度(℃)

4. 考察

試験結果から温度と膨潤特性との相関が見られる試料とそうでない試料とあるが、これを水膨潤ゴムの材質の違いによる影響と考え、以下に水膨潤ゴムの材質別に膨潤特性を調べ考察する。

(1) 吸水性樹脂使用材料 (B, C, F)

浸せき温度が高くなると膨潤速さは大きくなる傾向を示したが体積変化率には相関は見られなかった。これは、吸水性樹脂の特性によるほか、膨潤方向を制御する非膨潤ゴムの影響もあると考えられる。

(2) 吸水性ウレタン使用材料 (A, E)

温度が高くなると膨潤速さおよび体積変化率が小さくなるという相関を示す。これは、吸水性ウレタンゴムの特性そのものであり、単体または複合体にかかわらず特性に変化はない。

(3) 吸水性ウレタン+吸水性樹脂使用材料 (D)

温度が高くなると膨潤速さはほとんど変化せず、体積変化率は小さくなる傾向を示した。体積変化率は吸水性

ウレタンが示す特性と同様であることから吸水性ウレタンの影響を大きく受けていると考えられる。また、膨潤速さに変化がなかったのは、吸水性ウレタンが示す特性と吸水性樹脂が示す特性とが相殺されたものと考えられる。

以上から、温度の違いによる膨潤特性は吸水材の違いにより異なるといえる。

一般に水膨潤ゴムの吸水能力は、吸水性樹脂の水を取り込もうとする電解質理論¹⁾による吸水力(吸水材と水溶液により変動する)と吸水力を抑制しようとするゴム基材の弾性力とのバランスにより決まる。ゴムを暖めるとゴム基材の軟化によりゴム弾性力が小さくなり、吸水能力が大きくなると共に材料内の分子運動が活発となり吸水速さも大きくなることが知られている。しかし、今回の試験が異なる結果を示したのは、吸水材の違いはもちろんのことシール材製品の形状および形態の違いならびにセグメントシール材としての機能をもたせるための各種添加剤等が複雑に影響しているものと推察する。

5. おわりに

浸せき温度の違いにより各試料の膨潤特性は変化することから、試験に用いた水膨潤シール材は温度依存性があるといえる。しかし、浸せき温度を高くすることが単に膨潤を促進することにはならず、加えて各材料を同一高温状態で試験し促進試験とすることはできない。

今回は膨潤特性のみに言及したが、水膨潤セグメントシール材は吸水性樹脂等の溶出が懸念されており、今後は、浸せき温度および浸せき日数と溶出量との関係を把握することも必要と考える。

また、水膨潤ゴムの吸水特性を考慮した劣化促進試験方法の確立が今後の大きな課題であると考えられる。

参考文献

- 1) Paul J.Flory “Principles of Polymer Chemistry” Cornell University Press (1953)；岡小天，金丸競共訳：高分子化学，丸善，1956.
- 2) 増田房義：高分子学会編；高吸水性ポリマー，共立出版，1987.
- 3) 河原裕：水膨潤ウレタンエラストマーについて，日皮協ジャーナル，No.22，pp. 39-45，1985.