

# クロロプレンゴムの安定化に関する研究 (第3報)

耐オゾン性に及ぼす EPDM のブレンド効果

中 元 裕  
長 嶺 利 登

## Studies on the Stabilization of Chloroprene Rubbers (Part III)

EPDM Blend Effect on Ozone Resistance

Yutaka NAKAMOTO  
Toshito NAGAMINE

This paper reports the vulcanization of the CR-EPDM blend rubbers, and the evaluation of ozone resistance and other related properties of the vulcanizates so obtained.

- 1) Vulcanizates of the binary blend rubber (EPDM blend ratio above 30%) showed practical improvement in ozone resistance as compared to the original CR vulcanizates. Oil resistance decreased, however.
- 2) Combined use of antioxidant and rapeseed oil was found to improve ozone resistance of the CR vulcanizates to a level comparable to that of the 40% EPDM blend rubber.
- 3) For the curing of the CR-EPDM blend rubbers, 2-amino-4, 6-dimercapto-s-triazine/tetramethylthiuram monosulfide system was as effective as ethylene thiourea cure system.

### 1. はじめに

近年、ゴム製品には、高性能化が要求され、より苛酷な使用条件に耐える諸物性が必要となってきた。クロロプレンゴム (以下 CR と略称) もその例にもれない。配合面でこれらの要求を満し、また CR の持つ特徴・用途をさらに広げるために他のゴムとブレンドすることがしばしばおこなわれている。

ここでは耐オゾン性の補てんを目的にブレンドゴムとして EPDM を用い有効加硫系 (加硫促進剤の併用効果) によるブレンド量 (0~40 PHR) と耐オゾン性および諸物性の変化について検討を加えた。

### 2. 実 験

#### [1] 試料および配合

- (1) CR : スカイプレン B-30
- (2) EPDM : エスプレン 501A (住友化学工業(株))
- (3) 配合剤 : 使用した主な配合剤を Table 1 に示す。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。また一般的配合剤は除いた。

- (4) 配合 : 試験結果の表・図に示す。配合方式は重ね合わせ方式

Table 1 Ingredients, their chemical compositions and trade name

Name Classification	Chemical Composition	Trade Name
Accelerator	Ethylene thiourea	22
	Tetra methyl thiuram monosulfide	T S
	Cyclohexyl-Benzothiazole sulfenamide	C Z
	Zn-dimethyl dithiocarbamate	P Z
	Dibenzothiazole disulfide	DM
	2-Mercaptobenzothiazole	M
	2-Amino-4, 6-Dimercapto-S-Triazine	A F
Antioxidants	Phenyl- $\beta$ -nahtylamine	D
	Mixture of diaryl-p-phenylenediamine	T P

## 〔2〕 混練

- (1) ロール : 8"φ×20"
- (2) ロール回転数 : 15/17 r. p. m.
- (3) ロール温度 : 45~70°C
- (4) ブレンド法 : ポリマーブレンド法

ブレンド状態による物性に与える影響(特に耐オゾン性)を除くため、nip 0.6 m/m で素練3回行なったあと、両ポリマーをブレンドして10回薄通しを行なった。

## 〔3〕 試験方法

JIS K 6300, 6301 に準拠、特殊な試験については各表、各図にその条件を示す。

なお試料の状態調節は  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 5\%$  で16~24時間状態調節し、同温同湿で耐熱老化、耐候性試験前後の引張試験を行なった。

## 3. 試験結果と考察

耐オゾン性はじめ諸物性は配合によって異なってくるが、ここでは老化防止剤を除いたブレンド系で

## 1) 促進剤系一定でブレンド量変量

2) ブレンド量一定で促進剤系変種変量  
の2種の配合系およびCR耐劣化処法を比較配合として検討した。

## 〔1〕 未加硫物物性

レオメーター加硫曲線を Fig. 1 に、スコーチ特性を Table 2, Table 3 に示す。ブレンドに伴い粘度が低下しているためスコーチタイム ( $t_{\Delta 30}$ ) そのものの比較には問題があるが、 $t_{\Delta 30}$  あるいは加硫曲線からみるとブレンド量に従いイオウ、促進剤がより早く消費されているといえる。一方促進剤の変種変量の効果では PZ, CZ, M と 22/TS の併用が有効である。促進剤22の代替を目的に使用した Triazine AF は TS との併用で実用的な挙動を示した。

## 〔2〕 加硫物物性

ブレンド量と促進剤系の影響をみるため、ここでは  $150^\circ\text{C} \times 20$  分の同一条件で加硫した。物性を Table 2, Table 3 に、また引張強さと伸びの変化を Fig. 2 に示す。Triazine AF 系は22系と遜色ない物性を示した。

## 〔3〕 耐熱性

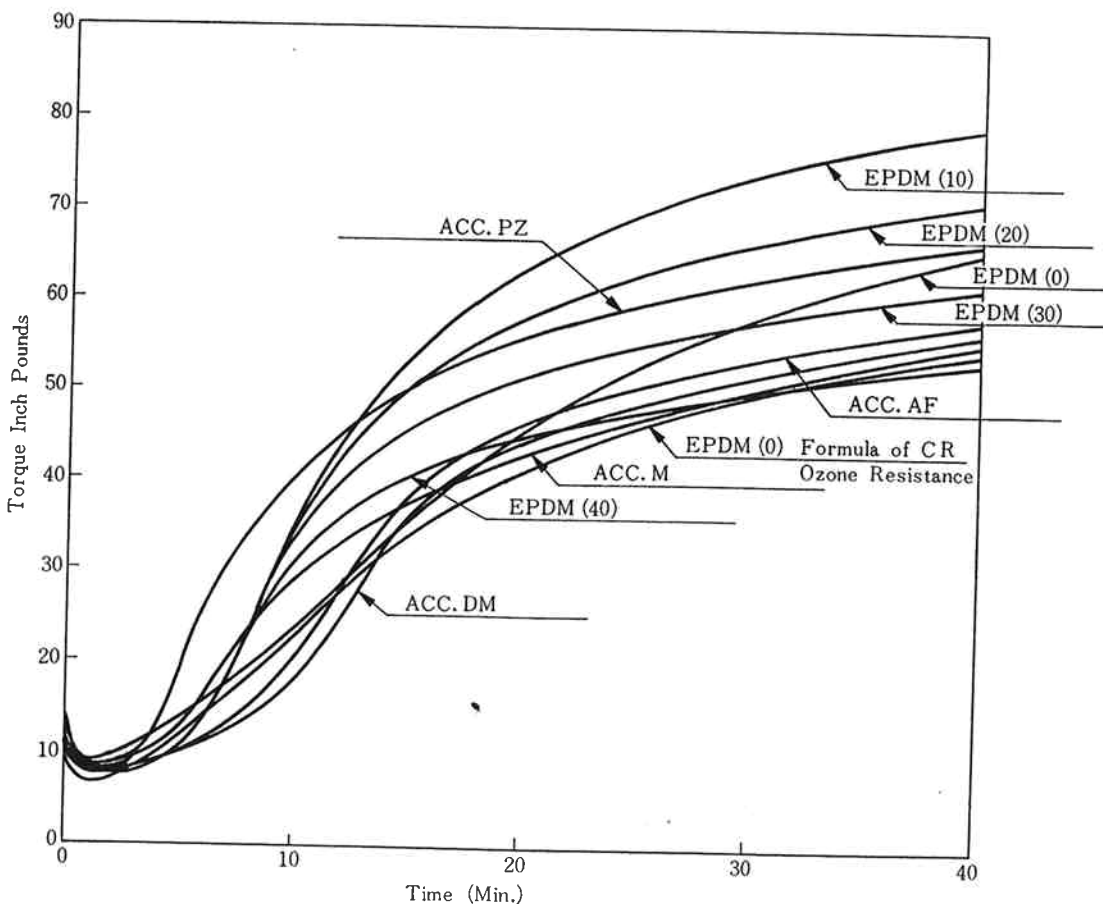


Fig. 1 Rheometer cure curve at  $150^\circ\text{C}$

Table 2 The test result of physical properties of CR/EPDM vulcanizates.

Item	Sample	CR/EPDM Blend													
		Formula of CR		Ozone Resistance		100		90		80		70		60	
SKYPRENE B-30		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
EPDM			4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
MgO			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Stearic Acid			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SRF Carbon Black			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Dixie Clay															
Sun then 4240			15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Rape Oil															
Antioxidant TP			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Antioxidant D			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Suntight			2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO			5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfur															
Accelerator 22			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Accelerator TS															
Accelerator CZ															
Mooney Scorch at 125°C			31	47	31	47	31	47	31	47	31	47	31	47	31
V <sub>m</sub>			8.7	8.4	8.7	8.4	8.7	8.4	8.7	8.4	8.7	8.4	8.7	8.4	8.7
V <sub>m+5</sub> (min.)			17.5	20.0	17.5	20.0	17.5	20.0	17.5	20.0	17.5	20.0	17.5	20.0	17.5
V <sub>m+35</sub> (min.)															
Stress-Strain Properties (150°C × 20 min.)															
H <sub>s</sub> (JIS-A)			61	65	61	65	61	65	61	65	61	65	61	65	61
T <sub>b</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )			165	175	165	175	165	175	165	175	165	175	165	175	165
E <sub>a</sub> (%)			460	410	460	410	460	410	460	410	460	410	460	410	460
M <sub>2000</sub> (kg/cm <sup>2</sup> )			55	70	55	70	55	70	55	70	55	70	55	70	55
M <sub>3000</sub>			98	128	98	128	98	128	98	128	98	128	98	128	98
TR(A) (kg/cm)			42	44	42	44	42	44	42	44	42	44	42	44	42
TR(B) (kg/cm)			26	28	26	28	26	28	26	28	26	28	26	28	26
R (%)			46	49	46	49	46	49	46	49	46	49	46	49	46
Heat Aging (Gear Oven at 100°C)															
Change of H <sub>s</sub> (JIS, Points)			+6	+10	+6	+10	+6	+10	+6	+10	+6	+10	+6	+10	+6
Retaining of T <sub>b</sub> (%)			96	95	96	95	96	95	96	95	96	95	96	95	96
Retaining of E <sub>a</sub> (%)			85	72	85	72	85	72	85	72	85	72	85	72	85
(Gear Oven at 120°C)															
Change of H <sub>s</sub> (JIS, points)			+15	+21	+15	+21	+15	+21	+15	+21	+15	+21	+15	+21	+15
Retaining of T <sub>b</sub> (%)			85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
Retaining of E <sub>a</sub> (%)			65	59	65	59	65	59	65	59	65	59	65	59	65
(Gear Oven at 140°C)															
Change of H <sub>s</sub> (JIS, points)			+9	+14	+9	+14	+9	+14	+9	+14	+9	+14	+9	+14	+9
Retaining of T <sub>b</sub> (%)			82	73	82	73	82	73	82	73	82	73	82	73	82
Retaining of E <sub>a</sub> (%)			61	43	61	43	61	43	61	43	61	43	61	43	61
Weather-O-Meter Test (at 40°C)															
Change of H <sub>s</sub> (JIS, Points)			+6	+8	+6	+8	+6	+8	+6	+8	+6	+8	+6	+8	+6
Retaining of T <sub>b</sub> (%)			102	97	102	97	102	97	102	97	102	97	102	97	102
Retaining of E <sub>a</sub> (%)			87	83	87	83	87	83	87	83	87	83	87	83	87
Out door exposure Test															
change of H <sub>s</sub> (JIS, Points)			0	+2	0	+2	0	+2	0	+2	0	+2	0	+2	0
Retaining of T <sub>b</sub> (%)			101	100	101	100	101	100	101	100	101	100	101	100	101
Retaining of E <sub>a</sub> (%)			100	93	100	93	100	93	100	93	100	93	100	93	100
Compression Set (100°C × 70 Hrs) (%)			66	68	66	68	66	68	66	68	66	68	66	68	66
Cold Resistance Brittle Points (°C)			-41	-36	-41	-36	-41	-36	-41	-36	-41	-36	-41	-36	-41

Table 3 The test results of physical properties for various accelerators.

Item	Sample	Formula of CR	CR/EPDM=70/30					
			Acc. CZ	Acc. PZ	Acc. DM	Acc. M	Acc. AF	
SKYPRENE B-30		100	70	70	70	70	70	70
EPDM		4	30	30	30	30	30	30
MgO		0.5	4	4	4	4	4	4
Stearic Acid		50	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SRF Carbon Black		30	30	30	30	30	30	30
Dixie Clay		15	15	15	15	15	15	15
Sunthen 4240								
Rape Oil								
Antioxidant TP								
Antioxidant D								
Suntight								
ZnO			5	5	5	5	5	5
Sulfur			1	1	1	1	1	1
Accelerator 22			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Accelerator TS			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Accelerator CZ			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Accelerator PZ								
Accelerator DM								
Accelerator M								
Accelerator AF								
Mooney Scorch at 125°C								
$V_m + 5$ (min.)		31	34	36	36	36	37	34
$V_m + 35$ (min.)		8.7	21.7	12.1	23.5	23.5	13.2	21.3
		17.5	34.4	23.0	59.0	59.0	34.8	44.9
Stress-Strain Properties (150°C × 20 min)								
$H_s$ (JIS-A)		61	67	67	63	63	63	63
$T_b$ (kg/cm <sup>2</sup> )		165	110	113	109	109	117	109
$E_b$ (%)		460	460	410	520	500	550	500
$M_{3000}$ (kg/cm <sup>2</sup> )		55	55	61	55	47	47	47
TR(A) (kg/cm)		98	78	90	69	69	69	71
TR(B) (kg/cm)		26	42	35	40	42	46	38
R (%)		46	29	25	30	30	33	30
			40	42	42	40	40	38
Heat Hgng (Gear Oven at 100°C)								
Change of $H_s$ (JIS, Points)		+6	+11	+7	+8	+8	+8	+8
Retaining of $T_b$ (%)		96	96	111	110	116	120	100
Retaining of $E_b$ (%)		85	72	76	73	76	64	58
(Gear Oven at 120°C)								
Change of $H_s$ (JIS, Points)		+15	+23	+17	+20	+19	+26	+20
Retaining of $T_b$ (%)		85	104	107	114	109	125	105
Retaining of $E_b$ (%)		65	14	29	25	29	13	13
(Gear Oven at 140°C)								
Change of $H_s$ (JIS, Points)		+9	+25	+16	+20	+20	+28	+27
Retaining of $T_b$ (%)		82	87	82	91	85	103	83
Retaining of $E_b$ (%)		61	17	20	15	15	5	6
Weather-O-Meter Test (at 40°C)								
Change of $H_s$ (JIS, Points)		+6	+4	+3	+3	+4	+4	+4
Retaining of $T_b$ (%)		102	97	100	95	99	94	97
Retaining of $E_b$ (%)		87	83	83	88	85	89	90
Outdoor exposure Test								
Change of $H_s$ (JIS, Points)		0	0	0	0	0	0	0
Retaining of $T_b$ (%)		101	100	102	104	105	102	104
Retaining of $E_b$ (%)		100	96	100	100	100	100	100
Compression Set (100°C × 70 Hrs.) (%)		66	93	88	93	94	93	93
Cold Resistance Brittle Points (°C)		-41	-37	-38	-36	-35	-36	-36

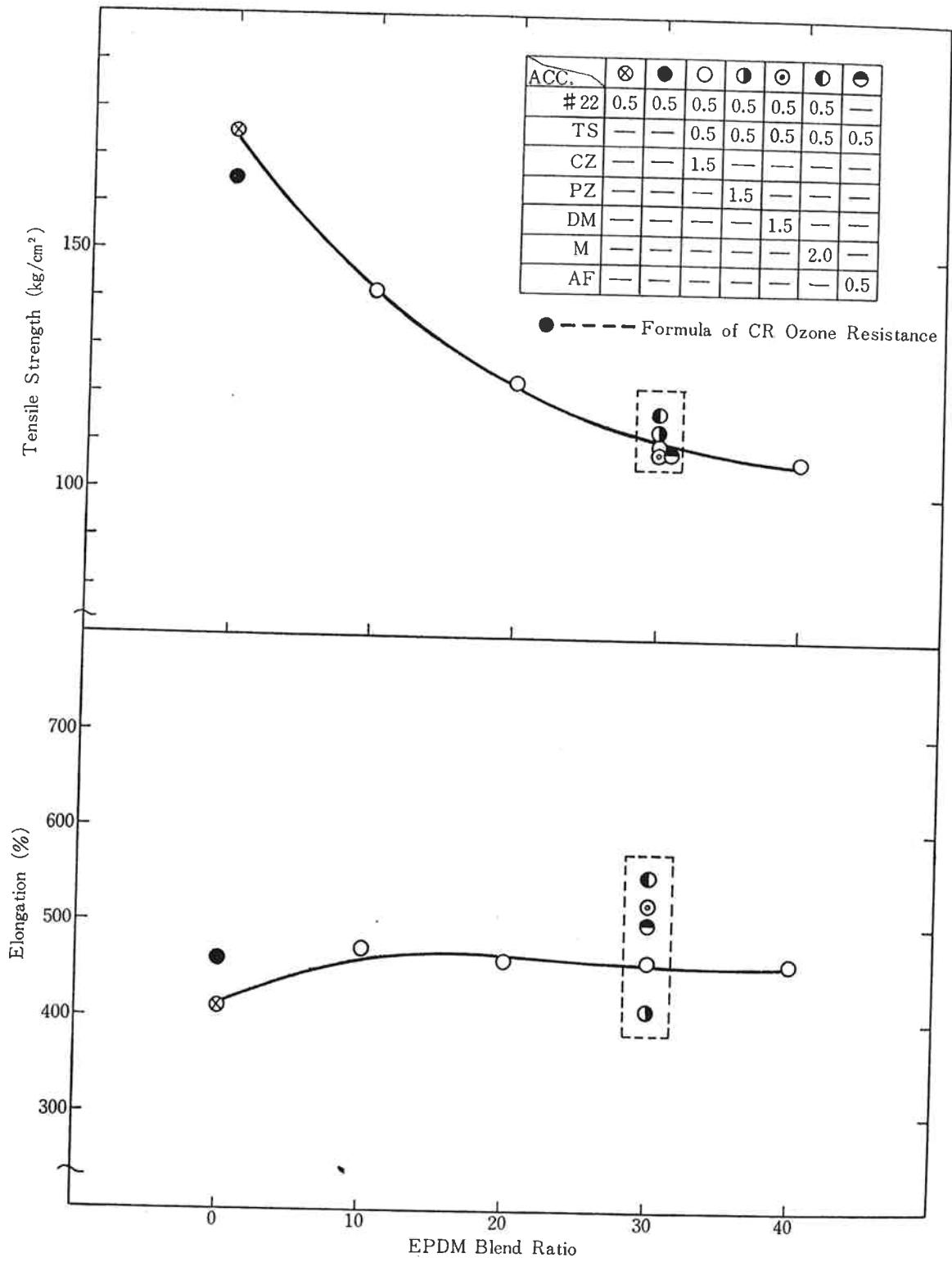


Fig. 2 Tensile strength and elongation of CR/EPDM vulcanizates with various accelerators.

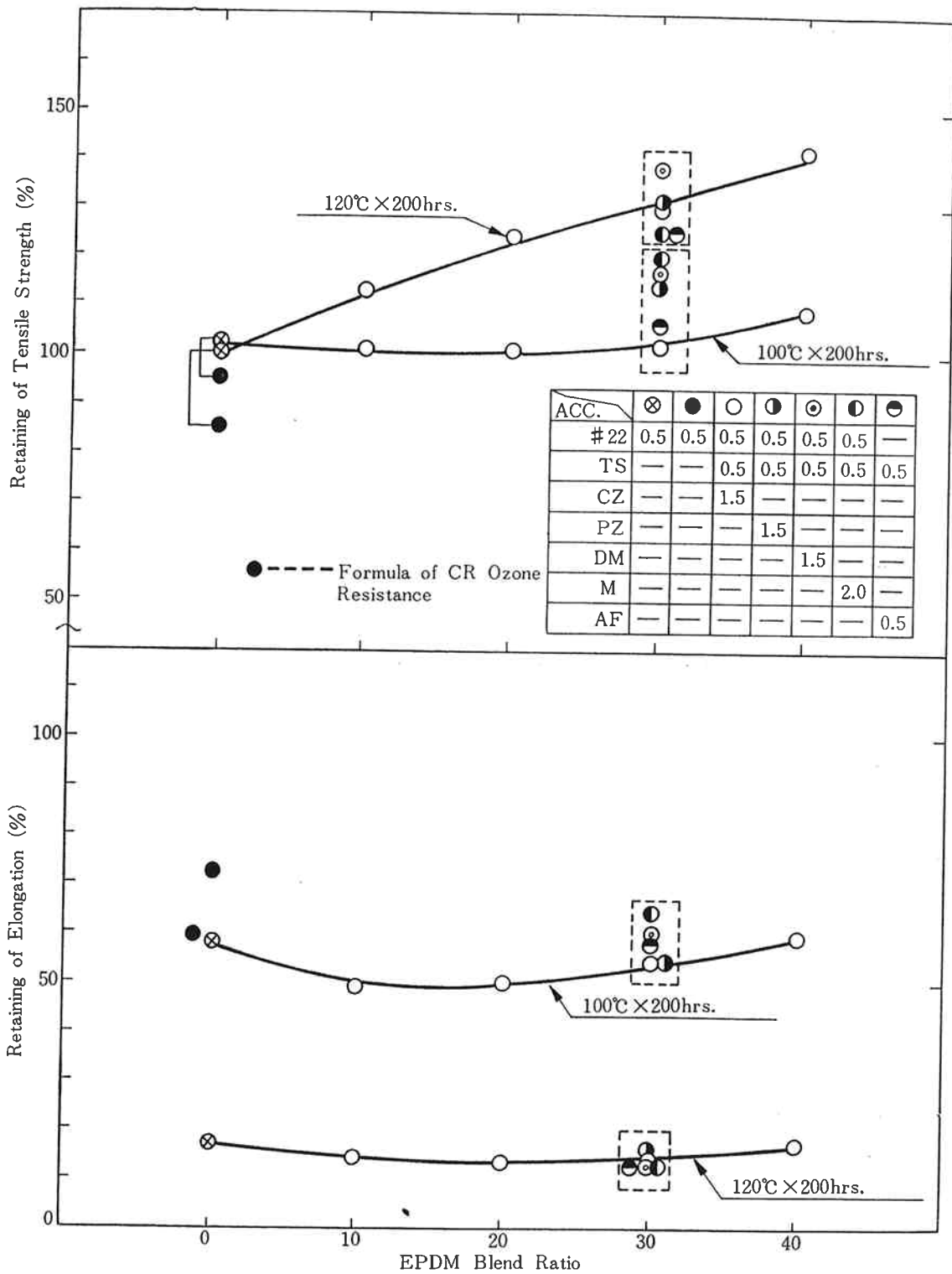


Fig. 3 The relationships between retaining and CR/EPDM vulcanizates with various accelerators after heat aging.

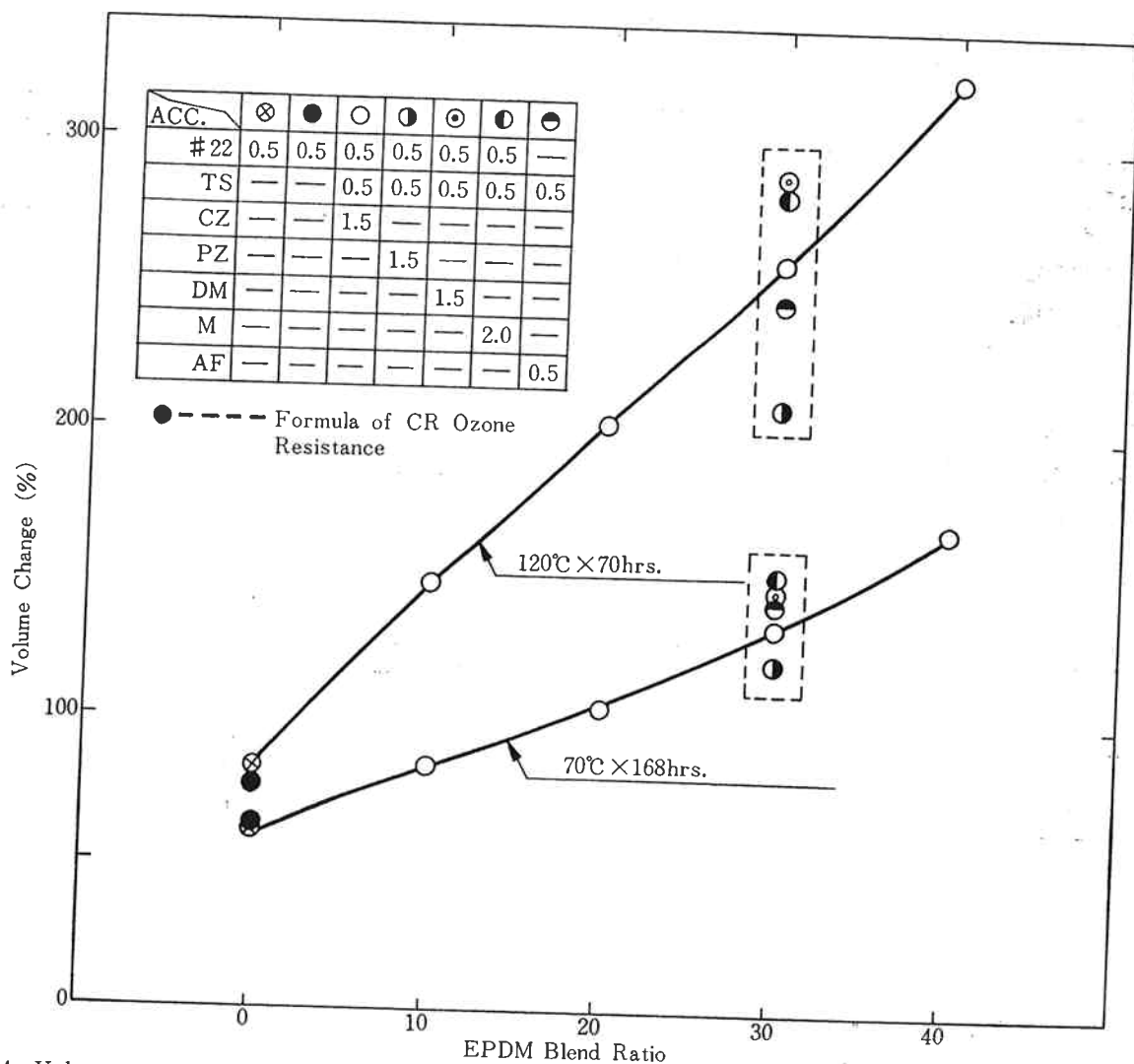


Fig. 4 Volume change of CR/EPDM vulcanizates with various accelerators after oil immersion (JIS#3 oil)

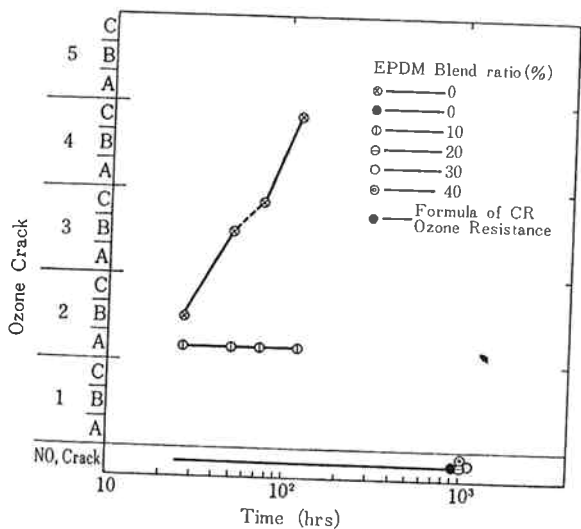


Fig. 5 Ozone resistance of CR/EPDM vulcanizates (50 ppm, 40°C, 20% elongation)

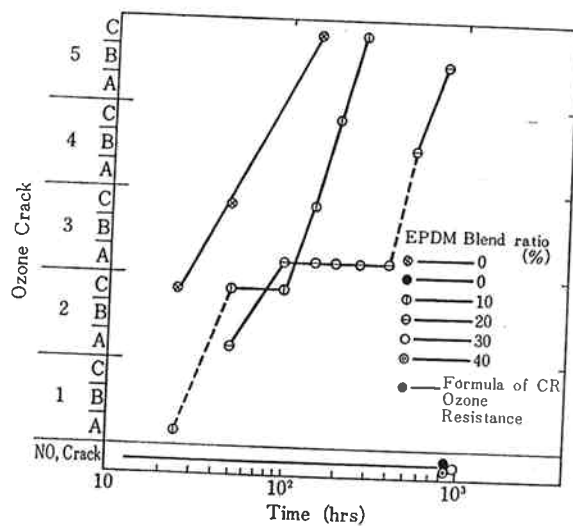


Fig. 6 Ozone resistance of CR/EPDM vulcanizates (50 ppm, 40°C, 30% elongation)

引張強さ、伸びの保持率 (Aging: 100°C, 120°C Gear Oven) を Fig. 3 に示す。引張強さ保持率はブレンド量、また促進剤系の影響で、ある程度の傾向的变化もみられるが伸び保持率は関係なくほとんど一定となる。

[4] 耐油性

体積変化率を Fig. 4 に示す。ブレンド量に伴いほぼ直線的に増加する。加硫系によっても多少異なるが、いずれにしても耐油性が要求される用途では大きな制約を受ける。

[5] 耐候性

屋外曝露、ウェザーメーター耐候試験、いずれの場合も CR 自体優れた耐候性を具備しているための著し

い効果は認められない。

[6] 耐オゾン性

Fig. 5~Fig. 10 に示したようにブレンド量に伴い耐オゾン性は向上する。破線はオゾン亀裂数のランク

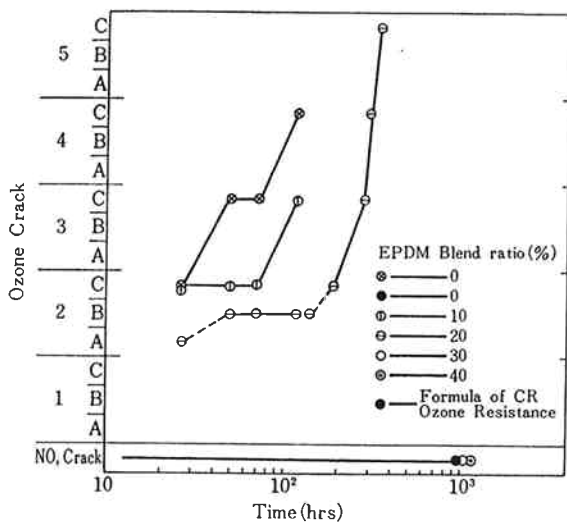


Fig. 7 Ozone resistance of CR/EPDM vulcanizates (50 ppm, 40°C, 50% elongation)

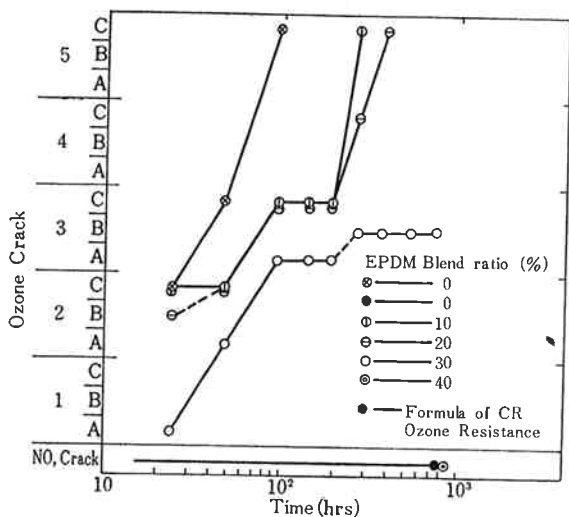


Fig. 8 Ozone resistance of CR/EPDM vulcanizates (50 ppm, 40°C, 100% elongation)

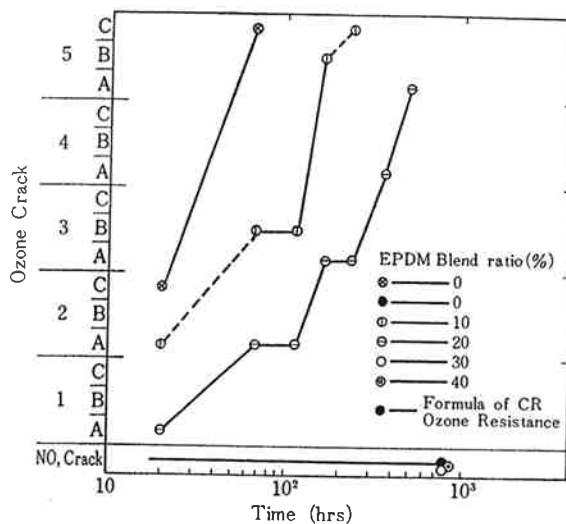


Fig. 9 Ozone resistance of CR/EPDM vulcanizates (80 ppm, 40°C, 30% elongation)

Table 4

Number of cracks	Size and depth of cracks
A : a small number of cracks	1. That which can not be seen with the naked eye but can be confirmed with 10 times magnifying glass.
B : a large number of cracks	2. That which can be confirmed with the naked eye.
C : numberless cracks	3. That which is deep and comparatively large (below 1 mm).
	4. That which is deep and large (above 1 mm and below 3 mm)
	5. That which is about to crack more than 3 mm or about to sever.

Remarks 1. To record the state of deterioration, the number of cracks, the largeness and depth of cracks shall be collectively denoted,

Example : A-4

2. To express especially the cracks occurred at the edge portion, mark e shall be used,

Example : eA-4



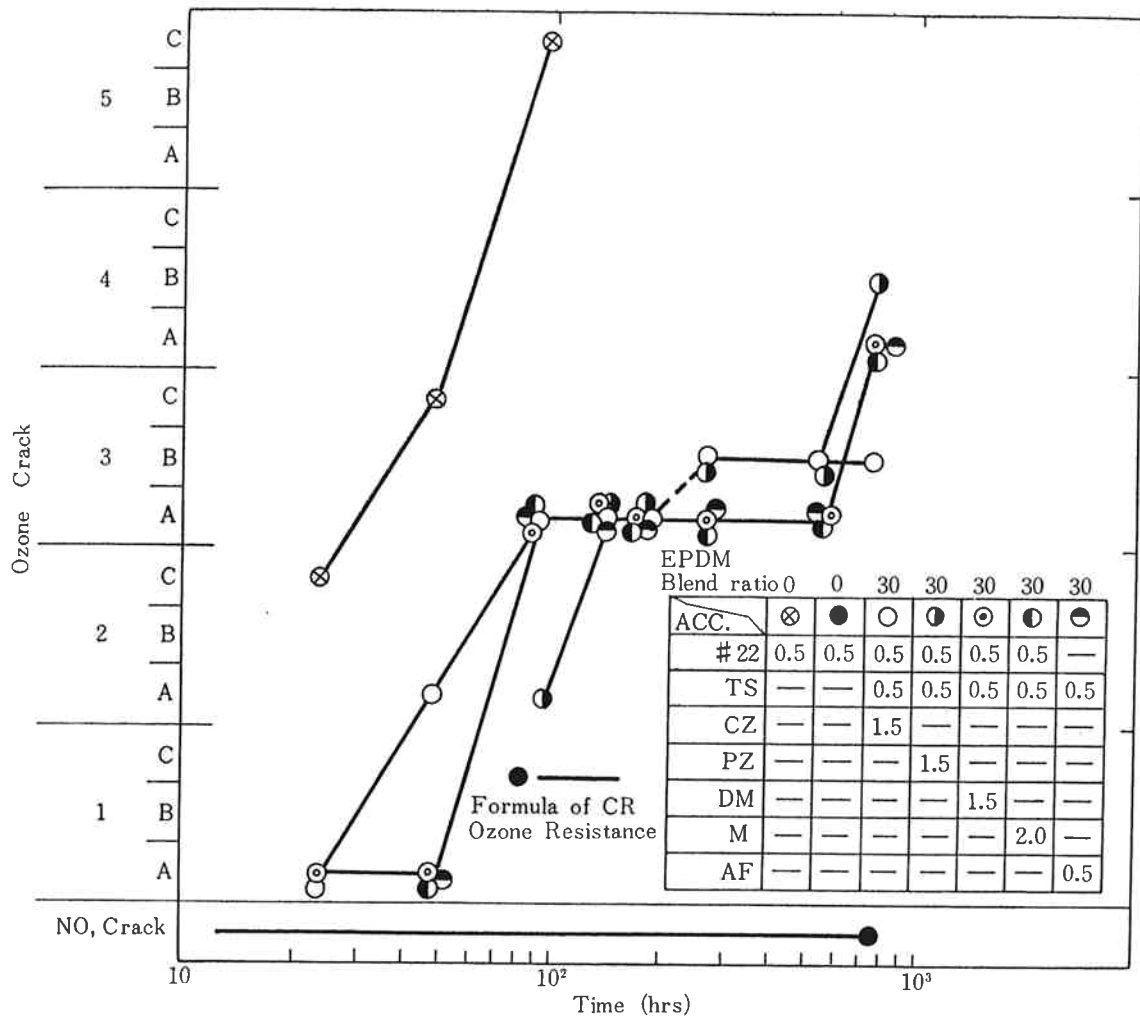


Fig. 10 Ozone resistance of CR/EPDM (70/30) unlcanzates with various accelerators (50 pphm, 40°C, 100% elongation)

が変わったことを示す。オゾン濃度 50 pphm, 50%伸長の場合、CR/EPDM=70/30 では1000時間経過後も亀裂発生は認められないが、100%伸長では（加硫系によってその状態は多少異なるが）CR/EPDM=70/30 で亀裂発生、CR/EPDM=60/40 で No crack となる。一方、CR 単独で配合面から立案した劣化処方、

- 即ち なたね油 15 PHR
- 老防 D 2
- 老防 TP 2
- サンタイト 2

の併用で CR/EPDM=60/40 なみに耐オゾン性が向上することがわかった。この種の配合剤の変種変量し併用することで EPDM を一種の添加剤として少量使用することで耐オゾン性の改質も可能であることを示唆している。Fig. 5~10 に示す Ozone Crack の状態を Table 4 に示す。

[7] 低温性

Fig. 11, Fig. 12 に示したゲーマン振り試験、T-R 試験結果からも低温性は向上されておりブレンド効果が認められる。CR 耐劣化配合ではなたね油の影響で若干挙動が異なる。

4. ま と め

- 1) CR の耐オゾン性を補てんする場合（安定剤なし）EPDM を 30% 以上ブレンドすることにより実用上の耐オゾン性の向上が望める。ただブレンド量に伴い機械的物性、特に耐油性が低下するため用途によっては制約を受ける。
- 2) 安定剤系が使用できる場合  
安定剤と油の組合わせによって CR 単独でも EPDM 40%ブレンドなみの耐オゾン性が得られる。
- 3) 安定剤や油の組合わせに EPDM を添加することで耐オゾン性向上を中心に実用的に種々の特徴ある物性変化をもたらすことができ、配合検討における製品規

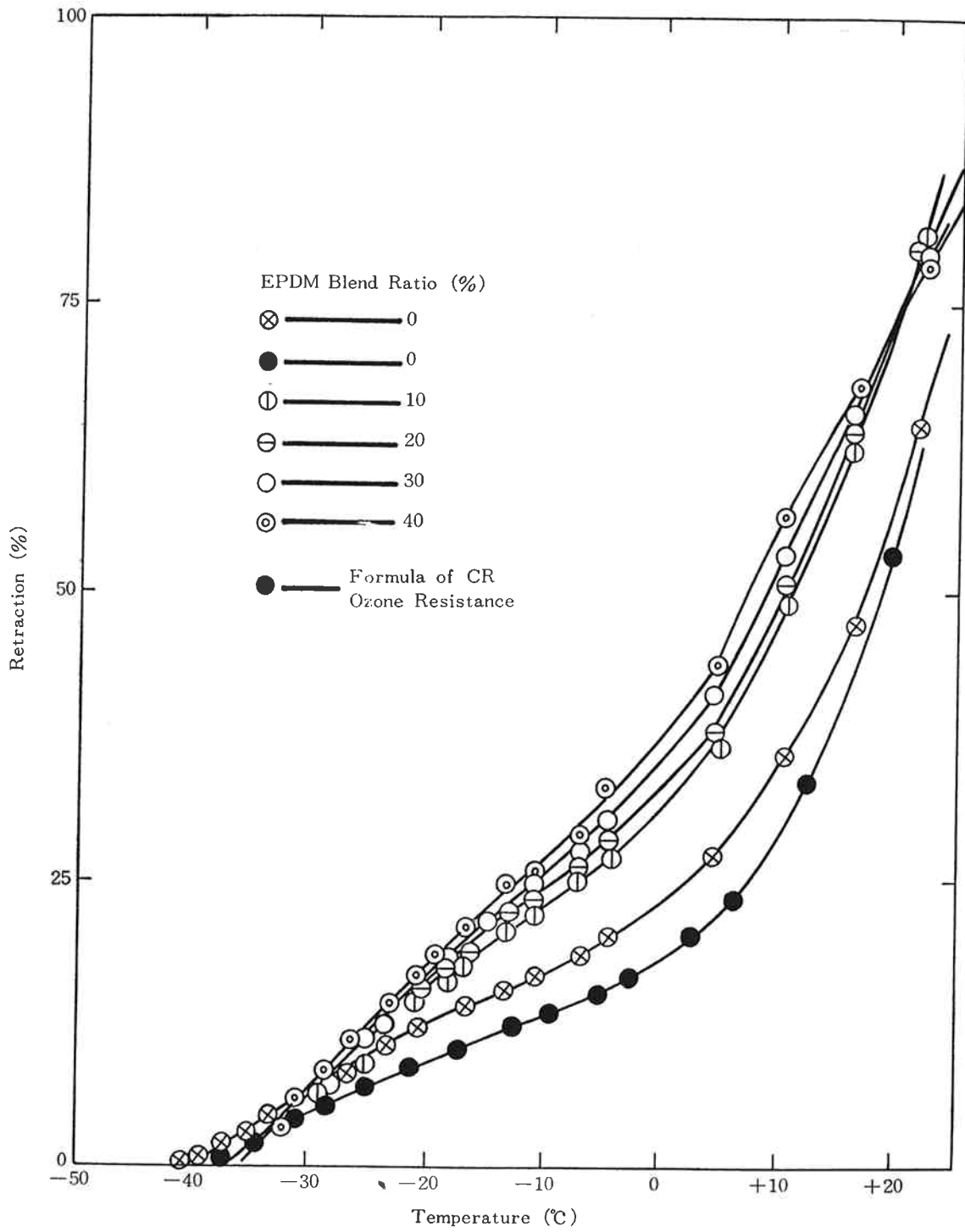


Fig. 11 T-R test of CR/EPDM vulcanizates

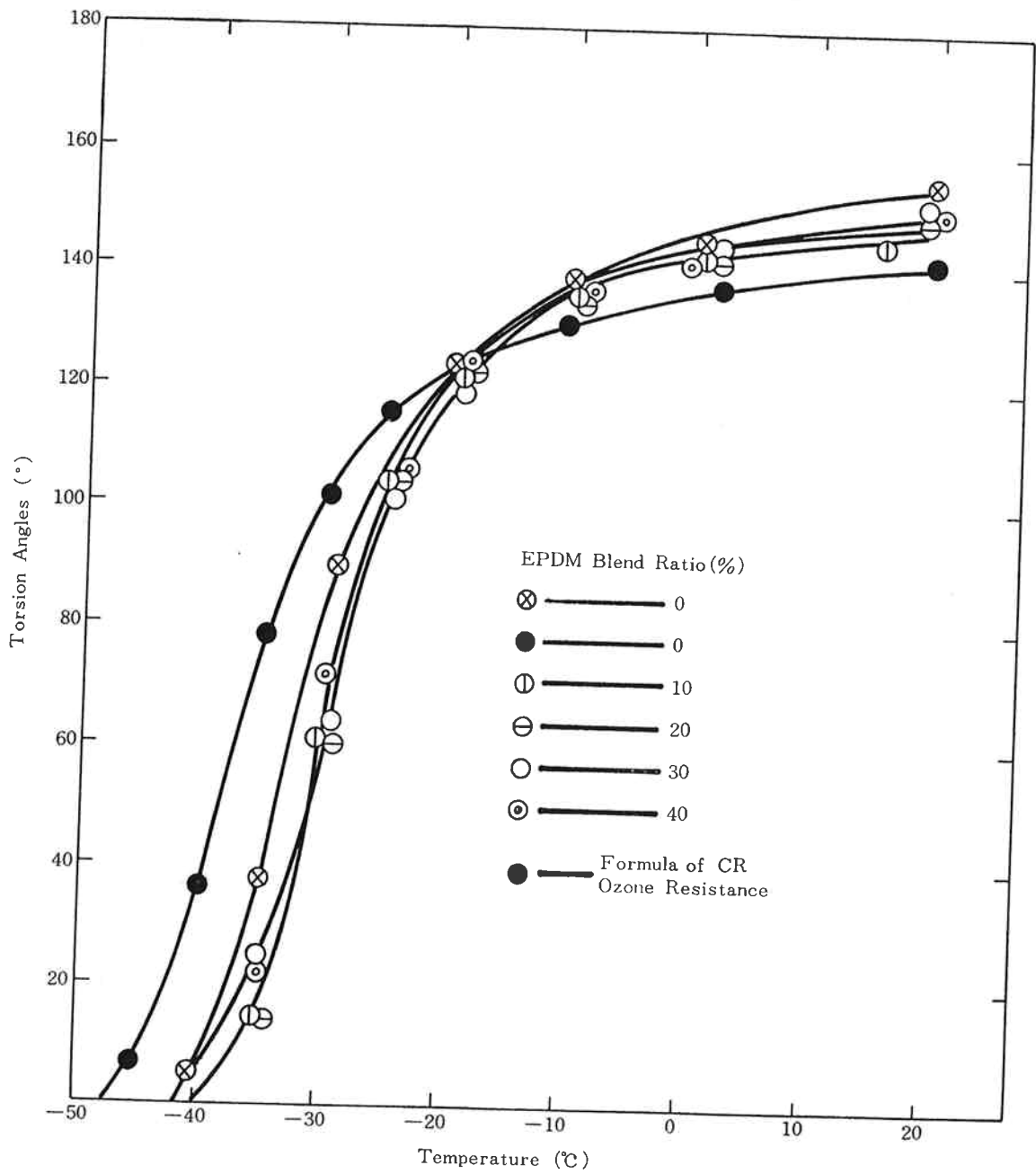


Fig. 12 Gehman-torsion test of CR/EPDM vulcanizates.

格への応用も可能となろう。

4) CR/EPDM ブレンド系の加硫系としては CZ, PZ  
あるいはMと 22/TS の併用が有効である。

5) トリアジン化合物他の一般促進剤と併用することで  
#22の代替の一手段として有効と考えられる。