

易加工性EPDMの開発 - 防振ゴム分野を目指して -

住友化学(株) 石油化学品研究所
中野 貞之
佐々 龍生

Development of EPDM Grades with Good Processability Characteristics -Specialized Polymer Design for Anti-Vibration Rubber-

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Petrochemicals Research Laboratory
Sadayuki NAKANO
Tatsuo SASSA

The production process for cured rubber requires several steps, including mixing by an internal mixer, mixing by an open roll, molding with an extruder and vulcanizing using hot-air tunnel, and this is one of the reasons for higher production costs than other resin parts. In recent years we have aimed at the development of ethylene-propylene-nonconjugated diene rubber (EPDM) grades with good processability characteristics that minimize production costs. We have already included in our line-up the new grade “Esprene® 7456” as a Good Processability grade designed for continuous vulcanized sponges.

In this report, we present our new Good Processability EPDM grade cured by a peroxide curing system which is designed for anti-vibration rubber parts. This new grade has excellent roll mixing processability even with a low loading formulation, and provides high performance for anti-vibration rubber parts especially for next-generation muffler hangers.

はじめに

エチレンプロピレンゴム (EPDM) の2005年の世界需要は1002千トンとされている¹⁾。EPDMは主鎖に不飽和結合をもたないゴムであるため、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れ、また極性基をもたないことから、分子間力が低く、高充てん性に優れる。このため、各種ウェザーストリップ類、各種断熱カバー材、遮音材、各種防振ゴム、ラジエータ/ヒーターホース類、ブレーキホースなどの自動車用ゴム部品、その他の用途として、天然ゴム (NR) などのジエン系ゴムの耐候性改良剤、ポリプロピレン (PP) などの熱可塑性樹脂の耐衝撃性/耐寒性改良剤、TPE原料や鉱物油の粘度指数向上剤など幅広い工業用途に使用されている²⁾。中でも、主要用途である自動車のアジア地区を中心とする生産台数の増加に伴い、2010年までの需要は、年率3.7% (約40千トン) で成長すると予想されている¹⁾。

一般にゴム製品は、原料ゴムと補強剤、軟化剤、増量剤、加工助剤などを密閉式の混練機を用い混

練する工程 (Fig. 1 Mixing ①)、加硫剤、加硫助剤、場合によっては発泡剤などをオープンロールを用いて混練する工程 (Fig. 1 Mixing ②) を経て、加硫可能な配合物とし、それを押出機や金型で成形するとともに加熱し、架橋反応を生じさせることにより、よく知られている弾力性のゴム製品が出来上がる。

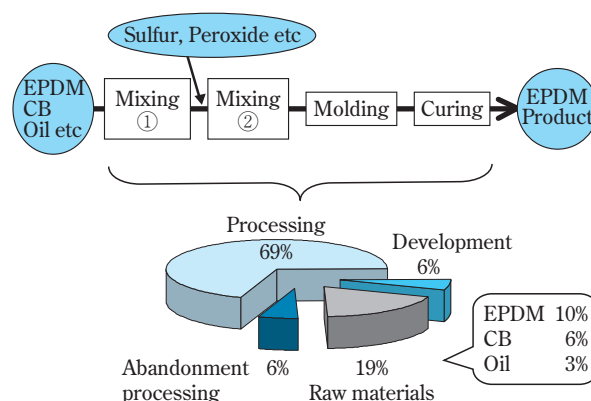


Fig. 1 Simplified cost model of EPDM product [Quoted from reference 3)]

EPDMを用いた加硫ゴム製品の多くも、同様の工程を経て製造されている。樹脂成形品の場合には購入樹脂材料を成形するだけで製品となる場合も多く、ゴム製品は製品コストに占める工程費用が大きいといえる (Fig. 1)。よって、加工工程の効率化を図ることが、EPDM製品のコストダウンへとつながる。これまで、我々は加工工程の中でも混練工程①の効率化に重点を置き、精緻に分子量分布を制御することにより高度に混練性と形状保持特性のバランスしたスポンジ用グレードとして易加工性EPDM (エスブレン®GP) を上市販売してきた。

今回、当社独自の技術により混練工程②における作業性を向上させ、従来にない防振ゴム特性とロール混練作業性とを高度にバランスさせることに成功し、それを応用した防振ゴム用易加工性グレードを開発したので紹介する。

自動車用防振ゴム

自動車用防振ゴムには、エンジンルームにトーションダルダンパーとエンジンマウント、駆動部分にセンターベアリングサポート、足回りにはアッパーリンクブッシュ、マフラーハンガーがある (Fig. 2)。開発グレードは、最も使用量が多く、排気温度の影響を受けやすいマフラーハンガー用とした。該部品は、マフラーと車体をつなぐゴムであり、マフラーで発生した振動伝播を防止する機能を有している。

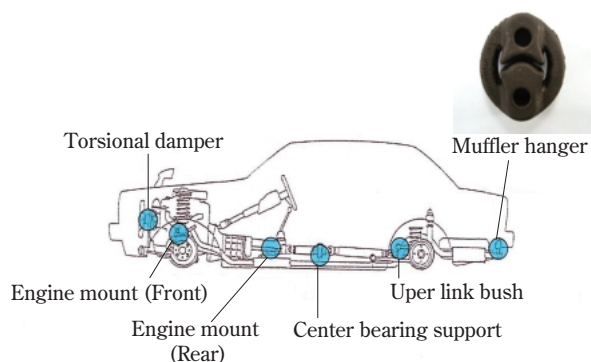


Fig. 2 Anti-vibration rubber parts of Automotive

最近の傾向として、高度な排ガス処理やエネルギー高効率利用により、排ガス温度が上昇傾向にあり、マフラーハンガーにはより高い耐熱性が要求されつつある。

従来の架橋はイオウによるものが主流であるが、イオウ架橋は熱によりイオウ-イオウ鎖の切断と再架橋による硬化現象 (硬化劣化) が生じ易い。この劣化は、力学物性のみならず、防振性能にも悪影響を与え、

経時的に振動の増大をもたらす。今後は、徐々に耐熱性向上や製品性能向上の観点から、熱的に安定な過酸化物架橋配合に移行するものと考えている。

動倍率

防振ゴムの防振性能を示す特性の一つに動倍率がある。

動倍率とは動的弾性率と静的弾性率の比で、室内こもり音の程度を表す。例えば、1500cc16バルブエンジンの自動車は、中速走行時に100Hzの加振力が発生する。動倍率は、この100Hzに対応する動的弾性率E' (MPa) とエンジンを支持する初期歪に対応する静的弾性率Es (MPa) の比であり、その値が低いほど、室内のこもり音が小さく、快適な走行ができる (Fig. 3)。

$$\text{Dynamic-to-static modulus ratio} = \frac{\text{Dynamic elastic modulus}}{\text{Static elastic modulus}} = \frac{\text{Storage elastic modulus (100Hz) } E'}{\text{Storage elastic modulus (1Hz) } E_s}$$

Fig. 3 Dynamic-to-static modulus ratio⁴⁾

同一配合量でイオウ架橋ゴムと過酸化物架橋ゴムを比較すると、後者は前者に比較して、約15%動倍率が悪化する (Table 1)。これは、過酸化物架橋ゴムはイオウ架橋ゴムより架橋密度 (ゴム弾性) が低いためと考えられる。

そこで、過酸化物架橋化に伴う動倍率悪化への対応方法として、EPDMの構造では末端鎖数を減少させ、エネルギーロスを極力少なくするための高分子量化や狭分子量分布化があげられる。また、配合面

Table 1 Dynamic-to-static modulus ratio of different curing system⁴⁾

	Sulfur curing system	Peroxide curing system
Dynamic-to-static modulus ratio	1.65	1.90

Table 2 Correspondence of poor Dynamic-to-static modulus ratio for Peroxide curing system⁴⁾

	<EPDM structure>	<Formulation>
Counter measures for improvement	<ul style="list-style-type: none"> •High MW •Narrow MWD 	<ul style="list-style-type: none"> •Low loading •Increase curing agent
defect	<ul style="list-style-type: none"> •Poor mixing processability 	<ul style="list-style-type: none"> •Poor mixing processability •Cost up

では、粘性項の増大を抑制するため、カーボンブラックなどの補強剤の減量による低充填化や弾性項増大のための架橋剤の増量があげられる。ところが、前述した各手法は、いずれもゴムコンパウンドのロール作業性を損う方向であり、また、架橋剤の増量は配合コストの大幅な上昇を招く (Table 2) によって、配合コストの上昇が無く、ロール作業性と動倍率のバランスに優れたEPDMの開発が求められていた。

防振ゴム用易加工性EPDMの分子設計

EPDMの加工性と動倍率とのバランスを改良する手法として、イオウ架橋を前提とした場合、架橋サイト (ジエン) を含まない低分子量EPMとジエンを有する高分子量EPDMを組み合わせることが提案されている⁵⁾。この場合、低分子量EPMはイオウと反応しないため、ゴムの三次元ネットワークに組み込まれず、動倍率への影響は最小限に留まるとしている。しかしながら、過酸化剤架橋においては、低分子量EPMも三次元ネットワークに組み込まれるため、動倍率の悪化は避け難い。

一方、過酸化剤架橋に適合するべく我々が開発した防振ゴム用易加工性EPDMの分子設計を一般的なEPDM構造と対比させながら説明する (Fig. 4)。図中青色で表される構造が従来一般的な処方で重合された当社防振ゴム用EPDM、赤で表現されているのが開発品の防振ゴム用易加工性EPDMである。易加工性EPDMの分子量分布は、単峰性の従来EPDMに比較して広く双峰となっていることが特徴の一つである。低分子量側で混練加工性を保持しつつ、高分子量側で動倍率を向上する分子設計としている。但

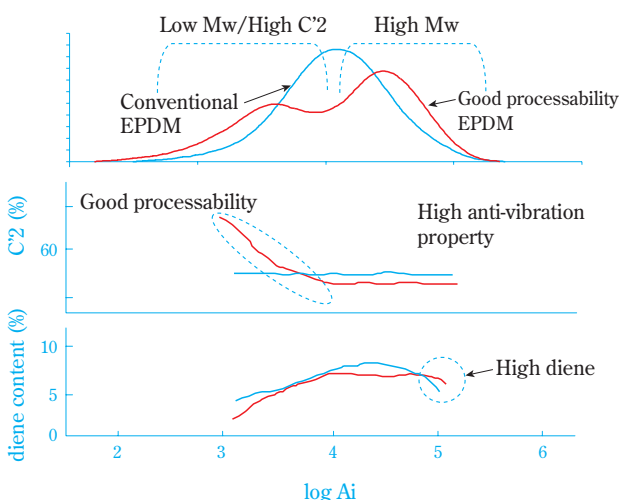


Fig. 4 EPDM polymer design for high Roll mixing processability and for low dynamic-to-static modulus ratio⁴⁾

し、単純に分子量分布を広げるのみでは、低分子量成分の影響で却って動倍率が悪化するため、2つの組成分布に特徴を持たせることに拠りこの点の解決を図った。一つは、エチレン含量の分子量に対する分布、もう一つはジエン成分のそれである。一般に、過酸化剤架橋においては高エチレンあるいは、高ジエン含量のEPDMほど架橋効率が高く、高度な三次元網目鎖構造を形成することが知られている^{6), 7)}。一般的なEPDMのエチレン含量が、分子量に対しほぼ一定であるのに対し、開発品では低分子量成分ほど高エチレン含量となるよう設計することによって、低分子量成分も高効率に網目鎖構造に組み込み、粘性項の増大を抑制している。また、高分子量成分に目を移すと易加工性EPDMは、最も分子量の高い領域でのジエン含量の低下が少ないことが判る。これにより更に動倍率の低下を図っている。我々はこれらの複雑な分子設計を新規に開発した触媒を適用することにより、1段の重合で達成した⁸⁾。

更に、易加工性EPDMの混練加工性を b (伸長比) と d (Deformation index) で整理した (Fig. 5)⁹⁾。

d (Eq. 1) は理想弾性体の破壊エネルギー密度: U_{be} (Eq. 2) と粘弾性体の破壊エネルギー密度: U_b (Eq. 3) の比で表され、ロール加工性指標として用いられる。 $d = 1$ の場合は完全弾性体、 $d < 1$ の場合は粘弾性体であり、完全塑性体は、 d 値が (Eq. 4) で表される以下の場合として表現される。この指標によるとロール加工性に優れるのは b が7以上、 d が0.1以上の水準となる。従来EPDMは b は大きいものの、 d が小さいため、粘性項が高く、ロール加工性に劣る。一方、易加工性EPDMは、 b 、 d とともにバランスがとれており、ロール加工性に優れていることが判る。易加工性EPDMがロール加工性に優れるのは、最大真応力 m が高いことに起因する。これは、前述した様に一般的なEPDMのエチレン含量が、分子量に対しほぼ一定であるのに対し、易加工性EPDMでは低分子量成分ほど高エチレン含量となるよう設計することによって、低分子量成分も高効率に網目鎖構造に組み込み、粘性項の増大を抑制し、適正な m を保持しているためと考えられる。

$$d = U_{be} / U_b \quad (\text{Eq. 1})$$

$$U_{be} = (m/2) \left(\frac{2}{b} + 2 \frac{1}{b^2} - 3 \right) / \left(\frac{2}{b} - \frac{1}{b^2} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

(m : 最大真応力、 b : 最大真応力時の伸長比)

$$U_b = (l_0/V) \int_1^b F d = \int_1^b (F/A_0) d \quad (\text{Eq. 3})$$

(l_0 : 初期長さ、 V : 体積、 A_0 : 初期断面積、 F : 応力)

$$d = \left(\frac{3}{b} - 3 \frac{1}{b^2} + 2 \right) / 2 \left(\frac{3}{b} - 1 \right) \ln b \quad (\text{Eq. 4})$$

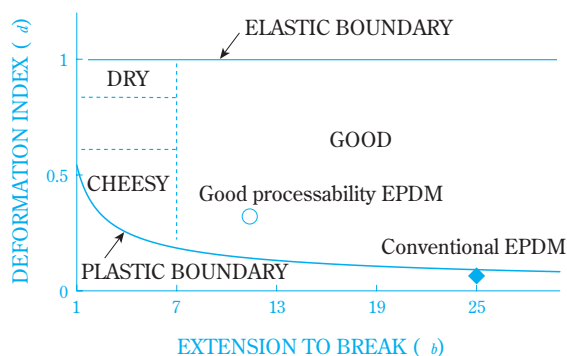


Fig. 5 Zone classification for roll mixing

防振ゴム用易加工性EPDMと従来EPDMの構造値比較

前述のような高度な分子設計により、従来の防振ゴム用グレードよりも平均分子量を低くすることが可能となり、伸展油含量を低く抑えることが出来ている。このことは結果として、需要家における配合設計の自由度（低充填配合 / 高充填配合、低硬度 / 高硬度）を与える。また、廉価なプロセスオイルを需要家で添加することができ、配合コストの低減にも一役立てるものと考えられる（Table 3）

Table 3 Structure values of Good processability EPDM

EPDM	Conventional EPDM	Good processability EPDM
Mw	1,100,000	980,000
diene content (%)	6.5	6.5
diene	ENB	ENB
extend oil (phr)	70	30

試験結果

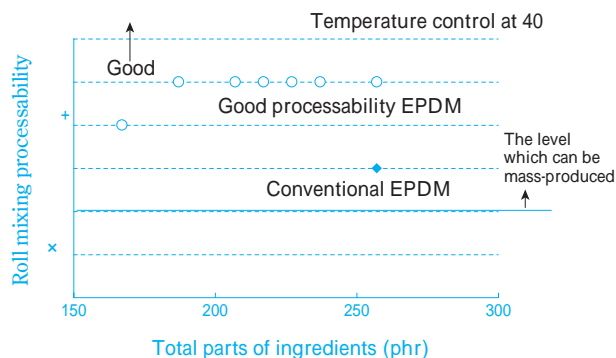
1. 配合量とロール加工性の関係

易加工性EPDMはカーボンブラックとオイルの配合量を変更し、7水準の配合量にて評価した⁸⁾(Fig. 6)

従来EPDMの混練加工性は、コンパウンドに穴があき、断続的にはコンパウンドがロールから剥がれ落ちて、難がある。一方、易加工性EPDMの混練加工性は、低充填化（配合量を少なく）してもコンパウンドにバギング（ロールからの浮きや垂れ）、穴あき、耳切れなど無く高水準を保持し、従来EPDMと比較しても明らかに優れている（ Fig. 7 ）

2. 配合量と引張強度の関係

過酸化物架橋した従来EPDMは、低充填化に伴い引張強度が低下する傾向にあるが、易加工性EPDM



(remark : excellent, + : very good, : good, : not bad, x : poor)

Fig. 6 Relation of Total parts ingredients and Roll mixing processability⁴⁾

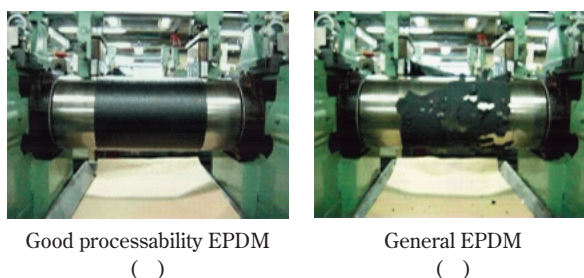


Fig. 7 Roll mixing processability of Good processing EPDM and EPDM¹⁰⁾

は低充填化しても高水準の引張強度を保持する。従来EPDMは、低充填化するとロール加工性が悪化するため、ロール工程での補強剤の分散性が不十分となり、引張強度が低下するものとする。一方、易加工性EPDMは、低充填化してもロール加工性に優れるため、ロール工程での補強剤の分散が進行し、均一になるため、引張強度は高水準を保持するものとする。また、過酸化物架橋した易加工性EPDMの引張強度は、イオウ架橋した従来EPDMよりも優れている（ Fig. 8 ）

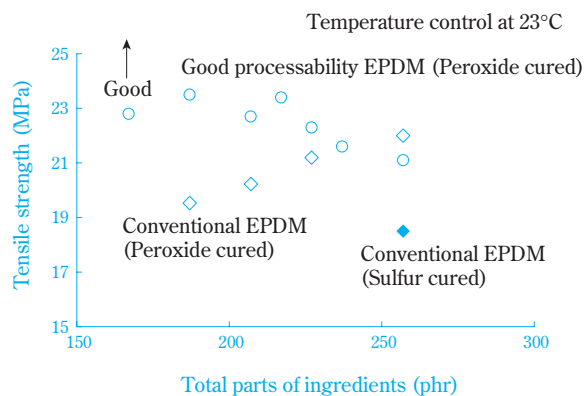


Fig. 8 Relation of Total parts ingredients and Tensile strength

3. 配合量と動倍率（オリジナル）の関係

同一配合量において、過酸化物架橋した易加工性EPDMの動倍率は従来EPDMとほぼ同等であるが、易加工性EPDMは低充填化するとイオウ架橋した従来EPDMを超える低動倍率を発現する⁸⁾(Fig. 9)。

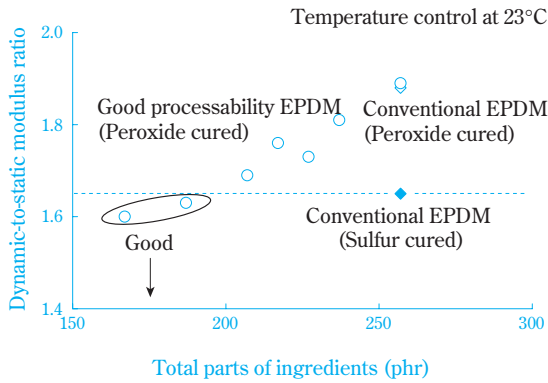
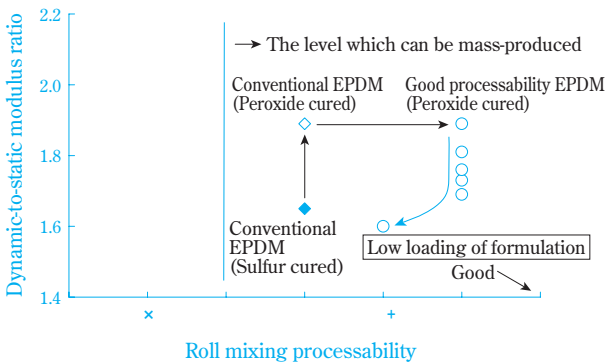


Fig. 9 Relation of Total parts ingredients and Dynamic-to-static modulus ratio⁴⁾

4. ロール加工性と動倍率（オリジナル）の関係

従来EPDMは、イオウ架橋から過酸化物架橋に変更すると架橋密度が低下するため動倍率が悪化する。同一配合量において、易加工性EPDMは従来EPDMとほぼ同等の動倍率を示すが、ロール加工性に優れた特長を有している。易加工性EPDMはロール加工性に優れた分、動倍率向上を目的に配合の低充填化ができる。すなわち、易加工性EPDMは極めて優れた混練加工性を有しながら、過酸化物架橋においてもイオウ架橋した従来EPDMを超える低動倍率を発現する (Fig. 10)。



(remark : excellent, + : very good, : good, : not bad, x : poor)

Fig. 10 Relation of Roll mixing processability and Dynamic-to-static modulus ratio^{4), 10)}

5. 動倍率の耐熱老化性

イオウ架橋した従来EPDMの動倍率は、熱処理す

ると上昇（悪化）する (Fig. 11)。一方、過酸化物架橋したEPDMは、EPDM構造に関係なく、熱処理しても熱処理前の動倍率を保持する。イオウ架橋系は、熱によりポリスルフィド結合からモノスルフィド結合に架橋形態が変化する (Fig. 12)。ポリスルフィド結合が解離すると生成 - S・ラジカル（チルラジカル）がEPDMの二重結合を攻撃して自動酸化反応が開始する。イオウ架橋系の熱劣化はゴム弾性が低下し、剛体へ近づいていく。これは、イオウ架橋したEPDMは、熱劣化により動倍率が悪化することを意味し、熱によって力学物性のみならず、防振特性も悪化する。また、過酸化物架橋したEPDMは、熱に対する力学物性や防振特性が安定しており、マフラーハンガー材等の耐熱仕様に適した防振ゴム材料といえる。

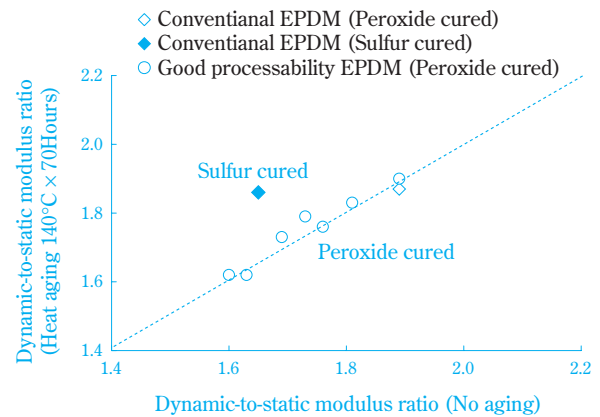


Fig. 11 Heat resistance of Dynamic-to-static modulus ratio⁴⁾

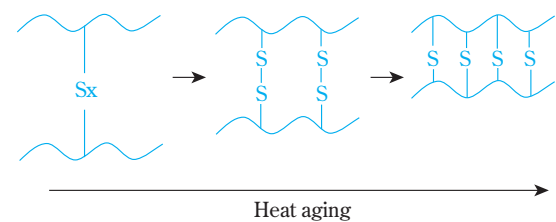


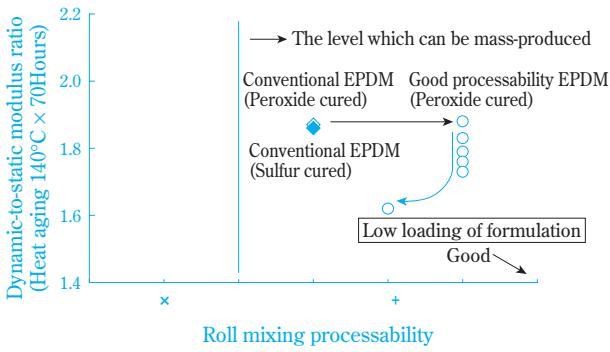
Fig. 12 Change of the cross-linking form which depends on heat aging (sulfur cured)

6. ロール加工性と老化後の動倍率の関係

耐熱仕様の製品においては、熱老化後の物性が重要であり、その観点で再度比較すると、易加工性EPDMは加工性と物性のバランスに優れていることが判る (Fig. 13)。

7. 易加工性EPDMのラインナップ

マフラーハンガーが使用される環境温度は様々で



(remark : excellent, + : very good, : good, : not bad, x : poor)

Fig. 13 Relation of Roll mixing processability and Dynamic-to-static modulus ratio (140°C x 70Hours Heat aging)

あり、温暖地、寒冷地それぞれに対応した易加工性EPDMの検討を行った。具体的には、易加工性EPDMのプロピレン含量(C3'含量)に着目し、動的弾性率の温度依存性について検討した。C3'含量の異なる易加工性EPDMのDSC測定において、いずれのEPDMも約40 付近に微結晶成分に起因する吸熱ピークが存在する。C3'含量20%のEPDMの熱量(ΔH)約21J/gに対し、C3'含量が23%、30%と増えるに伴い、熱量は小さくなり、すなわちC3'含量の増加に伴い、微結晶成分は減少していることが判る。(Fig. 14)。次に、C3'含量の異なる易加工性EPDMについて、動的弾性率の温度依存性を示す(Fig. 15)。EPDMのC3'含量によって、動的弾性率の温度依存性が変化し、C3'含量が低いほど、動的弾性率の温度依存性が大きいことが判る。動的弾性率の温度依存性が高いと、低温での動的弾性率が高くなり、マフラーハンガーからシャーシーへの振動伝達が増大する。よって、寒冷地では、動的弾性率の温度依存性を小さくする

EPDM C3' content (%)	20	23	30
ΔH (J/g)	20.9	8.1	2.2

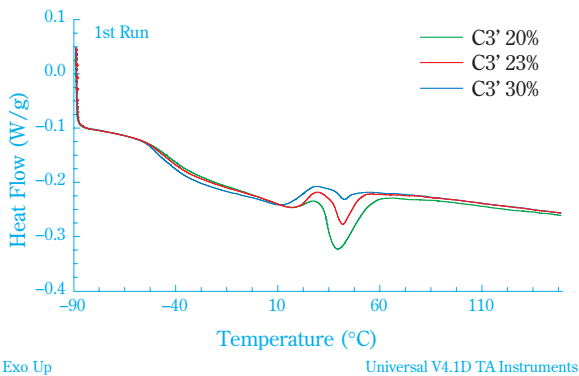


Fig. 14 Relation of C3' content of Good processability EPDM and DSC ΔH

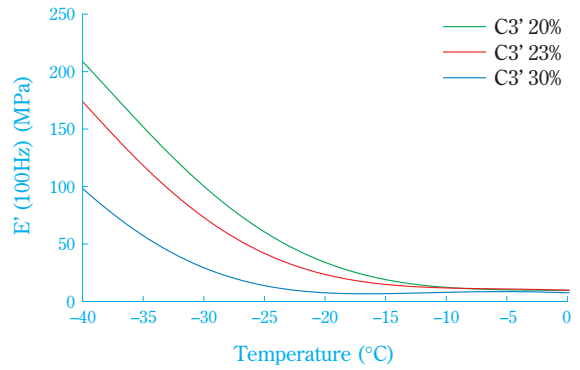


Fig. 15 Relation of Temperature and Dynamic elastic modulus

ことが重要であり、易加工性EPDMのC3'含量は高く設定する必要があることが示唆される。

ところで、前述した混練加工性を b (伸長比) と d (Deformation index) で整理した項目において、易加工性EPDMがロール加工性に優れるのは、最大真応力 m が高いことに起因し、低分子量成分ほど高エチレン含量となるよう設計することによって、低分子量成分も高効率に網目鎖構造に組み込み、粘性項の増大を抑制し、適正な m を保持しているためと考えられた。易加工性EPDMは、DSC測定において、いずれのC3'含量領域でも約40 付近に微結晶成分に起因する吸熱ピークが存在することから、この微結晶成分が弾性項を付与し、適正な m を保持しているものと考えられる。

8. 混練加工性と防振特性のバランス

易加工性EPDMは、従来EPDMに比較して混練加工性に優れる特長を有している。易加工性EPDMの優れた混練加工性を活かし、低充填化して過酸化物架橋を適用すると引張強度や動倍率も優れた値を示し、イオウ架橋の従来EPDM系と比較しても混練加工性と防振特性のバランスに優れていることが判る (Table 4)。

Table 4 Characteristics of various EPDM

EPDM	Conventional EPDM	Conventional EPDM	GP-EPDM	GP-EPDM
Cured system	Sulfur	Peroxide	Peroxide	Low loading
Mixing processability				
Tensile strength				
1) Dynamic-to-static modulus ratio		+		
2) Dynamic-to-static modulus ratio		x		

- 1) No aging
- 2) Heat aging

(remark : excellent, + : very good, : good, : not bad, x : poor)

おわりに

EPDMを巡る環境は、自動車産業構造や社会的要請を受けながら大きく変化しつつあり、中でもグローバル化対応や環境対応は避けて通れないものといえる。本防振ゴム用易加工性EPDMは、シーズの観点から開発したものであるが、まさにニーズ（環境対応）に合致したのちと考える。我々は、易加工性EPDMシリーズの開発に注力しており、スポンジ用途向けに先行して上市した高ジエンタイプも混練時間の短縮が図れることから、順次拡大している。該高ジエンタイプの易加工性EPDMについては、別途、紹介したい。今後も自動車の機能構造の変化や要求性能の変化に対応したEPDMの開発に注力していく。

引用文献

- 1) “Worldwide Rubber Statistics 2006”, International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.
- 2) 谷本 義雄, “ゴム工業便覧”, 第4版, 日本ゴム協会編, 日本ゴム協会 (1994), p.309.
- 3) Robert JL de Visser, “one-day conference organized by European Rubber Journal” (1996), p.5.
- 4) 中野 貞之, “久留米地域若手リーダーゴム技術者人材育成講座 実習予備テキスト別冊”, (株)久留米リサーチ・パーク (2006).
- 5) 三井石油化学工業(株), 鬼怒川ゴム工業(株), 特許3274706 (2002).
- 6) 住友化学(株), 特許3309427 (2002).
- 7) 山下 晋三, 金子 東助, “架橋剤ハンドブック”, 初版, 大成社 (1981), p.20.
- 8) 住友化学(株), 特開2006-249401 (2006).
- 9) N.Tokita, and I.Pliskin, *Rubber Chem. Technol.*, 46, 1166 (1973).
- 10) 中野 貞之, 佐々 龍生, 日本ゴム協会誌, 79 (11), 537 (2006).

PROFILE



中野 貞之
Sadayuki NAKANO
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主任研究員



佐々 龍生
Tatsuo SASSA
住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員