

# クロロプレングムのパーオキサイド加硫 (第1報)

有 吉 隆 司  
古 田 和 美  
下 村 清 一

## Vulcanization of Chloroprene Rubber with Peroxide. Part I

Takashi ARIYOSHI  
Kazumi FURUTA  
Seiichi SHIMOMURA

Chloroprene rubber (CR) is usually vulcanized with a system composed of magnesium oxide, zinc oxide, and ethylene thiourea (MgO/ZnO/22). Literature so far contains little work on the vulcanization of CR with peroxide.

This paper deals with the study on the organic peroxide-initiated vulcanization of CR. In the presence of radical inhibitor and magnesium oxide as acid acceptor, peroxide vulcanization was found to yield the vulcanizates of potential use, whose physical properties were substantially different from those obtained by polar reaction. For the improvement of thermal stability, a dicumyl peroxide/magnesium oxide/nickel dibutyl dithiocarbamate (antioxidant NBC) system gave better results than the MgO/ZnO/22 system.

### 1. はじめに

近年、ゴム製品には、高性能化が要求され、苛酷な使用条件に耐える諸物性が必要となってきた。工業用品、自動車部品に多く使用されているクロロプレングム(以下CRと略称)もその例にもれない。

CRの加硫は、通常、金属酸化物(MgO+ZnO)とエチレンチオウレアによる加硫(以下22加硫と略称)系が用いられている。CRの諸物性を配合面から追求するには、すでに限度がみられ、この要求を満すため、またCRの持つ特徴をさらに広げるためには、この加硫系を変えることによって可能かと考えられる。

CRのパーオキサイド加硫は、実用性に欠けるためかまた報文その他で知る限り、あまり例をみない。例として、井本稔ら、<sup>1)</sup> L.D. Loan<sup>2)</sup> が報告しているが、実用的価値はない。

そこでここでは、CRのパーオキサイド加硫の実用性の可否について検討を加えた。またCRの22加硫はポリマー鎖中の1,2構造のエーテル結合であり、パーオキサイド加硫はポリマー鎖炭素間の直接結合である。<sup>3)</sup>この

架橋構造の差による耐熱性の向上をも目的として検討した。その結果、CRのパーオキサイド加硫は、実用性があり、耐熱性の向上が可能となったので、以下報告する。

### 2. 実 験

#### [1] 試料および配合

- 1) CR: スカイブレン B-30 (メルカプタン変成)
- 2) パーオキサイド: Dicumyl Peroxide (日本油脂(株)製パークミルD)
- 3) 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、化学名を使用するのが本旨であるが、配合処方においては機能的でないので、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。
- 4) 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(株)製 8"×20" ロール
- 2) ロール回転数: 15/17 r.p.m.

Table 1 Ingredients, their Chemical Compositions and Trade Name

Name	Chemical Composition	Trade Name
Classification		
Accelerator	Ethylenethiourea	22
Antioxidants	Phenyl- $\beta$ -naphthylamine Ni-dibutyl dithiocarbamate 4, 4'-Thiobis-(6-tert-butyl-3-methyl-phenol) 2, 2'-Methylene bis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol) Phenylisopropyl-p-phenylenediamine Aldol- $\alpha$ -naphthylamine 2-Mercaptobenzimidazole	D NBC 300 NS-6 3C C MB
Radical Decomposers	Distearyl thiodipropionate Tri-(nonyl-phenol)-phosphite Dilauryl thiodipropionate Dibenzothiazole disulfide	TPS TNP DLTP DM
Radical Inhibitor	Hydroquinone	
Curing Agent	P-P'-Dibenzolequinone dioxime	DGM
Co-Agent	Trimethylol propane trimethacrylate	TMP

3) ロール温度: 45~55°C

### [3] 試験条件

- 1) ムーニー粘度: J I S K 6300
- 2) 引張り試験: J I S K 6301
- 3) 耐熱老化試験: J I S K 6301 ギャーオープン方式

その他, 加硫条件, 試験条件は各表, 各図に示す。

## 3. 試験結果と考察

### [1] パーオキサイド加硫物の引張り特性

#### (1) パーオキサイドのみによる加硫

CRにパーオキサイドを添加した場合の, 加硫状態を知るため, CRとディクミルパーオキサイド(以下DCPと略称)のみ, および, これに脱塩酸捕捉剤として, MgO, ZnOを添加した加硫物の引張り特性を Fig. 1に示す。

No. 1のCRにDCPのみ添加したものは, 加硫時に脱塩酸によるモールド腐蝕が甚だしく, No. 4の22加硫に比べ, 引張り強さ, 伸びとも, 加硫時間に対して急激な低下を示す。No. 2, 3のMgO, ZnOを添加した場合, モールド腐蝕はなくなるが, 引張り強さと伸びの低下はさらに急激となる。

#### (2) Co-Agentsの添加効果

そこで, 引張り強さと伸びの急激な低下を抑制するた

め, CR/MgO/DCPの系に, Co-Agentsとして, ラジカル禁止剤, 老化防止剤, 加硫剤, 加硫促進剤, 多官能性モノマーを添加し, 有効なCo-Agentsの選択を行った。配合と引張り強さを Fig. 2に示す。Co-AgentsはすべてDCPと当モル量添加した。No. 1のヒドロキノン(以下HQと略称)とNo. 4の老化防止剤-Dが, 引張り強さの低下を抑制している。これらはラジカル禁止能をもつCo-Agentsであり, CRのパーオキサイド加硫には, ラジカル禁止能をもつ, Co-Agentsの添加が必要であることがわかる。

#### (3) 引張り特性低下の原因

ゴムの引張り強さは, ある架橋密度で最高値を示し, その前後では低い値を示すといわれている<sup>5)</sup>が, Fig. 1の配合で引張り強さが急激に低下した原因を知るため, ベンゼン膨潤法により, フロリー・レナーの式から, 架橋密度を求めた<sup>4)</sup>。配合と結果を Fig. 3に示す。

図から, No. 1の架橋密度は, No. 5の22加硫に近似し, 一定となるが, Fig. 1のNo. 1に示したように, 引張り強さは急激に低下している。この原因として加硫中にある時間から架橋と分子切断が同時同量起こりはじめ, 架橋網目が不均質化するためと考えられる。

また, No. 2の脱塩酸捕捉剤としてMgOを添加したものは, 架橋密度が連鎖反動的に進行する。ZnOを添加したNo. 3は, No. 2より架橋密度の進行はゆる

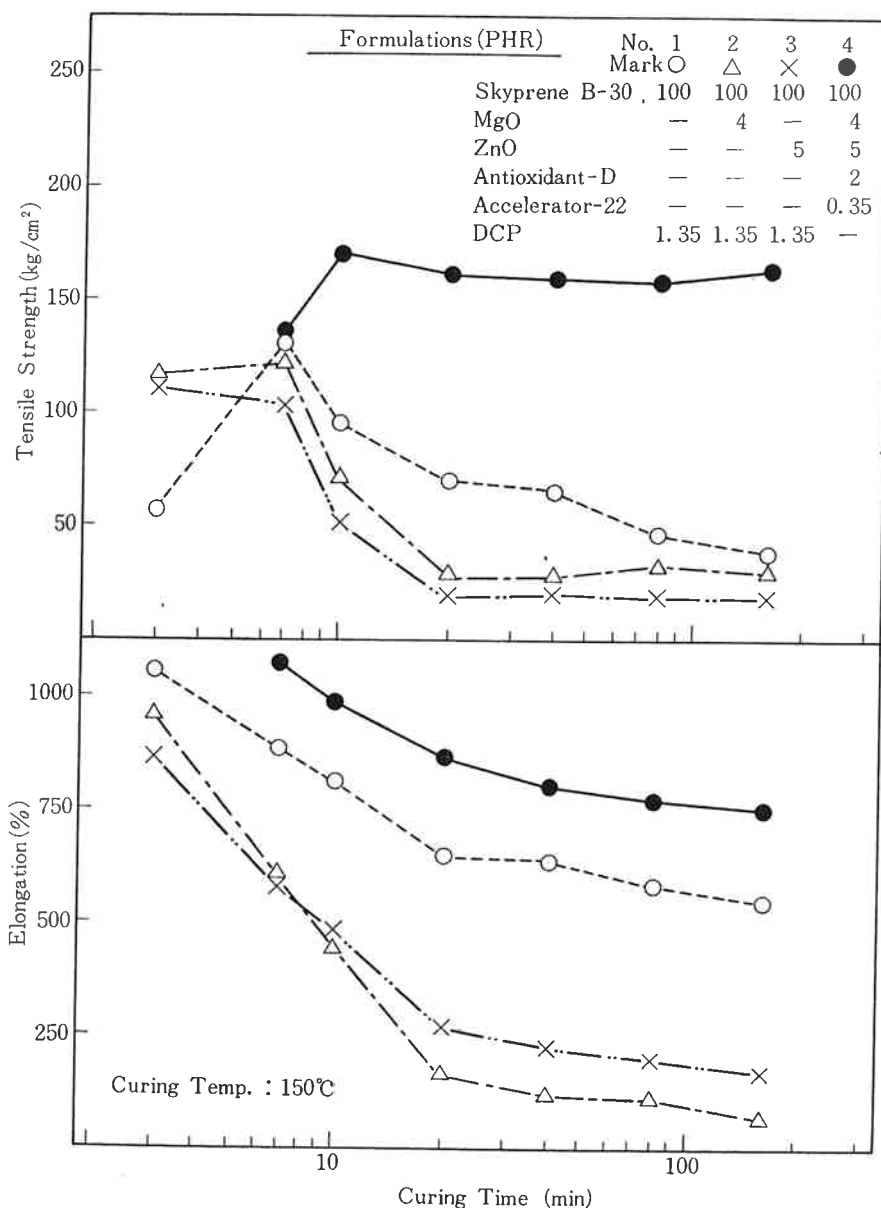


Fig. 1 Tensile Strength and Elongation of CR Vulcanizates with DCP

やかであるが、No. 5 の22加硫よりは著しく大きい。これらから、Fig. 1 の No. 2, 3 の引張り強さの急激な低下の原因は、架橋密度の著しい増加によると考えられる。

No. 4 の老化防止剤-Dを添加したものは、架橋密度は一定に抑制され、Fig. 2 の No. 2, 3 に示したように、引張り強さの急激な低下はなくなる。

[2] パーオキサイド加硫物の耐熱老化性

(1) MgO, ZnO の耐熱老化性におよぼす影響

脱塩酸捕捉剤として添加した MgO, ZnO がパーオキサイド加硫物の耐熱老化性に、どのような影響を与えるかを知るため、老化時間に対する架橋密度の変化を追跡

した。配合と結果を Fig. 4 に示す。No. 2, 3 の ZnO を添加したものは、ある老化時間から急激なゲル化を起こす。No. 1 の MgO のみのものは、ゲル化を起こさず、No. 4 の22加硫物に近似してくる。

そこで、これ以後の試験では、ZnO は耐熱老化に対しゲル化を誘因するので、脱塩酸捕捉剤として MgO のみ添加した。

(2) 各種老化防止剤の添加効果

CR のパーオキサイド加硫にはラジカル禁止能をもつ Co-Agents の添加が必要であることは3.-[1]-(2)において記述した。またゴム用老化防止剤はラジカル禁止能をもつものが大半である。そこで CR/MgO/DCP の

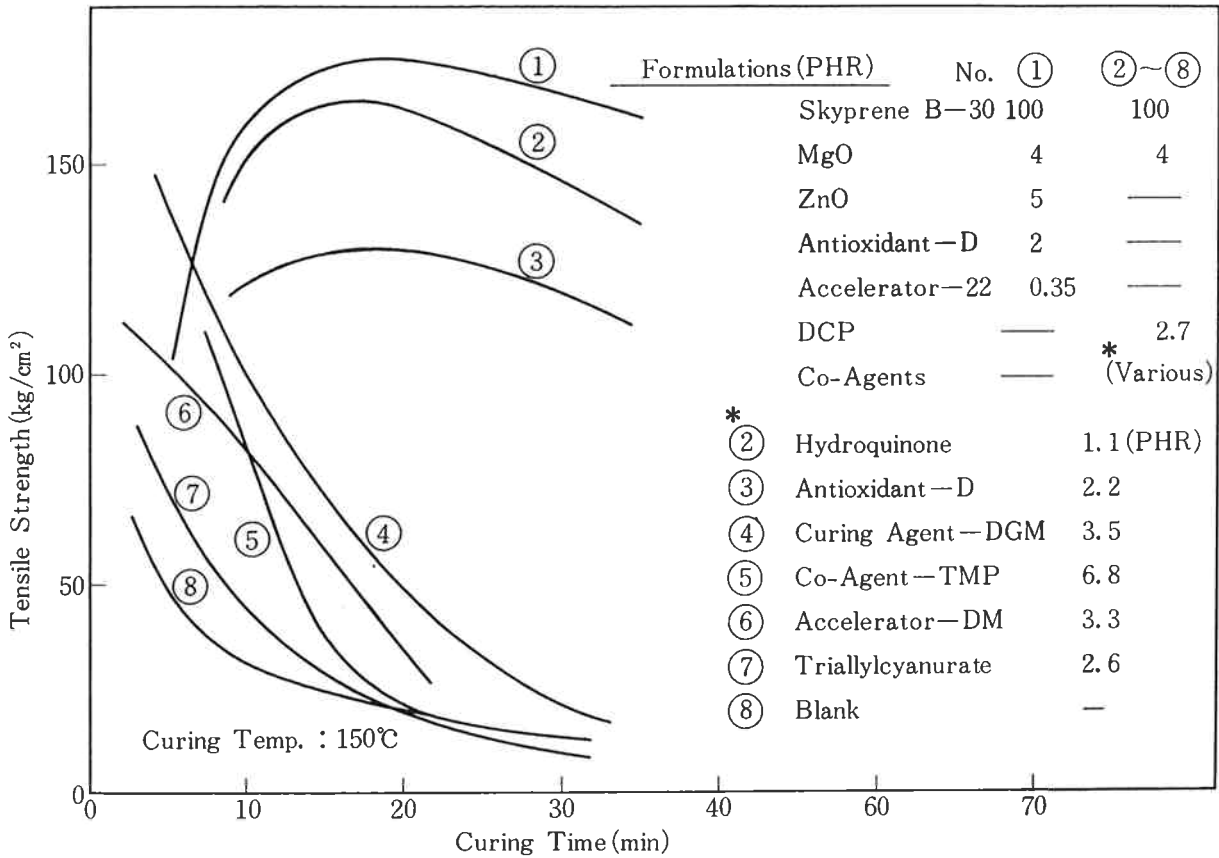


Fig. 2 Effect of Co-Agents on Tensile Strength of CR Vulcanizates with DCP

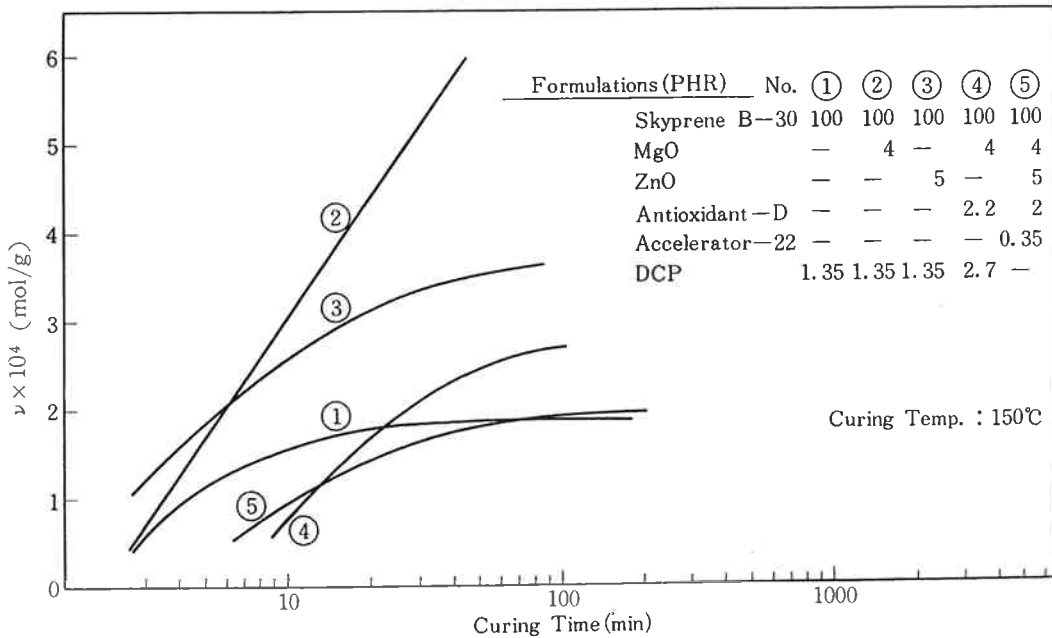


Fig. 3 Crosslinking Density ( $\nu$ ) Vs. Curing Time of CR Vulcanizates with DCP

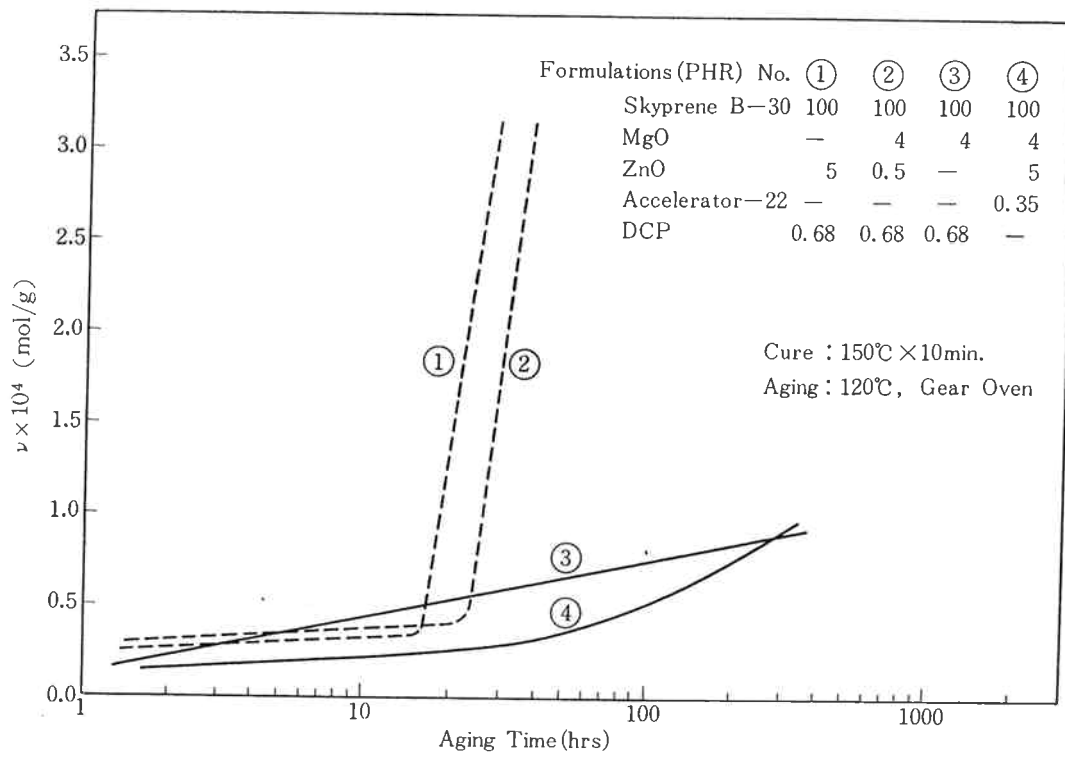


Fig. 4 Effect of MgO and ZnO on Changes in Crosslinking Density ( $\nu$ ) for Heat Aging of CR Vulcanizates with DCP

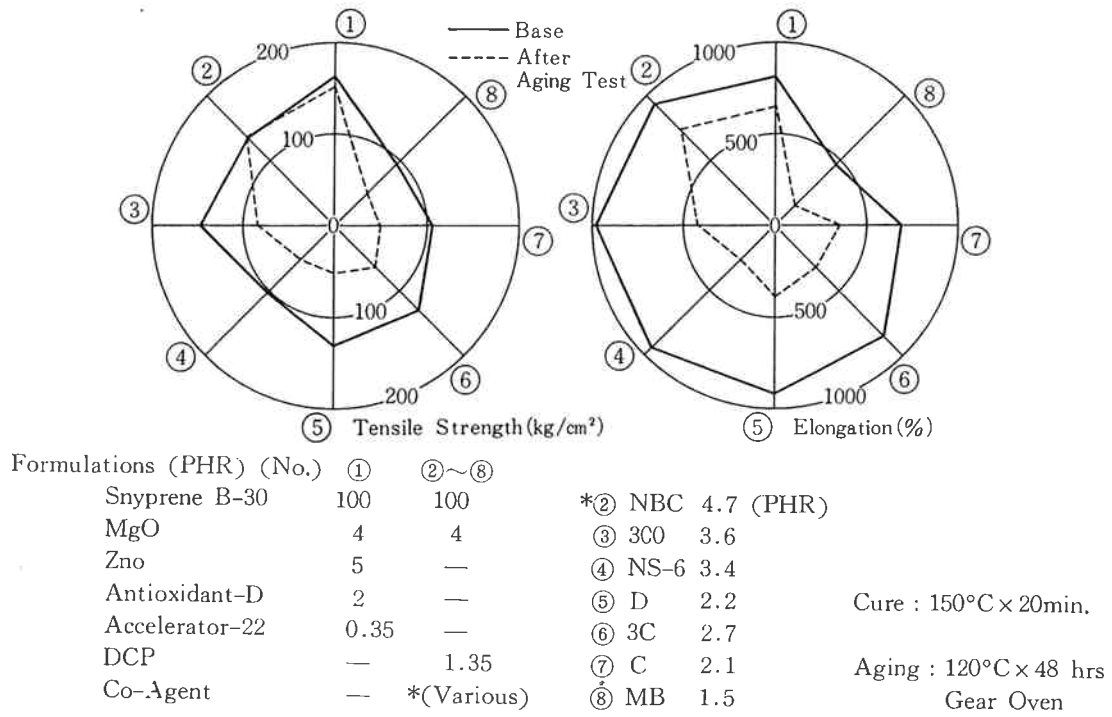


Fig. 5 Effect of Antioxidants on Heat Aging of CR Vulcanizates with DCP

系に、各種の老化防止剤を添加し、引張り特性と耐熱老化性の両方に有効な、老化防止剤の選択を行った。配合と結果を Fig. 5 に示す。

図から、ラジカル禁止能をもつ老化防止剤は、モル当りのラジカル禁止能に差はあっても、引張り強さ、伸びの低下を抑制している。耐熱老化性には、No. 2 の老化防止剤—NBC (以下老防—NBCと略称) が No. 1 の22加硫物と同等以上の効果を示した。その他は22加硫物以下である。

そこで、老防—NBCを添加した加硫物について、老化時間に対する引張り強さと伸びの変化を追跡した。配合と結果を Fig. 6 に示す。老防—NBCを添加した No. 1, 2 は、老化初期において、No. 3 の22加硫物と引張り強さ、伸びの保持率とも同じ傾向で変化するが、老化時間が長くなると、保持率は高くなる。

以上から、CRのパーオキシド加硫物の耐熱老化性は、ラジカル禁止剤として、老防—NBCを添加することにより、22加硫物より改善できる。

(3) ラジカル禁止剤とパーオキシド分解剤の併用効果

高分子の老化の原因は

- 1) 熱または紫外線による炭化水素ラジカルの生成
- 2) アルキルパーオキシドによる連鎖生長
- 3) ハイドロパーオキシドによる連鎖生長
- 4) 重金属イオンによる自動酸化

に絞られる<sup>6)</sup>。

当然、CRのパーオキシド加硫物においても、加硫中または老化中にこれらの反応は起こると考えられる。そこで、加硫中に、ハイドロパーオキシド、アルキルパーオキシドおよび未分解のパーオキシドを、安定なものに分解する目的で、パーオキシド分解剤をラジカル禁止剤と併用し、耐熱老化性に対する効果について検討を加えた。配合と結果を Fig. 7 に示す。ラジカル禁止剤はHQと老防—NBCを使用した。No. 2~5 はDCP量に対し、HQを4倍モル、パーオキシド分解剤を2倍モル量添加した。No. 6~8 はDCP量に対し老防—NBC、パーオキシド分解剤とも当モル量添加した。

図から、老化前の引張り強さと伸びは、ラジカル禁止剤を単独使用した場合と、これにパーオキシド分解剤を併用した場合とも、No. 1の22加硫物と同等である。耐熱老化性に対しては、HQにパーオキシド分解剤を

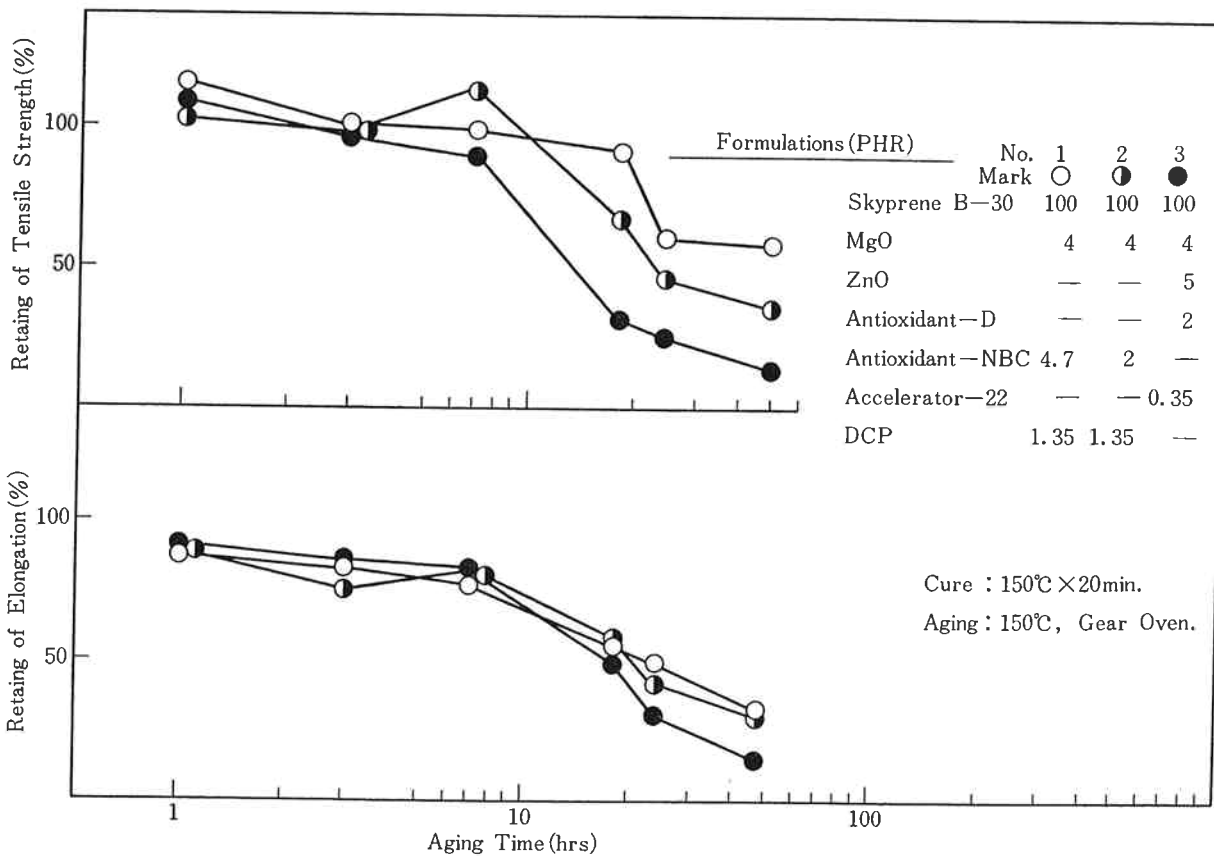
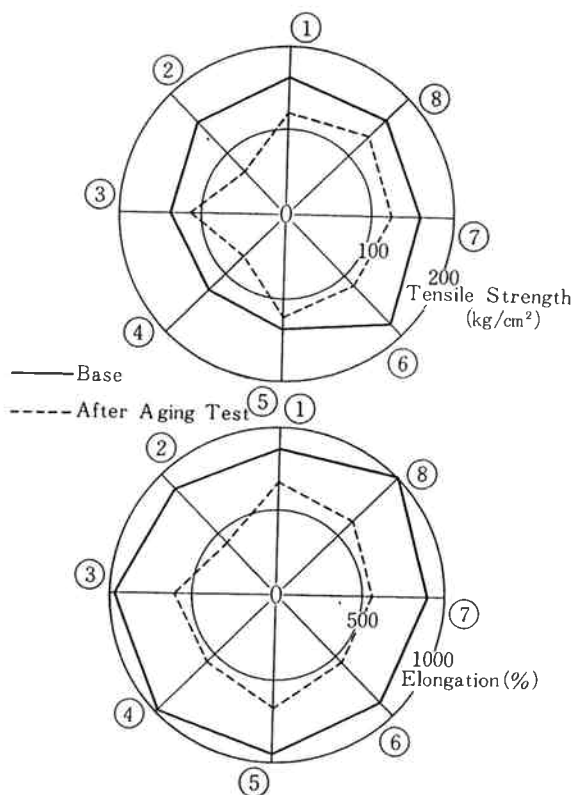


Fig. 6 Effect of Antioxidant-NBC on Heat Aging Time of CR Vulcanizates with DCP



For mulations (PHR)	No. ①	②~⑧
Skyprene B-30	100	100
MgO	4	4
ZnO	5	—
Antioxidant-D	2	—
Accelerator-22	0.35	—
DCP	—	1.35
Radical Inhibitor	—	*(Various)
peroxide Decomposer	—	*(Various)

*② HQ/ —	2.2/ — (PHR)
③ HQ/TPS	2.2/ 6.1
④ HQ/TNP	2.2/ 6.9
⑤ HQ/DLTP	2.2/ 5.2
⑥ NBC/ —	2.3/ —
⑦ NBC/TPS	2.3/ 3.0
⑧ NBC/DM	2.3/ 1.6

Cure : 150°C × 20 min  
 Aging : 150°C × 6hrs  
 Gear Oven

Fig. 7 Effect of Incorporation with Radical Inhibitor and peroxide Decomposer on Heat Agins

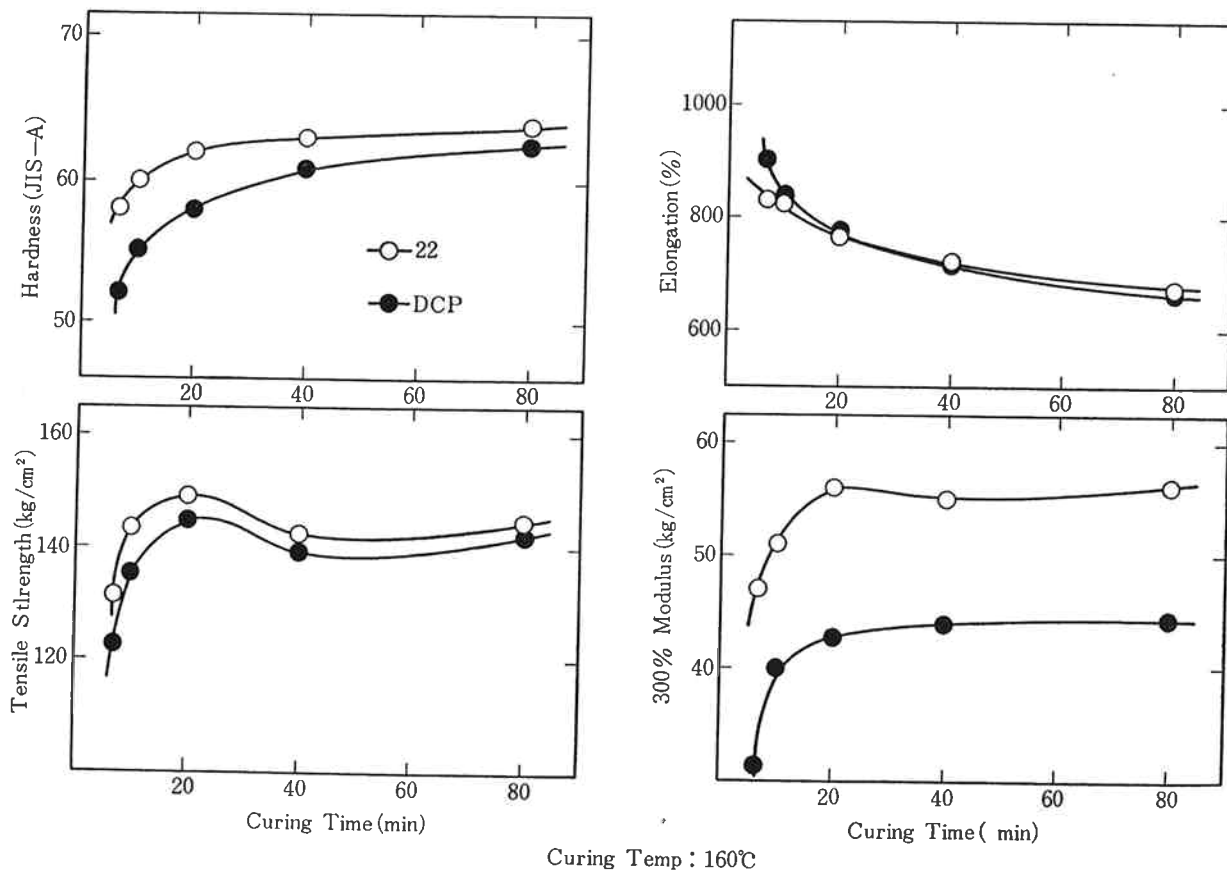
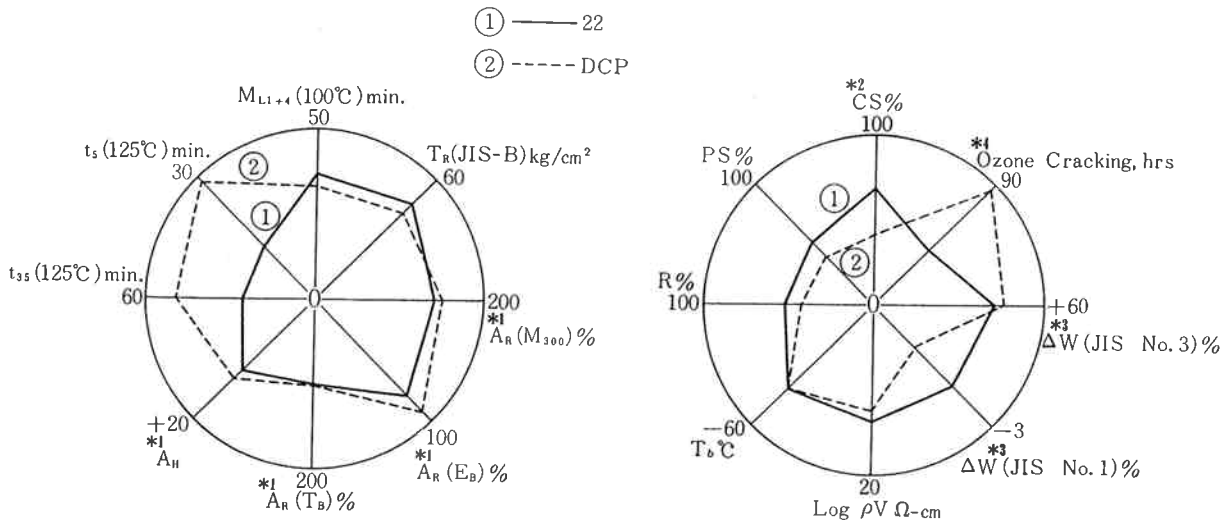


Fig. 8 Tensile properties and Hardness vs. Curing Time of CR Vulcanizates with DCP and Accelerator-22



\*1 Aging : 100°C × 96 hrs, Gear Oven, \*2 Compression Set : 100°C × 70 hrs × 25% load, \*3 Oil Resistance : 100°C × 70 hrs, \*4 Ozone Resistance : 50 pphm × 40°C × 20% strain

Fig. 9 Overall Views on Physical Properties of CR Vulcanizates with DCP and Accelerator-22

Table 2 Formulations for Comparative Evaluation on Physical Properties of CR Vulcanizates with DCP and Accelerator-22

Ingradients	Sample	22	DCP
Skyprene B-30		100	100
BR (JIS BR-01)		3	3
MgO		4	4
ZnO		5	—
Stearic Acid		0.5	0.5
Antioxidant-D		2	—
Antioxidant-NBC		—	2
70% Chlorinated praffine		5	5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3	3
SRF Carbon		10	10
Hard Clay		70	70
CaCO <sub>3</sub>		20	20
Process Oil		15	15
Accelerator-22		0.7	—
DCP		—	1

併用すると、特にTPS, DLTPにおいて効果がみられる。老防-NBCにも若干併用効果はみられるが、単独使用した場合と大差はない。

〔3〕 実用配合での諸物性比較

これまでの結果をもとに、22加硫物とパーオキシド加硫物の諸物性を、実用配合で比較した。使用した実用配合を Table 2 に、引張り特性の比較を Fig. 8 に、諸物性の比較を Fig. 9 に示す。

Fig. 8 から、加硫時間に対する引張り特性を比較すると、引張り強さと伸びには差はないが、硬さと300%モジュラスはパーオキシド加硫物の方が低い。これは冒頭で述べた架橋構造の差によると考えられる。

Fig. 9 から、パーオキシド加硫のコンパウンドは22加硫より、ムーニー粘度は低く、スコーチタイムは長くなる。加硫物は、引裂強さ、反撓弾性、体積固有抵抗が若干劣るが、耐熱老化性、圧縮永久歪、永久伸び、耐オゾン性が著しく改善される。低温衝激脆化温度は変わらない。

なお、実用配合では、作業上、スコーチタイムと加硫速度が問題となるため、これらの調整が可能でなくてはならない。そこでスコーチタイムを長くするには分解温度の高いパーオキシドを、加硫速度を速くするには半減期の短いものを使用すればよい。

4. ま と め

以上の結果をまとめると

- 1) CRのパーオキシド加硫では脱塩酸が起り、脱塩酸捕捉剤として、MgOの添加が必要である。
- 2) MgOを添加した場合、架橋が連鎖反動的に進行し、引張り特性が急激に低下する。これを抑制するためにラジカル禁止剤の添加が必要である。
- 3) 脱塩酸捕捉剤としてのZnOは、耐熱老化性に対し、ある老化時間から急激なゲル化を起こす。
- 4) ラジカル禁止剤としての老防-NBCは22加硫物より優れた耐熱老化性を示す。



5) 耐熱老化性に対し, ラジカル禁止剤とパーオキサイド分解剤を使用すると効果がある。

6) パーオキサイド/MgO/ラジカル禁止剤の加硫系を用いれば, 実的に22加硫物と異なった, ユニークな諸物性をもつ加硫物を得る。

以上, CRのパーオキサイド加硫は実的に可能であり, パーオキサイド/MgO/老防-NBCの系を用いることにより, 耐熱老化性は22加硫物より勝る, CRの諸物性を配合面から追求するにおいても, このパーオキサイド加硫を用いれば, これまでの22加硫物と異なる興味

ある諸物性を持たすことができると考える。

#### 文 献

- 1) 井本総ら; “日本ゴム協”, 42, 494 (1967).
- 2) L. D. Loan; *J. Polymer Sci.*, 7, 2259 (1963).
- 3) 箕浦有二; “日本ゴム協”, 40, 820 (1967).
- 4) 鎌形慶二; “日本ゴム協”, 31, 928 (1958).
- 5) 山下晋三; “日本ゴム協”, 40, 981 (1967).
- 6) 菅原誠ら; “有機合成化学”, 24, 315 (1966).