

クロロプレングムの耐海水性の向上

有 吉 隆 司
下 村 清 一
古 田 和 美
江 村 徳 昭

Improvement on Sea Water Resistance of Chloroprene Rubber

Takashi ARIYOSHI
Seiichi SHIMOMURA
Kazumi FURUTA
Noriaki EMURA

A new cure system for the modification of sea water resistance of chloroprene rubber (CR) is described. The sea water absorbing capacity of CR vulcanizates depends upon two factors; the cure system used and bulk modulus. CR vulcanized with p, p'-dibenzoylquinone dioxime was found to show better sea water resistance than those vulcanized with epoxides, epoxyresins, phenol resins, amines, litharge or red lead. This oxime cure system also improved the oil and ozone resistance of CR vulcanizates much.

1. はじめに

海洋開発の急速な進展に伴ない、海洋開発機材の開発ならびに開発機材に使用する素材の改良、改質に対する要求が強くなってきた。とくに高分子材料に対しては、耐候性、耐オゾン性、耐海水性などに対する改良要求が強い。

本報は、海洋開発用機材の改良の一環として、クロロプレングム（以下 CR と略称）の耐海水性の向上に加硫系から検討を加えたものである。つまり、CR の加硫系は一般に金属酸化物 (MgO, ZnO, PbO, Pb₃O₄) で行なわれており、その内 MgO/ZnO の併用系が汎用的に使われているが、耐水性を必要とする用途には PbO や Pb₃O₄ を使用している。この理由として、MgO はそれ自身でも吸水性があるが、MgO は加硫反応で生じる脱塩酸の捕捉剤としても作用し、水溶性の塩化物である MgCl が生じるためである。そこで本報では PbO や Pb₃O₄ よりもさらに優れた加硫系を探索し、CR の耐海水性を向上させようとしたものである。その結果、CR をオキシム加硫 (PP'-Dibenzoylquinone dioxime) することにより、実用性を十分に備えた、耐海水性のよい CR 加硫物を得たので以下報告する。

2. 実 験

〔1〕 試料および配合

CR : スカイプレン B-30 (東洋曹達工業株)
老化防止剤, 加硫促進剤および加硫剤 : **Table 1**
配合 : **Table 2, Table 3**

Table 1 Chemical composition and trade name of ingredients.

Name	Chemical Composition	Trade Name
Classification		
Antioxidants	Phenyl-β-naphthylamine	D
	Ni-dibutyl dithiocarbamate	NBC
Accelerator	Ethylthiourea	22
Curing agents	P, P'-Dibenzoylquinone dioxime	Vulnoc DGM
	Alkylphenol-formaldehyde resin	Takirol 201
	Dicumyl peroxid	Perzumyl D
	Hexamethylenediamine carbamate	Cheminox AC-6
	Epoxyresin	Epikote 828

Table 2 Pure gum formulations and tensile properties of the vulcanizates

No.	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
Cure System	22	Pb ₃ O ₄	Peroxid	Oxime	Oxime	Phenol resin	Epoxy resin	Amine	PbO
Skyprene B-30	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MgO	4	—	4	—	—	—	—	—	—
ZnO	5	5	—	—	—	—	—	—	—
Antioxidant-D	2	2	—	2	—	2	2	2	2
Antioxidant-NBC	—	—	2	—	2	—	—	—	—
Pb ₃ O ₄	—	20	—	6	6	—	—	—	—
Dicumyl peroxide	—	—	1	—	—	—	—	—	—
Vulnoc DGM	—	—	—	6	6	—	—	—	—
Takirol 201	—	—	—	—	—	5	—	—	—
Ckeminox AC-6	—	—	—	—	—	—	1.5	0.7	—
Epikote 828	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
Accelerator-22	0.35	0.3	—	—	—	—	—	—	0.3
PbO	—	—	—	—	—	20	—	—	20
* H _S (JIS-A)	42	37	37	42	43	42	39	40	44
T _B (kg/cm ²)	169	138	145	80	109	130	132	123	117
E _B (%)	850	920	920	520	590	870	880	820	710
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	15	14	10	22	8	15	13	14	16

* Cure : 150°C × 20min.

Table 3 Oxime and litharge formulations

Ingradients(PHR)	No.		
	⑩	⑪	⑫
Skyprene B-30	100	100	100
Antioxidant-D	2	—	2
Antioxidant-NBC	—	2	—
Stearic Acid	1	1	1
Nipsil-VN 3	30	30	30
FT Carbon	5	5	5
Process Oil	15	15	15
Processing aid-TE-80	1	1	1
Vulnoc DGM	4	4	—
Pb ₃ O ₄	2	2	—
Accelerator-22	—	—	0.3
Diethylene glycol	—	—	0.3
PbO	—	—	20

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この報告では慣用名、略号又は商品名を用いた。

〔2〕試験条件

(1) 混練り

- 1) ロール：東洋精機(株)製 8" × 20"
- 2) ロール回転数：15/17 r. p. m.

3) ロール温度：45~55°C

(2) 耐海水試験

- 1) 海水：実用性試験のため海水をそのまま使用
 - 2) 浸漬温度：吸水を促進させるため、50°C および 70°C とした。
- その他の試験条件は各表、各図に示す。

3. 試験結果と考察

〔1〕加硫系の実用性

CR の耐海水性の向上を加硫系の検討で行なうにあたり、種々の加硫系について検討を加えた結果、次の加硫系が実際に CR に適用可能と考えられる。

- 1) パーオキサイド¹⁾
- 2) エポキシ樹脂
- 3) フェノール樹脂
- 4) アミン
- 5) オキシム

これらの加硫系の配合と引張り特性を Table 2 に、MgO/ZnO, PbO および Pb₃O₄ の加硫系の結果と共に示した。以下、耐海水性の検討においては Table 2 および Table 3 の試料 No. および加硫系名称を使用する。

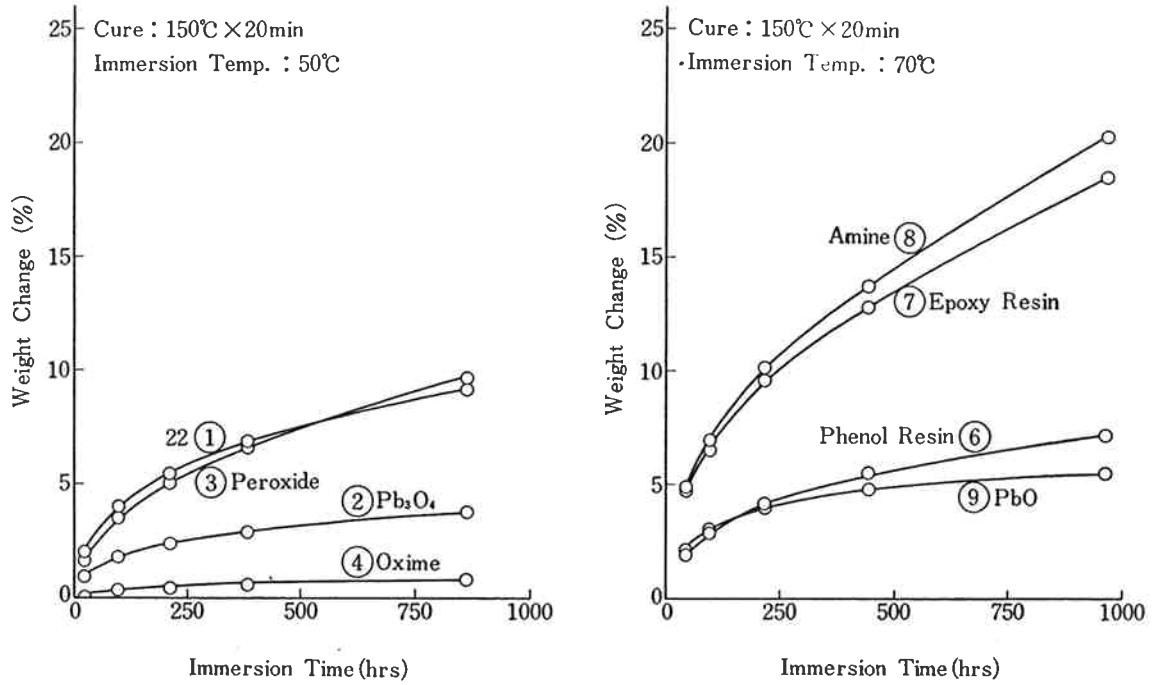


Fig. 1 Weight change vs. immersion time

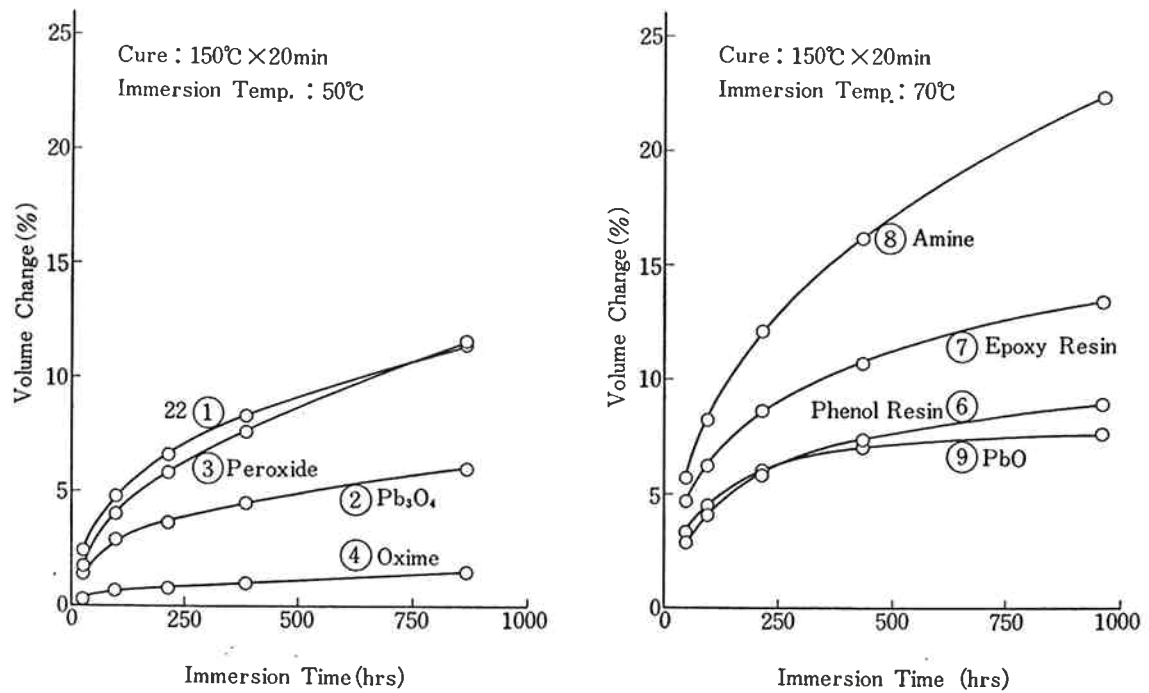


Fig. 2 Volume change vs immersion time

〔2〕吸水性

Table 2 に示す純ゴム配合加硫物の海水中における重量変化率を Fig. 1 に、体積変化率を Fig. 2 に示す。海水中で②の PbO や ⑨の Pb₃O₄ 加硫より重量変化率の小さい加硫系に④のオキシム加硫があげられ

る。Fig. 2 から、体積変化率の小さい加硫系に重量変化率と同様に、④のオキシム加硫があげられる。Fig. 1 と Fig. 2 から、重量変化率と体積変化率は相関性があり、重量変化率の大きい試料は体積変化率も大きい。すなわち、ゴム試料は吸水量にほぼ比例して膨潤している

ことがわかる。

ゴムの吸水機構は、主としてゴム試料内外両水溶液間の浸透圧とゴムの反発弾性力との拮抗作用に基づくものと推定されている。これはゴムの体積増加に抗する力(体積モジュラス)の大きいほど吸水量の少ないことを意味する。式に示すと次のようになる²⁾。

$$\pi_i - \pi_s = KQ$$

π_i : 内部溶液浸透圧

π_s : 外部溶液浸透圧

K : モジュラスのデメンジョンをもつ定数

Q : 吸水量

ここで定数Kで示される体積モジュラスと、ヤーズレー機械的オシログラフ試験で得られる静的弾性率の関係について考えてみる。静的弾性率に吸水量をかけたものは、ゴム試料内外の電解質量に依存する浸透圧の差を示すスケールと考えられる。Fig. 3より、⑥のエポキシ樹脂加硫が最も電解質量が少なく、浸透圧差による吸水量が少ないことを示している。次に⑤のオキシム加硫、⑨のPbO加硫となる。

また、加硫ゴムの体積モジュラスは、主として架橋密度によって支配され、その他架橋構造によっても変化する。吸水量は体積モジュラスの大きいほど、すなわち架橋密度の高いものほど少ないことになる。そこで、Fig. 3に架橋密度(ベンゼン膨潤法によりフロリーナーの式から求めた架橋密度³⁾)あたりの吸水量をも示した。これは架橋密度の要因をとり除いたことになり、架橋構造と浸透圧の差による吸水量を示すスケールと考えられる。これからすると⑤のオキシム加硫が最も吸水量が少なく、次に⑥のエポキシ樹脂加硫、⑨のPbO加硫の順となる。

⑤⑥を比較した時、⑤のオキシム加硫の浸透圧差による吸水量は⑥のエポキシ樹脂加硫より大きい、架橋構造の効果を加味した場合、オキシム加硫の方が小さい吸水量を示し、海水に対し優れていると考えられる。

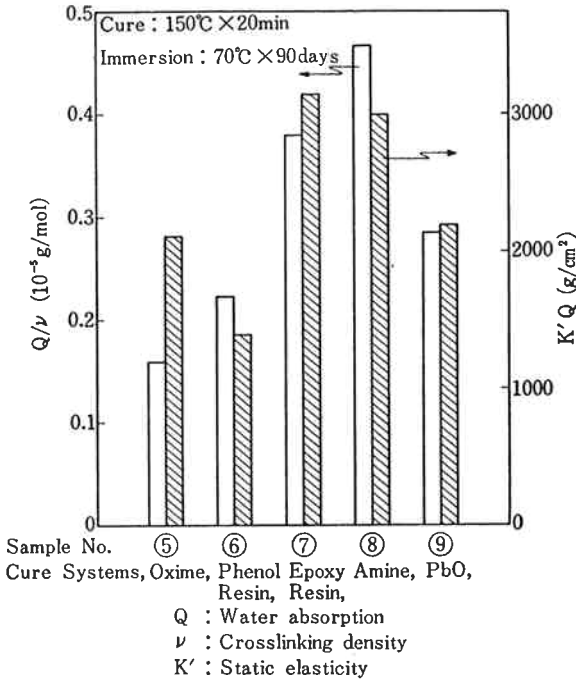
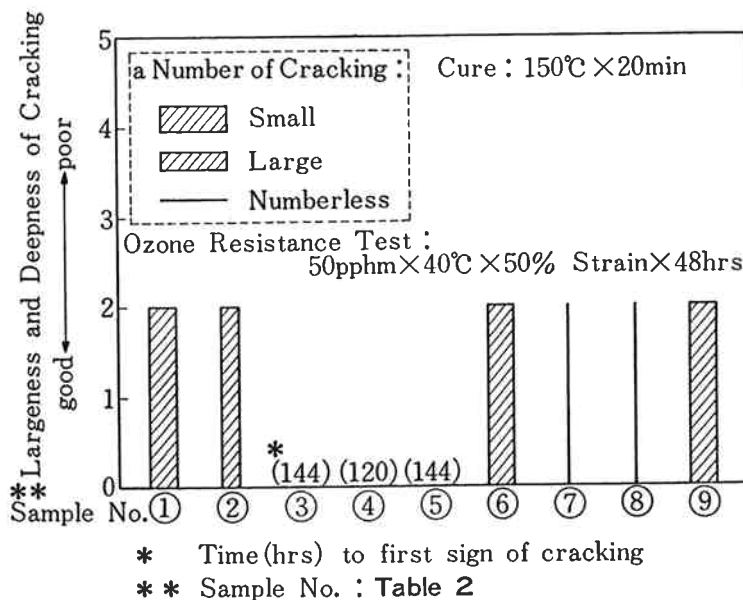


Fig. 3 Variation of Q/ν and $K'Q$ values with the cure systems



* Time (hrs) to first sign of cracking
 ** Sample No. : Table 2

Fig. 4 Ozone Resistance of CR vulcanizates

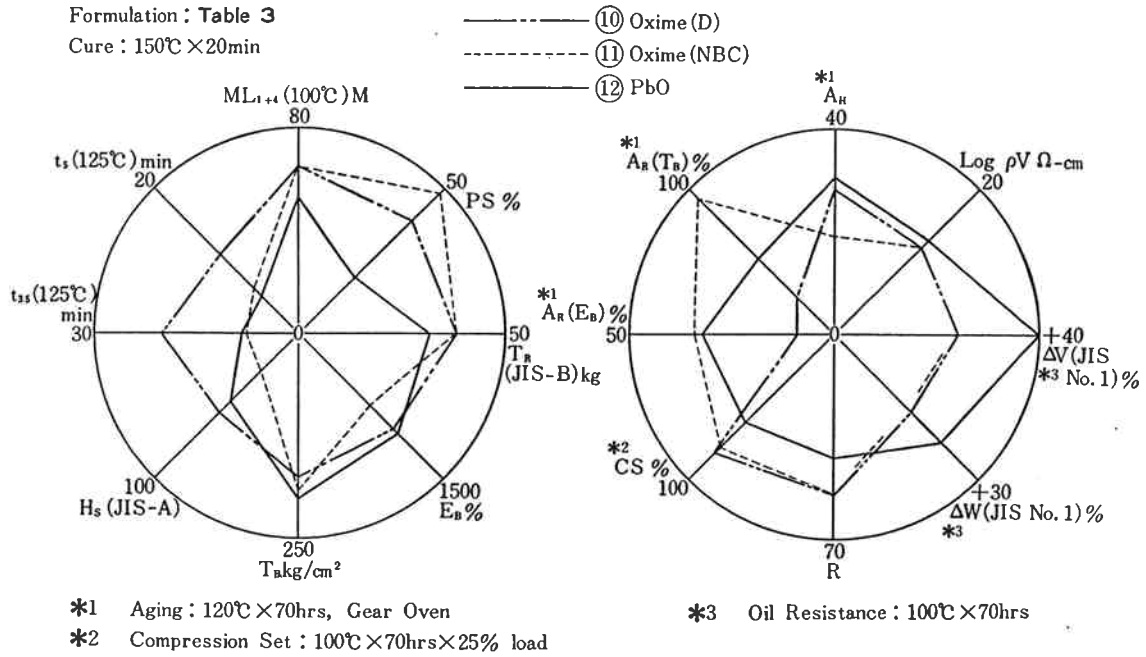


Fig. 5 Over all views on physical properties of CR vulcanizates with oxime and litharge

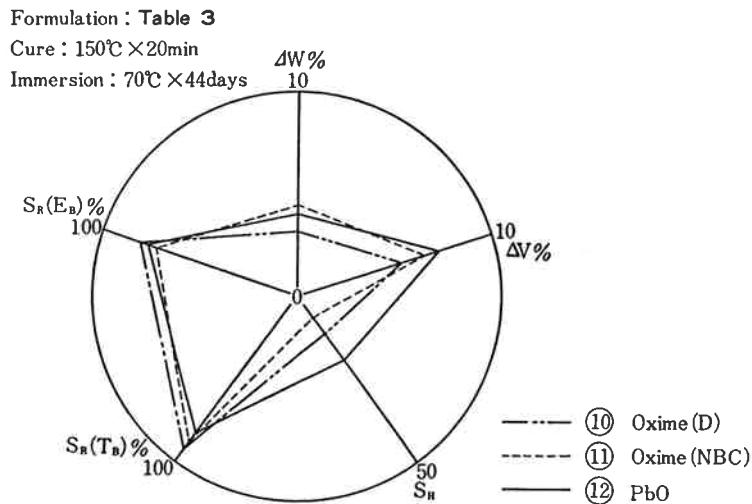


Fig. 6 Brime resistance of CR vulcanizates with oxime and litharge

〔3〕耐オゾン性

耐海水性配合で重要な物性として吸水性の他に耐オゾン性がある。そこで各加硫系について耐オゾン試験を行った。Fig. 4 に試験結果を示す。これより耐オゾン性に優れた加硫系は③のパーオキサイド加硫、④⑤のオキシム加硫であり、PbO や Pb₃O₄ 加硫よりも優れている。

〔4〕実用配合での諸性質比較

これまでの純ゴム配合の結果から明らかなように、PbO や Pb₃O₄ 加硫より耐海水性の優れているオキシム

加硫物の諸物性を PbO 加硫物のそれと実用配合で比較した。配合を Table 3 に示す。試料 No. ⑩はオキシム加硫に老化防止剤-Dを使用した配合で、⑪は老化防止剤-NBC を使用した配合である。⑫は PbO 加硫である。これらの諸物性を Fig. 5 に示す。図から、PbO 加硫よりオキシム加硫の方が優れている性質は耐油性と反発弾性であり、老化防止剤-NBC を使用した場合の耐熱老化性である。劣る性質は、永久伸びと圧縮永久歪である。Fig. 6 に耐海水性を示す。図から、PbO 加硫とオキシム加硫の海水中での引張り強さ残留率、伸び残留

率, 重量変化率は同等であるが, オキシム加硫の硬さ変化と体積変化率は優れている。

4. ま と め

CR の耐海水性配合には PbO や Pb_3O_4 加硫が使用されているが, オキシム加硫がこれらよりも優れた耐海水性を示した。これは加硫系の違いからくる架橋構造の差と考えられる。

またオキシム加硫は実用性も十分に備えており, 耐海水性ばかりでなく耐オゾン性, 耐油性も金属酸化物加硫より優れており, これらの要求用途にも十分使用できる。

文 献

- 1) 有吉隆司ら; “東洋曹達研究報告”, 20, 21(1976).
- 2) 渡辺茂隆; “日本ゴム協会誌”, 34, 676 (1961).
- 3) 鎌形慶二; “日本ゴム協会誌”, 31, 928 (1958).