

● 動的特性と耐熱性の優れる新規クロロプレンゴム

高分子材料研究所 ゴムグループ

永谷 直人
松本 清児

1. はじめに

弊社では、クロロプレンゴム（商品名：スカイプレ[®]）の生産・販売を行っており、操業を開始して以来、顧客のニーズや市場動向にあわせたグレード開発および品質改良を続けている。

クロロプレンゴム（CR）は、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、難燃性、耐油性、接着性等の物性が優れている上に機械的強度も兼ね備えていることから、自動車用部品、各種工業用ゴム製品、電線、スポンジ、接着剤を中心に幅広い用途に使用されている。

スカイプレ[®]は、これらそれぞれの製品・用途に適した物性を持つグレードを多く取り揃えている。中でも伝動ベルトや防振ゴムといった用途では、動的特性（省エネルギー性、製品寿命等を定める因子）が重要視されるが、昨今の省エネルギー化の流れから今まで以上の性能が求められており、さらに動的特性の優れるポリマーが必要となっている。

本稿では、優れた動的特性を有する硫黄変性 CR の構造と特徴を示し、次いで優れた動的特性に加えて高い耐熱性を有した開発中の新規 CR について紹介する。

2. 硫黄変性 CR

[1] ポリマーの構造

汎用の工業用ゴム製品には、メルカプタン変性 CR が多く用いられる。メルカプタン変性 CR は、分子量調節剤としてメルカプタン化合物を使用し製造する。一方、硫黄変性 CR は、分子量調節剤として硫黄を使用して合成し、メルカプタン変性 CR とは異なり分子

鎖中に硫黄結合を含んだ長鎖のポリマーとなる。続けてポリマー中の硫黄結合を切断するペプチゼーション操作を行ない、適度な量の硫黄結合を切断し、良好な加工性が得られるムーニー粘度（ゴムの分子量を表す指標）となるように調整する。

これより、硫黄変性 CR は、①ポリマー分子鎖中に硫黄結合を持つ②ポリマー分子鎖末端に硫黄結合を持つ③不純物として未反応分の硫黄を含む、といった特徴を持つ（図1）。これらの要素により、硫黄変性 CR はメルカプタン変性等の他 CR にはない特異な性能を発揮する。

[2] 硫黄変性 CR の特徴

はじめに述べたように、硫黄変性 CR は動的特性に優れるという特徴を持つ。この動的特性が優れる理由として、ポリマー分子鎖末端に硫黄結合を持つという点が挙げられる。硫黄結合は反応性が高く、加硫時に分子鎖末端が反応し、固定される。これにより、加硫ゴム中でポリマー分子鎖末端の自由な運動が抑制され、エネルギーロスが抑えられる。

また、硫黄変性 CR は、加硫促進剤を使用せずに金属酸化物（ZnO など）のみで加硫することが可能である。さらにポリマー分子鎖中に切断されていない硫黄結合も残っているため、混練により分子切断が起き、容易に低粘度化することで加工性に優れる。一方で、これらの硫黄成分により、貯蔵安定性や加硫後の耐熱性が低下する。

弊社では、硫黄変性グレードとしてスカイプレ R-22、スカイプレ R-10、スカイプレ 505 の三点を取り揃えている。R-22 は標準グレードである。R-

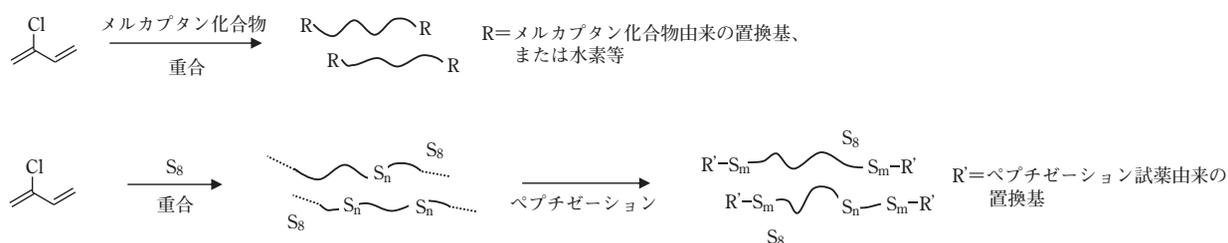


図1 メルカプタン変性CRと硫黄変性CRのポリマー構造

10はR-22より耐結晶性に優れており、505は耐熱性および貯蔵安定性において他の硫黄変性より優れるという特徴を有する。

3. 動的特性と耐熱性に優れた開発品 TX-1800

[1] TX-1800のポリマー構造

動的特性と耐熱性に優れた開発品 TX-1800 は、硫黄変性 CR の持つ良好な動的特性はそのままに、耐熱性を向上させたグレードである。本開発品は、硫黄変性 CR と同様にポリマー分子鎖末端に高い加硫反応性を持ち、かつ硫黄変性 CR が有する未反応の硫黄、およびポリマー分子鎖中の硫黄結合を含まないポリマーとなるよう設計している (図 2)。

[2] TX-1800 の特徴

TX-1800 は硫黄変性 CR と同等の良好な動的特性を備えたままに、硫黄変性 CR 以上の高い耐熱性を発揮する。この両性能により、伝動ベルトや防振ゴムといった用途において製品寿命の長期化が期待できる。一方で、耐熱性を意識して未反応の硫黄、および分子鎖中の硫黄結合を取り除いているため、メルカプタン変性 CR と同様に、TX-1800 を加硫するには金属酸化物に加えて加硫促進剤を用いる必要がある。また、硫黄変性 CR と比較して、混練により分子が切断されにくく、

ポリマーの低粘度化を起こしにくい。

[3] 動的特性

開発品 TX-1800 および耐熱性の優れた硫黄変性グレード スカイプレン 505、汎用グレードであるメルカプタン変性グレード スカイプレン B-30 を表 1 に記載の配合で混練し、加硫を行ない、評価用サンプルを作製した。

ポリマーの動的特性評価は、粘弾性アナライザーおよびフレクソメーターを用いて行なった。

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、貯蔵されるエネルギーと失われるエネルギーの指標として用いられる。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%、試験温度 25 ~ 100℃、周波数 10Hz の条件で行なった。各温度における $\tan \delta$ 、 E' を図 3、4 に示す。開発品 TX-1800 は、各温度において $\tan \delta$ が最も低く、動的特性に優れる結果となった。また E' は硫黄変性グレード以上の値を示した。

フレクソメーターは、ゴム試験片に連続的振動を与え、試験片内部の発熱量を直接的に測定する試験機である。内部発熱が小さいものほど、エネルギーロス小さい高効率な製品が得られる。試験は静荷重 18.1kg

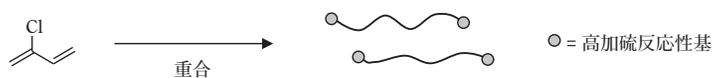


図 2 TX-1800のポリマー構造

表 1 ゴムの配合

	TX-1800 開発品	505 硫黄変性	B-30 メルカプタン変性
CR	100	100	100
MgO # 150	4	4	4
FEF カーボンブラック	40	40	40
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5
老化防止剤 ODPA	2	2	2
老化防止剤 DPPD	0.4	0.4	0.4
可塑剤 DOA	5	5	5
ZnO # 1	5	5	5
加硫促進剤 TMU	0.8	—	0.8
加硫促進剤 TMTM	0.5	—	0.5
TOTAL	159.2	157.9	159.2

※ODPA：オクチル化ジフェニルアミン

DPPD：N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン

DOA：アジピン酸ビス (2-エチルヘキシル)

TMU：トリメチルチオウレア

TMTM：テトラメチルチウラムモノスルフィド

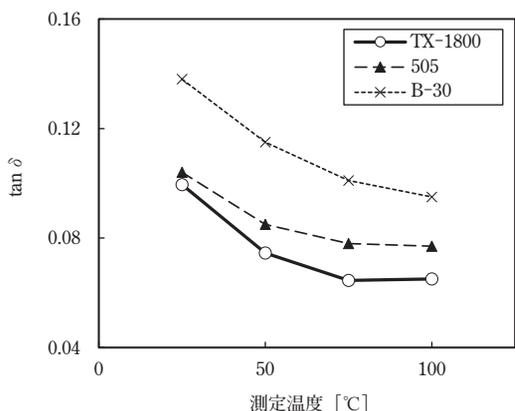


図3 温度と損失係数

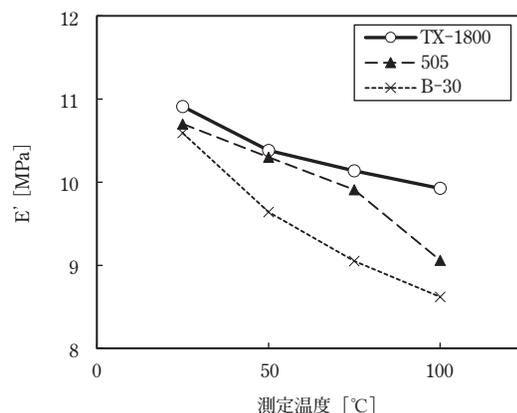


図4 温度と貯蔵弾性率

(40lbs)、試験開始温度 35°C、回転数 1800rpm の条件で行ない、試験片の温度上昇 ΔT を測定した。各試験片の温度変化を図 5 に、測定開始 25 分後の温度上昇 ΔT を表 2 に示した。TX-1800 は硫黄変性グレードより発熱量が少なく、優れた動的特性を示した。

[4] 常態物性、耐熱性

各グレードの常態物性、耐熱性の比較を表 3 に示した。

TX-1800 の切断時伸びや引張強さの値はメルカプタン変性グレード スカイブレン B-30 に近いため、汎用の CR と同等に使用できる。また、引張応力が高い為、補強剤等の配合剤減量が可能である。

また、耐熱試験後の切断時伸び、引張強さの変化率および圧縮永久歪み (C-set) から、メルカプタン変性グレードには及ばないが、TX-1800 は硫黄変性グレードより優れた耐熱性を有していることがわかる。

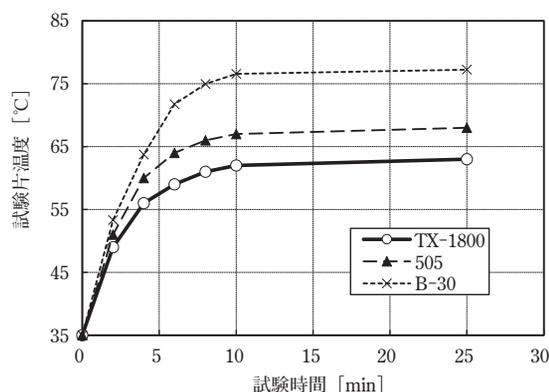


図5 フレクソメーター試験結果

表2 フレクソメーターによる試験結果

	TX-1800 開発品	505 硫黄変性	B-30 メルカプタン変性
試験開始温度 (°C)	35	35	35
試験 25 分後温度 (°C)	63	68	77
試験片温度上昇 ΔT (°C)	28	33	42

表3 開発品と他グレードの物性比較

	TX-1800 開発品	505 硫黄変性	B-30 メルカプタン変性
原料ゴム物性			
ムーニー粘度 ML(1+4)100°C	49	42	49
コンパウンド物性			
ムーニー粘度 ML(1+4)100°C	65	58	64
ムーニースコーチ ML(1)125°C			
Vm	49	40	45
t5 (min)	13.0	18.1	16.9
t35 (min)	23.9	44.0	33.7
常態物性 (加硫条件: 160°C)			
加硫時間 (min)	20	30	20
硬さ Hs (JIS-A)	67	68	65
引張強さ T _B (MPa)	21.5	23.0	20.4
切断時伸び E _B (%)	350	440	370
100%伸び時引張応力 M ₁₀₀ (MPa)	4.2	3.9	2.9
300%伸び時引張応力 M ₃₀₀ (MPa)	19.5	15.5	16.2
耐熱性 (130°C×72 時間)			
Hs 変化 (point)	+11	+11	+10
T _B 変化率 (%)	-11	-15	-7
E _B 変化率 (%)	-37	-52	-24
圧縮永久歪み (加硫条件: 160°C)			
加硫時間 (min)	25	35	25
C-set (130°C×24 時間) (%)	37	50	30

4. おわりに

TX-1800 は現在開発段階のグレードであり、今後も改良を継続し、動的特性、各常態物性および耐熱性の更なる向上を検討していく予定である。また、顧客ニーズに合わせて耐結晶性、成形性などを付与した各種グレードを取り揃え、様々な用途に対応できる CR を提供していきたい。

5. 参考文献

特開平 7-62029

特開 2012-172105

日本ゴム協会東海支部、新版ゴム技術の ABC

尾崎邦宏、レオロジーの世界