

●高性能クロロスルホン化ポリエチレン

高分子材料研究所 ゴムグループ

小川 貴大
齋藤 俊裕

1. はじめに

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) は、ポリエチレン主鎖に塩素およびクロロスルホン基が結合した特殊合成ゴムである。当社では1983年の企業化以来、TOSO-CSM[®]、extos[®]の商品名でCSMの製造・販売を行ってきた。CSMの製造には、オゾン層破壊物質である四塩化炭素がかつて反応溶剤として使用されていた。当社では1994年に溶剤変更による環境に優しいプロセスへの転換を実施し、世界のメインサプライヤーとして将来にわたり安定的に供給できる体制を整えている。

本稿ではCSMの中でも優れた低温特性、動的特性、力学物性を有するextos[®]シリーズを紹介する。

2. extos[®]の特徴

extos[®]はポリエチレン主鎖に短鎖炭化水素側鎖を有するアルキル化クロロスルホン化ポリエチレン(ACSM)で、通常のCSMに比べて塩素含有量が低いという構造上の特徴を有する。さらにextos[®]シリーズは力学物性の向上のため、分子量分布を制御している。このような分子構造制御により、CSMよりも優れた低温特性、動的特性、力学物性を有しており、当社ではextos[®]をCSMの高性能グレードと位置付けている。以下extos[®]の詳細な特性、物性について紹介していく。

3. extos[®]シリーズのグレード

extos[®]シリーズにはET-8010、ET-8080、ET-8085の3グレードがある(表1)。ET-8010がextos[®]の標準グレードであり、extos[®]の特徴である優れた低温特性、動的特性、力学物性を有している。ET-8080は分子量と分子量分布を調整することで、動的特性、力学物性をET-8010よりもさらに向上させたグレードである。ET-8085は硫黄含有量が高く、架橋密度が高い加硫物を得ることができる特徴的なグレードで、動的特性に特化したグレードと言える。

4. extos[®]シリーズの各種物性

[1] 評価配合および加硫条件

表2に示す配合にてextos[®]及びCSMの汎用グレードであるTOSO-CSM[®] TS-530を比較した。いずれのグレードについても加硫条件は160℃、10分、C-set及びDIN摩耗試験の試験片の加硫条件は160℃、15分とした。

[2] extos[®]の低温特性

低温特性はゲーマンねじり試験にて評価した。ゲーマンねじり試験は凍結温度から室温にかけて、ねじりワイヤーを介して試験片をねじり、各温度における試験片のねじれ角からねじり剛性を求め、標準温度でのモジュラスに対して2、5、10、100倍のモジュラスとなる温度(T2、T5、T10、T100)とガラス転移温度(Tg)

表1 extos[®]シリーズのグレード

グレード	塩素含有量	硫黄含有量	ムーニー粘度	特徴
	(wt%)	(wt%)	ML(1+4)100℃	
ET-8010	26	0.8	41	extos [®] シリーズの標準グレード
ET-8080	27	0.7	90	分子構造調整による力学物性、動的特性改良
ET-8085	27	1.6	85	高硫黄量グレード 動的特性改良

表2 評価配合

配合 (phr)	
TOSO-CSM® or extos®	100
酸化マグネシウム	5
加工助剤	3
ポリエチレンワックス	2
SRF カーボンブラック	60
ハードクレー	15
TOTM	15
促進剤 TRA	2
ペンタエリスリトール	3
合計	205

※加工助剤：ステアリン酸ソルピタン

TOTM：トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)

促進剤 TRA：ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド

を算出する。つまり算出された各温度が低いほど、低温においてもモジュラス変化が少ないことを意味するため、値が小さいほど低温特性に優れる。

評価結果を表3に示す。汎用CSMであるTS-530

のTgが -25.1°C であるのに対して、ET-8010、ET-8080は -30°C 以下と優れた低温特性を有している。ET-8085のTgは -28.1°C とET-8010、ET-8080に比べるとやや高いものの、TS-530よりも良好な低温特性を有する。

[3] extos® の動的特性

動的特性は粘弾性アナライザーにて評価した。粘弾性アナライザーでは、各温度における貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')、損失係数($\tan \delta$)を測定した。損失係数は E''/E' で表され、値が小さいほどエネルギー損失が少なく、動的特性に優れる。試験は静歪み5%、動歪み1%、周波数10Hzにて $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度領域で測定した。

図1に各グレードの $\tan \delta$ を示す。extos®シリーズの $\tan \delta$ はTS-530よりも低く、動的特性が優れていることがわかる。さらにET-8010、ET-8080、ET-8085の順に $\tan \delta$ が低くなっており、ET-8085の動的特性が最も優れている。

表3 低温特性

グレード	extos®			TOSO-CSM®
	ET-8010	ET-8080	ET-8085	TS-530
ゲーマンねじり試験				
T2 (°C)	-6.0	-10.2	-10.3	-16.0
T5 (°C)	-24.5	-25.5	-25.0	-22.4
T10 (°C)	-29.9	-30.0	-28.3	-25.2
T100 (°C)	-40.4	-39.6	-37.2	-31.8
Tg (°C)	-30.5	-30.0	-28.1	-25.1

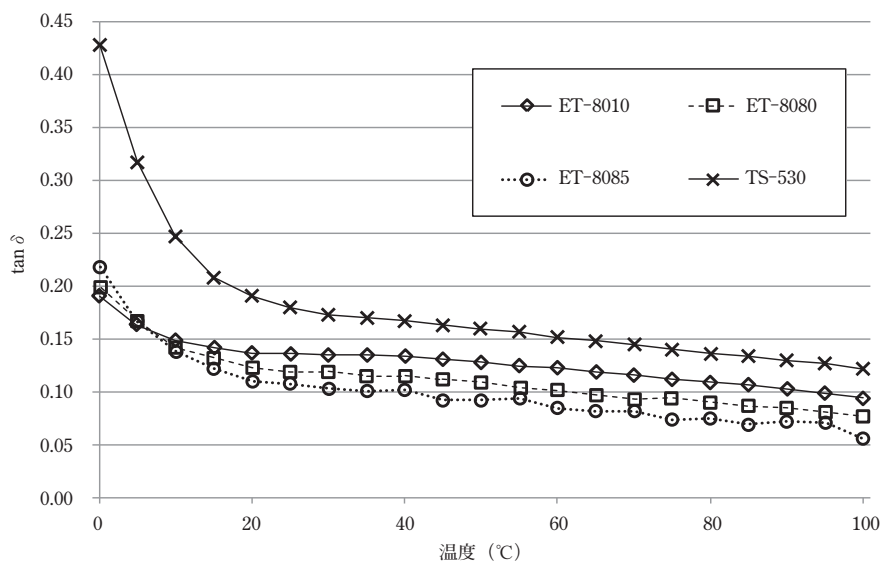


図1 動的粘弾性

表4 力学物性

グレード	extos®			TOSO-CSM®
	ET-8010	ET-8080	ET-8085	TS-530
常態物性				
HS (JIS-A)	72	72	74	72
TB (MPa)	23.8	26.7	29.5	22.4
EB (%)	260	295	220	250
M100 (MPa)	8.5	8.6	13.4	9.0
TR(B) (N/mm)	62	71	69	57
耐摩耗性				
DIN 摩耗試験				
減耗量 (mm ³)	81	70	74	95

表5 その他の物性

グレード	extos®			TOSO-CSM®
	ET-8010	ET-8080	ET-8085	TS-530
ムーニー粘度				
ML(1+4)100°C	60	116	118	64
ムーニースコーチ ML(1)125°C				
Vm	39	82	85	42
t5 (min.)	11.3	9.8	8.1	11.5
t35 (min.)	19.5	17.6	13.6	18.9
耐熱性				
120°C×7日				
ΔHS (pt's)	4	4	6	5
ΔTB (%)	-9	-8	-8	-4
ΔEB (%)	-31	-37	-41	-35
圧縮永久歪				
C-set (70°C×70時間) (%)	40	36	43	49
耐油性				
100°C×70時間				
体積膨潤率				
IRM901 (%)	+11	+8	+6	-3
IRM903 (%)	+93	+79	+62	+36
流動性				
キャピラリーレオメータ				
70°C, DD=1.5mm, L/D=1/1				
せん断応力				
せん断速度 30(1/s) (MPa)	1.2	1.8	1.9	1.3
せん断速度 100(1/s) (MPa)	1.7	2.4	2.5	1.8
せん断速度 300(1/s) (MPa)	2.2	3.2	3.6	2.9
せん断速度 1000(1/s) (MPa)	3.6	7.2	9.1	7.1
ダイスウェル				
せん断速度 30(1/s) (%)	21	22	21	21
せん断速度 100(1/s) (%)	23	22	22	26
せん断速度 300(1/s) (%)	25	27	29	37
せん断速度 1000(1/s) (%)	35	44	44	53

[4] extos[®] の力学物性

力学物性として硬さ、引張特性、引裂強さ、耐摩耗性を評価した。表 4 に示す通り、extos[®] シリーズはいずれも高い引張強さ (TB)、引裂強さ (TR(B)) を有している。加えて ET-8010、ET-8080 は切断時伸び (EB) も優れている。耐摩耗性試験においても extos[®] シリーズは減耗量が少なく、優れた耐摩耗性を有している。

[5] その他の物性

その他の物性を表 5 に示す。extos[®] シリーズの耐熱性、圧縮永久歪は TOSO-CSM[®] と同等またはそれ以上の性能を有する。耐油性については塩素含有量が少ない extos[®] よりも TOSO-CSM[®] の方が優れる。

extos[®] の流動性をキャピラリーレオメータにて評価した。ET-8080、ET-8085 はコンパウンドのムーニー粘度が高いにも関わらず、せん断応力は TS-530 と同等またはやや高い程度であり、押出成形時には背圧が低くなる傾向にあることを示している。また extos[®] シリーズはダイスウェルも低いため、押出用途へも好適である。

5. おわりに

本稿で紹介した extos[®] シリーズはその優れた低温特性、動的特性、力学物性からホースやベルト等への応用が期待される。中でも動的特性をさらに向上した ET-8080、ET-8085 はより高い動的特性が求められる用途へも適用可能と考える。また当社では様々な用途に対応できる CSM、ACSM を開発可能であり、今後も顧客ニーズに応えたグレード開発を継続していく。