

# クロロプレンゴムのパーオキサイド加硫 (第2報)

ブレンドによる耐熱性の向上

江 村 徳 昭  
有 吉 隆 司  
古 田 和 美  
下 村 清 一

## Vulcanization of Chloroprene Rubber with Peroxide (Part 2)

Improvement of Heat Resistance by Blending

Noriaki EMURA  
Takashi ARIYOSHI  
Kazumi FURUTA  
Seiichi SHIMOMURA

In Part 1, it was shown that the peroxide vulcanizates of Chloroprene Rubber (CR) has excellent heat resistance and unique properties of practical value. This paper deals with the peroxide-induced co-vulcanization of blend rubbers of CR with Ethylene-Propylene Rubber (EPDM) and Acrylic Rubber (ACM), and the evaluation of heat resistance of the vulcanizates thus obtained. The peroxide vulcanizates of these blend rubbers showed much improvement in thermal stability as compared to those of the original CR used as base polymer.

### 1. はじめに

クロロプレンゴム (以下 CR と略称) のパーオキサイド加硫は、パーオキサイド/MgO/ラジカル禁止剤との併用系を用いることにより、実用的に可能であり、通常金属酸化物 (MgO+ZnO)/エチレンチオウレアによる加硫 (以下22加硫と略称) に比べ、耐熱老化性が向上し、実的にユニークな諸物性をもつことを、第1報で報告した。<sup>1)</sup>

CR の22加硫はイオン反応であり、<sup>2)</sup> また他のジエン系ゴムのイオウ加硫や、飽和ゴムのパーオキサイド加硫は、ラジカル反応であり、両者をブレンドし、加硫した場合、共加硫は不可能である。

CR のパーオキサイド加硫が可能となった今、CR と他のゴムのブレンド物をパーオキサイド加硫することにより共加硫も可能となり、後者に耐熱老化性の良いゴムを用いると、耐熱老化性の向上も期待される。

ここでは、耐熱性の良いゴムとして、エチレン・プロ

ピレンゴム (以下 EPDM と略称) とアクリルゴム (以下 ACM と略称) を用い、CR との共加硫性およびブレンド物の耐熱老化性に検討を加えた。

### 2. 実 験

#### [1] 試料および配合

- 1) CR : スカイプレン B-30 (東洋曹達工業㈱)
- 2) EPDM : 三井 EPT 3045 (三井石油化学工業㈱)
- 3) ACM : ハイカー4021 (Goodrich Chem. Co.,)
- 4) パーオキサイド : Dicumyl Peroxide (日本油脂㈱ 製パークミルD)
- 5) 配合剤 : 使用した主な配合剤を **Table 1** に示す。  
なお、配合剤の名称は、化学名を使用すべきであるが、この報告では慣用名、略号または商品名を用いた。また一般的な配合剤は **Table 1** から除いた。
- 6) 配合 : 試験結果の各表、各図に示す。

#### [2] 混練り

- 1) ロール : 東洋精機㈱製 8"×20" ロール

Table 1 Ingredients, their chemical compositions and trade names

| Classification | Name | Chemical Composition         | Trade Name |
|----------------|------|------------------------------|------------|
| Antioxdant     |      | Phenyl-β-naphthylamine       | D          |
|                |      | Ni-dibutyl dithiocarbamate   | N B C      |
| Accelerator    |      | Tetramethylthiuram disulfide | T T        |
|                |      | 2-Mercaptobenzothiazole      | M          |
|                |      | Ethylene thiourea            | 22         |
| Plasticizer    |      | Isoparaffine                 | Santait S  |
|                |      | Aromatic hydrocarbon resin   | Kenflex A  |
| Co-Agent       |      | Polybutadiene                | Nisso PB   |

- 2) ロール回転数: 15/17r.p.m.
- 3) ロール温度: 45~65°C
- 4) ブレンド法: バッチブレンド法 (各々のゴムのペーコンパウンドをポリマー比にわけて混練り)

[3] 試験条件

- 1) 引張り試験: JIS K 6301
  - 2) 耐熱老化試験: JIS K 6301
  - 3) ゲーマンねじり試験: ASTM D 1053-54-T
- その他の試験条件は各図に示す。

3. 試験結果と考察

[1] CR と EPDM のブレンド

(1) 共加硫性

EPDM の加硫は一般に、イオウかパーオキサイドで行なわれている。CR と EPDM のブレンド (以下 CR/EPDM と略称) では、CR に22加硫、EPDM にイオウ加硫を用いているが、両者が共加硫した例はなく、また耐熱老化性の向上も期待できない。

この CR/EPDM の22加硫/イオウ加硫とパーオキサイド加硫の共加硫性を比較するため、CR/EPDM のブレンド比に対する引張り強さを Fig. 1 に示す。一般にブレンド物の共加硫性は、ブレンド比に対する引張り強さの加成性から判定しており、<sup>3)</sup> 図から、CR/EPDM の22加硫/イオウ加硫では、加成性が成立せず共加硫していないが、両者をパーオキサイド加硫すれば加成性が成立し、共加硫が可能であることがわかる。

(2) 耐熱老化性

CR/EPDM の耐熱老化性を知るために、各々の加硫系を使用した CR 単独、CR/EPDM=75/25 の老化時間に対する引張り強さ保持率を Fig. 2 に、伸び保持率を Fig. 3 に示す。Fig. 2 から、老化時間に対する引張り強さ保持率が No. 3>No. 1≒No. 4>No. 2 の順に良く、

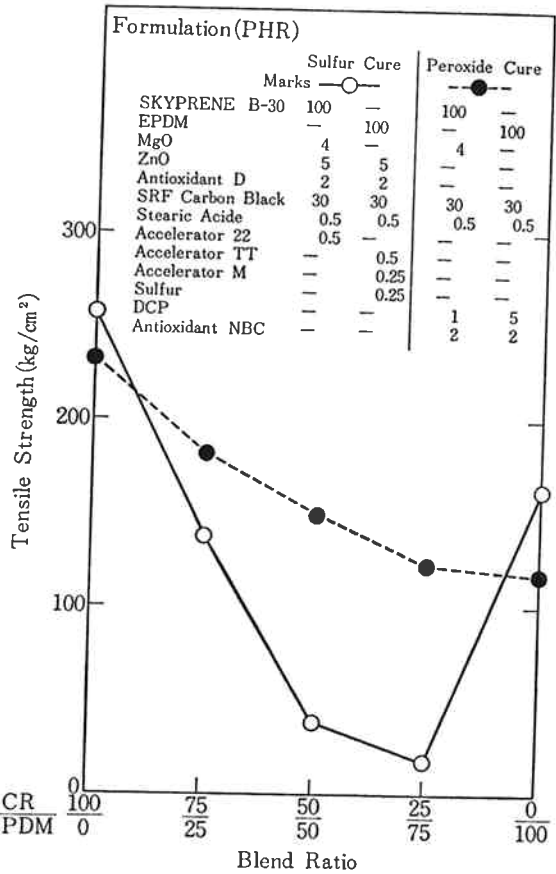


Fig. 1 Tensile strength of CR/EPDM vulcanizates

Fig. 3 から、伸び保持率は No. 3>No. 1>No. 4≒No. 2 の順に良い。これから CR/EPDM=75/25 のパーオキサイド加硫が CR 単独パーオキサイド加硫より、耐熱老化性が向上していることがわかる。

また、ブレンド比に対する引張り強さ保持率と伸び保持率を Fig. 4 に示す。これにより、パーオキサイド加硫では EPDM のブレンド比が多くなるほど、引張り強さ、伸び保持率とも向上し、22加硫/イオウ加硫では、

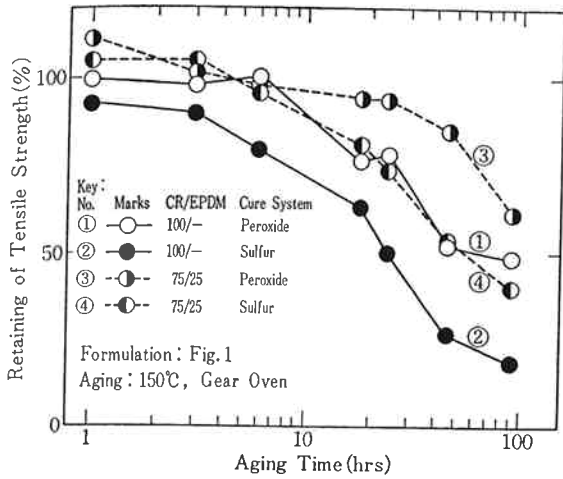


Fig. 2 Retaining of tensile strength of CR/EPDM vulcanizates after heat aging.

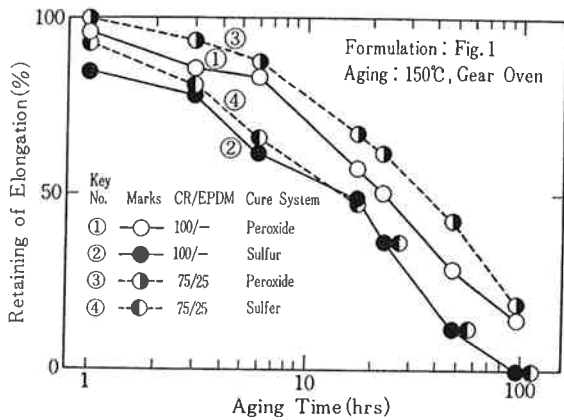


Fig. 3 Retaining of elongation of CR/EPDM vulcanizates after heat aging.

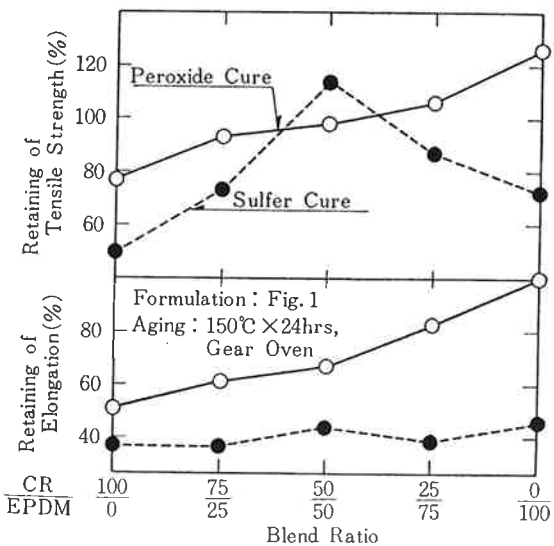


Fig. 4 The relationships between CR/EPDM ratio and retaining

この傾向的变化がみられず、引張り強さ保持率で CR/EPDM=50/50 が、最も高い値を示し、伸び保持率はブレンド比に関係なく一定となる。これは、Fig. 1 に示したように、CR/EPDM の共加硫が起らず、CR/EPDM 50/50~25/75 で低い引張り強さを示すために起る現象である。

(3) 耐熱老化性に対する EPDM の効果

ロールによるゴムのブレンドで、完全に相溶することはまれであって、多少とも海一島の相分離を示し、海相をなすゴムが物性を支配する。<sup>4) 5)</sup> そこで、ゲーマンねじり試験から緩和弾性率を求め、河合ら<sup>5)</sup> の並列 2 相模型の式を用い、CR/EPDM の相溶性について、検討した結果を Fig. 5 に示す。図から、CR/EPDM=100/0~25/75 付近において、CR が海相をなし、ここでの耐熱老化性を支配することになるが、Fig. 2, Fig. 3 に示したように CR/EPDM=75/25 の両加硫系とも、耐熱老化性が CR 単独より向上している。これは CR と EPDM が界面間である程度相溶しているか、また、希釈効果によるものと考えられる。またパーオキサイド加硫においては、より耐熱老化性が向上していることから、共加硫も寄与していると考ええる。

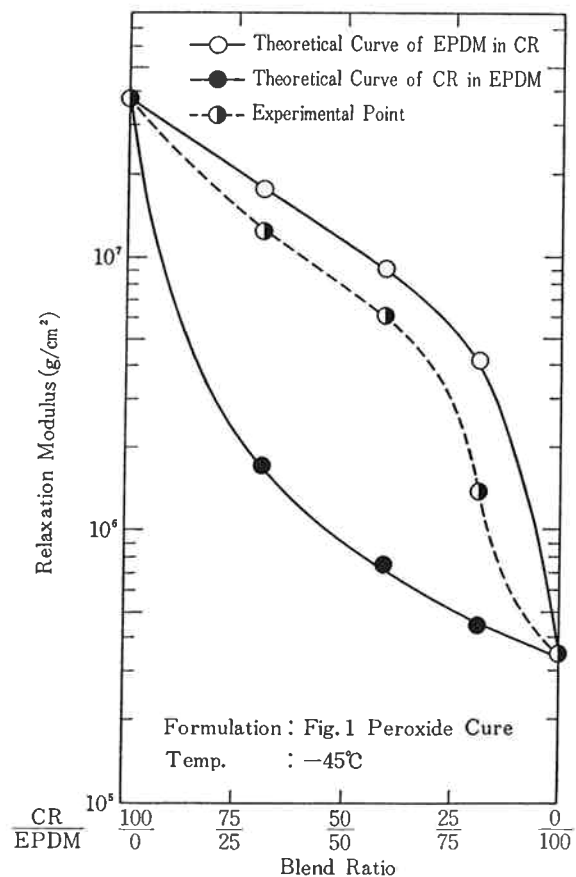


Fig. 5 Relaxation modulus calculated from CR/EPDM vulcanizates (After 10 sec)

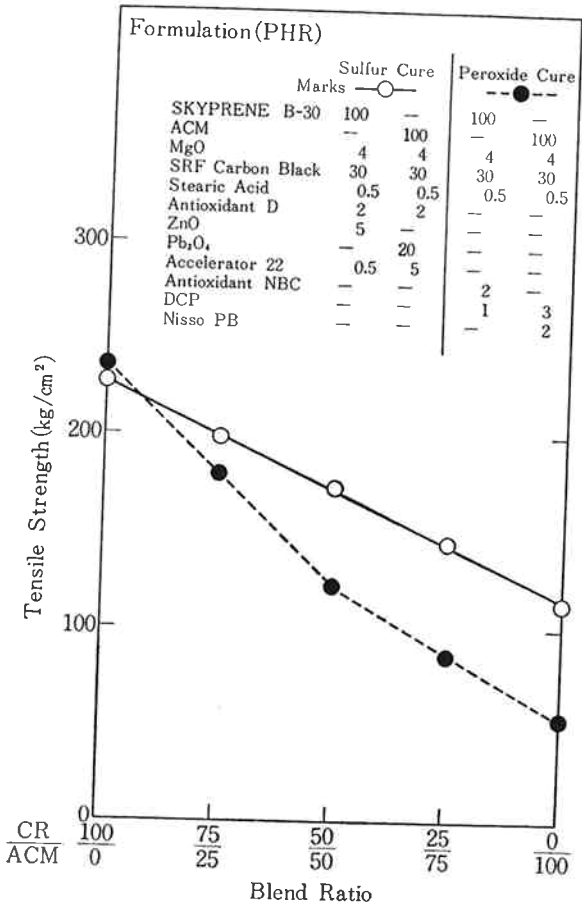


Fig. 6 Tensile strength of CR/ACM vulcanizates

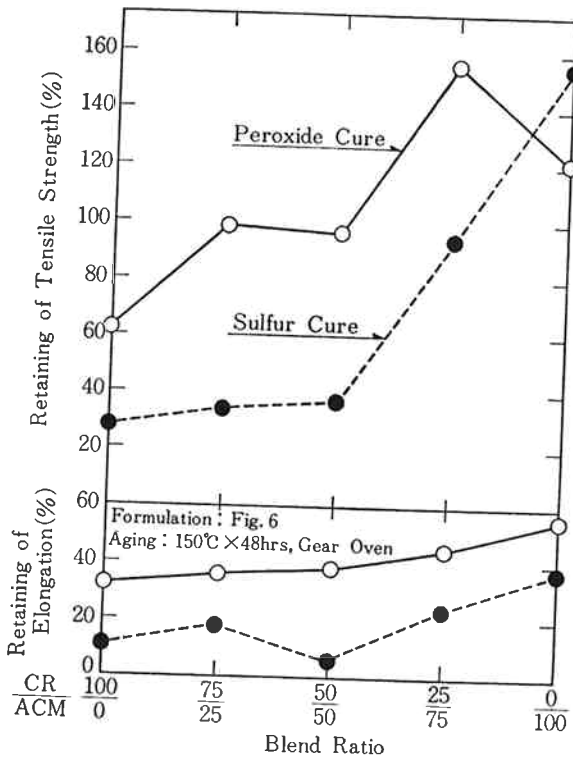


Fig. 7 The relationship between CR/ACM ratio and retaining

〔2〕 CR と ACM のブレンド

(1) 共加硫性と耐熱老化性

ACM の加硫系は一般にポリアミン系が用いられ、ヘキサメチレンジアミンカーバメイト、トリエチルトリメチレントリアミン、トリエチレンテトラミンやエチレンチオウレア/酸化鉛の併用がある。このうちエチレンチオウレア/酸化鉛の併用系は CR にも用いられる系であり、ここでは、この系とパーオキサイド加硫で、共加硫性と耐熱老化性を比較検討した。

Fig. 6 にブレンド比に対する引張り強さを示す。これより、両加硫系とも、引張り強さに加成性が成立し、共加硫が可能であることを示唆している。

その耐熱老化試験結果を Fig. 7 に、ブレンド比に対する引張り強さ保持率と伸び保持率で示す。図から、ACM のブレンド比を多くすることによって、両加硫系とも、より耐熱老化性が向上し、またパーオキサイド加硫の耐熱老化性がより向上している。

(2) 耐熱老化性に対する ACM の効果

3-[1]-(3)と同様に、CR/ACM の相溶性を検討した結果を Fig. 8 に示す。図から、CR/ACM の転相は

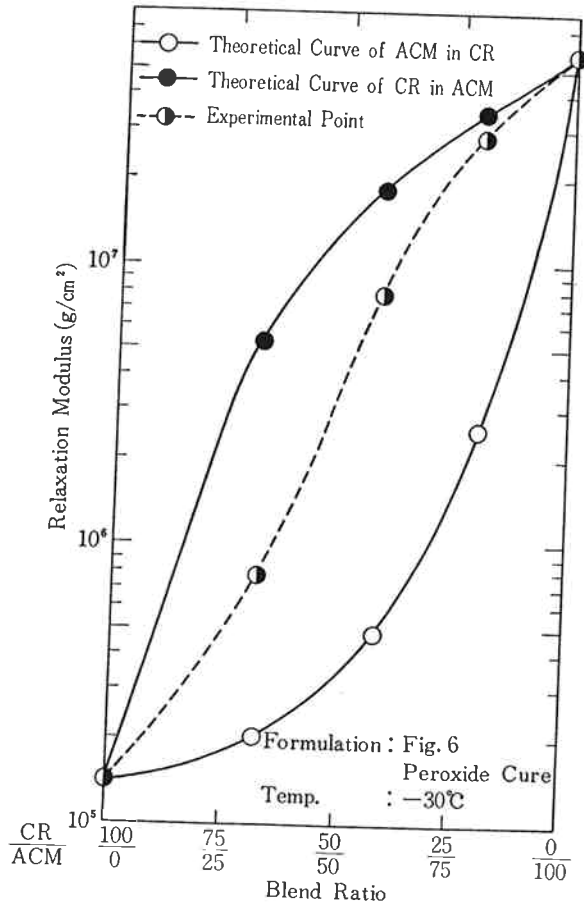


Fig. 8 Relaxation modulus calculated from CR/ACM vulcanizates

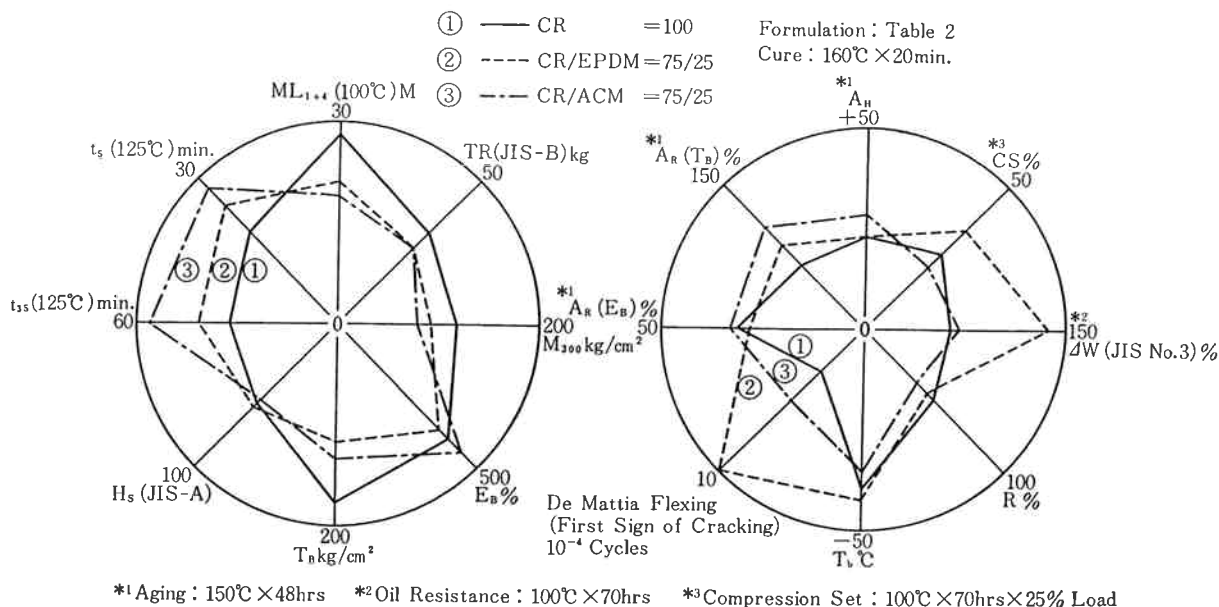


Fig. 9 Overall views on physical properties of CR, CR/EPDM and CR/ACM vulcanizates with peroxide

Table 2 Formulations for comparative evaluation on physical properties of CR, CR/EPDM, and CR/ACM vulcanizates with peroxide

| Ingradients      | Sample (PHR) | CR  | CR/EPDM | CR/ACM |
|------------------|--------------|-----|---------|--------|
| SKYPREN B-30     |              | 100 | 75      | 75     |
| EPDM             |              | —   | 25      | —      |
| ACM              |              | —   | —       | 25     |
| MgO              |              | 4   | 4       | 4      |
| Stearic Acid     |              | 0.5 | 0.5     | 0.5    |
| Santait S        |              | 2   | 2       | 2      |
| Kenflex A        |              | 10  | 10      | 10     |
| FEF Carbon Black |              | 20  | 20      | 20     |
| FT Carbon Black  |              | 35  | 35      | 35     |
| Rape Oil         |              | 10  | 10      | 10     |
| Antioxidant NBC  |              | 2   | 2       | 2      |
| DCP              |              | 2   | 2       | 1.5    |
| Nisso PB         |              | —   | —       | 0.5    |

CR/ACM=75/25 付近で起り, CR/ACM=75/25~0/100 で, ACM が海相をなし, ここでの耐熱老化性の向上は ACM の支配による。また, この範囲における実測値は CR を海とした理論値に近づき, ある程度の相溶性を示し, CR のもつ物性も寄与すると考える。

〔3〕 実用配合での諸物性比較

CR 単独, CR/EPDM=75/25, CR/ACM=75/25 のパーオキサイド加硫による諸物性を, 実用配合で比較した。実用配合を Table 2 に, 諸物性を Fig. 9 に示す。

図から, 3 者を比較すると, ブレンド物は CR 単独より, 耐熱老化性の向上の他に, デマッチャ屈曲が著しく改善される。その他の諸物性においても, 十分に実用性をもつものである。

4. ま と め

- 1) CR/EPDM=100/0~25/75 では, CR が海相をなし, 諸物性を支配することになるが, パーオキサイド加硫することにより, 共加硫が可能となり, 耐熱老化性が向上する。
- 2) CR/ACM=75/25~0/100 での諸物性は ACM が支配し, パーオキサイド, エチレンチオウレア/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のどちらの加硫系でも共加硫が可能であり, 耐熱老化性は CR 単独より向上する。また, パーオキサイド加硫することにより, 耐熱老化性はより向上する。
- 3) CR/EPDM, CR/ACM のパーオキサイド加硫は, 耐熱老化性の向上の他に, 実用的に種々の特徴ある諸物性をもたすことができ, 配合検討における製品規格への適合も容易となろう。

文 献

- 1) 有吉隆司ら; “東洋曹達研究報告”, 20, 21 (1976).
- 2) L. F. Fieser; Textbook of Organic Chemistry, 362 (1950).
- 3) 後藤邦夫; “工業材料”, 19, 34 (1971).
- 4) 高柳素夫; “プラスチック”, 13, 1 (1962).
- 5) 河合弘迪ら; “高分子”, 12, 752 (1963).