

## イオウ変性クロロプレンゴムの貯蔵安定性

迫 村 寿 男  
井 本 博  
末 永 忠 行

## The Stability of Sulfur Modified CR during Storage

Toshio Sakomura  
Hiroshi Imoto  
Tadamichi Suwenaga

Sulfur-Modified CR is subject to deterioration during the storage in spite of its excellent properties. Mooney Viscosity gradually decreases to a minimum and then increases. Finally, a gel state is attained. This is probably because of the peptization still occurring in the solid rubber even after the production.

Now Mooney Viscosity change may be taken as a measure of the degradation during storage. The degradation can be considered to be due to the gel formation in solid rubber. The gel formation is an A→B type reaction which can be treated as first order.

The increase of Mooney Viscosity of CR after the accelerated degradation at 40°, 50°, 60°, and 70°C in Gear Oven was found to conform to the first order reaction equation, though this may not necessarily be true for the initial decreasing stage during the storage.

All three grades from different makers were found to follow the equation below.

$$\ln t_e = A + B/T$$

Here,  $t_e$ : the period of storage to increase Mooney Viscosity by an infinite value.

A, B: constants depending on makers and grades.

T: absolute temperature (°K).

The constant "B" can be regarded as directly showing the activation energy, which can therefore be designated as the activation energy index.

The storage stability is controlled by this "B" term, that is, the higher the activation energy, the higher will be the energy barrier to chemical reaction (degradation), and so the higher will be the storage stability.

## Conclusions

- (1) When we want to determine the storage stability of sulfur modified CR, it is necessary to measure the Mooney Viscosity change, at least, at two different temperatures under 70°C.
- (2) It is more important to consider under what circumstances the raw rubber is stored, transported or shipped, especially the temperature conditions rather than whether a product is new or not.
- (3) There will be no problem if products are used within one year after production.

## 1. はじめに

周知のように、クロロプレンゴム（以下CRと略称する）は製法からイオウ変性と非イオウ性に大別できる。

イオウ変性CRにはすぐれた幾多の性質がある反面、貯蔵中経時変化を受けやすい。

製造直後の固形ゴム中では、製造工程中のペプチレーションがなお進行しているためかムーニー粘度は漸次低

下してゆく。最低値に達すると再び上昇し、ついにゲル化してしまう(ここでは、後半のムーニー粘度上昇期間について検討した)。そのため、イオウ変性CRの貯蔵安定性に対し、無用に心配しすぎることがあるとともに、また楽観視しすぎることもある。

イオウ変性CRの貯蔵中における変化の様子を的確に把握しておくことは生産、輸送、在庫管理全般にわたって適切な処置を講ずる上に役立つであろう。

2. 実験法

[1] 供試料

“C” —— C社イオウ変性CR

“D” —— D社イオウ変性CR

“E” —— E社イオウ変性CR

[2] 促進劣化法

所定温度40°, 50°, 60°, 70°Cのギヤオープンに所定原料ゴムを入れ、所定時間後取出す。ギヤオープン中の通風量は約10ℓ/min.。

[3] ムーニー粘度測定

J I S K6300による。

[4] 試料の調整

各試料をロールに巻付けず10回通してムーニー粘度を測定する。

3. 結果および考察

[1] 試験データ

C, D, Eについて、促進劣化の温度、日数(カッコ内数字)およびムーニー粘度を Table 1, Table 2, Table 3 に示す。この試験は10°則を基調として

Table 1 Mooney Viscosity changing of Sulfur Modified CR “C” Depending on Temperatures and Storage Periods (Day).

Temperature	Test No.		1	2	3	4	5
	Item						
40°C	ML <sub>1+4</sub>		32	30	30	31	31
	Storage Periods		(0)	(16)	(31)	(48)	(64)
50°C	ML <sub>1+4</sub>		32	28	29	39	42
	Storage Periods		(0)	(8)	(16)	(26)	(31)
60°C	ML <sub>1+4</sub>		32	27	40	51	57
	Storage Periods		(0)	(4)	(8)	(12)	(16)
70°C	ML <sub>1+4</sub>		32	32	50	63	66
	Storage Periods		(0)	(2)	(4)	(6)	(8)

貯蔵(促進)時間を定めたが、10°則が明らかに適用できぬことをこれらデータは示している。もし10°則が成立すれば Table 1, Table 2, Table 3 各々 2, 3, 4, 5の列は温度に関係なくほぼ同じムーニー粘度となるはずである。

Table 2 Mooney Viscosity Changing of Sulfur Modified CR “D” Depending on Temperatures and Storage Periods (Day).

Temperature	Test No.		1	2	3	4	5
	Item						
40°C	ML <sub>1+4</sub>		38	38	40	41	42
	Storage Periods		(0)	(16)	(31)	(48)	(64)
50°C	ML <sub>1+4</sub>		38	40	40	47	47
	Storage Periods		(0)	(8)	(16)	(26)	(31)
60°C	ML <sub>1+4</sub>		38	40	44	48	53
	Storage Periods		(0)	(4)	(8)	(12)	(16)
70°C	ML <sub>1+4</sub>		38	42	44	58	63
	Storage Periods		(0)	(2)	(4)	(6)	(8)

Table 3 Mooney Viscosity Changing of Sulfur Modified CR “E” Depending on Temperatures and Storage Periods (Day).

Temperature	Test No.		1	2	3	4	5
	Item						
40°C	ML <sub>1+4</sub>		48	50	51	54	57
	Storage Periods		(0)	(16)	(31)	(48)	(64)
50°C	ML <sub>1+4</sub>		48	48	62	67	76
	Storage Periods		(0)	(8)	(16)	(26)	(31)
60°C	ML <sub>1+4</sub>		48	57	77	89	102
	Storage Periods		(0)	(4)	(8)	(12)	(16)
70°C	ML <sub>1+4</sub>		48	65	87	109	108
	Storage Periods		(0)	(2)	(4)	(6)	(8)

[2] 貯蔵劣化による変色

Photo 1は Table 1 に対応する貯蔵劣化であり、Photo 2は Table 2, Photo 3は Table 3 にそれぞれ対応する。念のため Table 4 に促進劣化の温度と貯蔵日数の関係を示しておく。

10°則が成立していないことは変色の度合からも

推定できる。もし10°則が成立するものであれば同一グレードである限り劣化温度に関係なく Photo 1, Photo 2, Photo 3 おのおの2, 3, 4, 5の列は同一の変色度合を示すはずである。

[3] 貯蔵劣化の反応速度論的考察

貯蔵劣化によるゲル化も一種の化学反応にほかならない。反応速度の一般式は、

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \dots\dots\dots (1)$$

ただし c : 反応物質濃度  
k : 反応速度恒数  
t : 時間  
n : 反応次数

いま濃度Cの代わりにムーニー粘度Mをとっても(1)式が成立すると仮定する。(1)式を解くと、

$$f(M) = -kt + f(M_0) \dots\dots\dots (2)$$

ただし f(M) : Mの関数  
M<sub>0</sub> : t = 0のM

この場合 M<sub>0</sub> は劣化前のムーニー粘度である。貯蔵劣化によるゲル化は



であるので一次反応(反応次数 n = 1)を仮定するのは妥当と思われる。

この場合(1)式の解は

$$\ln M = -kt + \ln M_0 \dots\dots\dots (4)$$

である。k に対してよく知られた関係

$$k = Ae^{-B/T} \dots\dots\dots (5)$$

ただし A, B : 定数  
T : 絶対温度(°K)

を(4)式に代入して、ln t に関して解くと、

$$\ln t = \ln \left( \frac{1}{A} \cdot \ln \frac{M_0}{M} \right) + \frac{B}{T} \dots\dots\dots (6)$$

したがってMがある一定値 M<sub>1</sub> に増加するまでの時間を te とすれば、

$$\ln te = A' + B/T \dots\dots\dots (7)$$

となる。このような ln te ~ 1/T の直線関係を利用すれば比較的高温での貯蔵劣化試験から外挿法によって、常温貯蔵中のムーニー粘度変化(ゲル化)の度合を推定できる。

[4] ln te ~ 1/T の直線関係の確認

(1) イオウ変性CR “D”

1) ムーニー粘度9ポイント上昇までの貯蔵日数 te

Table 2 で、原料ゴムの ML<sub>1+4</sub> が38→47まで増加した日数は次の通りである。

温度	大略の日数	内挿法による推定 <sup>(注1)</sup>
40°C	—	—
50°C	26~31日の間	28日
60°C	8~12日の間	11日
70°C	4~6日の間	4.4日

内挿法によって求めた日数を貯蔵温度 1/T目盛で半対数グラフに示すと Fig. 1 のように直線になる。これは次式(8)で示される。

$$\log te = 4.46 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 12.4 \dots\dots\dots (8)$$

(注1) 内挿法による日数の算出法

60°Cの場合を例にとると、

9ポイント上昇までの日数 = 8日 +

$$\frac{12日 - 8日}{48ポイント - 44ポイント} \times (47ポイント - 44ポイント)$$

$$= 8日 + \frac{4日}{4ポイント} \times 3ポイント$$

$$= 11日$$

2) ムーニー粘度4ポイント上昇までの te

次にムーニー粘度38→42ポイントになるまでの時間を各温度ごとに Table 2 から求める。

温度	大略の日数	内挿法による推定
40°C	64日	64日
50°C	16~26日間	18.9日
60°C	4~8日間	6日

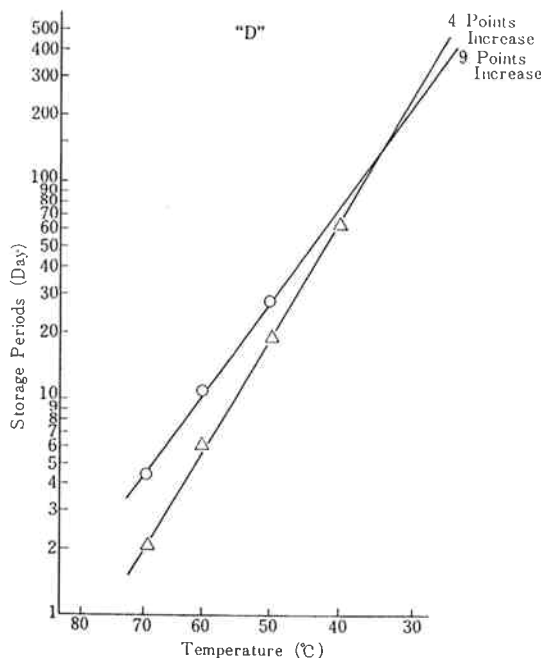


Fig. 1 The Storage Stability and Its Temperature of Sulfur Modified CR, “D” as Increased by 4 and 9 Points of Mooney Viscosity Respectively.

70°C 2日 2日  
 これまた4点とも直線上にのる。

(2) イオウ変性CR “C” の場合

Table 1 からムーニー粘度32→41ポイント上昇までの温度と時間の関係を求めると次のようになる。

温度	所要日数(約)	内挿法による日数推定
40°C	—	—
50°C	26~31日間	29.3日
60°C	8~12日間	8.4日
70°C	2~4日間	3.0日

これを Fig 2 に示す。よく直線にのっている。  
 これは次式(9)でも与えられる。

$$\log te = 5.5 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 15.5 \dots \dots \dots (9)$$

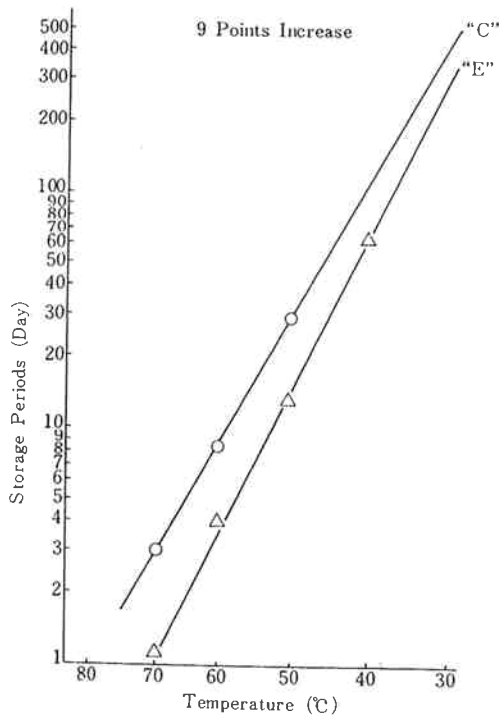


Fig. 2 The Storage and Its Temperature of Sulfur Modified CR, “C” and “E” as Increased by 9 points of Mooney Viscosity.

(3) イオウ変性CR “E” の場合

Table 3 “E” でムーニー粘度が48→57に上昇するまでの時間,すなわち9ポイント上昇するまでの温度と時間の関係を求めると次のようになる。

温度	所要日数(約)	内挿法による所要日数推定
40°C	64日	64日
50°C	8~16日	13.1日
60°C	4日	4日
70°C	0~2日	1.1日

同じくプロットしたものが Fig 2. であり, 同様によく直線にのる。

これは次式(10)で表わされる。

$$\log te = 6.28 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 18.3 \dots \dots \dots (10)$$

[5] 貯蔵劣化と貯蔵温度の関係

いま算式(8), (9), (10)を使用して “D”, “E”, “C” の貯蔵温度と貯蔵期間の関係を求めると Table 4 のようになる。

Table 4 The Relationship between Storage Temperature and Their Period for 9 Points Mooney Viscosity Increasing.

Grade Storage Temperature	“C” (years)	“D” (years)	“E” (years)
0°C	122	24	138
10°C	24	5	21
15°C	11	3.3	9
20°C	5	1.8	4
25°C	2.5	1	1.7
30°C	1.3	0.6	0.75
35°C	0.6	0.25	0.33
40°C	0.33	0.17	0.17

Table 4 からわかることは

- 1) 試験温度40°Cで “D” と “E” は同一安定性を示すのに 実際温度(室温)に近づくにしたいが “E” の成績がよくなる。これは貯蔵中の変質に対する “D” の活性化エネルギーが低いことを意味する。
- 2) 夏期における倉庫内または船倉内は35~40°Cであることはめずらしくないと考えられるから保存中の温度を特に配慮していない場合製造後1年以内に使用するのが好ましい。
- 3) 反面イオウ変性CRの貯蔵劣化を特に考慮して恒温(例えば15°C一定)恒湿の倉庫を備え,そこに保存しているものであれば製造後最低3年を経たものでも使用する上に何ら支障がないであろう。

4. あとがき

原料ゴムは貯蔵中に変質する。変質の度合はムーニー粘度で測定できる。この変質は主としてゲル化によると考えられる。ゲル化はA→B型の反応であるので一次反応式が適用できるであろう。40°, 50°, 60°, 70°Cのギヤオープンで促進劣化し, ムーニー粘度の増加を測定してみると, ムーニー粘度増加に対し一次反応式が成立し

ていることが認められた(ただし貯蔵劣化後半のムーニー粘度期間について)。グレード“C”，“D”，“E”いずれも

$$\ln te = A' + B/T$$

の関係で示される。この恒数“B”は活性化エネルギーを直接表示すると考えてよく活性化エネルギー指数と呼んでよいであろう。貯蔵安定性の良否はこのB項によってほぼ決まる。活性化エネルギー(指数)が高いほど変質(化学変化)に対するエネルギー障壁が高いわけで変質しにくく貯蔵安定性が良い。

## 5. 結 論

(1) イオウ変性CRの貯蔵安定性試験は70°C以下で

最小限異なる2点の温度でテストする必要がある。1点で相互比較すると活性化エネルギーに違いがあることがあり誤った推測を下すことになる。

- (2) 貯蔵中の変質について製品が新しいか古いかを問題にするより、どのような状態で貯蔵し運搬されたかを問題にすべきであり特に温度の影響を考慮すべきである。
- (3) 貯蔵、運搬に特別の配慮がされていないイオウ変性CRでも製造後1年以内に使用すれば問題はないと考えられる。

最後にこの研究を進めるにあたり協力された弘中常雄、岸 昭雄、島津健治の諸君に感謝する。

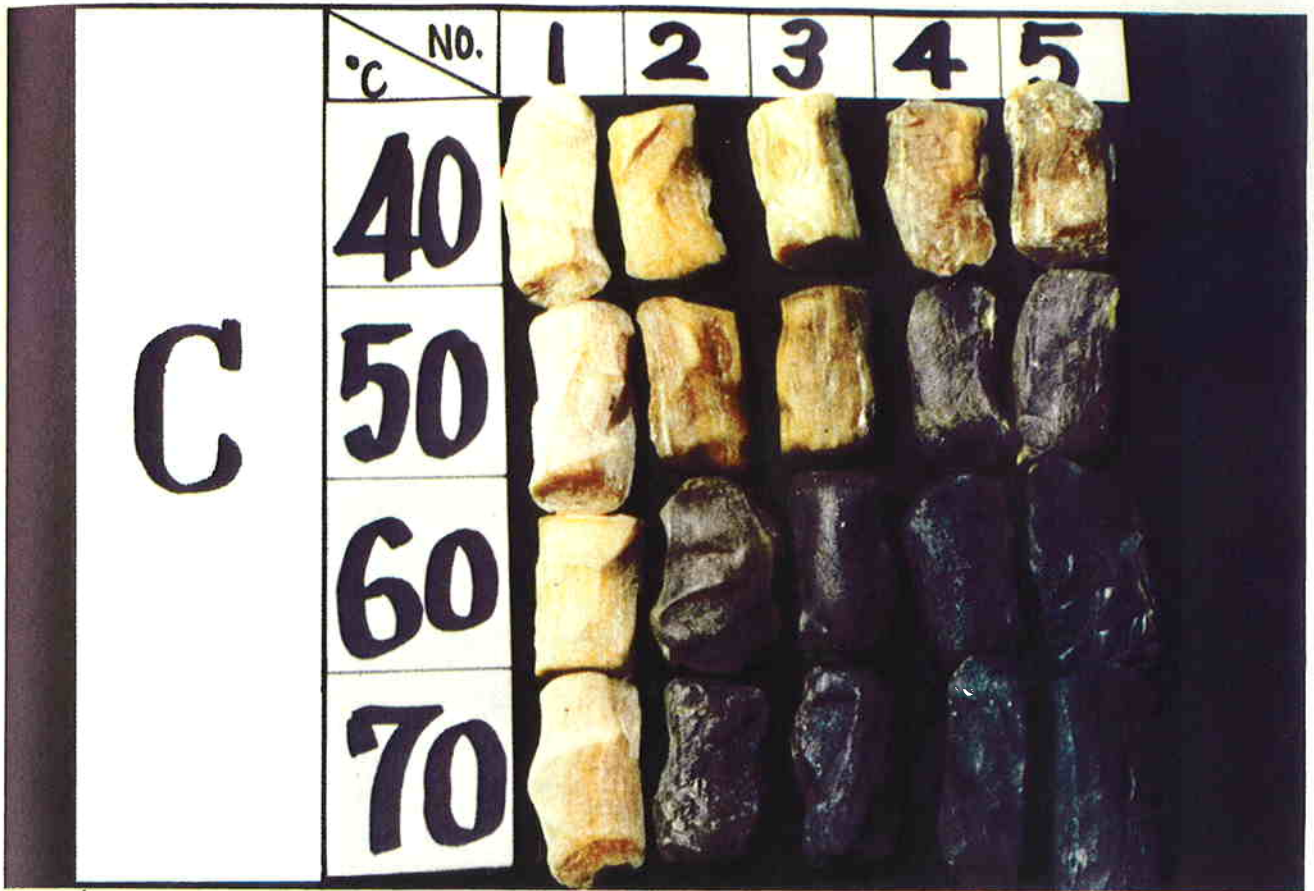


Photo. 1

Discoloration of Sulfur Modified CR "C" during Storages over Various Temperatures.  
(Each Test Specimen Corresponding to Table 1)

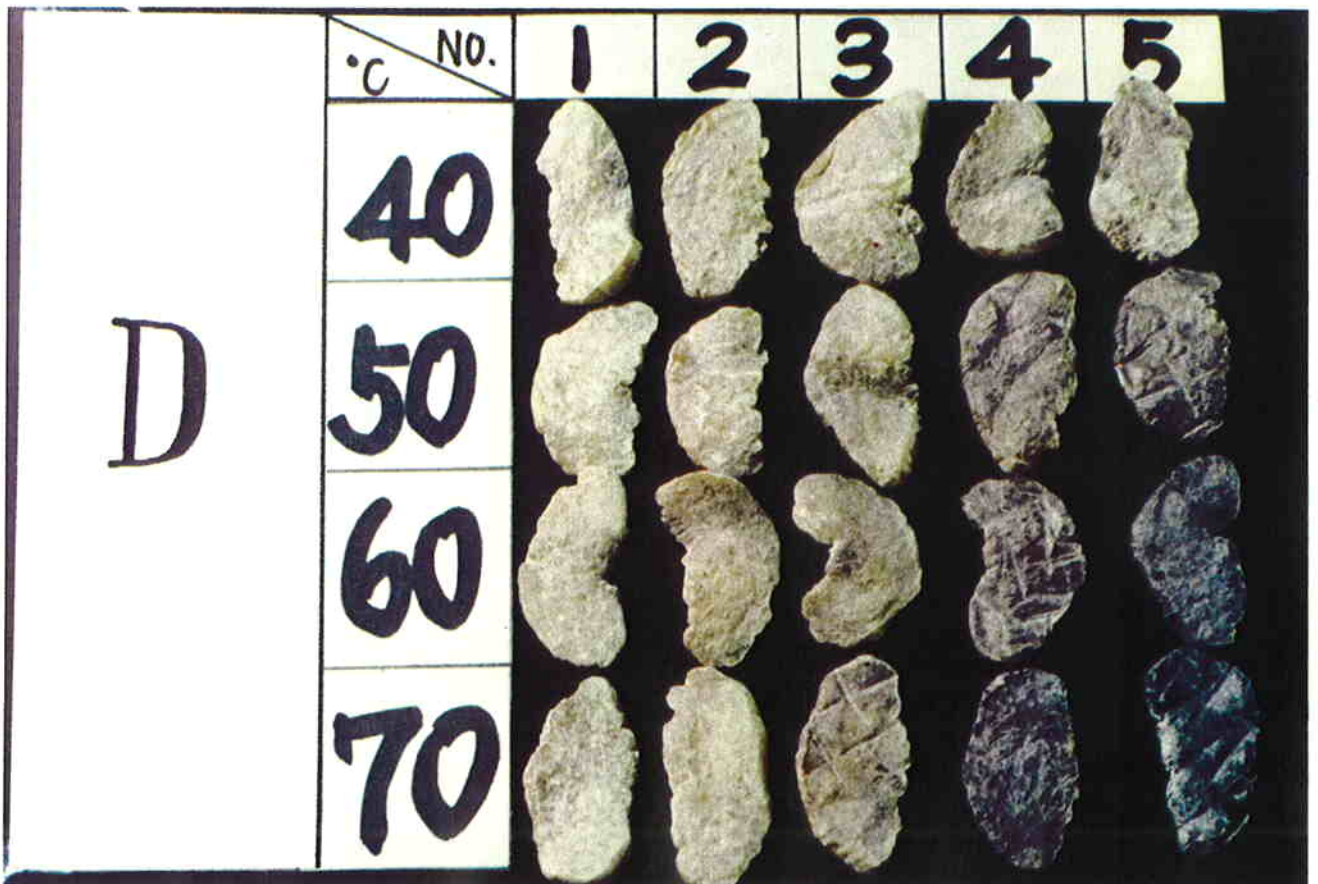


Photo. 2

Discoloration of Sulfur Modified CR "D" during Storages over Various Temperatures.  
(Each Test Specimen Corresponding to Table 2)

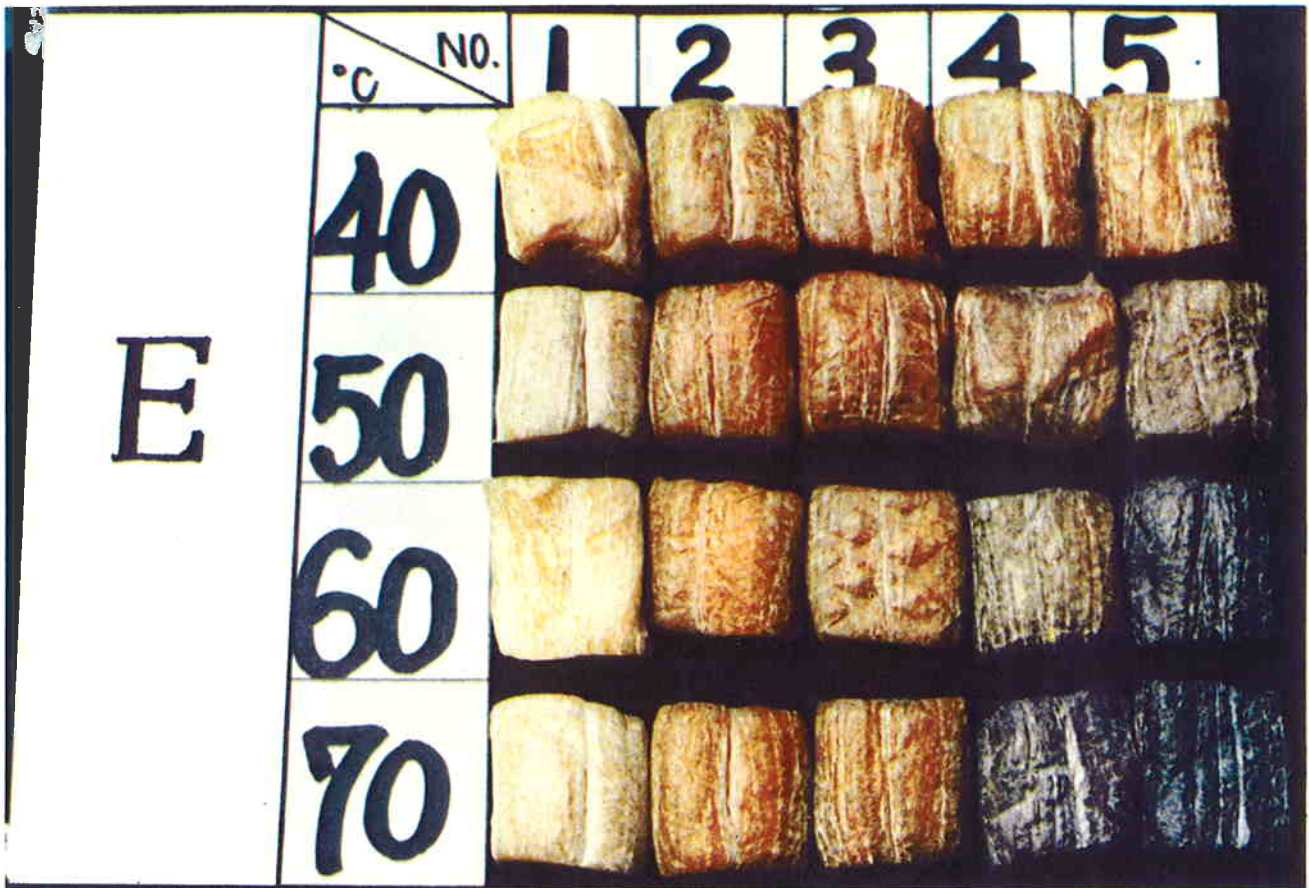


Photo. 3

Discoloration of Sulfur Modified CR "E" during Storages over Various Temperatures.  
(Each Test Specimen Corresponding to Table 3)