

●耐水性・耐酸性に優れる クロロスルホン化ポリエチレン新規配合

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反応溶剤として以前は使用されていた。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。

本稿では新規非鉛受酸剤「エポキシ化ポリブタジエン」を使用した耐水性・耐酸性に優れるCSMの新規配合を紹介する。

2. CSMの特徴

CSMと他種ゴムの物性の比較を表1に示す。CSMは非常にバランスのとれた合成ゴムであり、いずれの項目においても良好な物性を有している。特に耐摩耗

性、耐候性、耐オゾン性、耐熱性、色調安定性、耐薬品性が非常に優れている。このような特性を活かし、自動車ゴム部品、各種ホースのカバー材、電線被覆、ゴムロール、ゴム引布などを中心に幅広い用途に使用されている。

3. CSM配合における受酸剤とその特徴

CSMは混練や加硫時に酸性ガスが発生するため、その酸を捕捉する目的で受酸剤を配合する必要がある。一般的なCSMの受酸剤としては、酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト、酸化鉛が挙げられるが、受酸剤により耐水性や耐薬品性が大きく異なる（表2）。

酸化マグネシウムは最も一般的な受酸剤であり、多くのCSM配合に使用されているが、耐水性や耐塩酸性、耐硝酸性が劣る。ハイドロタルサイトは酸化マグネシウムに比べて耐水性が良好であるが、耐塩酸、耐硝酸性については酸化マグネシウムと同様に劣っている。一方、酸化鉛は耐水性、耐酸性共に良好な受酸剤であるが、人体への悪影響や環境汚染の問題からその

表1 CSMと他種ゴムの物性比較

		CSM	CR	EPDM	NBR	SBR	IIR	NR
物理的性質	引張強さ	○	○	△	○	△	○	○
	耐摩耗性	◎	○	△	○	○	○	○
	圧縮永久歪	○	◎	○	◎	○	△	◎
	気体保持性	○	○	△	○	△	◎	△
耐劣化性	耐候性	◎	○	◎	△	△	○	△
	耐オゾン性	◎	○	◎	×	×	○	×
	耐熱性	◎	○	◎	△	△	○	△
	難燃性	○	○	×	×	×	×	×
耐薬品性・耐油性	色調安定性	◎	×	◎	○	○	○	○
	塩酸	◎	△	◎	△	△	○	△
	硝酸	◎	×	○	×	×	×	×
	硫酸	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	アルカリ	◎	◎	◎	○	○	◎	○
耐油性	○	○	×	◎	×	×	×	

◎優 ○良 △可 ×劣

表2 一般的なCSMの受酸剤と耐水性・耐薬品性

	酸化マグネシウム	ハイドロタルサイト	酸化鉛
水	△	○	◎
塩素水	×	△	○
塩酸	△	×	◎
硝酸	×	×	○
硫酸	◎	◎	◎
水酸化ナトリウム	◎	◎	◎

◎優 ○良 △可 ×劣

使用には制限がある。

以上のような背景から耐水性、耐酸性が良好な非鉛受酸剤が求められていた。本稿で紹介する新規受酸剤「エポキシ化ポリブタジエン」はCSMの受酸剤として配合することにより、CSMの優れた耐水性、耐酸性の改良と配合の非鉛化を実現することができる。

4. 耐水性・耐酸性に優れたCSM新規配合

[1] 新規受酸剤「エポキシ化ポリブタジエン」

エポキシ化ポリブタジエンはポリブタジエンの二重結合部分がエポキシ化された化合物である。CSMの加硫時に発生する酸性ガスがエポキシ化ポリブタジエンのエポキシ基と反応することで受酸効果を発揮する。

[2] 評価配合および加硫条件

表3に示す配合にてエポキシ化ポリブタジエンと酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト（焼成品）、一酸化鉛（80%品）を比較した。いずれの受酸剤についてもシートの加硫条件は160℃、25分間、C-set及びDIN摩耗試験の試験片の加硫条件は160℃、30分とした。

表3 評価配合

受酸剤種	酸化マグネシウム	ハイドロタルサイト (焼成品)	一酸化鉛 (80%)	エポキシ化 ポリブタジエン*
配合 (phr)				
TOSO-CSM® TS-530	100	100	100	100
受酸剤	15	15	25	15
加工助剤	3	3	3	3
FEF カーボンブラック	30	30	30	30
DOZ	10	10	10	10
ジクミルパーオキシド	3	3	3	3
イソシアヌル酸トリアリル	4	4	4	4
合計	165	165	175	165

* 日本曹達株式会社製 エポキシ化ポリブタジエン JP-100

※加工助剤：ステアリン酸ソルピタン

DOZ：アゼライン酸ジ2-エチルヘキシル

[3] エポキシ化ポリブタジエン配合

(1) 耐水性・耐酸性

耐水性は純水、塩素水について、耐酸性は他種ゴムにおいても課題が残る塩酸、硝酸について評価した。浸漬条件は80℃、7日間とし、浸漬後の体積膨潤率にて各受酸剤を比較した。塩素水の塩素濃度は600ppm、塩酸、硝酸はそれぞれ20wt%、10wt%の濃度のものを使用した。その結果を図1並びに表4に示す。エポキシ化ポリブタジエン配合は、いずれの試験においても体積膨潤率が2%以内と、他の受酸剤よりも優れた耐水性、耐酸性を有している。

(2) 各種物性

各種物性の比較を表4に示す。

エポキシ化ポリブタジエン配合は他の受酸剤の配合と比べて同等以上の常態物性、耐熱性、圧縮永久歪、耐油性、耐摩耗性を有する。

(3) その他の加硫系について

エポキシ化ポリブタジエン配合はパーオキシド加硫以外にも硫黄系加硫（TRA加硫）やマレイミド加硫などのCSMの一般的な加硫系も適応可能であり、図1に示したパーオキシド加硫の結果と同様に他の受酸剤よりも優れた耐水性、耐酸性を有する（図2, 3）。

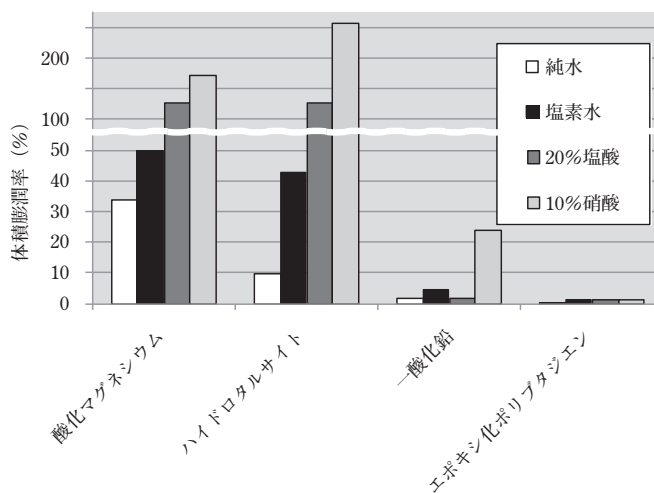


図1 耐水性・耐酸性 80℃、7日間浸漬

表4 各種物性の比較

受酸剤		酸化マグネシウム	ハイドロタルサイト	一酸化鉛	エポキシ化ポリブタジエン
耐水性					
80℃×7日					
体積膨潤率					
純水	%	+34	+10	+2	+0
塩素水 (600ppm)	%	+50	+43	+5	+1
耐酸性					
80℃×7日					
体積膨潤率					
20%塩酸	%	+127	+129	+2	+2
10%塩酸	%	+172	+257	+24	+2
ムーニー粘度					
ML (1+4) 100℃					
		53	56	56	18
スコーチ ML (1) 125℃					
Vm		34	35	45	9
t5	min	19.3	25.2	8.8	8.0
t35	min	62.5	>90	24.0	11.8
常態物性					
HS (JISA)		63	60	62	69
TB	MPa	16.8	13.6	19.6	19.4
EB	%	225	380	200	200
M100	MPa	5.4	3.1	6.4	8.8
M200	MPa	14.7	7.1	19.3	19.5
M300	MPa	—	10.6	—	—
TR (B)	N/mm	42	43	37	46
耐熱性試験					
120℃×70h					
ΔHS	pts	+3	+5	+5	+9
ΔTB	%	+10	-7	+13	+14
ΔEB	%	+5	-2	+5	-12
圧縮永久歪					
C-set (100℃×70h)					
	%	18	32	22	21
耐油性					
100℃×70h					
IRM901 ΔV	%	-4	-5	-3	-6
IRM903 ΔV	%	+39	+41	+43	+37
DIN 耐摩耗性試験					
減耗量					
	mm ³	124	144	159	116
比重					
	g/cm ³	1.312	1.305	1.375	1.221

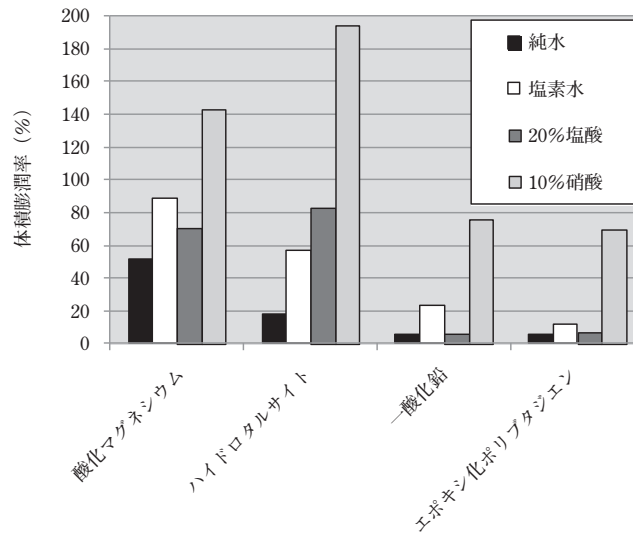


図2 耐水性・耐酸性（硫酸加硫） 80℃、7日間浸漬

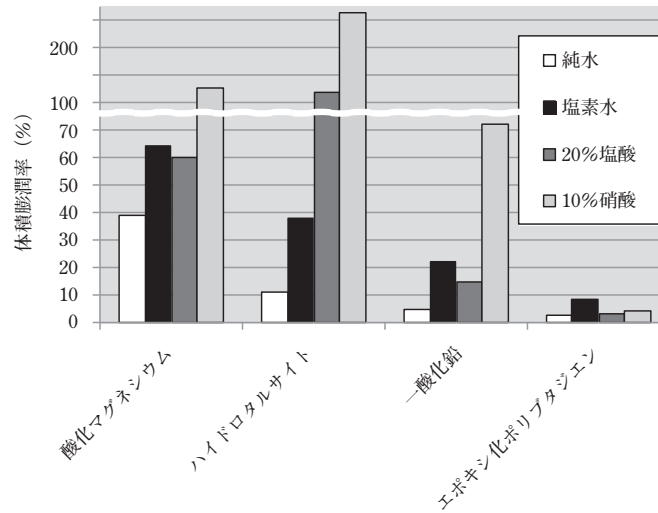


図3 耐水性・耐酸性（マレイミド加硫） 80℃、7日間浸漬

5. おわりに

本稿で紹介したエポキシ化ポリイミド配合は酸化マグネシウムや酸化鉛と同等の物性を有しながら、CSMの優れた耐水性、耐薬品性をさらに改良することができる。本配合を応用することで、従来よりも高度な耐水性、耐酸性が求められる用途に対してもCSMの適用拡大が期待できる。