

粉末クロロプレンゴムの物性

有 吉 隆 司
林 隆 夫
坂 中 靖 弘

Physical Properties of Powdered Chloroprene

Takashi ARIYOSHI
Takao HAYASHI
Yasuhiro SAKANAKA

Powdered chloroprene rubbers (CR) can be processed in a continuous way, the obvious advantage of which is a big saving of the energy and labor costs. In the present work, the physical properties of several powdered CR samples have been estimated compared with those of the commercial SKYPRENES, with the purpose of obtaining more information about the characteristics and behavior of our product. The results indicate no distinct difference in the properties between the powdered CR and the SKYPRENES examined.

1. はじめに

ゴムを粉末化するという形態変更は、顕名な諸氏により多くの報告がなされているように¹⁻⁹⁾、ゴム混練り工程の自動化、連続化あるいは省力化を目的にしたものであろう。

すでに市販ならびに試作粉末ゴムは数種類 (NR, NBR, SBR, CR 等) をみるところとなり¹⁰⁾、ゴムの粉末化は混練り工程の合理化を目的に着実に進展していると考えられる。

我々もチップ状クロロプレンゴム (以下 CR と略記) が種々の方法で粉末化が可能であり¹¹⁾、かつ粉末 CR は既存の混練り設備においても経済性を有することを報告した¹²⁾。一方我々はその試作粉末 CR の詳細な物性を知るために、市販 CR 各グレード (東洋曹達工業製) を粉末化し、市販 CR の物性と比較したので報告する。

2. 実 験

[1] 試 料

Table 1 に供試した上市 CR 各グレードとその試作粉

Table 1 Properties of polymer samples

	SKYPREN E B-30	Powder B-30	SKYPREN E B-10	Powder B-10	SKYPREN E Y-20E	Powder Y-20E	SKYPREN E R-22	Powder R-22
Composition	Mercaptane modified						Sulfuer modified	
Crystallization rate	Medium		Very slow		Medium			
Mooney viscosity ML ₁₊₄ (100°C)	50	49	51	50	49	51	40	38
Average size of powdered CR (μ)	—	500	—	500	—	500	—	500

Table 2 Formulation and mill mixing condition

CR	100 (PHR)	Roll	: 8 × 20
MgO	4	Revolution rate	: 15/17 r.p.m.
ZnO	5	Roll temp.	: 50 ± 5°C
* Etylenethiourea	0.5	Mixing time	: 15 min

* Non-addition to sulfuer modified CR

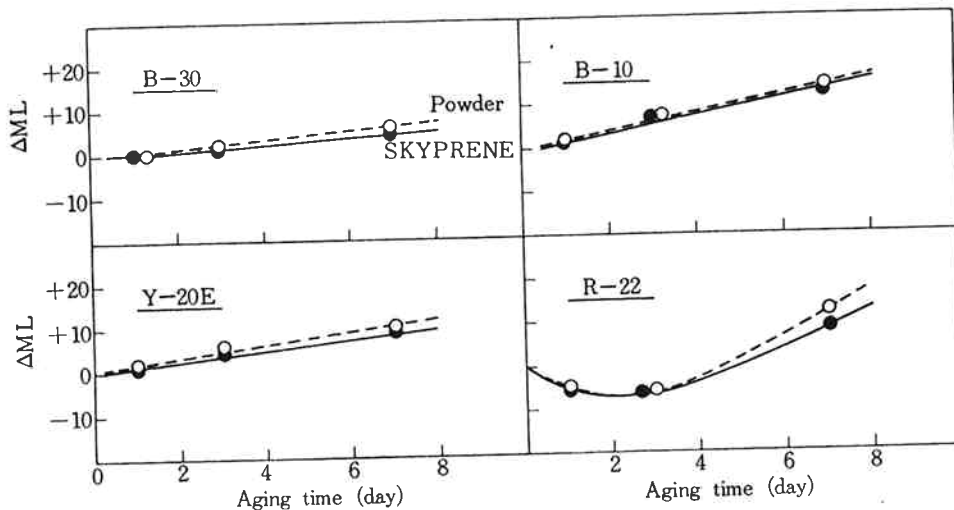


Fig. 1 Mooney viscosity changing vs heat aging time (Gear oven × 70°C)

末 CR を示す。Table 1 に示すように、本報での市販 CR の呼称は商品名スカイプレンとそのグレード名を用い、試作粉末 CR は粉末と前記し、そのグレード名を付記する。

粉末化は各グレードとも平均粒径 0.5 m/m, 最大粒径 1.0 m/m, 最小粒径 0.1 m/m になるように調製した。

〔2〕 配合および混練り

Table 2 に配合および混練り条件を示す。本実験の主目的はスカイプレンと粉末 CR の物性比較であるため、配合と混練り条件を両者同一とした。

〔3〕 物性測定条件

物性測定は JIS K 6300 および 6301 に準拠して行った。

加硫は 150°C × 10, 20, 40 分のプレス加硫とした。

3. 実験結果と考察

〔1〕 原料ゴム物性

原料ゴムの貯蔵安定性の目安として、スカイプレンと粉末 CR を 70°C ギャーオープン中で促進劣化し、そのムーニー粘度測定を行った。その結果を Fig. 1 に劣化時間とムーニー粘度変化 (ΔML) の関係で示す。スカイ

プレンに比べ粉末 CR の方が表面積が大きく、促進劣化を受けやすいと考えられるが、各グレードとも ΔML は同じとなった。

〔2〕 未加硫ゴム物性

混練り中の焼けに関する加工安定性や混練りゴムの貯蔵安定性の目安となるスコーチタイムの測定を行った。Fig. 2 に示すようにスカイプレンと粉末 CR のスコーチタイムは同じ値を示した。これは両者同一条件で混練りし、受ける熱履歴を大略同じにしたことによると考えら

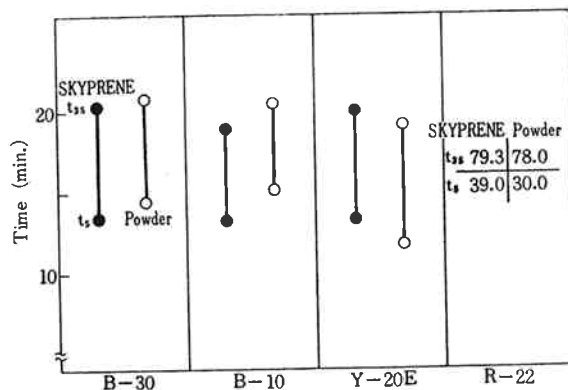


Fig. 2 Mooney scorch time of compounded CR

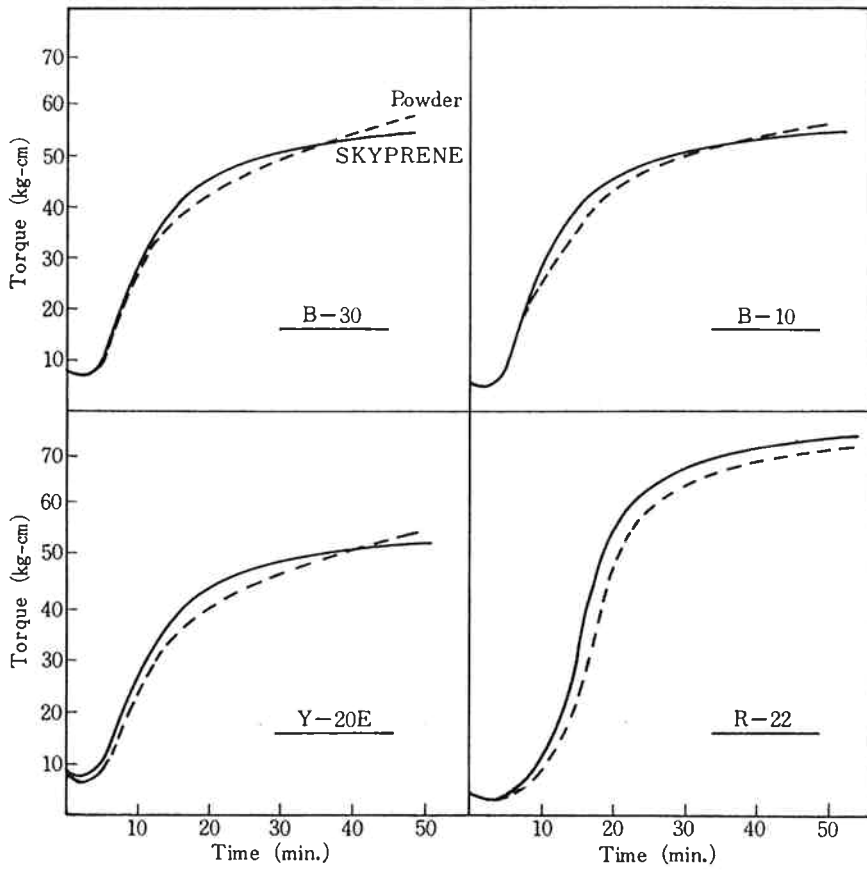


Fig. 3 Curing curve of compounded CR on ODR

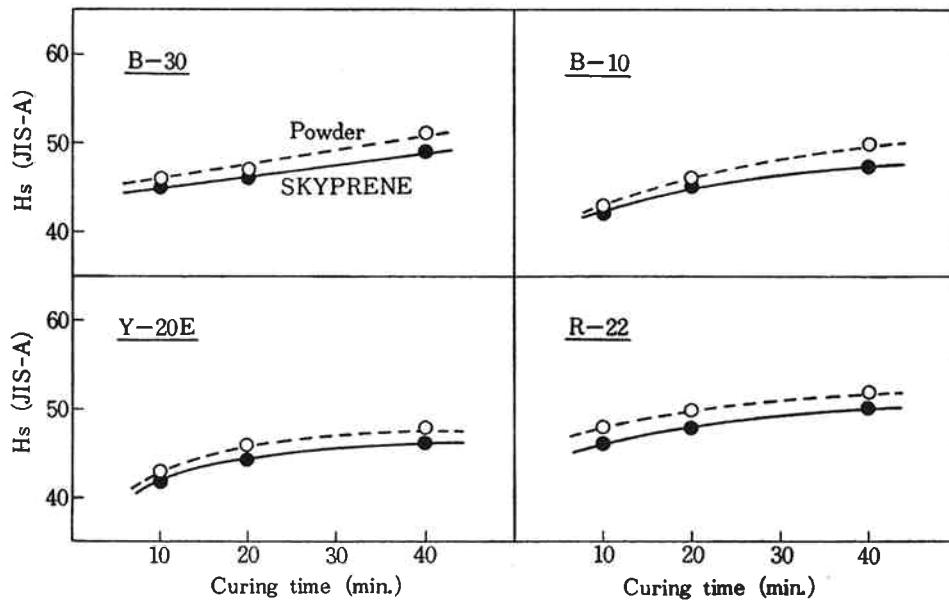


Fig. 4 Hardness (JIS-A) vs curing time

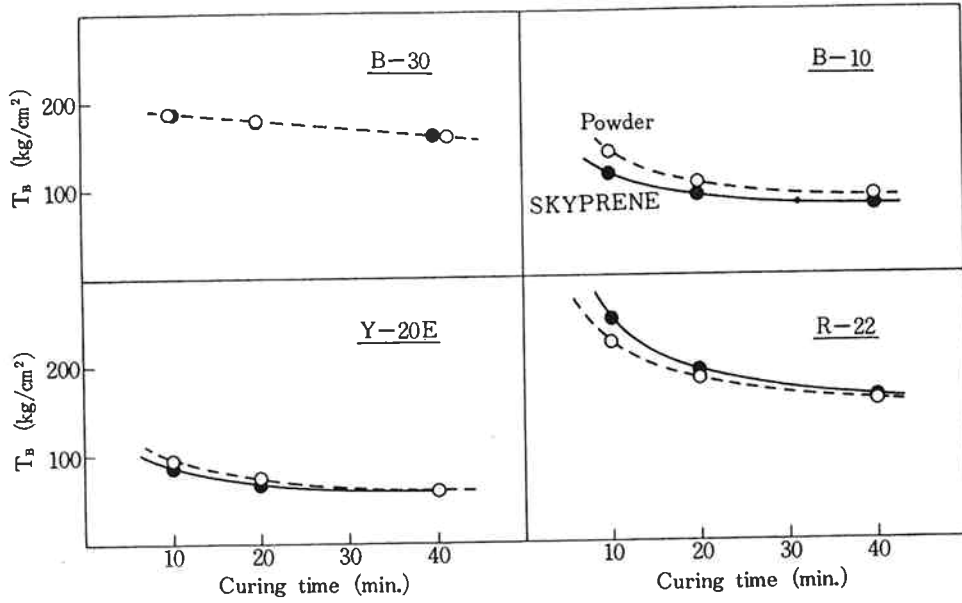


Fig. 5 Tensile strength vs curing time

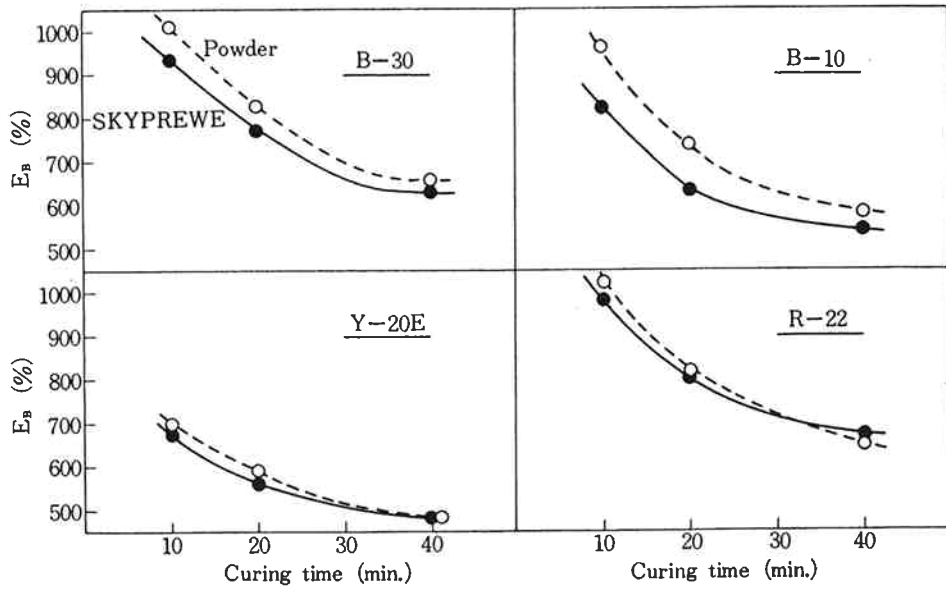


Fig. 6 Elongation vs curing time

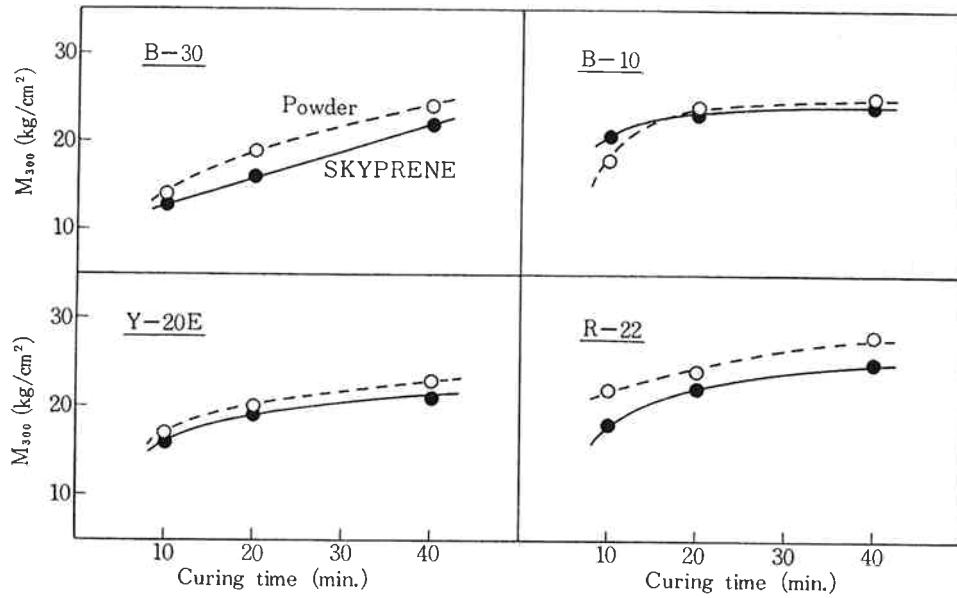


Fig. 7 300% Modulus vs curing time

Table 3 Heat resistance, bound resilience and compression set of vulcanizates (150°C × 40 min cure)

Item	Sample	B-30		B-10		Y-20E		R-22	
		SKYPR ENE	Powder	SKYPR ENE	Powder	SKYPR ENE	Powder	SKYPR ENE	Powder
Heat aging (100°C × 70hrs × test-tube)	A _H (JIS-A)	+ 3	+ 1	+ 5	+ 2	+ 5	+ 1	+ 4	+ 6
	A _C (T _B) %	-30	-15	-10	-17	-30	-21	-51	-46
	A _C (E _B) %	-21	-10	-23	-21	-35	-22	-33	-37
	A _C (M ₃₀₀) %	+33	+17	+33	+24	—	+15	+50	+50
	R %	70	69	67	67	66	66	67	73
	CS(100°C × 70hrs × 25%load) %	43	42	42	42	45	46	66	68

Table 4 Packing formulation (JIS K6380, BⅢ515) and mixing condition

Formulation (PHR)			Mixing condition	
CR	100	↑ Banbury mixing	Banbury	
MgO	4		Mixing method	: Upside down
Stearic Acid	0.5		Capacity	: 1.7 ℓ
Santhight-S	2		Roter speed	: 60 r.p.m.
Octamine	1		Mixing Temp.	: 50°C
Antioxidant-TP	1		Charge	: 54%
SRF Carbon Black	20		Mixing time	: SKYPRENE B-30, 4 min. powder B-30, 2 min.
FT Carbon Black	30		Mill	
Naphthenic Oil	15		Roll	: 10 inch ^φ × 24 inch ^L
ZnO	5		↑ Mill mixing	Revolution rate
Accelerator-22	0.8	↓	Temp.	: 50±5°C
Accelerator-TT	0.3			

れる。しかし、バンパリー等を用いた実用上での粉末 CR の混練りは練り時間が短縮できることから、スカイブレンに比べ受ける熱履歴は少なく、スコーチタイムは長くなることが予想される。

Fig. 3 に混練りゴムの加硫曲線を示す。各グレードとも同じ加硫曲線を示した。このことは、実用に於いて粉末 CR は、上述したように混練り中に受ける熱履歴がスカイブレンに比べ少ないため、それが加硫速度へ影響するとすれば、実用上では加硫系の面を、特に加硫時間を基準にする場合、考慮する必要もあろう。

[3] 加硫ゴム物性

Fig. 4, 5, 6, 7 に加硫時間と引張り特性(H_s , T_B , E_B , M_{300}) の関係を示す。Table 3 に耐熱老化試験、反発弾性試験および圧縮永久歪試験結果を示す。当然のことながら、スカイブレンと粉末 CR は各グレードとも、どの物性も同じ値を示した。

4. 実用配合での比較

ゴムの粉末化は、冒述したように混練り工程での経済性にあり、粉末 CR を短時間混練りした場合の物性をすることも重要である。そこで、工業用ゴムパッキン材料 JIS K 6380 の規格 BⅢ515 に適合するスカイブレンの実用配合で、粉末 CR を短時間混練りし、比較した。

Table 4 に配合と混練り条件を示す。CR はスカイブレン B-30 と粉末 B-30 を用い、配合は両者同一で行っ

た。バンパリーでの混練りは両者 Upside down 法とし、スカイブレン B-30 は 4 分間、粉末 B-30 は 2 分間混練りを行い、加硫系 (ZnO, 促-22, 促-TT) はロールで添加した。加硫は両者 150°C × 40 分プレスとした。

Table 5 に工業用ゴムパッキン規格 (JIS K6380, BⅢ515) と測定結果を示す。Table 5 から、粉末 CR はスカイブレンと同じ値を示し、規格に適合することがわかる。このことは物性面からも粉末 CR は混練り時間が短縮できるという経済性を裏付けるものであろう。

5. おわりに

本実験は試作粉末 CR の物性上の特性を知る目的のものであったが、スカイブレン各グレードとその試作粉末 CR に物性上の差はないという結果を得、このことは粉末 CR の混練り工程での経済性を裏付けるものであろうし一応の成果はあったと考える。

今後は、CR の粉末化だけでなく、加工工程での合理化を追求すると同時に、粉末 CR に物性上の特長を付与することも研究対象とならう。

文 献

- 1) C. W. Evans, *Elastomeric*, 113, 30 (1981).
- 2) P. S. Johnson, *ibid*, 112, 13 (1980).
- 3) L. P. Smith, *ibid*, 110, 32 (1978).
- 4) M. E. Woods, R. J. Morsek, W. H. Whittington.

Table 5 Physical requirement of packing (JIS K6380 B III515) and test result of CR vulcanizates (cure: 150°C × 40 min)

Item	Basic requirement						Additional requirement					
	Hs (JIS-A) Limits	T _B (kg/cm ²) Min.	E _B (%) Min.	Oil resistance (100°C × 70 hrs)		Aging resistance (100°C × 70 hrs)	CS (70°C × 70 hrs) (%)Max.	CS (100°C × 70 hrs) (%)Max.	Oil resistance (100°C × 70 hrs) Oil No. 1		Oil resistance (100°C × 70 hrs) Oil No. 3	
				Oil No. 3 ΔV (%) Limits	Oil No. 1 ΔV (%) Limits				A _C (T _B) (%)Max.	A _C (E _B) (%)Max.		A _H (JIS-A) Limits
Specification	50 ± 5	150	400	+40 ~ +120	-10 ~ +15	-15 -40	+15	50	40	-30 -30	±10	-70 -55
SKYPRENE B-30	53	169	480	+64	-2	+1 -12	+7	10	29	-1 -15	-1	-50 -36
Test result Powder B-30	55	160	480	+64	-1	-2 -19	+11	17	28	-1 -15	-3	-50 -36

Rubber World, 167, 167 (1973).

- 5) J. R. Pyne, *Plast. Rubber Int.*, 3, 195 (1978).
- 6) J. R. Pyne, *ibid*, 3, 258 (1978).
- 7) 金子秀男; "日本ゴム協会誌", 48, 330 (1975).
- 8) 奥野敏幸; *ibid*, 48, 314 (1975).
- 9) 宮島敏幸; "ポリマーの友", 11, 257 (1974).
- 10) 奥本忠興, 岩佐忠信, 近藤孝夫; "豊田合成技報", 22, 88 (1980).
- 11) 林 隆夫, 坂中靖弘; "東洋曹達研究報告", 24, 3 (1980).
- 12) 有吉隆司, 長嶺利登, 桑田寛治, 兼重洋右; "東洋曹達研究報告", 25, 25 (1981).