

テロマーによる EPDM の変性*1

岡本 弘*2, 稲垣慎二*2, 尾之内千夫*2, 友清 仁*2,

Modification of EPDM by Telomers

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI,
Hitoshi TOMOKIYO

要 旨

スチレンと四塩化炭素, スチレンとブロモホルム, アクリル酸 n-ブチルと四塩化炭素などから得られる分子の両末端に反応性基を有するテロマーを合成し, EPDM に添加してその効果を検討した。EPDM を簡単に素練りした後にこれらのテロマーを添加するとロールへのまきつきが容易となり加工性は大幅に改良された。例えば, テロマー無添加の配合ゴムのムーニー粘度 (ML₁₊₄, 100°C) は 62 であるのに対して, テロマー添加物では 30~40 に低下することが認められた。また, 加硫物の静的引張り特性もかなり改良された。これらは膨潤法による網目濃度が増加していること, およびテロマーと EPDM が付加反応を行うことから, テロマーが架橋形態に寄与して効果を示しているものと思われる。なお, 硫黄加硫に比べて過酸化合物加硫系に対してのほうが効果はさらに大きい。

1. 緒 言

エチレン-プロピレン共重合ゴムには単にエチレンとプロピレンを共重合させた分子中に二重結合をもたない飽和ゴム (EPM) と第三の共重合成分を入れたエチレン-プロピレンターポリマー (EPDM) がある。前者は過酸化合物加硫しかできないが, 後者は硫黄加硫が可能である。

EPM, EPDM は一般に耐熱性, 耐老化性, および耐オゾン性にすぐれ, 電気的特性および低温脆化性が良好であり, 近年注目を集めているゴム材料の一つである。しかし, 一方では架橋速度が遅く, 粘着性が小さいため加工性が悪く, また他のゴムとのブレンドができないため応用面の制約を受けることが欠点として指摘されている。この欠点を改良するために種々の方法が検討されているが, その主流は共重合過程において良好な結果が得られるように重合諸条件を操作するものである。

著者らは先にスチレンと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応でテロマーを合成し, これを IR¹⁾, NBR, SBR, BR²⁾ に添加したところ, 加工性が大幅に改良されるとともに加硫物の特性についてもかなりの成果を認めて報告した。

本報では前報と同様にスチレントロマーとアクリル酸 n-ブチルテロマーを合成し, EPDM に添加して一般の

加工工程で変性を行い, 加工性と加硫物特性について検討した。

2. 実 験

2.1 テロマーの合成

テロマーの合成は先の報告¹⁾と同様に α , α' -アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として合成した。テロマー

表1 テロマーの合成

タクソ-ゲン	テロ-ゲン	[テロ-ゲン] [タクソ-ゲン]	モル比	テロマー 収率 (%)	ハロ ゲン (%)	重合度
スチレン	CCl ₄	5.0		75	25.3	3.9
スチレン	CCl ₄	4.5		77	22.0	4.7
スチレン	CCl ₄	3.5		81	13.0	9.0
スチレン	CCl ₄	3.0		85	10.1	12.1
スチレン	CCl ₄	1.0		88	7.5	16.8
スチレン	CCl ₄	0.5		90	6.1	21.1
スチレン	CCl ₄	0.2		89	4.1	32.0
アクリル酸 n-ブチル	CCl ₄	5.0		72	3.9	26.8
アクリロ ニトリル	CCl ₄	4.5		80	—	—
酢酸ビニ ル	CCl ₄	4.4		98	32.6	3.7
スチレン	CHBr ₃	0.5		78	31.2	4.0

*1. 本報を〔合成ゴムの改質に関する研究 (第8報)〕とする。

*2. 応用化学教室。

の重合度は含有するハロゲン量から算出した。なお、アクリロニトリル- CCl_4 系で合成したのものには全く塩素が含まれていなくてテロマーは生成していないようである。スチレン- CCl_4 テロマーはいずれも白色粉末であり、その他のテロマーは高粘性液体であった。合成結果を表1にまとめて示す。

2.2 混合, 加硫および測定

本実験でEPDMとしては日本合成ゴムK.K.のEP-24を使用した。テロマーは表2に示したEPDMの配合系に添加し、加硫は 160°C 、10分で一定とした。

配合ゴムのムーニー粘度の測定、引張り試験などは前報²⁾と同様の方法で実施した。また、網目濃度の測定はベンゼンを用いて膨潤法³⁾によって求めた。

表2 配合表

	硫黄加硫	過酸化物加硫
EPDM	100	100
テロマー	変量	変量
酸化亜鉛 3号	5	5
ステアリン酸	1	1
加硫促進剤M	0.5	—
“ TT	0.5	—
硫黄	2.5	—
* DiCup (40°C)	—	2.7
* ジクミルパーオキシド		

3. 結果と考察

3.1 加工性

EPDMは完全なランダム重合体ではなくてブロック重合体かなりの量をしめている。このために、ロールへの粘着性がなくて一般に加工性に劣るものとされており、また加硫物の抗張力も小さい。本実験でテロマーを添加した場合の加工性を混合し易さおよびムーニー粘度から判定した。

3.1.1 混合し易さ

3%テスト用ロールを用いてEPDMをロール温度 40°C で操作すると「ばさばさ」として加工性に劣るがスチレン- CCl_4 テロマーを添加するとロールへのまきつきは容易になった。また、アクリル酸n-ブチル- CCl_4 テロマーではロールを加熱した場合にはかえって加工性は悪く、ロールの両側に粘着してシーティングは不可能になった。しかし、常温で操作すると添加量2~10PHRで最も混合し易くなりタッキネスは良好でゴムの張りの強さが極度に増加した。なお、15PHR以上では加工性が低下する傾向がある。両テロマーとも素練りの直後に添加したが、ゴムの透明性が増し、充分に混和していることを示している。

3.1.2 ムーニー粘度

各種の重合度のスチレン- CCl_4 テロマーをEPDMに添加した場合のムーニー粘度 ($\text{ML}_{1+4}100^\circ\text{C}$) を表3に示した。

表3 スチレン- CCl_4 テロマーの重合度とムーニー粘度

テロマー重合度	ムーニー粘度 ($\text{ML}_{1+4}100^\circ\text{C}$)
コントロール	61.8
3.9	33.5
4.7	32.3
12.1	33.7
16.8	36.8
21.1	39.9
32.0	38.8

図1にはムーニー粘度とテロマーの添加量の関係を示した。アクリル酸n-ブチル- CCl_4 テロマーの場合には添加量とともにムーニー値の低下が見られるが、スチレ

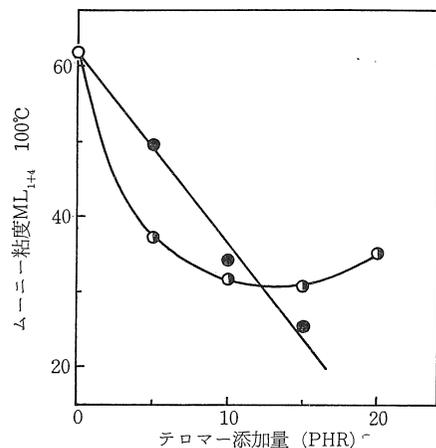


図1 テロマー添加量とムーニー粘度の関係

- : テロマー無添加
- : アクリル酸n-ブチルテロマー添加
- ◐ : スチレンテロマー添加

ン- CCl_4 テロマーでは10PHR₂₀位で最低値を示し、それ以上では逆に高い値を示している。

3.2 加硫物特性

スチレン- CCl_4 テロマーのうち、重合度16.8のものを添加して 160°C で10分間加硫した場合の引張り特性を図2に示した。テロマー添加量は5~20PHRとしたが、いずれもコントロールに比べて抗張積は大となり、かなり改良されることが認められた。最適添加量は10~15PHRである。

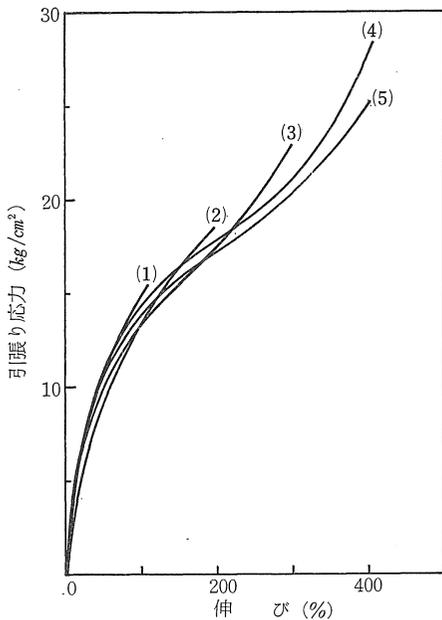


図2 スチレンテロマー添加の引張り特性
テロマー添加量 (PHR)
(1) 0, (2) 5, (3) 10, (4) 15, (5) 20

同じようにアクリル酸n-ブチル-CCl₄ テロマーを添加した場合の引張り特性を図3に示した。

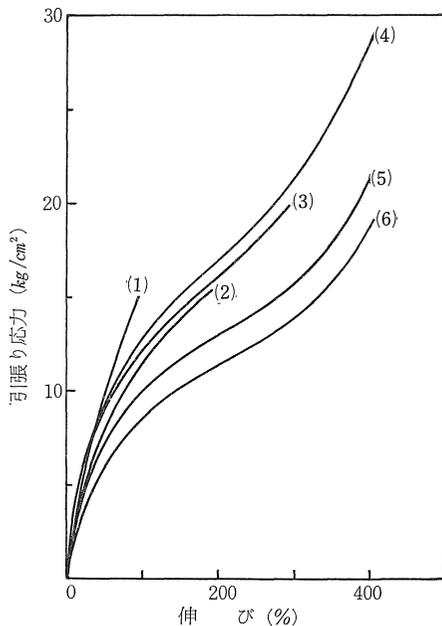


図3 アクリル酸n-ブチルテロマー添加の引張り特性
テロマー添加量 (PHR)
(1) : 0, (2) : 2, (3) : 5, (4) : 10,
(5) : 15, (6) : 25

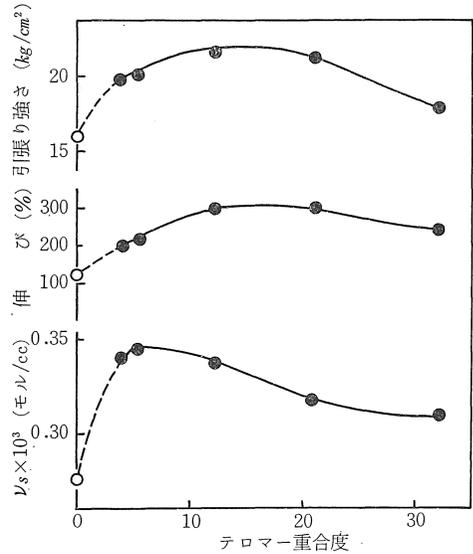


図4 テロマー重合度と物性の関係
○ : テロマー無添加
● : スチレンテロマー添加

これから、10PHR が最適配合量であり、それ以上ではかえって物性の低下が見られる。

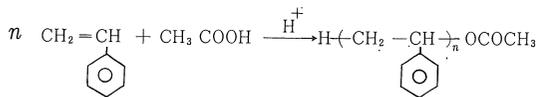
スチレン-CCl₄ テロマーを用いてテロマー重合度と加硫ゴムの引張り強さ、伸長率、および網目濃度 ν_s の関係を図4に示した。いずれもテロマー添加量は5PHRである。膨潤法から求めた ν_s と引張り強さの間の関係はほぼ対応しているが、いずれも極大を示す重合度があって若干ずれている。網目濃度は低重合度のテロマーを添加したもほど大きく、高重合体のもものでは低下する。これはテロマーの反応性の差によるものであり、低重合度のもものでは一分子当りの反応点密度が高く、より反応性に富むものと考えられる。引張り強さには重合度10程度に極大値があり、この付近が反応による効果と補強による効果を兼ねそなえているものと考えられる。

硫黄加硫系でその他のテロマーを添加してEPDMの物性を検討した結果を表4に示した。いずれの場合もテロマー添加量は10PHRで加硫条件は160°C、10分で一定にした。

表4 各種テロマーの添加効果

テロマー	硬 度 (JIS)	300%M (Kg/cm ²)	引張り強さ (Kg/cm ²)	伸長率 (%)
酢酸ビニル-CCl ₄	50	7.9	53.1	1480
アクリロニ トリル-CCl ₄	61	—	24.1	240
スチレン-CHBr ₃	59	17.9	31.4	640
スチレン-酢酸	51	—	15.6	200

酢酸ビニル- CCl_4 テロマーは非常に分解しやすく⁴⁾, したがって遊離する酸の量が多く, 引張り強さは大きくなっているが伸長率も高く加硫不足の現象が表われている. アクリロニトリルの場合には前にも述べたようにテロマーが生成していないが, コントロールよりも若干物性面の向上が見られるのは単なる補助効果によるものと考えられる. スチレン- CHBr_3 テロマーは重合度も低く液状であるのでスチレン- CCl_4 テロマーよりも加工性および物性面に対する効果が大きい. これは塩素と臭素の反応性の差によるものであり, 臭素原子含有テロマーについては詳細に検討する必要がある. スチレン-酢酸テロマーは以上のテロマーと比較するために三フッ化ホウ素-エチルエーテル錯体を触媒としてスチレンと酢酸のカチオンテロメリ化反応で合成したものである⁵⁾.



このテロマーは特許記載⁶⁾ のものと類似しているが, 分子の一方にしか反応性基を有していないで, その添加効果はほとんど認められなかった.

スチレン- CCl_4 テロマーのうち, 重合度 3.9 のものを用いて過酸化物加硫を行った結果を表 5 に示した. 加硫条件は 160°C で 20 分とした.

表 5 スチレン- CCl_4 テロマー添加 EPDM の過酸化物加硫

テロマー 添加量 (PHR)	硬 度 (JIS)	300%M (Kg/cm ²)	引張り強さ (Kg/cm ²)	伸長率 (%)
コントロール (O)	49	13.0	21.2	520
5	48	8.9	50.3	1110
10	51	8.7	58.2	1230
15	46	9.3	45.8	1280
20	47	8.2	41.3	1330

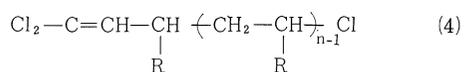
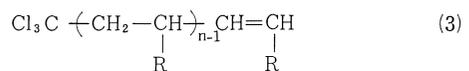
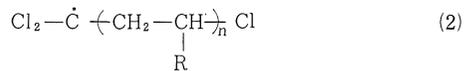
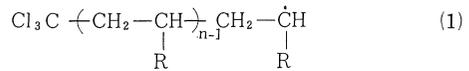
硫黄加硫系に対する効果よりもさらにその効果が大きい.

3.3 反応機構の検討

以上のようにハロゲン原子を両末端に有するテロマーを EPDM に添加した場合, ゴムの加工性ならびに加硫物の特性が大幅に改良されることを認めた. このテロマーの効果は反応による効果と補強による効果を兼ねそなえたものと考えられるが, 以下では反応機構についての若干の検討を行った.

テロマーはロール上でゴムと混合した場合や, 加熱した場合には前報^{1), 2)} でも述べたように脱ハロゲンまたは脱ハロゲン化水素を起す, この反応によって CCl_4 を

テロゲンとして合成したテロマーではつぎのようなテロマーラジカルまたは末端二重結合のテロマーが生成すると考えられる.



この場合, (1) と (3), (2) と (4) の組合わされた生物成もできることが予想される.

さて, EPDM にテロマーを添加した場合, ムーニー粘度の大幅な低下を認めたが, この現象を明らかにする手段の一つとして, EPDM を素練りした後にテロマーを添加して 30°C でシクロヘキサン溶液の極限粘度を測定して表 6 に示した.

表 6 テロマー添加 EPDM の極限粘度

テロマー	添加量 (PHR)	極限粘度	
		溶液混合	ロール混合
スチレン- CCl_4 *	2	2.34	1.22
スチレン- CCl_4	5	2.23	1.15
アクリル酸 n- ブチル- CCl_4	2	2.36	1.17
アクリル酸 n- ブチル- CCl_4	5	2.20	1.10

* 重合度 3.9

溶液混合は EPDM を 10 分間, 40°C でロールで素練りした後, シクロヘキサンに溶解し, テロマーを添加した. また, ロール混合では同じ条件で EPDM を 3 分間素練りし, これにテロマーを添加してさらに 7 分間ロール上で混合した.

ロール混合の場合, 極限粘度が低下してゴムの分子量が低下することがうかがわれる. 機械的せん断力によってゴム分子主鎖の切断が行われるが, これは再結合して再び高分子量化する. しかし, テロマー添加系においては (1), (2) に示したテロマーラジカルがアクセプターとなり切断切片が再結合しないものと考えられる.

EPDM とスチレン- CCl_4 テロマー (重合度 3.9) をロールで混合し, 130°C で 2 時間加熱した後, シクロヘキサンに溶解し, アセトン中にゴムを沈殿させたものの赤外吸収スペクトルを図 5 に示した. 図 5 には原料 EPDM

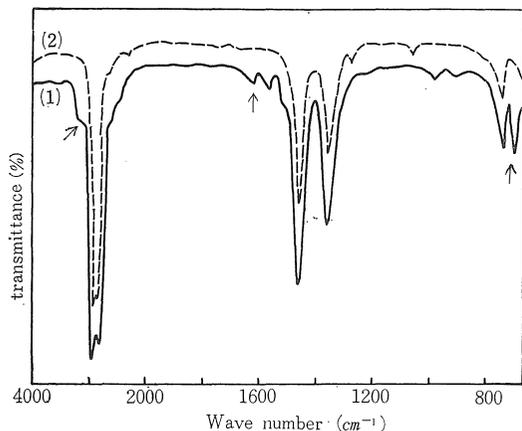


図5 EPDM とテロマーの反応生成物の
IR スペクトル

- (1) : 反応生成物
(2) : EPDM

の赤外吸収スペクトルも併記した。

反応生成物にはテロマーのスチレン単位に相当する 3030cm^{-1} , 1603cm^{-1} にフェニル基の吸収が見られ、また、 $670\text{--}690\text{cm}^{-1}$ に C-Cl の吸収が存在し、ゴムとテロマーの反応が進行していることを示している。したがっ

てテロマーの分解生成物 (1) ~ (4) がゴムに付加反応を行って、その反応点での分子切断が起っている可能性も強い。

また、付加反応後、もう一方の分子末端にも反応性基が残っているので加硫条件下では橋かけ反応に寄与し、物性面の向上に役立っているものと考えられる。

(昭和47年5月17日、日本ゴム協会第36回通常総会研究講演会発表)

文 献

- 1) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,
日ゴム協誌投稿中
- 2) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,
日ゴム協誌投稿中
- 3) P.J. Flory, J.Phys. Chem., **18**, 108 (1950)
- 4) 高木行雄, 浅原照三, 工化, **64**, 1691 (1961)
- 5) E. L. Tenner, R.S. Schreber, J. Am.
Chem. Soc., **73**, 4348 (1951)
- 6) 春藤穂, 久保恒雄, 特許公報, 昭45, 11812
佐々木四郎, 田中順太郎, その他, 特許公報,
昭46, 34540