

クロロスルホン化ポリエチレンとフッ素樹脂との 加硫接着技術の開発

伊 藤 信 行
弘 中 常 雄
中 村 英 好
佐 藤 保

Development of Cure Bonding between Chlorosulphonated Polyethylene (CSM) and Fluoroplastics

Nobuyuki ITO
Tsuneo HIRONAKA
Hideyoshi NAKAMURA
Tamotsu SATO

Chlorosulphonated polyethylene (CSM) is utilized for automotive fuel hoses, where the CSM resin constitutes an outer layer covering, protecting an inner nitrile rubber layer from deterioration by heat, weather or ozone.

Recently, the Low-Emission Vehicle (LEV) Program came into force in California because of increasing environmental problems. An amount of volatile hydrocarbons emitted from motor vehicles is under strict control by law. Thus, car manufacturers intend to use the fluoroplastics in fuel hoses to reduce evolution of volatiles. The fluoroplastics are expensive and lack plasticity enough for use in hoses, so the multi-layered hoses have been proposed, in which the inner fluoroplastic layer is covered with the outer synthetic rubber layers. However, there is still no satisfactory cure bonding available between the fluoroplastics and synthetic rubbers.

We have studied the cure bonding between CSM and a fluoroplastic (terpolymer of tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene and vinylidene fluoride) to apply CSM as a covering material for the inner fluoroplastic layer. In this article, we report development of a new cure bonding system based on CSM of low sulfur content, which has realized good cure bonding with the fluoroplastics enough for practical use.

1. はじめに

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) は、ポリエチレンを塩素化ならびにクロロスルホン化して製造される特殊合成ゴムである¹⁾。当社は1983年の企業化以来、TOSO・CSM^R、extos^Rの商品名でCSMの製造及び販売を行ってきた。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に指定されたことから、1994年に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²⁾、事業を継続している。

TOSO・CSM^R、extos^Rは、耐オゾン性、耐候性、耐薬品性、明色性などに優れることから自動車用ホース、ガスホース、工業用ホースなどホースのカバー材、電線被覆、引布、パッキン、ガasket、ロールあるいはライニングとして各種工業用部品に使用され、また日用品としてはゴムポート、ライフジャケット、ウィンドブレーカー、エスカレーター手摺などに使用されている^{3) 4)}。TOSO・CSM^Rより耐寒性、動的特性に優れるextos^Rは、自動車用ベルト及びブーツなどにも使用されている^{5) 6) 7)}。

これら用途の中で、自動車用燃料ホースにおける内層ニトリルゴムの外層材として、CSMが使用されてきた。近年の環境問題から、ローエミッションピークル規制が施行され、車一台から排出される炭化水素量が制限され始めた。これに対し、自動車メーカーでは揮発性の高いガソリンの揮散抑制のため、耐燃料油透過性に優れたフッ素樹脂を内層に使用した燃料ホースを開発している。

フッ素樹脂は価格が高くて硬いので、フッ素樹脂層を薄くし内層として用い、外層に合成ゴムを用いる積層体が提案されている。しかしフッ素樹脂と合成ゴムの十分満足できる加硫接着はこれまで実現されていない。

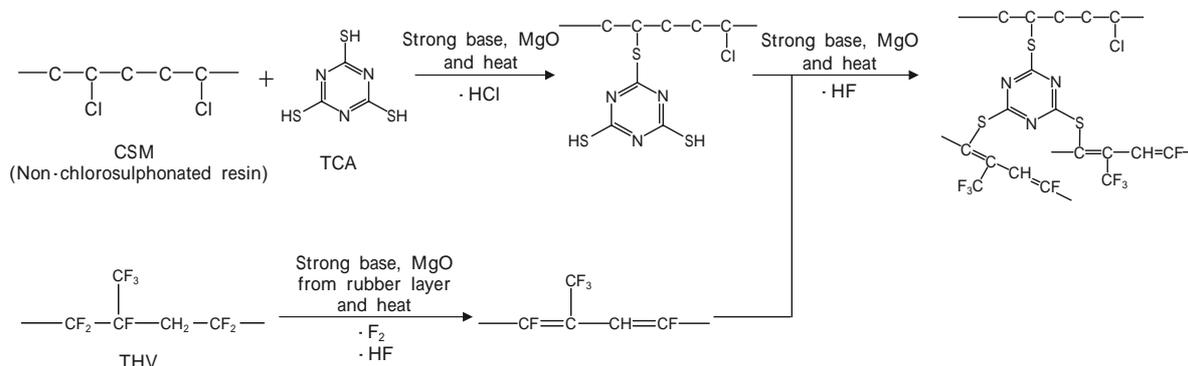
本報では、CSMをフッ素樹脂製ホースの外層へ適応するため、CSMとフッ素樹脂として代表的に用いられるテトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・ピニリデンフルオライド共重合体 (THV) との加硫接着技術を検討した。

2. CSMとTHVの加硫接着

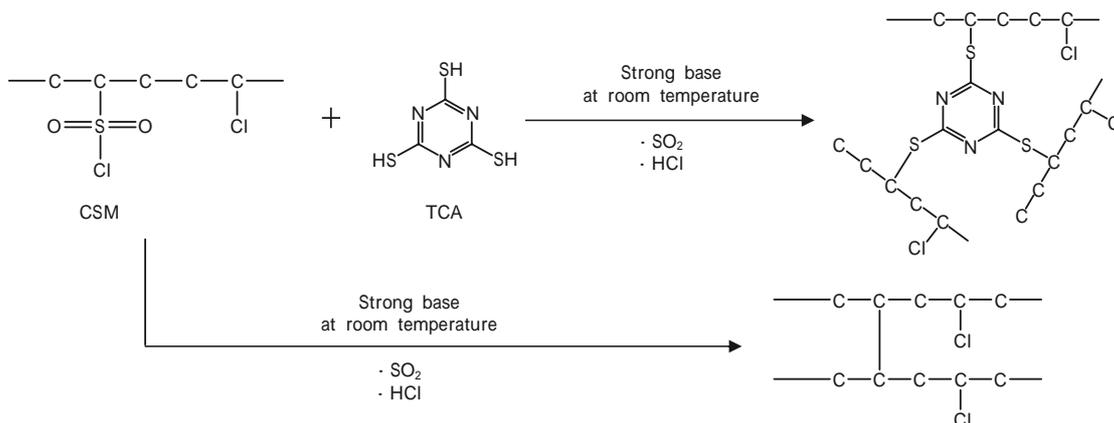
加硫接着は加硫系の選択が非常に重要である。エピクロルヒドリンゴムとTHVとの加硫接着には、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデセン-7 (DBU) 塩等の強塩基性化合物を使用する加硫系の適用が検討されている⁸⁾。一方、塩素化ポリエチレンでは強塩基性化合物のジシクロヘキシルアミン・2-メルカプトベンゾトリアゾール塩を加硫促進剤として、加硫剤にトリチオシアヌル酸 (TCA) を用いた加硫系が知られている^{9) 10) 11)}。

これらを利用すれば、クロロスルホン基のないCSMでは、Scheme 1に示したようにTHVとの加硫接着が期待できる。しかし、この加硫系をクロロスルホン基を有するCSMに利用した場合Scheme 2に示したようにクロロスルホン基とDBU塩等の強塩基性化合物との反応性が強いので、混練中CSMの架橋反応進行により未加硫配合物の粘度が高くなり、THVとの積層成型が困難である。

本報では、まず、クロロスルホン基の無いCSMを



Scheme 1 Cure bonding reaction of CSM (non-chlorosulphonated resin) and THV induced by TCA



Scheme 2 Vulcanization of CSM by TCA

Table 1 Properties of CSM

	Chlorine (wt%)	Sulfur (wt%)	Mooney viscosity ML(1+4)100	Remark
CSM-1	40	0	60	TOSO-CSM-NS CN-5020
CSM-2	35	0	105	Labo-scaled sample
CSM-3	35	1.0	55	TOSO-CSM TS-530
CSM-4	36	1.0	105	TOSO-CSM TS-930
CSM-5	35	0.3	85	Labo-scaled sample

用い新加硫系を探索し、その加硫系をクロロスルホン基を有するCSMへ適用するという2ステップによりTHVとの加硫接着技術を検討した。

3. 実験

[1] ポリマー

本研究に用いたCSM-1、CSM-2は、塩素ガスを塩素化剤として用い溶液法にて合成した¹²⁾。CSM-3～CSM-5は、塩化スルフルルを塩素化剤及びクロロスルホン化剤として用い溶液法にて合成した^{1) 13)}。CSM-1～CSM-5の特性をTable 1に示した。

[2] 配合試薬

(1) DBU塩の合成方法

合成に使用した試薬は、市販品を使用した。本研究に使用したDBU・安息香酸塩は、メタノールに安息香酸を溶解後、室温で等モルのDBUを滴下し溶媒を除去後、THFで洗浄し乾燥することにより得た。DBU・トリメリット酸塩は、メタノールにトリメリット酸を溶解後、室温で等モルのDBUを滴下し溶媒を除去後

2-プロパノールを加え結晶化させ、ろ過乾燥することにより得た。DBU・ピロメリット酸塩は、メタノールにピロメリット酸を溶解後、室温で等モルのDBUを滴下し析出した結晶をろ過乾燥することにより得た。合成した化合物は、¹H-NMR分析によりDBUと各酸成分の比が1対1の塩であることを確認した。

(2) その他配合試薬

その他配合試薬は市販品を使用した。一覧をTable 2に示した。

[3] フッ素樹脂 (THV)

THVとしてDYNEON社製THV-500Gを使用した。温度200℃、圧力15MPa、10分で厚さ0.5mm、長さ150mmの正形状のシートにプレス成型し、加硫接着試験における被着体とした。

[4] 測定

(1) DBU塩の融点測定

柳本製作所株式会社製MICRO MELTING POINT APPARATUSを用い、10℃/1分の昇温速度で目視にて

Table 2 List of additives

Magnesium oxide (MgO)	KYOWA MgO150 (Kyowa Chemical Industry Co.,Ltd)
Polyethylene wax	ACPE617A (Allied Signal, Inc)
Polyethylene glycol (PEG)	Polyethylene glycol 4000 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
Specialty processing aids (40MS-F)	Structol 40-MSF (S&S JAPAN Co., Ltd.)
Carbon black SRF (SRF)	Seast S (TOKAI CARBON CO.,LTD.)
Carbon black MT (MT)	Thermax MT(Lehmann&Voss&Co.)
Hydrous silica	Nipsil VN3 white carbon (TOSOH SILICA CORPORATION)
Di(2-ethylhexyl) sebacate (DOS)	SANSOCIZER DOS(New Japan Chemical Co.,Ltd.)
Alkyl naphthalene resin	RESITAX A-2(Mitsui Mining Chemicals Co.,Ltd.)
Sodium acetate trihydrate (CH ₃ COONa · 3H ₂ O)	Sodium acetate trihydrate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
Calcium acetate monohydrate ((CH ₃ COO) ₂ Ca · H ₂ O)	Calcium acetate monohydrate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
Calcium sulfate dihydrate (CaSO ₄ · 2H ₂ O)	Calcium sulfate dihydrate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
Sodium acetate (CH ₃ COONa)	Sodium acetate (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
Trithiocyanuric acid (TCA)	NOCCELER TCA (OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL)
Tetra- <i>n</i> -butylphosphonium benzotriazolite (PB)	ZeonetPB (Nippon Chemical Industrial CO.,LTD.)
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene formate (DBU formate)	U-CAT SA603 (SAN-APRO LTD.)
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene phenolate (DBU phenolate)	U-CAT SA1 (SAN-APRO LTD.)
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene octylate (DBU octylate)	U-CAT SA 102 (SAN-APRO LTD.)
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene <i>p</i> -toluenesulfonate (DBU <i>p</i> -toluenesulfonate)	U-CAT SA 506 (SAN-APRO LTD.)
1,8-Diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene phenol novolac resin salt (DBU phenol novolac resin salt)	U-CAT SA 841 (SAN-APRO LTD.)

融点を測定した。

(2) ポリマー分析

CSMの塩素量は、CSMを酸素燃焼法にて硫酸ヒドラジニウム水溶液に吸収させ、京都電子株式会社製AT-610を用い硝酸銀水溶液による電位差滴定法により塩素イオンを定量し測定した。CSMの硫黄量は、CSMを酸素燃焼法にて過酸化水素水に吸収させ、水、酢酸、2-プロパノールで希釈した後、アルセナゾを発色試薬として用い京都電子株式会社製AT-610を用い酢酸バリウム溶液による光度滴定法により硫酸イオンを定量し測定した。

CSMのムーニー粘度については、JIS K 6300(2001年)に準拠し、株式会社島津製作所製SMV-200を用い1100でL形ローターを用い予熱1分、ローター始動後4分の粘度を測定した。

(3) 加硫接着性試験

配合処方に従いCSMと配合試薬をJIS K 6299(2001年)に準拠し8インチオープンロールにより混練し、厚さ2mm、長さ150mmの正方形のシート状に成型した未加硫配合物を得た。未加硫配合物シートとTHVシートを張り合わせた後、160で15MPaの圧力下プレスにより、もしくは加硫缶(160、圧力0.64MPa)中でスチームを使用することにより加硫接着した。得られたCSM加硫物とフッ素樹脂の積層体を23で24時間放置後、幅25.4mm、長さ150mmの短冊状に打ち抜き、試験片とした。

剥離強度は、株式会社オリエンテック社製引張試験機RTM-500を用い、50mm/minの速度でT形剥離試験により測定した。

燃料油浸漬後の剥離強度は、試験片をFuel C(イソオクタン/トルエン=50/50Vol%)に23で48時間浸漬後、23で24時間自然乾燥し、更に24時間減圧乾燥した。剥離強度は、株式会社オリエンテック社製引張試験機RTM-500を用い、50mm/minの速度でT形剥離試験により測定した。

(4) 未加硫物性及び加硫ゴム物性

未加硫配合物のムーニー粘度とムーニスコーチャイムは、株式会社島津製作所製SMV-200を用いJIS K 6300(2001年)に準拠し測定した。未加硫配合物の加硫特性は、JIS K 6300(2001年)に準拠しモンサント株式会社製Rheometer 100Sを用い、160、10分後および25分後のトルク値M10及びM25により評価した。加硫ゴムの力学特性は、JIS K 6251(2004年)に従い、

ダンベル状3号形の試験片を、株式会社オリエンテック社製引張試験機RTM-500を用い、引張速度500mm/minにて23で測定した。硬さは、JIS K 6253(1997年)に従い測定した。加硫ゴムの耐熱老化性は、JIS K 6257(2003年)に従い上島製作所株式会社製ギヤー式老化試験機を用い120、72時間の老化条件により評価した。圧縮永久歪性はJIS K 6262(2006年)に従い上島製作所株式会社製ギヤー式老化試験機を用い120、72時間の老化条件により評価した。耐燃料油性は、JIS K 6258(2003年)に従いFuel C(イソオクタン/トルエン=50/50Vol%)に23で48時間浸漬後の体積変化率を測定した。

加硫ゴムの耐オゾン性は、JIS K 6251(2004年)に記載のダンベル状1号形試験片を、スガ試験機株式会社製オゾンウェザーメータOMS-HVCRを用い、JIS K 6259(2004年)に従い、オゾン濃度100pphm、温度40、最高引張歪み量30%、0.5Hzの条件で所定の時間後の亀裂の状況を観察した。

4. 結果及び考察

[1] クロロスルホン基のないCSMを用いた加硫系の検討

(1) 加硫促進剤の検討

CSM-1(硫黄量0wt%、塩素量40wt%)を用い、加硫剤にTCA、加硫促進剤として種々の強塩基性化合物を用いTHVとの加硫接着性を検討した。検討結果をTable 3に示した。

すべての加硫促進剤において、剥離状態が界面剥離もしくは部分ゴム破壊であり、加硫接着性は不十分であった。クロロスルホン基の無いCSMでは、THV層とCSM配合物層の相互作用が弱いことが原因と推測される。

加硫促進剤としてテトラ・n・ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート(PB)を変量した場合の試験結果をTable 4に示した。PBの添加量を増しても剥離強度及び剥離状態ともに改善が認められなかった。

またTable 3及びTable 4に示した様に、プレス加硫よりスチーム加硫の方がTHVとの加硫接着において剥離強度が大きいことから、加硫接着性に水分が効果を及ぼすことが推察された。

(2) 含水化合物の検討

加硫剤としてTCA、加硫促進剤としてPBを用い、種々の含水化合物を添加した場合のTHVとの加硫接着性の検討結果をTable 5に示した。酢酸ナトリウム

3 水和物の添加により、剥離強度が大きくなり、剥離状態も界面から部分ゴム破壊に改善されていることから、加硫接着性が大幅に向上することがわかった。酢

酸ナトリウム 3 水和物以外の含水化合物の添加では加硫接着性はほとんど向上しなかった。これらの含水化合物は結晶水放出温度が低いいため、放出した水分が酸

Table 3 The effect of various vulcanization accelerators on cure bonding with fluorinated resin^{a)}

Vulcanization accelerator		PB	DBU phenolate	DBU octylate	DBU <i>p</i> -toluensulfonate	DBU formate	DBU phenol novolac resin salt
	cure time (min)	30	40	40	40	40	60
Press cure	peel strength (N/mm)	0	1.4	1.1	0.9	2.9	0.9
	failure mode	interfacial	interfacial	interfacial	interfacial	interfacial	interfacial
Steam cure	peel strength (N/mm)	2.4	4.6	2.3	3.4	4.7	2.9
	failure mode	interfacial	partially rubber	partially rubber	interfacial	partially rubber	interfacial

^{a)} Cure bonding with fluorinated resin (THV500G) at 160 .

Rubber compound ratio (parts)

CSM-1	100
MgO	20
Polyethylene wax	3
SRF	30
Hydrous silica	10
DOS	20
Alkyl naphthalene resin	5
TCA	2
Vulcanization accelerator	2

Table 4 The effect of amount of PB on cure bonding with fluorinated resin^{a)}

PB (parts)		1	2	4
Press cure	peel strength (N/mm)	0	0	1.9
	failure mode	interfacial	interfacial	partially rubber
Steam cure	peel strength (N/mm)	2.8	2.0	2.1
	failure mode	interfacial	interfacial	partially rubber

^{a)} Cure bonding with fluorinated resin (THV500G) at 160 for 40min.

Rubber compound ratio (parts)

CSM-1	100
MgO	20
Polyethylene wax	3
SRF	30
Hydrous silica	10
DOS	20
Alkyl naphthalene resin	5
TCA	2
PB	variable

Table 5 The effect of various salt hydrates on cure bonding with fluorinated resin^{a)}

Additive	additive-free	CH ₃ COONa·3H ₂ O	(CH ₃ COO) ₂ Ca·H ₂ O	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CH ₃ COONa
Disappearance temperature of hydrate ()	-	120 ⁽⁴⁾	100 ⁽⁵⁾	100 ⁽⁶⁾	-
Amount (mol/CSM 100g)	-	0.02	0.02	0.06	0.02
Peel strength (N/mm)	0	2.5	0.1	0.5	0.4
Failure mode	interfacial	partially rubber	interfacial	interfacial	interfacial

^{a)} Press cure bonding with fluorinated resin (THV500G) at 160 for 40min.

Rubber compound ratio (parts)

CSM-1	100
MgO	20
Polyethylene wax	3
SRF	30
Hydrous silica	10
DOS	20
Alkyl naphthalene resin	5
TCA	2
PB	2
Additive	variable

Table 6 The effect of amount of sodium acetate trihydrate on peel strength^{a)}

Amount of sodium acetate trihydrate (parts)	0	1	2	4
Peel strength (N/mm)	2.2	3.4	3.6	3.3
Failure mode	interfacial	partially rubber	rubber	rubber

^{a)} Press cure bonding with fluorinated resin (THV500G) at 160 for 40min.
Rubber compound ratio (parts)

CSM-1	100
MgO	20
Polyethylene wax	3
SRF	30
Hydrous silica	10
DOS	20
Alkyl naphthalene resin	5
Sodium acetate trihydrate	variable
TCA	2
DBU formate	2

化マグネシウムに吸収され、加硫反応時に有効な水分が不足したためと推測した。

加硫剤としてトリチオシアヌル酸、加硫促進剤としてDBU・ギ酸塩を用い、酢酸ナトリウム3水和物の変量試験を行なった結果をTable 6に示した。酢酸ナトリウム3水和物の増量に伴い剥離強度が増大し、剥離状態も界面破壊からゴム破壊に変わることから、加硫接着性が改善されることがわかった。酢酸ナトリウム3水和物の2重量部以上の添加で加硫接着における剥離状態がゴム破壊となり、十分な接着性を示した。

[2] CSMとTHVの加硫接着技術の開発

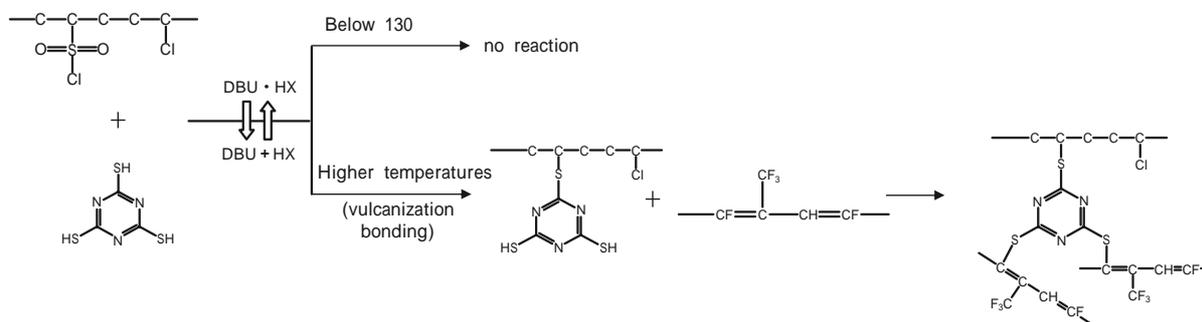
(1) 高融点の強塩基の塩を加硫促進剤に用いたときのCSMの加硫機構

Scheme 3に示した様に、我々が見出した新加硫系で用いた加硫促進剤（強塩基の塩）は融点以上で解離し加硫促進作用を示すと考えた場合、混練・成型時の最高温度（130）と加硫時の最低温度（150）の間の融点をもつ強塩基の塩の使用により、混練・成型中のCSMの架橋反応が抑制され成型が可能となる。また、加硫温度では加硫促進作用により架橋反応が進行

すると考えられ、CSMとTHVとの積層体における加硫接着反応が期待できる。

(2) DBU・ギ酸塩より高い融点を有する加硫促進剤の検討

CSM-3（硫黄量1.0wt%、塩素量35wt%）を用い、DBU・ギ酸塩より融点の高いDBU塩を加硫促進剤として使用した場合の、CSMの加硫反応性とTHVとの加硫接着性の検討を行った。結果をTable 7に示した。130以下の融点を有するDBU・ギ酸塩及びDBU・安息香酸塩は、未加硫配合物の粘度が非常に高く混練・成型が困難であった。強塩基性化合物と架橋点であるクロロスルホン基の反応が非常に速く起こるので、配合物粘度が高くなったと推測した。130以上の融点を有するDBU・トリメリット酸塩及びDBU・ピロメリット酸塩を使用すると、未加硫配合物の粘度が低くなったが、THVとほとんど加硫接着しなかった。用いたDBU・ピロメリット酸塩は融点が高すぎたこと、及びDBU・トリメリット酸塩は強酸を使用しており、DBUの塩基性が低下したためと推測した。



Scheme 3 Assumed cure bonding of CSM and THV, induced by strong base of high melting point as a vulcanization accelerator.

Table 7 The effect of various accelerators on the properties of uncured compound, vulcanization, and cure bonding^{a)}

Vulcanization accelerator		DBU formate	DBU benzoate	DBU trimellitate	DBU pyromellitate
Melting point	()	< 40	100	140	200
Mooney viscosity	(ML(1)125)	> 200	158	52	47
Vulcanization properties	(160)				
Torque of vulcanizate	(dN•m)				
After 10 min		> 200	99	40	17
After 25 min		> 200	> 200	40	17
Peel strength	(N/mm)	- ^{c)}	- ^{c)}	0	0
Failure mode				interfacial	interfacial

a) Rubber compound ratio (parts)

CSM-3	100
MgO	20
Polyethylene wax	2
PEG	2
40MS-F	3
Alkyl naphthalene resin	5
SRF	100
DOS	40
Sodium acetate trihydrate	2
Vulcanization accelerator	3.2
TCA	2

b) Steam cure bonding with fluorinated resin (THV500G) at 160 for 10min.

c) Uncured rubber could not be molded due to high viscosity.

Table 8 The property of new CSM compounds as material for automotive fuel hose cover^{a)}

		CSM-5	Target
Chlorine	(wt%)	35	
Sulfur	(wt%)	0.3	
Mooney viscosity	ML(1+4)100	85	
Property of unvulcanized rubber			
Mooney viscosity		41	
Scorch time		14.9	
Cure bonding with THV500G (steam cured)			
Peel strength	(N/mm)	7.0	> 2
Failure mode		rubber	rubber
After dipping in fuel C oil at 23 for 48 h			
Peel strength	(N/mm)	3.9	> 2
Failure mode		rubber	rubber
Property of vulcanizate (press cured at 160 for 40 min)			
Tensile properties			
Hardness	(JIS-A)	56	60 ~ 70
Tensile strength	(MPa)	13.5	> 7
Elongation at break	(%)	570	> 200
100% Tensile stress	(MPa)	1.84	
Heat aging at 120 for 72h			
Change in Hs	(point)	+ 7	< + 10
Change in TB	(%)	- 1	
Change in EB	(%)	- 35	- 40 ~ 0
Fuel C oil resistance at 23 for 48h			
Change rate in volume	(%)	57	
Compression set	(%)	56	0 ~ 50
Ozone resistance property (steam cure) after 360 h		no crack	no crack

a) Rubber compound ratio (parts)

	CSM
CSM-5	100
MgO	20
Polyethylene wax	2
PEG	2
40MS-F	3
MT	80
DOS	40
Alkyl naphthalene resin	5
Sodium acetate trihydrate	2
TCA	2
DBU phenolate	2.5

(3) 低クロロスルホン基含有CSMとTHVの加硫接着検討

架橋点であるクロロスルホン基を減量すればCSMの架橋反応が遅くなり、配合物粘度の上昇速度が遅くなると考えた。そこで、ムーニー粘度を105に合わせたCSM-2 (硫黄量0wt%、塩素量35wt%)とCSM-4 (硫黄量1.0wt%、塩素量36wt%)のポリマーブレンドによりクロロスルホン基 (硫黄) 量を変量した場合のCSMの加硫特性とTHVとの加硫接着性を調べることにより、最適な硫黄量の把握を行った。加硫促進剤は、クロロスルホン基のないCSM-1でTHVとの加硫接着性が良好であった、DBU・ギ酸塩とDBU・フェノール塩を用いた。

結果をFig. 1に示した。加硫剤としてTCA及び接着向上剤として酢酸ナトリウム3水和物を使用した場合、硫黄量0.4wt%以下で、未加硫配合物の粘度が低く厚さ2mmシートへの成型が可能となり、THVとの加硫接着における剥離強度は大きかった。加硫促進剤としてDBU・フェノール塩の方が、DBU・ギ酸塩より配合物粘度が低く、厚さ2mmのシート状への成形性が良好であった。両化合物の塩基性差によるものと推定される。

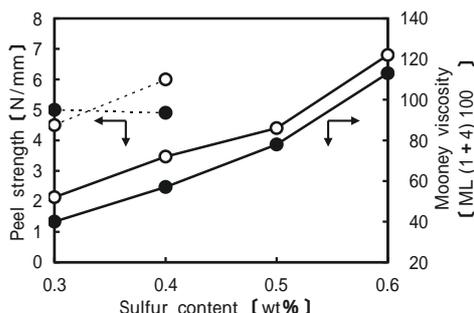


Fig. 1 The effect of sulfur content of CSM on the cure bonding property and viscosity of rubber compounds, steam cured at 160 °C for 40min.
○ : DBU formate (2 parts); ● : DBU phenolate (2.5 parts)

Rubber compounding ratio (parts)

CSM-4 (Sulfur content 1.0wt%)	30	40	50	60
CSM-2 (Sulfur content 0wt%)	70	60	50	40
MgO	20	20	20	20
SRF	100	100	100	100
DOS	40	40	40	40
Sodium acetate trihydrate	2	2	2	2
DBU salts	indicated on the caption			
TCA	2	2	2	2

[3] CSMの物性

上記結果より硫黄含量0.3wt%であり、ホースの押出し成形性を考慮してムーニー粘度を85としたCSM-5を合成し、我々が見出した新加硫系を用いた自動車燃料ホース外層向け配合に適用した場合の物性評価結

果をTable 8に示した。THVと強固に加硫接着が可能であり、自動車燃料ホース外層材として目標規格を満足した。

5. まとめ

硫黄量を最適化したCSMと新加硫系 (加硫剤にトリチオシアヌル酸、加硫促進剤にDBU塩、加硫接着向上剤に酢酸ナトリウム3水和物を使用する) の組み合わせにより、自動車燃料用フッ素樹脂製ホースの外層への適応が期待できる。

参考文献

- 1) 日本ゴム協会編、ゴム工業便覧 第4版、281 (1994)
- 2) 亀澤光弘、ポリマーダイジェスト、46 (12)、58 (1994)
- 3) 佐藤保、東ソー研究・技術報告、45、59 (2001)
- 4) Y. Miyagawa, *International Rubber Exhibition & Seminar April in India, Preprints (2001)*
- 5) 亀澤光弘、ポリマーダイジェスト、46 (9)、65 (1994)
- 6) T. Nakagawa, *International Rubber Conference 1991 Summaries*, 265 (1991)
- 7) T. Sato, *German Rubber Conference 1994 Summaries*, 145 (1994)
- 8) 垣内大輔、小川泰道、安松一二三、特許2932980
- 9) NOC技術ノートNo.440、日本ゴム協会誌、70 (8)、474 (1997)
- 10) NOC技術ノートNo.441、日本ゴム協会誌、70 (9)、534 (1997)
- 11) NOC技術ノートNo.442、日本ゴム協会誌、70 (10)、594 (1997)
- 12) 宮川泰道、岡山克成、烏田敏典、特許3235137
- 13) 宮川泰道、岡山克成、烏田敏典、特許3203710
- 14) 玉虫文一、富山小太郎、小谷正雄、安藤鋭郎、高橋秀俊、久保亮五、長倉三郎、井上敏、岩波理化学辞典第3版増補版、496 (1981)
- 15) 玉虫文一、富山小太郎、小谷正雄、安藤鋭郎、高橋秀俊、久保亮五、長倉三郎、井上敏、岩波理化学辞典第3版増補版、495 (1981)
- 16) M.J.O. Neil, A. Smith, P.E. Hecklman, *THE MERCK INDEX*, 284 (2001)

著者
氏名 伊藤 信行
Nobuyuki ITO
入社 平成3年4月1日
所属 南陽研究所
ゴムグループ

著者
氏名 弘中 常雄
Tsuneo HIRONAKA
入社 昭和43年3月4日
所属 南陽研究所
ゴムグループ

著者
氏名 中村 英好
Hideyoshi NAKAMURA
入社 昭和43年3月4日
所属 南陽研究所
ゴムグループ

著者
氏名 佐藤 保
Tamotsu SATO
入社 昭和60年4月1日
所属 南陽研究所
ゴムグループ
グループリーダー