

東ソーの合成ゴムの技術と特徴

南陽研究所 ゴム市場開発チーム 佐藤 保

1. はじめに

弊社では、クロロブレンゴム「スカイブレン[®]」及びクロロスルホン化ポリエチレン「TOSO - CSM[®]」、アルキル化クロロスルホン化ポリエチレン「extos[®]」の生産販売を行っている。これらの製品は、操業を開始して以来市場ニーズを取り込んだ品質改良を続けてきた。同時に、技術サービス活動として配合・加工技術開発や用途開発を実施しカスタマーサポートを行ってきた。

本稿では、スカイブレン[®]の最近開発した高性能グレード及びラテックス接着剤用グレードを紹介する。また、CRより高性能な合成ゴムとして、TOSO - CSM[®]とextos[®]について興味ある用例を紹介する。

2. スカイブレン[®]

クロロブレンゴム（CR）は、機械的強度、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、接着性等の物性のバランスがとれた合成ゴムとして自動車部品、電線、ゴム系接着剤を中心に幅広い用途に使用されている。現在では高性能な種々の特殊ゴムが開発された結果、高性能特殊ゴムと汎用ゴムの中間に位置づけられるゴムとなった。しかし、依然としてそのバランスの良い特性から、表1に示したように将来も安定した需要が予想されている¹⁾。

〔1〕 押出し成型用CR

現在スカイブレン[®]は多くのゴム製品に使用されており、それぞれの成型加工に適したグレードを揃えている。なかでもユニークなのは押出し成型用グレード

であり、特に最近開発したスカイブレン[®]630及び640を紹介する。表2に各種物性についてメルカプタン変性の代表グレードであるスカイブレン[®]B - 30との比較データを示した²⁾。

スカイブレン[®]630は非硫黄変性グレードで、結晶化速度が遅いことによる低温特性が優れたグレードである。押出し成型用グレードの中で最もムーニー粘度が高いので押出し加工時における形状保持性に優れており、加硫ゴムの力学強度が高い。また、高いムーニー粘度のわりにダイ膨張が小さいことが特徴である。

スカイブレン[®]640は非硫黄変性グレードで、低温特性が優れており、混練作業性及び押出し加工性に優れた高ムーニー粘度タイプのグレードである。特徴として、押出し加工時のダイ膨張、寸法安定性及び表面肌の平滑性に優れており、かつロール粘着、ダイ粘着を改良したグレードである。またムーニー粘度が高いので押出し加工時の形状保持性に優れている。

スカイブレン[®]630, 640は建築用ガasket、ホース、電線等の押出し製品やカレンダー加工製品などに広く用いられている。

〔2〕 ラテックス接着剤用CR

近年接着剤分野では、環境問題より脱溶剤化の要求が高まっている。弊社では従来コンタクト型接着剤として認められてきたCR溶剤型接着剤に代わりうる水系接着剤用新規CRラテックスを開発し、スカイブレン[®]ラテックスGFLシリーズとして上市を行った³⁾。図1にグレード構成を示した。スカイブレン[®]ラテックスGFLシリーズは分子量及び結晶化速度の違いにより3つのグレードを現在とりそろえており、カスタマー

表1 新ゴム消費量予測

	〔単位；1,000t〕			
	1999年	2000年	2001年	2005年
SBR solid	3,239	3,193	3,213	3,705
Polybutadiene	1,970	1,985	2,024	2,248
Ethylene propylene	851	866	872	1,042
Polychloroprene(CR)	290	290	290	308
Nitrile solid	325	322	326	371
Polyisoprene	162	155	154	176
Other synthetics	1,377	1,386	1,410	1,630
Natural rubber	6,758	7,155	7,220	8,051
計	14,971	15,351	15,508	17,530

表2 スカイブレン®630, スカイブレン®640とスカイブレン®B-30の比較^{a)}

グレード	630	640	B-30
生ゴム			
ムーニー粘度 [ML (1+4) 100]	105	80	49
結晶化速度	遅い	遅い	中庸
未加硫コンパウンド			
ムーニー粘度 [ML (1+4) 100]	64	59	37
スコーチタイム, t ₅ [分, ML (1) 125]	8.2	9.0	13.6
押し出し物ダイ膨張率 [%]	53	33	63
押し出し物形状保持性	良好	良好	やや良
加硫ゴム物性^{b)}			
H _s [ポイント]	64	64	60
T _B [MPa]	19.6	17.4	20.8
E _B [%]	330	280	400
M ₁₀₀ [MPa]	3.4	3.6	2.7
引裂強さ [JIS - B, KN/mm]	52	42	58
耐熱老化性^{c)}			
H _s 変化 [ポイント]	+7	+8	+8
T _B 変化率 [%]	-3	+1	-1
E _B 変化率 [%]	-12	-14	-13
圧縮永久ひずみ ^{d)} [%]	15	17	17

a) 配合 [重量部] : スカイブレン100, MgO₄, ステアリン酸1, 加工助剤2, 老化防止剤3, FEFカーボンブラック20, MAFカーボンブラック20, プロセスオイル15, 酸化亜鉛5, 加硫促進剤エチレンチオウレア1, 加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィド0.5

b) 加硫条件 : 160 × 20分、プレス加硫

c) ギャオープン中100 × 70時間後

d) 100 × 22時間後

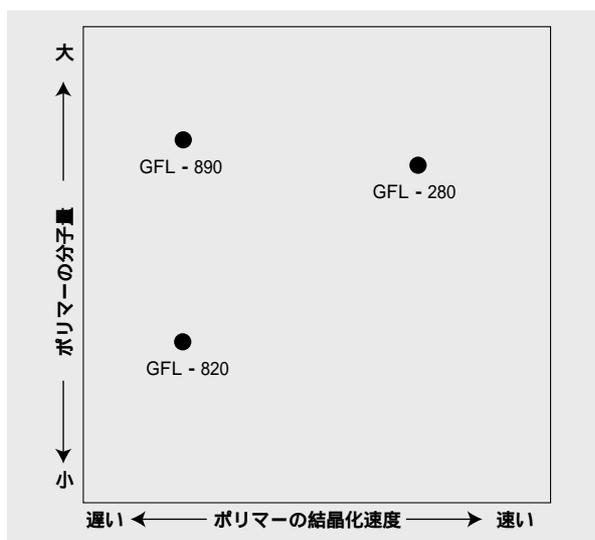


図1 スカイブレン®ラテックスGFLシリーズのグレード構成

から好評をいただいている。さらに、接着剤用途に限らず幅広い用途での利用が検討されている。

3. TOSO - CSM® 及びextos®

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) は、耐熱性、明色性、耐候性及び耐オゾン性に優れた高性能なハロゲン系ポリマーとして確固たる地位を築いてお

り、自動車ホース、電線、カラー引布、コーティング、エスカレータ手すりを中心に種々の用途で使用されている。

弊社では、製造プロセスにおける使用溶剤であった四塩化炭素がオゾン層破壊規制物質ゆえ使用できなくなったことから、溶剤代替による環境に優しいプロセスへの転換を実施し、将来に渡り安定的に供給ができて体制を整えている。

最近では動的特性及び低温特性に優れたアルキル化クロロスルホン化ポリエチレン (ACSM) である extos® を上市し展開している⁴⁾。表3にTOSO - CSM® 及びextos® のグレードと特徴を示した。

CSMは、耐油性や耐薬品性を有したうえで優れた明色性と耐候性を有する合成ゴムである。表4に示したように、加硫接着を用い他種ゴムをCSMで覆うことにより、コアゴムでは不十分な性能を改良することができる。したがって、CSMと種々の合成ゴムとの加硫接着は重要な技術となっている。なかでも、興味ある用例としてフッ素ゴムやEPDMへの加硫接着技術を紹介する。CSMとフッ素ゴムの加硫接着について、表5に示した配合を用いた。図2に加硫接着物の剥離試験結果を示した。CSMに三塩基性マレイン酸鉛とパーオキサイド加硫を用いることにより、充分な接着

表3 TOSO - CSM[®]及びextos[®]のグレードと特徴

グレード	塩素含有量 重量%	硫黄含有量 重量%	ムーニー粘度 ML(1+4)00	特徴	主用途
TOSO - CSM [®]					
TS - 530	35	1.0	56	物性と加工性のバランスに優れた汎用タイプ	一般成形用、電線、 ゴム引布、ホース、 ライニング、ロール、 機械部品
TS - 430	35	1.0	46	TS - 530の低ムーニー粘度品	
TS - 830	36	1.0	90	TS - 530の高ムーニー粘度品	
TS - 930	36	1.0	105	TS - 530の高ムーニー粘度品	
TS - 320	23	1.0	37	熱可塑性、未加硫で使用可	防水シート、床タイル、磁性ゴム
TS - 340	43	1.1	350 ^{a)}	溶解性大、溶液粘度小、耐油性	塗料、耐油性の必要な製品
CN - 1500	30	1.4	1400 ^{a)}	溶解性大、溶液粘度小	塗料、コーティング材、接着剤
extos [®]					
ET - 8010	26	0.7	40	低温特性良、動的特性良	自動車用ベルト等
ET - 8510	30	0.9	40	ET - 8010の耐油性改良品	の動的用途

a) 25%トルエン溶液、ブルックフィールド粘度、mPa・s at 23

表4 CSM被覆(加硫接着)により付与できる特性

特性	コア材(コアゴム)			
	CR	NBR	FKM	EPDM
耐熱性	*	*		
耐油性				*
耐候性	*	*		*
耐オゾン性	*	*		*
明色性	*	*	*	*

表5 CSM及びフッ素ゴムの配合

	[単位:重量部]			
	CSM	FKM - 1 ^{a)}	FKM - 2 ^{b)}	FKM - 3 ^{c)}
TOSO - CSM [®] TS - 530	100	-	-	-
フッ素ゴム	-	100	100	100
酸化マグネシウム	-	3	3	3
三塩基性マレイン酸鉛	40	-	-	-
水酸化カルシウム	10	3	3	3
酸化カルシウム	10	-	-	-
ポリエチレンワックス	5	-	-	-
カーボンブラック(N-770)	40	-	-	-
カーボンブラック(N-990)	-	25	25	25
軽質炭酸カルシウム	60	-	-	-
硫酸バリウム	-	25	25	25
DOS(ジオクチルセバケート)	15	-	-	-
ナフテン系オイル	10	-	-	-
トリアリルイソシアヌレート	3	-	-	3
アミン化合物 ^{d)}	-	-	3	-
過酸化 ^{e)}	6	-	-	3

a) Fluorel[®] FC - 2120(Bisphenol type), Sumitomo 3M, 加硫剤含有b) Viton[®] A(Polyamine type), Dupont Dow elastomersc) DAI - EL[®] G - 901(Peroxide type), Daikin Industries

d) N,N' - Cynnamilidene - 1,6 - hexamethylenediamine, Daikin Industries

e) , ¹ Bis(t - butylperoxy) - p - diisopropylbenzene

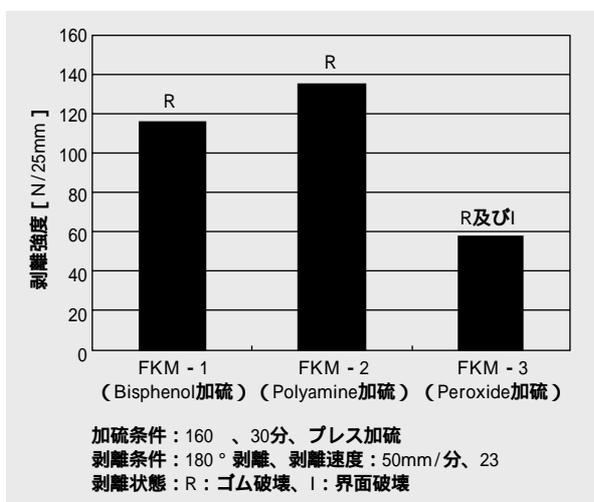


図2 CSMとフッ素ゴムの加硫接着物の剥離強度

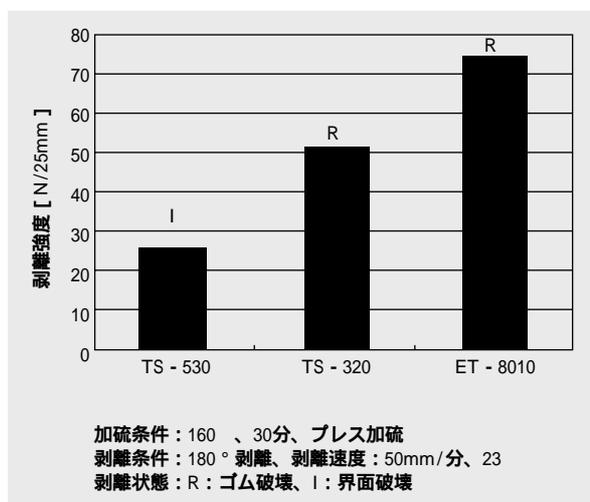


図3 CSM, ACSMとEPDM加硫接着物の剥離強度

表6 CSM, ACSM及びEPDMの配合

	[単位：重量部]		
	CSM	ACSM	EPDM
TOSO - CSM ^{a)} TS - 530 ^{a)}	100	-	-
TOSO - CSM ^{a)} TS - 320 ^{b)}	-	100	-
extos ^{c)} ET - 8010 ^{c)}	-	-	100
EPDM (ENB type)	-	-	100
酸化マグネシウム	4	4	-
ワックス類加工助剤	5	5	-
ステアリン酸	-	-	0.5
焼成クレー	30	30	-
軽質炭酸カルシウム	70	70	-
酸化チタン (ルチル)	20	20	-
カーボンブラック	-	-	195
DOP (ジオクチルフタレート)	28	28	-
ナフテン系オイル	-	-	75
ペンタエリスリトール	3	3	-
DPTT ^{d)}	2	2	-
MBTS ^{e)}	0.5	0.5	-
酸化亜鉛	-	-	5
MBT ^{f)}	-	-	0.5
TMTD ^{g)}	-	-	2
ZnMDC ^{h)}	-	-	1.5
硫黄	-	-	1.5

a) 塩素量：35重量%、硫黄量：1.0重量%
b) 塩素量：23重量%、硫黄量：1.0重量%
c) 塩素量：26重量%、硫黄量：0.7重量%
d) Dipentamethylene thiuramtetrasulfide
e) Dibenzothiazyl disulfide
f) 2 - Mercapto benzothiazole
g) Tetramethyl thiuramdisulfide
h) Zinc dimethyl dithiocarbamate

強度が得られた。またフッ素ゴムは、ポリオール加硫又はポリアミン加硫の場合、接着強度がより高くなった。CSM, ACSMとEPDMの加硫接着について、表6に示した配合を用いた。図3に加硫接着物の剥離試験

結果を示した。本系では、ポリマー中の塩素量や硫黄量が接着強度に影響を及ぼし、低い塩素量や硫黄量が有効であった。特に、extos[®] ET - 8010は優れた接着力を示した⁵⁾。

4. おわりに

弊社のCR「スカイブレン[®]」及びCSM「TOSO - CSM[®]」、ACSM「extos[®]」は、安定した品質及び絶え間ない品質改良により市場ニーズに対応してきた。また、迅速でタイムリーな技術サービス活動も同時に行っており、顧客の高い信頼を得てきた。今後もよりいっそう顧客ニーズに答えた事業を展開していきたい。

5. 参考文献

- 1) *Worldwide rubber statistics*, International Institute of Synthetic Rubber Producers (2000)
- 2) 佐藤, *JETI*, 48, 12, 128 (2000)
- 3) 尾添, *JETI*, 46, 12, 110 (1998)
- 4) 亀澤, *ポリマーダイジェスト*, 46, 9, 65 (1994)
- 5) Y. Miyagawa, *International Rubber Exhibition and Seminar in India, preprints* (2000)