

## クロロプレンゴムの安定化に関する研究（第2報）

## 耐熱配合の検討

兼	重	洋	右
佐	貫	建	一
中	元		裕

## Studies on the Stabilization of Chloroprene Rubbers Part II

## Compounding for Heat Stability Improvement

Yosuke KANESHIGE

Ken-ichi SANUKI

Yutaka NAKAMOTO

Because of its excellent resistance to ozone, oil, heat-aging and mechanical abrasion, chloroprene rubbers (CR) find wide applications in automobile industries—coverings, mechanical goods and coatings. However, the recent tightening of legislative control of vehicle emissions has imposed severe service at high temperatures upon rubber products used as automobile parts. In order to improve heat stability and obtain products suitable for service up to 120°C, compounding combinations have been investigated for a variety of additives, and the optimum compound formulation which enables the products to withstand exposures at 120°C for 500 hr; 150°C for 50 hr has been presented. The results are summarized below:

1) Basic additives increased resistance to thermal and oxidative deterioration by functioning as acceptors for hydrogen chloride liberated. Ten parts of zinc oxide supplemented by 4 parts of magnesium oxide proved to be quite effective.

2) Vulcanization accelerators enhanced thermal stability by removing the unsaturated chemical structures of CR. Use of 0.5 to 1.0 phr of ethylenethiourea was found to be most effective. A combination of 1 phr of tetramethylthiourea and 0.3 phr of diethyl thiourea was also effective. Tert-Dodecyl mercaptan exhibited an excellent protective effect through the preferential replacement of allylic chlorine atoms.

3) CR containing 10 to 15 phr of vegetable oils such as rapeseed, soy bean and linseed oils showed good durability and strength at elevated temperatures. Combined use with dioctyl phthalate offered better resistance to heat and cold.

4) FEF carbon filler used with coarse thermal black was found to improve physical properties of CR much better than MT carbon black used alone.

5) CR stabilized with a combination of 1 phr of p-(poly-sulfonylamido)-diphenylamine (Aranox), 4 phr of reaction product of diphenylamine and diisobutylene (Octamine) and 1 phr of phenyl- $\beta$ -naphthylamine (D) showed the best heat resistance; specimens kept at 150°C for 50 hr showed no deterioration. Those containing antidegradants 2-mercaptopbenzimidazole (MB), nickel dibutylthiocarbamate (NBC), N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (3C), or diaryl-p-phenylenediamine mixtures (TP) were somewhat inferior, while triphenyl phosphite (Chelex-P) and cadmium barium phenate (Mark-M) were inert. Trimethyldihy-

droquinoline polymer (RD) improved aging resistance, but had a higher tendency for scorching.

6) CR containing 10 phr of Kenflex resin A showed good retention of elongation with only a slight loss of cold resistance. Mixed dixylyl disulfides (RR-10), calcium oxide (CML #21), factice, and powdered zinc showed no protective effect, while di(butoxy-ethoxy-ethyl)formal (TP-90B) improved oil resistance.

## 1. まえがき

クロロプロレンゴム（以下CRと略称）は耐オゾン、耐油、耐熱老化性およびすぐれた物理特性を特徴とすることはよく知られている。これらの諸特性が要求されるゴム製品に広く使用されているが、特に自動車部品としてエンジンまわりに多く用いられている。

近年、種々の社会的要請もあり、工業用ゴム部品をはじめとしてゴム製品は苛酷な条件下で使用される傾向にありそれに応じて製品に対する規格等も厳しくなり耐熱性をはじめ各種特性がこれまで以上の高性能化が必要とされてきた。特に廃ガス規制（いわゆる日本版マスキーフ法）が適用される自動車部品ではエンジンまわりの温度上昇はさけられず、このため耐熱性にすぐれた効果を与える配合剤を添加し実用性のある耐熱配合処法を確立する努力がはらわれるようになった。

CRの熱劣化に関する研究<sup>1,5)</sup>から考えて配合面からの安定化方法としては次の4つの方法が考えられる。

- ① 塩酸捕捉剤の添加
- ② 不安定構造（アリル位塩素）の除去
- ③ 空気との接触防止
- ④ 老化防止剤の添加

本実験では理論より実用性のある配合確立に重点をおき①～④項目について各種配合剤の添加効果、併用効果を中心に検討した。

本報はユーザーからのCR耐熱用途開発の依頼試験の一環として120°Cでの耐熱実用配合の確立を目標にしたものである。

## 2. 実験

### [1] 試料

実験に用いたCRの特性をTable 1、配合剤の銘柄をTable 2に示した。耐熱性に関してはメルカプタン変性CRがイオウ変性CRよりすぐれているので本実験では汎用、耐寒グレードのメルカプタン変性タイプを用いた。配合剤の名称については化学名を使用するのが本旨にかなっているが機能的でないので慣用的な略号、場合によっては商品名も使用することにした。なおポピュラーな配合剤及び充てん剤についてはTable 2から除いた。

Table 1 Properties of Polymer Samples

General Properties	Chloroprene Rubber		
	SKYPRENE B-10H	SKYPRENE B-11	SKYPRENE B-30
Composition	Mercaptane-modified	Mercaptane-modified	Mercaptane-modified
Specific Gravity	1.23	1.23	1.23
Crystallization	Very slow	Slow	Medium slow
Mooney Viscosity ML <sub>1+4</sub> at 100°C	70±5	48±5	48±5

### [2] 混練法

混練りはバンパリーを用いてC.M.B.を作製し、8"ロールでシーティングを行ない試料を作製した。

#### ① バンパリー

容量	1.7l
回転数	70～50r.p.m.
練り温度	80～90°C

#### ② ロール

容量	8"×20"
回転数	15/17r.p.m.
練り温度	60～70°C

### [3] 加硫条件

加硫速度に依り加硫は160°C×10分、15分或いは20分のいずれかの条件で加硫した。

### [4] ムーニー粘度及びムニースコート

JIS K 6300

### [5] 引張試験

JIS K 6301 (3号ダンベル)

### [6] 状態調節

温度：23±1°C、湿度：50±5%

この温度、湿度で16～23時間状態調節し、同温同湿で老化前後の引張試験を行なった。

### [7] 耐熱老化試験

JIS K 6301 熱老化試験温度 100～150°C  
ギヤーオーブン或いはテストチューブ式

Table 2 Ingredients, their Chemical Structures, and Trade Name

Name Classifications	Chemical Composition	Formula	Representative Trade Name
Antioxidants	Phenyl- $\beta$ -naphthyl amine		D
	2-Mercaptobenzimidazole		MB
	Reaction product of diphenylamine and diisobutylene		Octamine
	p-(Poly-sulfonylamido)-diphenylamine		Aranox
	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine		3C
	Nickel dibutyl dithiocarbamate		NBC
	High temperature reaction product of diphenylamine and acetone	—	BA
	Mixture of diaryl-p-phenylenediamine	—	TP
	Triazine derivative	—	Irganox 565
	Polyphenol derivative	—	Irganox 1010
Accelerators	Triphenyl phosphite	—	Chelex-P
	Cd-Ba phenate	—	Mark-M
	Ethylenethiourea(2-Mercaptoimidazoline)		# 22
	Tetramethyl thiourea		# 101
	Trimethyl thiourea		TMU
	Diethyl thiourea		EUR
	Di-o-tolyl guanidine salt of dicatechol borate		PR
	Phenol derivative	—	HR
Crosslinking Agents	Hexamethyltetramine		H
	Diphenylguanidine		D

Others (plasticizer)	Di (butoxy-ethoxy-ethyl) formal Kenflex resin	— Condensate of dimethyl naphthalene and formaldehyde	TP-90B Kenflex A
(peptizer) (processing aid)	t-Dodecyl mercaptane Mixed dixylyl disulfides Microcrystalline wax (isoparaffine) Calcium oxide	— — — —	RR-10 Suntight S CML # 21

## 〔8〕耐油試験

J I S K 6301 耐油試験温度 120°C

## 〔9〕圧縮永久ひずみ試験

J I S K 6301 試験温度 120°C

## 〔10〕低温衝撃脆化試験

J I S K 6301

## 〔11〕デマッチャ屈曲試験

J I S K 6301 試験温度 室温

## 〔12〕オゾン劣化試験

J I S K 6301 オゾン濃度 50±10pphm

温度 38±5°C

伸長率 20%

## 〔13〕目標設定値

120°C 条件下での CR 耐熱配合の各物性の目標値を Table 3 に示した。これらの設定値は実用性のある配合系確立を最終目標にしているので耐熱性を中心にならゆる物性値が平均的にバランスがとれるように配慮した値である。

## 3. 結果と考察

## 〔1〕配合剤の選択

耐熱性を中心に Table 3 の各物性値に有効に作用すると考えられる配合剤を選びその効果を各種の試作配合系で検討した。

Table 3 Required Properties

Physical Properties		Unit	Specification
1. Uncured Compounds			
1-1 Mooney Viscosity ML <sub>1+4</sub> at 100°C		points min.	30~50
1-2 Mooney Scorch Time at 125°C Vm+5			6~10
2. Vulcanizates			
2-1 Stress-Strain Properties			
Tensile Strength (T <sub>B</sub> )	kg/cm <sup>2</sup>	>130	
Elongation (E <sub>B</sub> )	%	>400	
Hardness (H <sub>S</sub> )	JIS-A	50~60	
Modulus of 300% Elongation (M <sub>300</sub> )	kg/cm <sup>2</sup>	>80	
2-2 Heat Aging (200 hours at 120°C) (in Geer Oven)			
Retaining of T <sub>B</sub>	%	>70	
Retaining of E <sub>B</sub>	%	>60	
Change of H <sub>S</sub>	points	0~+15	
2-3 Compression Set (22 hours at 120°C) 25% Compression	%	<25	
2-4 Oil Resistance (200 hours at 120°C)			
JIS #1 Oil Retaining of T <sub>B</sub>	%	70~130	
Retaining of E <sub>B</sub>	%	>70	
Change of H <sub>S</sub>	points	-10~+15	
Coefficient of Volume Change	%	-15~+20	
JIS #3 Oil Retaining of T <sub>B</sub>	%	>45	
Retaining of E <sub>S</sub>	%	>50	
Change of H <sub>S</sub>	points	<-20	
Coefficient of Volume Change	%	0~+60	
2-5 Ozone Resistance 50 ppm, 20% strain, 70 hours at 38±3°C	crack	no crack	
2-6 Cold Resistance Brittle Points	°C	<-40	
2-7 Flex Crack Resistance (Demattia flexing test) Flexing Times of Crack Occasion	flexing times	>2×10 <sup>5</sup>	

## (1) 塩酸捕捉剤

塩酸捕捉剤としてはCRの加硫系であるZnO-MgO系、ZnO-CaO系あるいはPbO系などがありこれら塩基性添加剤を配合したものは発生塩酸が認められず Acid acceptorとして有効である。

加工性、物性に及ぼす効果を考えるとZnO-MgO系で、その割合はZnO 10部、MgO 4部が有効である。

## (2) 加硫促進剤

一般にCRの架橋は1,2結合が反応点とされており<sup>6)</sup>従って加硫を十分に行なえば、不安定なアリル位塩素が除去され耐熱性は向上するはずである。検討し

た加硫促進剤の効果をTable 4, 5, 6, 7, 8, に示す。加硫促進剤22を0.5~1.0部使用すると最も有効に作用する。促進剤101とEURを組合せることにより促進剤22に近い効果が期待できる。

またアリル位塩素と反応しやすく、しかもその反応速度が加硫剤よりおそい配合剤を添加すると加硫状態を悪化させずに耐熱性は良好にすることができる<sup>5), 7)</sup>。その中ではt-ドデシルメルカプタン(C<sub>12</sub>SH)が有効である。du Pontの配合処方でポリマーをWからB-30におき換えた配合系での試験結果をFig. 1に示す。

Table 4 Effect of Accelerators 22, 101, TMU, EUR, PR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
SKYPRENE B-30	100									
MgO	4									
Stearic Acid	0.5									
Paraffin Wax	1									
Antioxidant D	2									
SRF	50									
CaCO <sub>3</sub>	30									
Light Processing Oil	20									
Factice	10									
ZnO	5									
ACC. 22	0.5	1.0								
ACC. 101			1.25	1.75						
ACC. TMU					0.75	1.25				
ACC. EUR							0.5	0.75		
ACC. PR										1.0
Mooney Scorch at 125°C										
V <sub>m</sub>	26	26	26	25	26	27	27	26	17	
V <sub>m</sub> +5 (min.)	11.8	10.7	25.0	18.8	11.7	9.7	10.5	8.8	15.0	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	20.1	17.1	76.4	66.1	49.8	30.6	20.1	14.0	22.6	
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)										
H <sub>s</sub> (JIS-A)	59	61	57	58	60	60	56	58	54	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	170	164	160	164	167	170	168	170	141	
E <sub>B</sub> (%)	440	400	420	410	420	420	470	440	520	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	111	119	107	115	115	120	99	112	69	
Heat Aging (70 hours at 100°C)										
Change of H <sub>s</sub> (JIS, Points)	+5	+4	+5	+4	+4	+4	+8	+6	+11	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	92	98	91	95	90	97	90	95	96	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	81	86	86	91	92	93	81	84	71	
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)	68	67	69	68	66	66	73	72	79	

Table 5 The Test Results of Bin Cure Aging for Various Accelerators

Sample No.		A-1 22	A-2	A-3 101	A-4	A-5 TMU	A-6	A-7	A-8 EUR
Aging	Accelerators (PHR)	0.50	1.00	1.25	1.75	0.75	1.25	0.50	0.75
		23	23	24	25	23	24	22	22
(Day) 0	V <sub>m</sub>	10.8	9.8	22.4	15.0	11.8	9.6	10.0	8.2
	V <sub>m</sub> +5 (min.)	19.5	15.8	86.0	68.1	49.6	25.7	18.8	13.1
	V <sub>m</sub> +35 (min.)								
2	V <sub>m</sub>	31	33	44	55	44	69	47	75
	V <sub>m</sub> +5 (min.)	10.8	9.0	49.0	45.7	12.2	16.5	4.8	2.6
	V <sub>m</sub> +35 (min.)	19.2	14.5	103.0	86.9	63.0	37.8	9.8	4.4
4	V <sub>m</sub>	50	52	57	67	72	114		
	V <sub>m</sub> +5 (min.)	11.0	8.5	55.6	55.6	40.3	26.0		
	V <sub>m</sub> +35 (min.)	24.0	14.9	100.8	85.0	67.8	42.7		
6	V <sub>m</sub>	81	83	65	80	86			
	V <sub>m</sub> +5 (min.)	12.5	8.0	54.0	45.0	37.5			
	V <sub>m</sub> +35 (min.)	25.8	14.8	93.5	72.7	57.6	unmeasurable		
8	V <sub>m</sub>	108	117	66	91		unmeasurable		
	V <sub>m</sub> +5 (min.)	17.0	9.0	51.5	41.0				
	V <sub>m</sub> +35 (min.)	27.8	17.1	83.5	64.0				
10	V <sub>m</sub>								
	V <sub>m</sub> +5 (min.)								
	V <sub>m</sub> +35 (min.)								

Table 6 Effect of Combination with 101, EUR and PR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
SKYPRENE B-30	100											
MgO	4											
Stearic Acid	0.5											
Paraffin Wax	1											
Antioxidant D	2											
SRF	50											
CaCO <sub>3</sub>	30											
Light Processing Oil	20											
Factice	10											
ZnO	5											
ACC. 22	1											
ACC. 101		0.5	0.75	1.00	0.50	0.75	1.00	0.50	0.75	1.00	1.00	1.00
ACC. EUR		0.25	0.25	0.25	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	0.75	0.75	1.00
ACC. PR												
Mooney Scorch at 125°C		22	21	21	22	21	23	23	23	23	23	20
V <sub>m</sub>	10.8	15.0	13.0	12.0	10.7	10.5	9.8	8.9	8.5	8.1	10.9	
V <sub>m</sub> +5 (min.)	18.4	40.0	34.2	32.5	20.1	19.6	18.3	14.1	13.8	13.0	16.1	
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)												
H <sub>s</sub> (JIS-A)	59	56	57	58	57	58	58	58	58	58	58	58
T <sub>b</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	160	156	162	155	152	153	153	149	147	150	157	
E <sub>b</sub> (%)	420	440	430	400	400	400	390	390	380	380	420	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	107	98	108	106	105	108	110	106	110	114	109	
Heat Aging (70 hours at 100°C)												
Change of H <sub>s</sub> (JIS, Points)	+6	+6	+5	+4	+6	+5	+4	+5	+4	+4	+6	
Retaining of T <sub>b</sub> (%)	93	93	93	94	97	93	92	95	99	95	93	
Retaining of E <sub>b</sub> (%)	81	82	84	90	90	88	90	92	95	92	98	
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)	67	73	73	73	73	70	71	71	73	74	68	

**Table 7** Effect of Combination with 101 and EUR on Bin Cure Properties of SKYPRENE B-30

Bin Cure	Sample No.		A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
Mooney Scorch at 125°C												
Original $V_m$	22	21	21	22	21	23	23	23	23	23	23	23
$V_m + 5$ (min.)	10.8	15.0	13.0	12.0	10.7	10.5	9.8	8.9	8.5	8.1		
$V_m + 35$ (min.)	18.4	40.0	34.2	32.5	20.1	19.6	18.3	14.1	13.8	13.1		
3 Days at 40°C												
$V_m$	29	35	40	42	47	53	57	63	72	77		
$V_m + 5$ (min.)	10.7	12.0	11.0	9.7	5.3	5.4	4.7	2.8	3.2	2.4		
$V_m + 35$ (min.)	17.7	37.7	33.8	28.0	9.3	9.3	8.3	4.3	4.6	3.9		
7 Days at 40°C												
$V_m$	39	55	66	76	105	110	122					
$V_m + 5$ (min.)	9.9	10.7	7.5	6.0	2.4	2.5	2.8					
$V_m + 35$ (min.)	15.9	34.2	25.8	23.9	5.2	5.8	6.4					
												unmeasurable

**Table 8** Effect of Combination with HR, H, D and EUR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.		A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27
SKYPRENE B-30		100							
MgO		4							
Stearic Acid		0.5							
Paraffin Wax		1							
Antioxidant D		2							
SRF		50							
CaCO <sub>3</sub>		30							
Light Processing Oil		20							
Factice		10							
ZnO		5							
ACC. 22		0.5							
ACC. HR			1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ACC. H			0.50	1.00					
ACC. D					0.50	1.00			
ACC. EUR							0.25	0.50	
Mooney Scorch at 125°C									
$V_m + 5$ (min.)		11.8	15.5	12.8	14.8	11.0	13.9	10.2	
$V_m + 35$ (min.)		20.1	30.0	22.4	28.1	19.4	26.3	17.6	
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)									
$H_s$ (JIS-Å)		59	59	58	59	59	59	59	
$T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )		170	157	158	160	154	163	166	
$E_B$ (%)		440	460	450	450	440	440	450	
$M_{300}$ (kg/cm <sup>2</sup> )		111	94	98	100	97	103	106	
Heat Aging (70 hours at 100°C)									
Change of $H_s$ (JIS, Points)		+5	+7	+8	+7	+7	+7	+7	
Retaining of $T_B$ (%)		92	96	94	88	94	91	88	
Retaining of $E_B$ (%)		81	88	82	78	84	84	80	
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)		68	73	71	72	73	73	75	

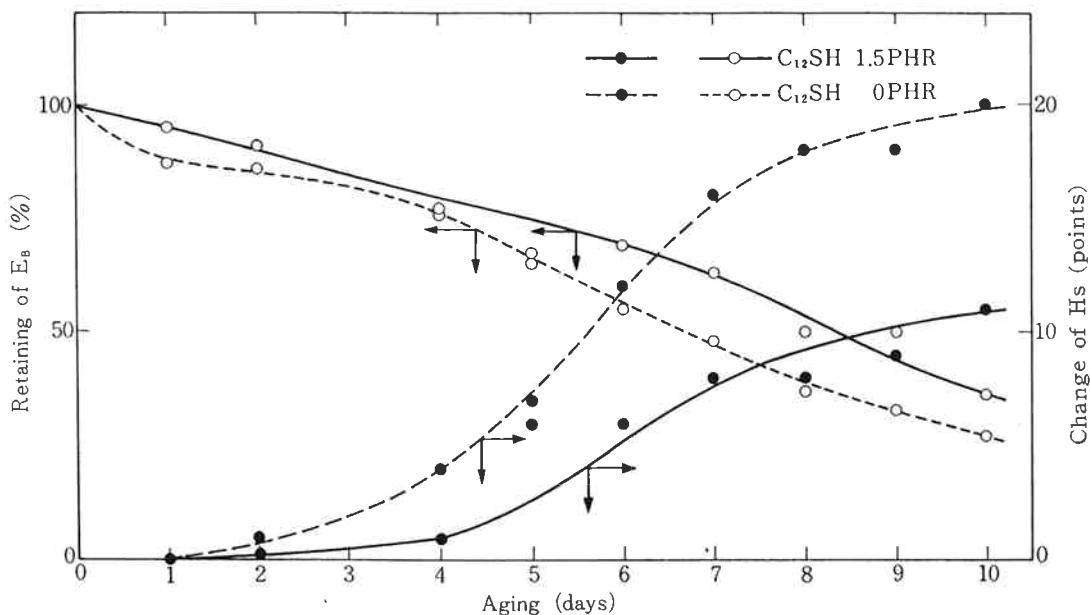


Fig. 1 Effect of tert-Dodecyl Mercaptane ( $C_{12}SH$ ) on Heat Aging at  $120^{\circ}C$

Formula: SKYPRENE B-30 100,  $MgO$  4, Aranox 1, Octamine 4, Stearic acid 0.5, FEF Carbon 20,  $CaCO_3$  90, Rape oil 15,  $ZnO$  15, ACC. 22 1,  $C_{12}SH$  0 or 1.5

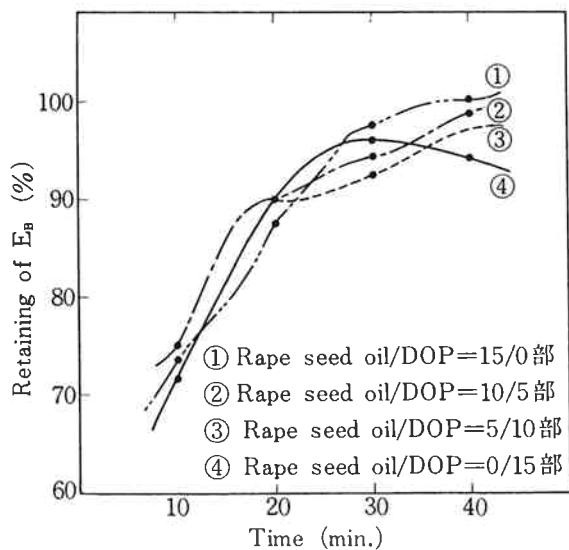


Fig. 2 Effect of Combination with Rape oil and DOP and Cure time on Retaining of Elongation at  $120^{\circ}C \times 72$  Hr.

Formula of Fig. 2 and Fig. 3 is as follows:  
SKYPRENE B-30 100,  $MgO$  4, Antioxidant D 2,  
Zinc-stearic acid 5, Paraffin wax 3,  
SRF Carbon 29,  $ZnO$  5,  
ACC. 22 0.5, Rape oil/DOP 15

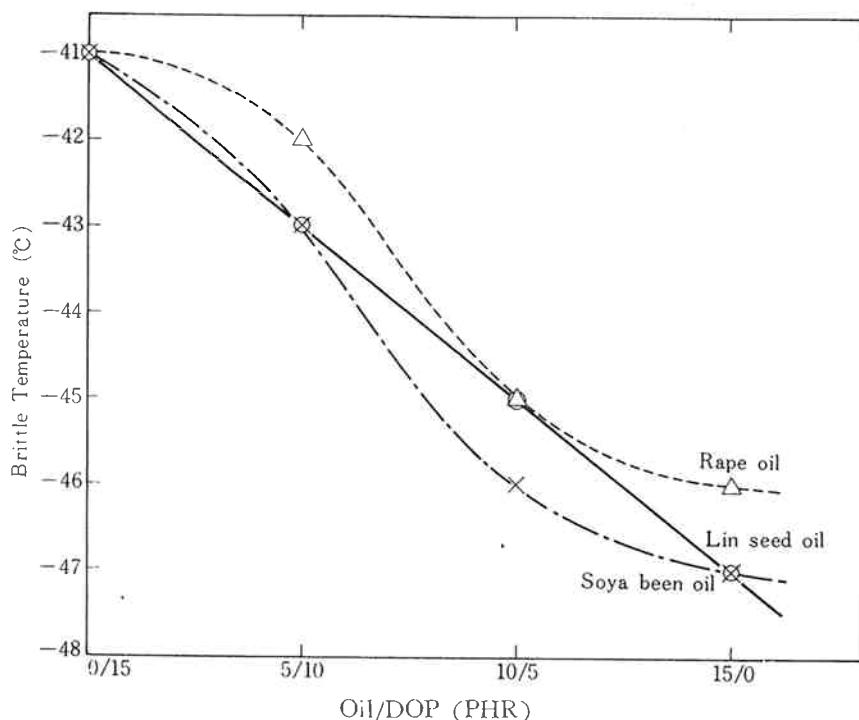


Fig. 3 Effect of Combination with Rape Oil and DOP on Brittle Temperature

### (3) 軟化剤、可塑剤

一般にゴムの耐老化性は軟化剤、可塑剤の揮発性に依存し揮発し難いものがよいとされており、植物油や脂肪酸エステルにその効果がみられる。植物油は加硫を遅らす傾向があるが加硫条件を適切に選べばCRの耐熱性に対し最も有効に作用する軟化剤の1つである。添加量は10~15部が良いが、耐熱性、耐寒性など物性を向上させたためにはDOPとの併用も好ましい。植物油+DOP=15部の耐熱、耐寒性に及ぼす効果をFig. 2, Fig. 3に示す。加硫を十分に行えば100%近い伸び残留率を示す。植物油のうちナタネ油、アマニ油、大豆油間に大差はみられない。

### (4) 充てん剤

一般物性に一番影響を及ぼす配合剤の1つであるがTable 3に示す要求物性間のバランスをとるためにFEFカーボンをベースに比較的粒子の粗いサーマル系カーボンの併用が有効である。同じサーマル系カーボンでもMTカーボンとFTカーボンでは物性に与える差は異なりMT単独では十分な強度は得られない。また重要な物性の1つである耐屈曲性値を考えると300%引張応力を100Kg/cm<sup>2</sup>以下に押える必要があり充てん剤使用上の制約条件となろう。Table 9, Table 10及びTable 15に試験結果の1例を示す。

### (5) 老化防止剤

老化防止剤(以下老防と略称)に求める効果は広範囲で耐熱老化性、耐オゾン性、耐屈曲性などを包含している。老防は大別してラジカル連鎖禁止作用をもつフェノール系老防(非汚染性)、過酸化物分解作用をもつイオウ化合物およびリン化合物、また両者を兼備えたものとしてアミン系老防(汚染性)およびビスフェノールチオエーテル系老防(非汚染性)などがある。ゴムへの相溶性、揮発性にも関係してくるので種類による効果の違いはあるが熱劣化防止にはアミン系老防が良好である。CRに対する各種類の老防効果をTable 11に示す<sup>8)</sup>。ポリマータイプである老防RD(Polymerized trimethyl dihydroquinoline)はNR、SBRなどのゴムに対しては耐熱性に優れた作用をするが、チオウレア系老防と同様CRに対しては超促進剤並の作用がありコンパウドが非常にスコーチーになるので使用する上で留意したい。

120°Cでの耐熱性に有効に作用すると老えられる老防の効果をTable 12, Table 13に示す。さらに150°Cでの耐熱性及び他の物性間のバランスがとれる老防の併用効果をTable 14に示す。

熱劣化防止に対する効果を判定する上では、H<sub>s</sub>変化、T<sub>B</sub>残留率、及びE<sub>B</sub>残留率を勘案する必要がある。Aranoxは1部以上ではブルーム現象を示し

Table 9 The Test Results of Physical Properties for Various Ingredients

Item	Sample No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
SKYPRENE B-10H	100							
Stearic Acid	0.5							
t-Dodecyl Mercaptane	1.5							
Antioxidant D	1							
Octamine	4							
Aranox	1							
Suntight S	2							
Kenflex A	10							
Rape Oil	8							
ZnO	10							
ACC. 22	1							
MT Carbon	70	70	70	70	70	100		
FT Carbon							50	
FEF Carbon							20	
CaCO <sub>3</sub>	40	40	40	40	40			20
MgO	4		4	4	4			4
CaO (CML #21)		5.6						
Antioxidant MB			1					
Factice				5				
RR-10					0.5			
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	36	34	35	40	37	38	32	
Mooney Scorch at 125°C								
V <sub>m</sub> +5 (min.)	7.8	6.5	7.8	7.1	8.6	7.9	8.5	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	11.0	8.5	10.9	9.5	11.7	11.1	15.2	
Stress-Strain Properties								
(Cure time at 160°C)	20min.	20min.	20min.	20min.	20min.	20min.	20min.	
H <sub>s</sub> (JIS-A)	59	57	61	56	57	60	63	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	110	103	100	110	106	112	162	
E <sub>B</sub> (%)	660	830	730	590	650	510	360	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	58	39	53	54	54	86	132	
Heat Aging (in Geer Oven)								
(150 hours at 120°C)								
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+5	+10	+2	+11	+6	+6	+6	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	85	84	95	85	88	96	94	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	82	72	82	69	83	94	90	
Compression Set								
(22 hours at 120°C) (%)	30	48	50	36	31	25	28	
Cold Resistance								
Brittle Point (°C)	-33	-34	-33	-34	-31	-30	-33	

Table 10 The Test Results of Physical Properties for Carbon Black and Softeners

Item	Sample No.	C-1	C-2	C-3	C-4
SKYPRENE B-10H	100				
MgO	4				
Stearic Acid	0.5				
Suntight S	2				
Kenflex A	10				
t-Dodecyl Mercaptane	1.5				
Antioxidant D	1				
Aranox	1				
Octamine	4				
ZnO	10				
ACC. 22	1				
FEF Carbon	25	25			
SRF Carbon	30	30			
FT Carbon			70	70	
Rape Oil	10		8		
TP-90B Oil		10			8
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	38	30	30		27
Mooney Scorch at 125°C	V <sub>m</sub> +5 (min.)	8.7	8.0	8.3	8.5
	V <sub>m</sub> +35 (min.)	12.7	12.5	14.1	13.1
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
H <sub>s</sub> (JIS-A)		61	62	56	55
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )		188	188	196	187
E <sub>B</sub> (%)		430	420	520	490
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )		136	141	85	88
Heat Resistance (in Geer Oven)					
(200 hours at 120°C)					
Change of H <sub>s</sub> (Points)		+10	+18	+7	+16
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		90	94	82	95
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		90	67	86	76
Oil Resistance (270 hours at 120°C)		**			
JIS #1 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)		+5	+8	+5	+4
Retainning of T <sub>B</sub> (%)		96	88	92	83
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		74	57	63	61
Coefficient of Volume Change (%)		-5	-5	-5	-4
JIS #3 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)		-25	-19	-30	-21
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		39	46	25	33
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		62	57	63	53
Coefficient of Volume Change (%)		+65	+54	+74	+58
Compression Set* (22 hours at 120°C) (%)		20	25	24	22
Cold Resistance Brittle Point (°C)		-38	-41	-36	-37
Flex Crack Resistance					
Flexing time of crack occasion (flexing time)		3 × 10 <sup>4</sup>	3 × 10 <sup>4</sup>	10 × 10 <sup>4</sup>	4 × 10 <sup>4</sup>

\* Cure time is 15 min. at 160°C

\*\*200 hours at 120°C

**Table 11** The Influences of Antioxidants on Cure Rate, Heat Aging, Ozone Cracking, Staining for CR

Classification	Item	Cure Rate	Heat Aging	Ozone Cracking	Staining
Amine Derivatives		○	◎	○	×
Diamine Derivatives		△	○	◎	×
Reaction Product of Amine		○	○	○~◎	△
Blending Products		○	○~◎	○~◎	△
Phenol Derivatives		○	○	△~○	○
Thioureas		×~△	△	△~○	×
Imidazoles		○	○	△~○	○

Rating : ○ Excellent, ◎ Good, △ Fair, × Poor,  
Formula : ASTM D15 carbon black standard recipe

Octamine は 2 部以下では効果が少ないが、Aranox 部 1 部、Octamire 4 部老防 D 1 部の併用が有効である。150°C の高温においても 50 時間程度の劣化条件であれば十分その効果がみられる。

老防 MB は 300% 引張応力を小さくする。(伸びは大きくなる) 従って耐屈曲性は良くなるが圧縮永久ひずみ性が非常に悪くなる傾向がある。老防 N B C, 3 C は耐屈曲性がいくらか改善されるがそれ以上に汚染の問題が大きく、特に耐オゾン性の要求が厳しい場合に、汚染の許される範囲の使用量に制約する必要がある。

耐屈曲性老防 T P は 300% 引張応力が 130Kg/cm<sup>2</sup> 以下の加硫物では顕著な効果はみられずむしろ耐熱性、特に Hs 变化、伸び残留率を悪くする傾向がつよい。

塩化ビニール用安定剤として有効なスズ系安定剤 Chelex-P, Mark-M も脱塩酸機構の違いにより CR に対しては効果が見られない。

#### (6) 特殊添加剤

耐熱性を附与するための添加剤について検討した結果、ジメチルナフタリンとホルムアルデヒドとの縮合物 (Kenflex A) を 10 部添加すると伸び残留率が改善される。反面、低温脆化温度が 3 ~ 4 ポイント低下するがこの程度であれば植物油 + DOP で十分カバーは可能である。

一方、加工改質剤的作用をする RR-10, Factice, CML#21 或いは Zinc Powders などは耐熱性に関してはほとんどその添加効果はみられない。耐寒、耐熱用可塑剤といわれる TP-90B は 8 ~ 10 部の使用

量では耐熱性はナタネ油にくらべ相当に劣るが、#3 oil に対する耐油性はその逆の結果がみられる。これらの添加剤の試験結果を Table 9, 10, 13, 14 に示す。

#### [2] CR グレード間の影響

メルカプタン変性 CR のうち

耐寒グレード : SKYPRENE B-10H

SKYPRENE B-11

他社品 A, B, C, D

汎用グレード : SKYPRENE B-30

2 グレード、7 種類について比較検討した結果を Table 15, 16 に示す。SKYPRENE のグレード間に差はみられない。他社品との耐寒グレード間には若干加硫速度の差がみられるが、加硫系、加硫条件をコントロールすることによりグレード間の差はなくなることが予想できる。

#### [3] 耐熱配合

Table 3 の設定目標値をほぼ満足する最終配合を Table 17 に示す。物性間のバランスをとるため耐油性までは完全に満足することはできなかったが、製品用途に応じた条件に合致するように改善していくいろいろな条件下での耐熱配合を確立することも可能である。

臨界耐熱条件としては耐熱温度により異なるが、Geer Oven 法では 50 ~ 500 時間と推定できる。

<臨界耐熱条件—Geer Oven 法>

120°C → 約 500 時間

130°C → 約 100 時間

150°C → 約 50 時間

Test tube 法では Geer Oven 法にくらべ Hs 变化、Eb 变化が小さくなる傾向があるので耐熱時間は Geer Oven 法よりさらに長くすることが可能である。

#### 4. まとめ

CR の安定化に関する研究の一環として各種配合剤の選択により、CR の耐熱配合確立について検討した。その結果つぎのことがわかった。

- ① 配合剤の選択、組合せを適切に行うことによって、120°C 耐熱性を中心に実用性を考慮した目標設定値をほぼ満足する耐熱配合が確立できた。
- ② 製品用途に応じた条件に合致するように最終配合を改善することによりいろいろな条件下での CR 耐熱配合をつくることが可能である。
- ③ 加硫促進剤はエチレンチオウレア (#22) を 0.75 ~ 1.0 部使用することが最も有効である。#22

Table 12 The Influences of Antioxidants on Various Properties of CR

Item	Sample No.	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8
SKYPRENE B-10H	100								
MgO	4								
Stearic Acid	0.5								
Suntight S	2								
FT Carbon	70								
CaCO <sub>3</sub>	40								
Rape Oil	10								
ZnO	10								
ACC. 22	1								
Antioxidant									
D	2								
NBC		2							
BA			2						
Octamine				4					
Aranox				1					
Irganox 565					1		2		
Irganox 1010								1	2
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	45	48	45	43	48	45	47	45	
Mooney Scorch at 125°C V <sub>m</sub> +5 (min.)	7.9	8.0	8.0	7.5	8.0	8.3	8.0	8.5	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	14.4	15.1	14.6	12.9	14.7	15.0	14.8	15.3	
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)	15min.	15min.	15min.	15min.	15min.	15min.	15min.	15min.	
H <sub>s</sub> (JIS-A)	67	68	68	66	68	68	69	68	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	165	172	174	168	165	165	161	166	
E <sub>B</sub> (%)	330	340	340	350	320	330	300	320	
Heat Aging (in Test Tube) (72 hours at 100°C)									
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+1	0	+1	+1	+3	+2	+2	+2	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	99	95	95	99	94	92	99	93	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	91	93	94	94	88	86	88	87	
(72 hours at 120°C)									
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+3	+3	+3	+4	+8	+7	+8	+8	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	101	93	94	98	80	83	77	80	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	94	88	96	95	66	74	61	68	
(300 hours at 120°C)*									
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+15	+22	+14	+14	+26	+25	+25	+24	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	88	73	85	83	—	—	—	—	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	69	16	69	76	—	—	—	—	

\* in Geer Oven

Table 13 The Influences of Antioxidants, Oils and Resin on Various Properties of CR

Item	Sample No.	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
SKYPRENE B-10H	100	100	100	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4	4	4	4
Stearic Acid	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Suntight S	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidant D			1	1	1	1	1
MB	1.5	1.5					
TP	2	2	2	2			
Aranox	1	1	1	1	1	1	1
Octamine	4	4	4	4	4	4	4
Kenflex A				10		10	
FEF Carbon	30	30	20	20	20	20	20
MT Carbon	35	35	35	35	35	35	35
Rape Oil	15	10	10	10	10	10	10
Circolight Processing Oil			5				
ZnO	10	10	10	10	10	10	10
ACC. 22	0.9	0.9	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	37	38	38	47	42	49	
Mooney Scorch at 125°C							
V <sub>m</sub> +5 (min.)	9.5	9.5	9.7	8.7	10.0	8.9	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	14.7	14.7	14.2	12.7	14.7	13.2	
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)	15 min.						
H <sub>s</sub> (JIS-A)	65	66	56	60	57	61	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	182	186	172	178	170	181	
E <sub>B</sub> (%)	560	580	550	480	500	450	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	118	124	90	107	92	118	
Heat Aging (in Geer Oven) (200 hours at 120°C)							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+11	+14	+15	+16	+13	+11	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	79	81	84	89	84	84	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	57	47	69	59	82	78	
Compression Set* (%) (22 hours at 120°C)	53	53	27	24	27	25	
Oil Resistance (200 hours at 120°C)							
JIS #1 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	+ 5	+ 4	+ 5	0	+ 4	0	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	96	93	85	83	92	86	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	50	45	58	60	64	67	
Coefficient of Volume Change (%)	- 4	- 5	- 5	- 1	- 4	0	
JIS #3 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	-33	-34	-24	-26	-25	-27	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	55	49	46	48	47	49	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	60	54	63	67	67	70	
Coefficient of Volume Change (%)	+68	+68	+66	+67	+66	+68	
Cold Resistance Brittle Point (°C)	-42	-42	-37	-41	-38	-42	
Flex Crack Resistance Flexing times of crack occasion (flexing times)	>2×10 <sup>5</sup>	>1.5×10 <sup>5</sup>					

\* Cure time is 20 min. at 160°C

Table 14 The Influences of Combination with Several Antioxidants on Properties for CR

Item	Sample No.	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
SKYPRENE B-10H	100						100
MgO	4						4
Stearic Acid	0.5						0.5
Suntight S	2						2
Kenflex A	10						10
FT Carbon	60						60
CaCO <sub>3</sub>	40						40
Rape Oil	10						10
DOP	5						—
ZnO	10						10
ACC. 22	0.75						0.75
Antioxidant							(TP)2
D	1	1					
Aranox	1	1					
Octamine	4	4					
MB							
NBC							
3C							
Chelex-P							
Mark-M							
t-Dodecyl Mercaptane	1.5						
Zinc Powders							6
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	23	27	25	24	23		—
Mooney Scorch at 125°C							
V <sub>m</sub> +5 (min.)	11.5	10.5	9.7	9.8	9.8		—
V <sub>m</sub> +35 (min.)	18.4	18.0	16.2	15.8	16.0		—
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		15 min.	15 min.	15 min.	15 min.	15 min.	15 min.
H <sub>s</sub> (JIS-A)	53	54	54	56	54	56	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	163	163	175	168	168	181	
E <sub>B</sub> (%)	540	530	580	740	560	520	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	51	53	50	45	52	61	
Heat Aging (in Geer Oven) (200 hours at 120°C)							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+14	+13	+17	+14	+16	+21	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	82	83	75	75	77	83	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	85	83	62	62	68	48	
(24 hours at 150°C)							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+13	+12	+12	+12	+12	+15	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	83	86	71	81	74	53	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	78	81	62	62	70	44	
(48 hours at 150°C)							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+19	+18	+18	+17	+19	—	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	68	67	58	67	61	—	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	53	55	43	43	47	—	
(72 hours at 150°C)							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+29	+29	+28	+26	+25	—	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	51	49	44	50	46	—	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	17	19	17	18	20	—	
Compression Set* (%) (22 hours at 120°C)	33	35	29	29	30		
Oil Resistance (240 hours at 120°C)							
JIS #1 Oil							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+ 1	+ 4	+ 3	+ 2	+ 6		
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	83	74	44	67	49		
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	67	61	45	45	46		
Coefficient of Volume Change (%)	- 6	- 6	- 6	- 7	- 7		
JIS #3 Oil							
Change of H <sub>s</sub> (Points)	-29	-28	-29	-38	-29		
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	22	25	23	27	24		
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	57	51	50	53	52		
Coefficient of Volume Change (%)	+63	+62	+59	+73	+59		
Ozone Resistance 50 ppm, 20%, 70 hours at 38±3°C	no crack	no crack	no crack	no crack	no crack		
Flex Crack Resistance Flexing time of crack occasion (flexing time)	4×10 <sup>4</sup>	6×10 <sup>4</sup>	20×10 <sup>4</sup>	>20×10 <sup>4</sup>	6×10 <sup>4</sup>		

\* Cure time is 20 min. at 160°C

Table 15 The Test Results of SKYPRENE B-10H, B-11 and B-30 for Various Properties

Item	Sample No.	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5
SKYPRENE B-10H	100				100	
SKYPRENE B-11		100				
SKYPRENE B-30			100			100
MT Carbon	70	70	70			
FT Carbon				70	70	
MgO	4					
Stearic Acid	0.5					
t-Dodecyl Mercaptane	1.5					
Antioxidant D	1					
Aranox	1					
Octamine	4					
Suntight S	2					
Kenflex A	10					
CaCO <sub>3</sub>	40					
Rape Oil	8					
ZnO	10					
ACC. 22	1					
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	36	29	31	34	29	
Mooney Scorch at 125°C						
V <sub>m</sub> +5 (min.)	7.9	9.2	9.5	8.1	9.2	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	11.0	13.2	14.5	13.4	15.2	
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		20 min.				
H <sub>s</sub> (JIS-A)	59	56	60	62	62	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	110	105	114	157	160	
E <sub>B</sub> (%)	660	630	590	400	410	
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	58	54	65	94	100	
Heat Aging (in Geer Oven)						
(150 hours at 120°C)						
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+ 5	+ 7	+ 5	+ 6	+ 6	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	85	92	90	92	92	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	82	84	84	90	91	
(500 hours at 120°C)						
Change of H <sub>s</sub> (Points)				+17	+19	
Retaining of T <sub>B</sub> (%)				65	61	
Retaining of E <sub>B</sub> (%)				58	60	
Compression Set (220 hours at 120°C) (%)	30	36	29	31	31	
Oil Resistance (170 hours at 120°C)						
JIS #1 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	0	+ 2	- 2			
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	92	98	94			
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	61	67	74			
Coefficient of Volume Change (%)	- 2	- 2	- 2			
JIS #3 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	-33	-32	-31			
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	43	48	50			
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	70	73	74			
Coefficient of Volume Change (%)	+68	+69	+70			

Table 16 Evaluation of Cold Resistance Grades for Various Properties

Item	Sample No.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5
SKYPRENE B-10H	100					
CR-A		100				
CR-B			100			
CR-C				100		
CR-D					100	
MgO	4					100
Stearic Acid	0.5					
t-Dodecyl Mercaptane	1.5					
Suntight S	2					
Kenflex A	10					
Antioxidant D	1					
Aranox	1					
Octamine	4					
FFF Carbon	25					
SRF Carbon	25					
Rape Oil	10					
ZnO	10					
ACC. 22	1					
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C	38	32	32	31	30	
Mooney Scorch at 125°C						
V <sub>m</sub> +5 (min.)	8.7	10.5	10.6	10.5	12.3	
V <sub>m</sub> +35 (min.)	12.7	15.8	16.3	15.3	18.0	
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.	10 min.	
H <sub>s</sub> (JIS-A)	61	63	61	61	61	
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )	188	182	184	185	178	
E <sub>B</sub> (%)	430	440	460	430	430	
M <sub>300</sub> (%)	136	129	125	130	135	
Heat Aging (in Geer Oven) (200 hours at 120°C)						
Change of H <sub>s</sub> (Points)	+10	+9	+10	+11		
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	90	92	90	88		
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	90	89	83	82		
Compression Set* (22 hours at 120°C) (%)	20	27	30	26	27	
Oil Resistance (200 hours at 120°C)						
JIS #1 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	+5	+4	+5	+4		
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	99	99	96	98		
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	74	68	63	70		
Coefficient of Volume Change (%)	-5	-4	-4	-5		
JIS #3 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	-25	-25	-23	-24		
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	39	42	44	41		
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	62	57	54	60		
Coefficient of Volume Change (%)	+65	+64	+62	+65		
Cold Resistance Brittle Point (°C)	-38	-38	-36	-38		
Flex Crack Resistance Flexing time of crack occasion (flexing time)	3×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>4</sup>	3×10 <sup>4</sup>		

\* Cure time is 20 min. at 160°C

**Table 17** The Finished Formula of Meeting the Specifications in Table 3

Item	Sample No.	Finished Formula
SKYPRENE B-10H		100
MgO		4
Stearic Acid		0.5
Suntight S		2
Antioxidant D		1
Aranox		1
Octamine		4
Kenflex A		10
FEF Carbon		20
MT Carbon		35
Rape Oil		10
ZnO		10
ACC. 22		0.75
Mooney Vis. ML <sub>1+4</sub> at 100°C		42
Mooney Scorch at 125°C		
V <sub>m</sub> +5 (min.)		10.0
V <sub>m</sub> +35 (min.)		14.7
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		15 min.
H <sub>s</sub> (JIS-A)		57
T <sub>B</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )		171
E <sub>B</sub> (%)		500
M <sub>300</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )		92
Heat Aging (200 hours at 120°C in Geer Oven)		
Change of H <sub>s</sub> (Points)		+13
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		84
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		82
(70 hours at 130°C in Geer Oven)		
Change of H <sub>s</sub> (Points)		+ 7
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		91
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		91
(70 hours at 130°C in Test Tube)		
Change of H <sub>s</sub> (Points)		+ 4
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		85
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		98
Compression Set* (22 hours at 120°C) (%)		27
Oil Resistance (200 hours at 120°C)		
JIS #1 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)		+ 4
Retaining of T <sub>B</sub> (%)		92
Retaining of E <sub>B</sub> (%)		64
Coefficient of Volume Change (%)		- 4

JIS #3 Oil Change of H <sub>s</sub> (Points)	-25
Retaining of T <sub>B</sub> (%)	47
Retaining of E <sub>B</sub> (%)	67
Coefficient of Volume Change (%)	65
Ozone Resistance 50 pphm, 20% strain, 70 hours at 38±3°C	no crack
Cold Resistance Brittle Point (°C)	-38
Flex Crack Resistance** Flexing times of crack occasion (flexing times)	>5×10 <sup>5</sup>

\* Cure time is 25 min. at 160°C

\*\* Cure time is 20 min. at 160°C

の代替の促進剤系としては #101/E U R の併用が有効で、加工性、物性のバランスを考えると併用比率は #101/E U R = 1.0部/0.3部が効果的である。

④ 老化防止剤系は D/Octamine/Aranox の併用が最も有効である。特に耐オゾン性の要求条件が厳しいときは、汚染度の許される範囲で老防 3C, B A, 又は N B C を併用すると効果が認められる。老防 M B は加硫物の伸びを大きく、耐屈曲性を向上させが、特に圧縮永久ひずみ性を悪くするので使用上十分留意したい。

⑤ 耐熱用軟化剤としての植物油は耐熱性、一般物理特性を悪くさせずに脆化温度に好影響を与える。

⑥ 耐熱性の改質剤として、E<sub>B</sub> 変化に対して Kenflex A, H<sub>s</sub> 変化に対して tert-dodecyl mercaptane (C<sub>12</sub>SH) が有効に作用する。C<sub>12</sub>SH は臭気がはげしく製品にも臭気が残るので使用上制約をうけるであろう。

⑦ 実用性のある配合物としての臨界耐熱温度は 130 ~ 140°C (耐熱時間: 70~100時間) であるが、150°C の耐熱温度においても 50~60時間であれば十分実用性は認められる。

今回確立できた配合処法を実際の製品、例えば、エンジンまわりの部品、ペアリングのカバーブーツ、ケーブルなどの耐熱用途に実用化しており、今後とも物性の向上、配合の改善にさらに検討を加えていく所存である。

最後にこの研究を進めるにあたり協力された技術第3グループの諸君、および末永忠行氏に感謝する。

## 文 献

- 1) I. Kössler et al; *J. Polymer Sci.*, **53**, 107 (1961).  
2) N. G. Gaylord et al; *J. Polymer Sci.*, **A-2**, 3969 (1964).  
3) H. C. Bailay; *Am. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints*, **5**, 525 (1964).  
4) R. M. Murrly & D. C. Tompson; "The Neoprene", (1963) du Pont.  
5) K. L. Selegman & P. A. Roussel; *Rubb. Chem. Technol.*, **34**, 869 (1961).  
6) R. Pariser; *Kunststoffe*, **50**, 263 (1960).  
7) 郷田兼成; "クロロブレンゴム", (1972), 大成社.  
8) 追村, 井本, 末永, 中元; "東洋曹達研究報告", **15**, 15 (1971).