

# クロロプレングムの貯蔵安定性

特に非イオウ変性CRについて

末 永 忠 行  
弘 中 常 雄  
岸 昭 雄

## The Storage Stability of Chloroprene Rubber Especially on the Non-Sulfur-Modified CR

Tadamichi Suwenaga  
Tsuneo Hironaka  
Akio Kishi

Non-Sulfur-Modified Chloroprene rubber (CR) deterioration during storage is not so serious as the sulfur-modified, but it can not be stable for several years.

Here, we tried to clarify the mechanism of CR deterioration during storage, specifically, on the non-sulfur-modified.

CR deterioration is a gel formation reaction of A→B type, which is expressed as a first order reaction.

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

Where;

$t_e$ : storage time

A, B: a constant

T: absolute temperature

For instance, the Mooney viscosity increase of a raw rubber by 10 points requires a few years at normal temperature, while it takes only a few months at 40°~70°C, or vice-versa. So we can exactly estimate beforehand the deterioration degree of a raw rubber at normal temperature from the results of the accelerated deterioration experiments. Real data show that the deterioration is doubled as the temperature is increased by 5°C. This means that there exists a "Five Degree Law".

### 1. はじめに

さきにイオウ変性CRの貯蔵安定性について報告した<sup>1)</sup>。

ここでは主として非イオウ変性CRについて述べたい。なお、単なる促進劣化試験にとどめず、実際の倉庫に原料ゴムを貯蔵し2年半にわたって追跡調査し、促進劣化試験の結果と対比した。

### 2. 実験法

#### [1] 供試料

#### (1) イオウ変性 CR

1) SKYPRENE : R-10 タイプ  
銘柄 ; A, C

2) SKYPRENE : R-22 タイプ  
銘柄 ; A, B

#### (2) 非イオウ変性 CR

1) SKYPRENE : B-10 タイプ  
銘柄 ; A, B, C (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>)

2) SKYPRENE : B-30 タイプ  
銘柄 ; A (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), B, C (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>)

- 3) SKYPRENE : B-31 タイプ  
銘柄 ; A, B, C
  - 4) SKYPRENE : Y-30 タイプ  
銘柄 ; A, B, C
  - 5) SKYERENE : Y-20E タイプ  
銘柄 ; A, B
- (3) 接着グレード

- 1) SKYPRENE : G-40 タイプ  
銘柄 ; A (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>), B, C
- 2) SKYPRENE : G-41 タイプ  
銘柄 ; A, C

なお、カッコ内の A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> 等はそれぞれ銘柄 A, C の異なるロットをしめす。

〔2〕 貯蔵条件

(1) 促進劣化

温度 : 40°, 50°, 60°, 70°C, 通風量 : 約 10l/min  
ギヤーオープン内に試料を入れ所定時間後取り出す。

(2) 自然劣化

- 1) 建 家 : プレハブ式, スレート葺き (天井なし), 6 × 8 M 区画
- 2) 温 度 : 最高 35°C, 最低 約 0°C  
湿 度 : 最高 約 90%, 最低 約 20%
- 3) 保存形態 : 約 5 kg 宛紙袋 (クラフト紙) に入れて保管

(3) 原料ゴム製造月日

市販品をテストしたため、製造月日は不詳。しかしこのことは結果的にみて何等差支えなかった。

〔3〕 ムーニー粘度測定

JIS K6300 による。

なお、ムーニー粘度 ML<sub>1+4</sub>(100°C) を以後 ML と略記することもある。

3. 結果と考察

〔1〕 倉庫における CR の ML 変化

各種銘柄の CR を実際の倉庫に 2 年半の長きにわたって保管し、一定期間ごと試料を取り出し ML を測定した。その結果を Table 1 にしめす。なおこの間の月別平均気温を同 Table 下欄にしめす。

周知のようにイオウ変性 CR は貯蔵中の ML 変化が大きく原則として製造後 1 年以内に使用するのが好ましい。一方非イオウ変性 CR については 2 年半の貯蔵期間中ほとんど経時変化を受けないものもある。

〔2〕 経時変化と変色

銘柄により重合処法、したがって重合時使用する試薬、安定剤などが異なるため、経時変化に対し変色をともしなり銘柄とそうでないものがある。そのため変色度合に

よって製品の新旧を一概にきめるわけにはゆかない。また促進劣化による変色は自然状態の経時変化による変色と一致する。

〔3〕 ギヤーオープンによる促進劣化試験

(1) 理論式

CR が貯蔵中受ける経時変化は A → B 型のゲル化反応であり、したがって一次反応式でしめされる。

$$\log t_e = A + B/T \dots \dots \dots (1)$$

ここで、

t<sub>e</sub> : 一定の ML 変化が起るまでの経過時間

A, B : 定数

T : 温度 (K°)

(2) 実測値の理論式による表示

SKYPRENE B-30 タイプの各銘柄 A<sub>1</sub>, B, C<sub>1</sub>, D をギヤーオープンで促進劣化し一定の ML 変化 (この場合 9 ポイント) が起るまでの温度と時間の関係を求め、温度対時間の関係を半対数紙にプロットすると Fig. 1 のグラフに示す通りよく直線にのり、理論式による推定の正しさを証明している。

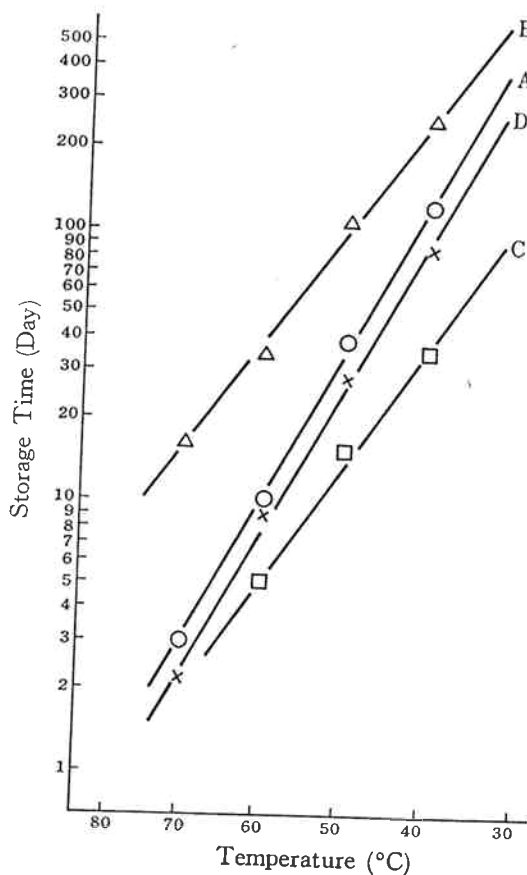


Fig. 1 The Relationship between Storage Time and Temperature by 9 Points Increasing of Mooney Viscosity on Chloroprene Rubber SKYPRENE B-30 Type A, B, C, and D.

Table 1 Storage Stability of Chloroprene Rubber Represented by Mooney Viscosity ML1+4(100°C) over Two and a Half Years.

Type	Grade	Maker	Input Date	'68 Aug.	'68 Nov.	'69 Apr.	'69 Oct.	'70 May.	'71 Feb.
Sulfur Modified	R-10	A	'67 Sept.	40	43	43	54	58	60
		C	'67 Mar.	—	59	58	74	72	78
	R-22	A	—	29	30	30	44	48	50
		B	'67 Jun.	40	46	51	68	72	74
Non-Sulfur Modified	B-10	A	'68 Aug.	—	50	50	58	60	60
		B	'68 Jul.	50	50	46	52	52	50
		C <sub>1</sub>	'68 May.	46	48	46	54	55	58
		C <sub>2</sub>	'67 Nov.	57	58	54	62	63	66
	B-30	A <sub>1</sub>	'68 Mar.	47	49	48	53	54	58
		A <sub>2</sub>	'67 Jun.	51	51	54	68	66	66
		B	'68 Mar.	47	46	44	45	48	44
		C <sub>1</sub>	'68 Mar.	44	46	46	56	56	62
	B-31	C <sub>2</sub>	'67 Mar.	68	70	71	84	84	92
		A	'68 Mar.	38	38	37	45	46	54
		B	'68 Mar.	41	40	39	42	44	42
	Y-30	C	'67 Mar.	55	60	60	74	73	75
		A	'68 Mar.	132	132	123	124	115	121
		B	'67 Jun.	133	132	128	132	132	128
	Y-20E	C	'67 Mar.	127	128	128	137	137	143
		A	'68 Mar.	51	52	52	67	70	—
Adhesives	G-40	B	'68 Mar.	53	55	52	64	80	86
		A <sub>1</sub>	'67 Sept.	109	108	104	112	115	102
		A <sub>2</sub>	—	92	95	90	106	108	104
		C	'68 Jun.	87	93	88	102	106	106
	G-41	B	'68 Jun.	114	114	108	113	115	115
		C	'68 Jun.	114	114	108	113	115	115
Temperature	Chronicle	Month	'68	'69	'70	'71			
		Jan.	4.5°C	6.6°C	4.4°C	5.2°C			
		Feb.	2.7	6.4	6.9	6.2			
		Mar.	8.6	8.2	6.6	8.1			
		Apr.	13.8	14.2	13.7	14.6			
		May.	17.7	18.8	18.4	18.3			
		Jun.	20.6	20.9	20.6	22.2			
		Jul.	24.4	25.2	25.6	26.8			
		Aug.	26.7	27.0	27.4	26.4			
		Sept.	22.7	24.7	24.8	—			
		Oct.	16.8	17.3	18.9	—			
		Nov.	12.9	12.0	12.3	—			
		Dec.	10.0	6.8	7.5	—			

各銘柄について、これを実験式に示すと次の通りである。

1) A<sub>1</sub> :

$$\log t_e = 5.72 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 16.20 \dots\dots(2)$$

2) B :

$$\log t_e = 4.26 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 11.21 \dots\dots(3)$$

3) C<sub>1</sub> :

$$\log t_e = 4.40 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 12.56 \dots\dots(4)$$

4) D :

$$\log t_e = 5.66 \times 10^3 \times \frac{1}{T} - 16.10 \dots\dots(5)$$

上記実験式、または Fig. 1 のグラフから各銘柄について ML 9 ポイント上昇までの温度 (0°~40°C) と時間 (年) の関係を求め Table 2 にしめす。

**Table 2** The Relationship between Time and Temperature by 9 Points Mooney Viscosity Increasing with B-30 Type during Storage.

Temp	Brand	A	B	C	D
0°C	years	155	68	11	118
5°C		65	36	6	50
10°C		28	19	2.9	22
15°C		13	10	1.6	10
20°C		6	6	0.8	4.5
25°C		2.7	3.3	0.5	2.2
30°C		1.3	1.9	0.2	1.0
35°C		0.7	1.2	0.2	0.5
40°C		0.3	0.7	0.1	0.2

一般に温度が 5°C 上昇するごとに、ML を 9 ポイント上昇さず時間 (年数) がほぼ半分に短縮している。すなわち、貯蔵中の CR は温度に対して 10° 則でなく 5° 則に従って経時変化を受ける。実際問題として夏期における変質が著しいことをしめし、また Table 1 もこのことを実証している。

[4] 実験式からの推定値と実際値

(1) 理論的考察

貯蔵温度 (θ), 時間 (t) で変化する ML は、

$$ML = f(\theta, t) \dots\dots(6)$$

なる関数 f でしめされる。したがって ML の変化は、

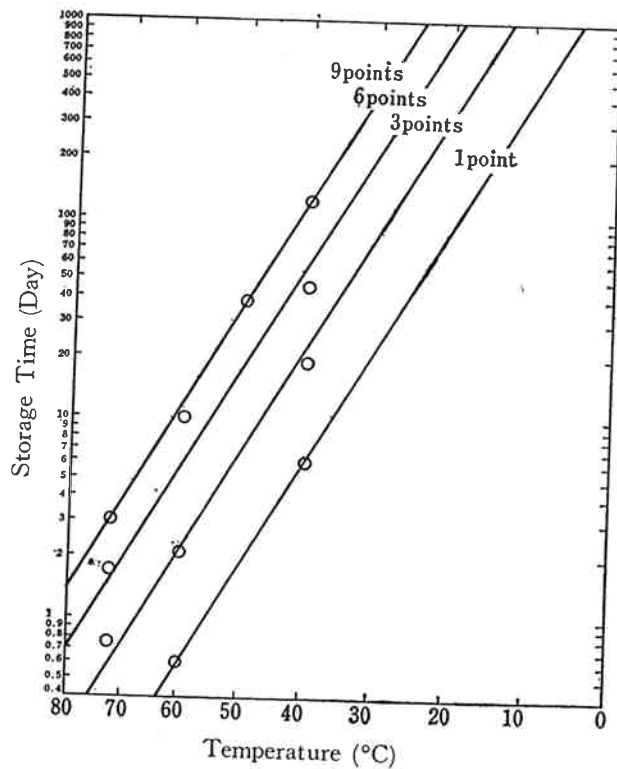
$$dML = \frac{\partial f}{\partial \theta} \cdot d\theta + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dt \dots\dots(7)$$

でしめされる。関数 f は温度 (θ), 時間 (t) に対して複雑で実験的に求め尽くすことは不可能に近い。そのため経時変化による ML 変化を (7) 式の積分形で求めることはできず、近時計算という便法に頼ることで満足しなければならない。

(2) ML 変化—温度—時間線図 (近似計算手順 1)

一年を通して時々刻々と変る気温に対し一次反応速度式 (1) を適用するため、あらかじめ促進試験からいくつかの ML 変化に対して温度、時間の関係をできるだけ詳細に求める。

いま銘柄 A については Fig. 2 に、B は Fig. 3、C は Fig. 4、D は Fig. 5 のグラフにそれをしめす。いくつかの異なる ML 変化、9、6、3、1 ポイントの温度、時間に関する直線は互に平行である。(1) 式で恒数 B は銘柄すなわち製法により固有であるに対し、恒数 A のみは異なった値をとる。もし、同一銘柄で、例えば ML 変化 6 ポイントと 9 ポイントの二直線が平行でないとすると、ある温度で 9 ポイントより 6 ポイントの ML 変化が先に起るといふ矛盾におち入る。



**Fig. 2** The Relationship between Storage Time and Temperature by 9, 6, 3, and 1 Point Increasing of Mooney Viscosity on SKYPRENE B-30 Type A.

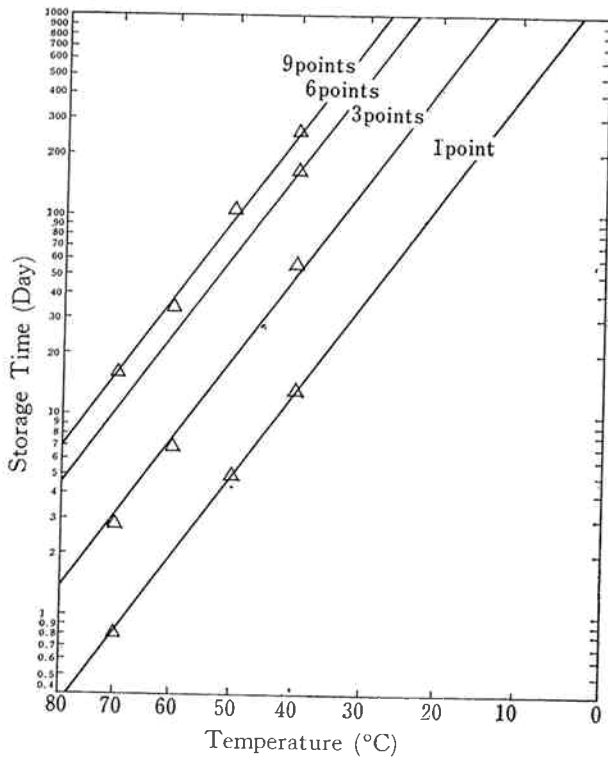


Fig. 3 The Relationship between Storage Time and Temperature by 9, 6, 3, and 1 Point Increasing of Mooney Viscosity on SKYPRENE B-30 Type B.

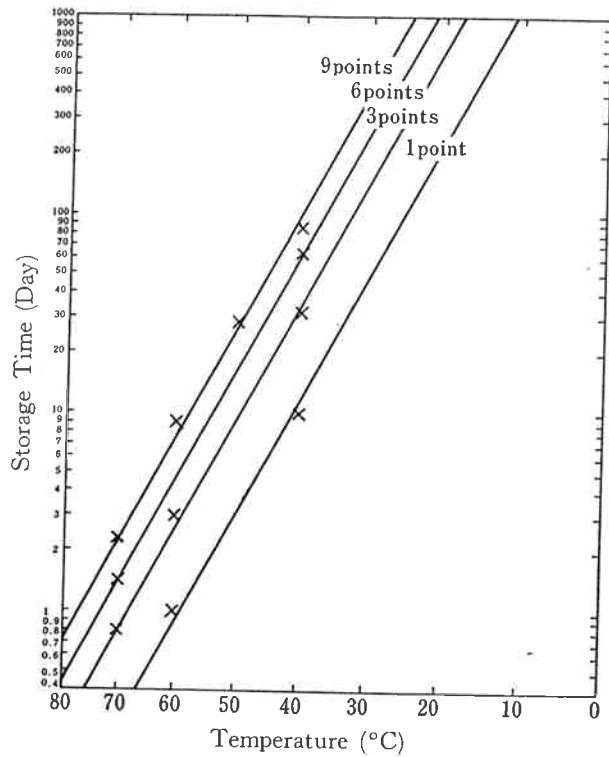


Fig. 5 The Relationship between Storage Time and Temperature by 9, 6, 3, and 1 Point Increasing of Mooney Viscosity on SKYPRENE B-30 Type D.

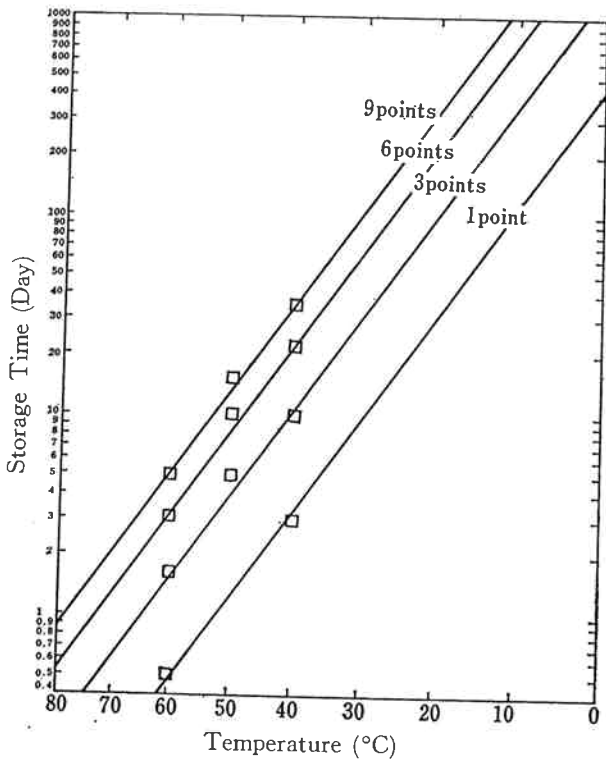


Fig. 4 The Relationship between Storage Time and Temperature by 9, 6, 3, and 1 Point Increasing of Mooney Viscosity on SKYPRENE B-30 Type C.

(3) 月別平均気温 (近似計算手順 2)

1968年8月から1971年2月までの月別平均気温を5°Cごとに区分し、集計して Table 3 にしめす。平均気温とそれらの集計月数から Fig. 2 ~ Fig. 5 の線図を利用し、次項手順 3 にしたがって経時変化を求める。もっとも日数別、あるいは、時間別と小さく区分し集計したもののほど予測精度は高まる。

(4) 推定法 (近似計算手順 3)

1) 銘柄A(A<sub>1</sub>)

1968年8月~1971年2月までの間、平均気温 25°C の月数は8ヶ月(240日)である。Fig. 2 にしめすグラフで縦軸、貯蔵日数240日と、横軸、貯蔵温度25°Cの交点を求めるとそこにはML変化6ポイントの直線が交叉している。換言すると、2年半の間に平均気温25°Cの月が合計8ヶ月あり、そのため銘柄Aは6ポイントのML変化を受けたのである。以下同様に、20°C、5ヶ月。15°C、5ヶ月。10°C、5ヶ月。5°C、7ヶ月について求め Table 4 に一括し、下欄にその合計をしめす。Aの場合、2年半のML変化は11ポイントである。実測値はカッコ内にしめすごとく、A<sub>1</sub>: 11, A<sub>2</sub>: 15で事実とよく一致している。

Table 3 Classification by Monthly Average Temperature from 1968 to 1971

Average Temperature	Chronicle	1968	1969	1970	1971	Summation
5±2.5°C			Jan. Feb. Dec.	Jan. Feb. Mar.	Jan.	7 Months
10 "	Dec.		Mar. Nov.	Nov. Dec.		5 "
15 "	Oct. Nov.		Apr. Oct.	Apr.		5 "
20 "			May. Jun.	May. Jun. Oct.		5 "
25 "	Aug. Sept.		Jul. Aug. Sept.	Jul. Aug. Sept.		8 "
30 "						—
Average		15.1°C	15.7°C	15.9°C	—	30Months 15.6°C

Table 4 Theoretical Presumption and Real Measurements of Mooney Viscosity Changing of CR B-30 Type due to Deterioration during Storage.

Temperature	Brand		A(A <sub>1</sub> )	B	C(C <sub>1</sub> )	D
	Day					
25°C	240		6	3	10	3
20°C	150		3	1	6	1
15°C	150		1	1	3	0.5
10°C	150		1	—	1	0.5
5°C	210		—	—	—	—
Summation (Theoretical Value)	(4ML)		11	5	20	5
Real Value	(4ML)		11~15	1~3	18~24	—

## 2) 銘柄B

同 Table 4 に実測値と推定値を対比してしめす。実測値が推定値をやや下回っている感もないでもないが、2年半という時間と誤差範囲という点から容認できるであろう。

3) 銘柄C(C<sub>1</sub>)

同じく Table 4 に実測値、推定値をしめす。カッコ内の実測C<sub>1</sub>は18、C<sub>2</sub>、24で推定値20とよく一致する。

## 4) 銘柄D

Dについて実測値はないが2年半のML変化が精々5ポイント程度のもので推定される。

## 4. あとがき

非イオウ変性CRの経時変化はイオウ変性CRのそれ

ほど切実感はない。しかし、数年、数十年にわたって安定であるとも考えられない。ここでは非イオウ変性CRの貯蔵安定性を解明した。

非イオウ変性CRの経時変化はA→B型のゲル化反応で、つぎの一次反応式でしめされる。

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

例えば室温でCRのMLが約10ポイント上昇するに数年ないし数十年を要するに対し、40°~70°Cと高温に保てばこの反応は数ヶ月の間に進行する。この反応式から導かれる温度則は10°則でなく5°則になる。換言すれば貯蔵中の温度が5°C上昇するごとにゲル化速度は2倍になる。反対に、40°~70°Cの促進試験の結果から、常温における経時変化の様子を推定すると実際とよく一致する。もっとも気温は時々刻々変化するものであるが、月別平均気温程度のデータを用い近似計算すると実用に供するに十分の精度を得ることができる。このことは、国内はもとより気候、風土の異なる国外にCRを輸出するとき、相手使用者に対し十分品質を保証することに役立つ。

ある国、ある地方の月別平均気温程度のデータがあれば輸送経路、在庫期間の概略から相手側に手渡されるときMLを予測できる。

貯蔵劣化と関連して原料ゴムの変色が問題にされることもあるが、変色は重合試薬の相違により一定していないため必ずしも経時変化と一致しない。

## 文 献

- 1) 迫村, 井本, 末永; “東洋曹達研究報告”, 15, No. 1, 28 (1971)