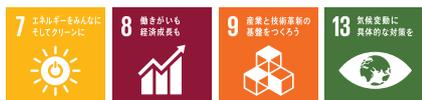


耐寒性に優れるEPDMの開発



住友化学株式会社

エネルギー・機能材料研究所

渡部 健太*

中野 貞之

Development of EPDM with Excellent Cold Resistance

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Energy & Functional Materials Research Laboratory

Kenta WATANABE

Sadayuki NAKANO

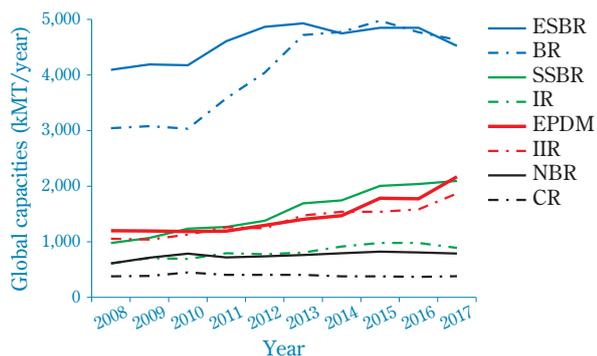
In recent years, demand has been increasing for rubber products having rubber elasticity in a low temperature range, that is, excellent cold resistance. In order to improve the cold resistance of rubber products, it is extremely important to improve the cold resistance of the main component, synthetic rubber. We have developed novel ESPRENE® EPDMs that have excellent cold resistance which is greater than conventional EPDMs by controlling composition distribution and copolymerizability with our proprietary technology. In this paper, we introduce the development of EPDMs with excellent cold resistance.

はじめに

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム (EPDM) の生産能力は各種の合成ゴムの中でスチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR) に次ぐ規模とされている (Fig. 1)¹⁾。EPDMは天然ゴム (NR)、SBR及びBR等のジエン系ゴムと比較して、ポ

リマー主鎖に二重結合を持たないことから、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れている。また、極性基を有さないことから、分子間力が低く、フィラーを高充填できるという特長も併せもっている。このような特長を有することから、EPDMは各種ウェザーストリップ類、ラジエーター/ヒーターホース類、ブレーキホース及び各種防振ゴムなどの自動車用ゴム部品、その他の用途として、防水シート、建築パッキン、電線ケーブル、NRなどのジエン系ゴムの耐候性・耐オゾン性改良材、熱可塑性エラストマーの原料や鉱物油の粘度指数向上剤など、幅広い用途に用いられている²⁾。

それぞれの用途において要求される機械的強度、粘弾性特性、耐熱性、耐寒性などの物性は異なるものの、部品メーカーや自動車メーカーではゴム製品の安全性を向上させたり、自動車の快適性を改善したりするために、常に物性や品質の優れた製品を作り出そうとしており、原料である合成ゴムに対しても数多くの改良ニーズが存在する。要求される特性の中でも、耐寒性は重要な特性の1つである。低温下においても、ゴム弾性を有する、すなわち、耐寒性に優れることが、低温下でのゴム製品の信頼性に繋がってくる。そのため、以前より、EPDMの耐寒性に関する研究開発が行われてきており、例えば、EPDMのポリマー構造面及び配合面から低温領域の特性を改良する報告がなされている³⁾。最近では、低温下においても、耐寒性に優れるゴム製品の要求がさらに高まりつつある。例えば、燃料電池自動車 (FCV) の普及に向けて、各地域に水素ステーションが設置されつつあり、FCVへの水素の充填



ESBR: Emulsion styrene-butadiene rubber
BR: Polybutadiene rubber
SSBR: Solution styrene-butadiene rubber
IR: Polyisoprene rubber
EPDM: Ethylene-propylene-diene terpolymer
IIR: Butyl rubber
NBR: Acrylonitrile-butadiene rubber
CR: Polychloroprene rubber

Fig. 1 Trend of synthetic rubber production capacities in the world
Created using data from cited reference 1).

* 現所属：住友化学アジア

の際には、ガスの断熱圧縮により温度が上昇するため、水素を -40°C に冷却しておくこととなっている。このため、ディスペンサーについては -40°C という低温下でもシール性能を有するシール材が要求されている^{4)~6)}。さらに、北米や欧州、ロシアなどの寒冷地域において、従来のゴム製品以上の安全性や快適性を追求していることも要因の1つであると思われる。このように近年、需要が高まりつつある耐寒性に着目して、当社独自の技術により、従来のEPDMを上回る耐寒性を有するエスプレン® EPDMの開発に成功したので、紹介する。

EPDMのポリマー構造と耐寒性

1. EPDMのモノマー組成比とガラス転移温度

EPDMの耐寒性は重要な物性の1つであり、従来より研究開発が盛んにおこなわれている。LinnigらはX線回折によりエチレン・プロピレン共重合体ゴム (EPM) のプロピレン含量と結晶化度の関係を研究しており、プロピレン含量が40 wt% (31 mol%) 以下になるとエチレン部が結晶化することを報告している⁷⁾。さらに、Maurerらは示差熱分析 (DTA) を用いて、EPMのエチレン/プロピレンの共重合比とガラス転移温度 (T_g) の関係を示している⁸⁾。一般的に市販されているEP(D)Mのエチレン含量は40~80 wt%程度であるが、エチレン含量が55 wt% (65 mol%) 前後で T_g は極小値

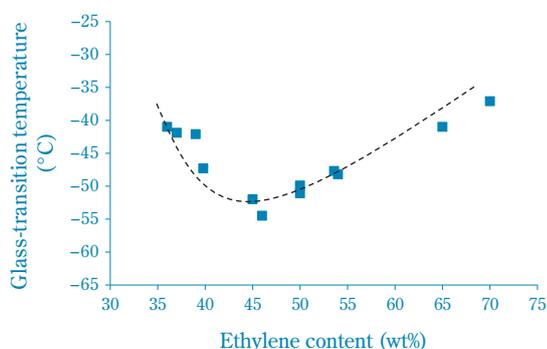


Fig. 2 Ethylene content and T_g of several EPDMs

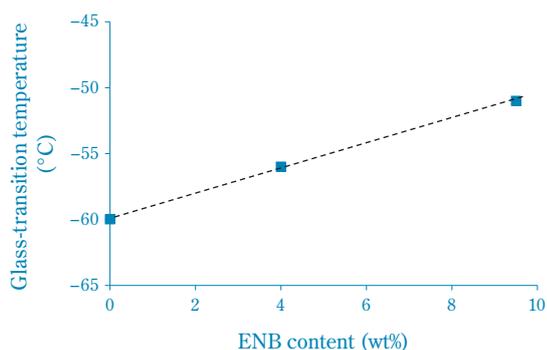


Fig. 3 ENB content and T_g of several EPDMs

となることが報告されている。なお、 T_g が極小値となるエチレン含量よりも、さらにエチレン含量を低下させたEPMは、 T_g が上昇することが分かっている。これはプロピレン含量の増加に伴い、水素よりもかさ高いメチル基 ($-\text{CH}_3$) の数が増えて、ポリマー鎖の回転運動が遅くなることに起因していると考えられる⁹⁾。

第3成分であるジエン成分を導入したEPDMにおいても、EPMと同様の関係が成り立ち、エチレン含量と T_g の関係はFig. 2に示すとおりである。エチレン連鎖はEPDMの重合触媒や重合条件にも依存するため、 T_g が最も低くなるエチレン含量は一定ではないものの、エチレン単位が7個以上配列した場合にエチレン部は結晶化可能と報告されており⁷⁾、16個以上の連鎖はX線回折によって検出できるような結晶を形成するとも言われていることから¹⁰⁾、エチレンとプロピレンの共重合比やエチレン連鎖の割合がEPDMの耐寒性に大きな影響を与えていることは明らかである。さらに、ジエン含量も T_g に影響を及ぼしており、ジエン成分として5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) を用いた場合には、ENB含量の増加に伴い、 T_g は上昇していく傾向にある (Fig. 3)。ENBはエチレンやプロピレンよりもかさ高いモノマーであるため、 T_g が上昇していると考えられる。

2. EPDMの組成分布とエチレン連鎖

EPDMのポリマー構造として、エチレン/プロピレンの組成比、組成分布、分子量、分子量分布、ジエン成分の種類、ジエン含量、分岐などが挙げられるが、前述のようにエチレン/プロピレンの組成比は耐寒性への影響が最も大きいと思われる。EPDMの組成を低エチレン含量とすることにより、耐寒性は顕著に向上するが、近年、単なる低エチレン含量のEPDMでは、求められている耐寒性の水準を必ずしも満足できなくなってきた。この要因として、従来の低エチレン含量のEPDMは平均エチレン含量は低いものの、エチレン含量の分布が存在するために、平均エチレン含量よりも高いエチレン含量のEPDMが含まれているためと考えられる。さらに、同じエチレン含量であっても、ポリマー鎖中のエチレン連鎖の割合が高いと、エチレンの結晶化が起りやすいと推測される。

エチレンの組成分布を解析するために、エチレン含量が49 wt%のEPMを用いて、温度勾配相互作用クロマトグラフィー (TG-IC) を測定した (Fig. 4)。TG-ICの測定条件は以下の通りである。測定溶媒：オルトジクロロベンゼン、測定温度： $-15\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。TG-ICはポリマー中の結晶性成分のグラファイトへの吸着の強弱を利用して、結晶性の異なる成分を分別できる分析手法であり¹¹⁾、EPDMのような低結晶性の合成ゴムであっても分別でき、組成分布の情報が得られる点が

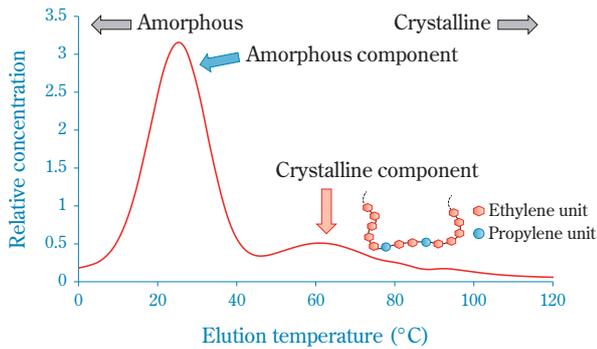


Fig. 4 Analysis of composition distribution of EPM

特長である。TG-ICでは高温で溶出する成分ほど、結晶性が高い成分となる。TG-ICの測定結果より、主な成分は20～30℃で溶出する非晶性成分であるのに対して、60℃付近で溶出する結晶性成分も存在することが分かった。もし、エチレン含量が49 wt%のEPMのみであれば、エチレン含量が十分に低いためこのような結晶性成分は存在しないと考えられることから、エチレン含量が49 wt%よりも高いEPMが存在することが示唆された。このような結晶性成分の存在はゴム製品の耐寒性に悪影響を及ぼすと考えられる。したがって、従来の低エチレン含量のEPDMよりも耐寒性に優れたEPDMを作り出すためには、このような結晶性成分の比率を低減させ、非晶性成分の比率を高めることが重要と考えられる。

次に、エチレン連鎖を解析するために、エチレン含量が49 wt%のEPMの¹³C NMRを測定した。¹³C NMRの測定条件は以下の通りである。測定溶媒：1,2-ジクロロベンゼン/1,2-ジクロロベンゼン-d₄ (80/20容積比)、測定温度：130℃、化学シフト値基準：テトラメチルシラン。¹³C NMRによって、エチレン連鎖の割合 (EEE) やモノマーの反応性比の積 (r_1r_2) を解析できることが報告されており¹²⁾、本稿では r_1 及び r_2 はそれぞれエチレン及びプロピレンの反応性比、EEEは3連子 (エチレン単位及びプロピレン単位の2種類を構成単位とし、3個の構成単位からなる構成連鎖) 全体におけるエチレン-エチレン-エチレン3連子分布の割合を示す。 r_1r_2

が0の場合、一方のモノマーが連続して重合されず、交互共重合になることを示し、 r_1r_2 が1の場合、同種のモノマーが連続して共重合する確率と連続しない確率が等しいことを示している。 r_1r_2 が1より大きい場合は、同種のモノマー同士の重合が連続的に起こる確率が大きくなり、得られるポリマーのブロック性が増してくる。さらに、EEEの割合が高いほど、エチレン部が結晶化しやすいことを示している。

EPMの r_1r_2 は0.71であり、交互共重合性があまり高くないため、エチレン連鎖が発生しうることが確認できた。さらに、EEEの割合は22 mol%であり、このようなエチレン連鎖の一部が結晶性成分であると考えられる。以上より、重合時の交互共重合性を高め、かつ、エチレン連鎖の割合を低減することによって、結晶化するエチレン部の比率が低下した耐寒性に優れたEPDM構造になると考えた。

実験方法

1. 原材料

本実験で用いたEPDMをTable 1に示す。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2が新規に開発した耐寒性に優れたEPDMであり、EPDM-A及びEPDM-Bはバナジウム系のチーグラ-ナッタ触媒、EPDM-C及びEPDM-Dはメタロセン触媒により重合された市販のEPDMである。いずれもエチレン含量が低く、耐寒性に優れると考えられるEPDMを選択した。エチレン含量及びENB含量は当社で測定した値である (エチレン+プロピレン+ENB=100 wt%)。また、本実験で混練時に用いた配合をTable 2に示す。

2. 混練及び加硫条件

1.7 Lバンバリーミキサーを用いて、加硫剤及び加硫促進剤以外の原材料を混練した。充填率は65%、ローターの回転数は60 rpm、混練時間は5分間とした。加硫剤及び加硫促進剤は8インチロールを用いて、40℃で3分間混練した。混練したコンパウンドはプレス成形機を用いて、170℃で15分間プレス成形することにより、加硫ゴムシート (プレスシート) を得た。

Table 1 Characteristics of EPDMs used in this work

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Catalyst		Modified vanadium	Modified vanadium	Vanadium	Vanadium	Metallocene	Metallocene
Mooney viscosity (ML 1+4 125 °C)		53	83	59	81	58	65
Ethylene content	wt%	46	49	50	51	35	40
ENB content	wt%	8.5	3.5	10.0	3.5	14.0	9.0

Table 2 Raw materials and compound position

Ingredient	Function	phr	wt%
EPDM	Polymer	100	49.6
FEF CB (N550)	Filler	60	29.8
Paraffinic oil	Plasticizer	30	14.9
Zinc oxide	Activator	5	2.5
Stearic acid	Activator	1	0.5
Sulfur	Curative	1.5	0.7
ZDBC (BZ)	Accelerator	2	1.0
TMTD (TT)	Accelerator	0.5	0.2
DPTT (TRA)	Accelerator	0.5	0.2
MBT (M)	Accelerator	1	0.5
Total		201.5	100

耐寒性に優れたEPDMの分子設計

前述したように、耐寒性に優れたEPDMの分子設計として、低エチレン含量とするだけでなく、高エチレン含量成分の生成を抑制する、つまり、組成分布を狭くすることによって耐寒性が向上すると考えた。さらに重合時にエチレンとプロピレンの交互共重合性を高めることでポリマー鎖中のエチレン連鎖を低減することによって、エチレンの結晶性を低下させることも重要であると考えた。検討の結果、触媒及び重合条件を工夫することで、このような分子設計の耐寒性に優れたEPDM、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2が得られることを見出した。これらEPDMの分子設計を一般的なバナジウム系のチーグラマー・ナッタ触媒やメタロセン触媒で重合されたEPDM-A～EPDM-Dと対比させながら説明する。

TG-ICにより分析した6種類のEPDMの組成分布をFig. 5に示す。EPDM-A及びEPDM-Bはメインのピークが最も高温側（約40℃）に存在しており、かつ60℃以上の高温領域においても溶出成分が確認され、結晶性成分が存在していることが分かった。EPDM-C及びEPDM-Dはピークが低温側にシフトしており、結晶性成分がほとんど存在しないことが確認された。一方、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2はピークが最も低温側にあり、さらにEPDM-A及びEPDM-Bのような高温下の溶出成分がほとんど存在しないことから、結晶性成分の比率が非常に低くなっている。このようにNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2は組成分布が非常

Table 3 The width of T_g and T_g of each EPDM

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
T_g	°C	-53	-58	-50	-56	-40	-46
Width of T_g	°C	4.0	3.5	5.1	5.8	4.8	4.9

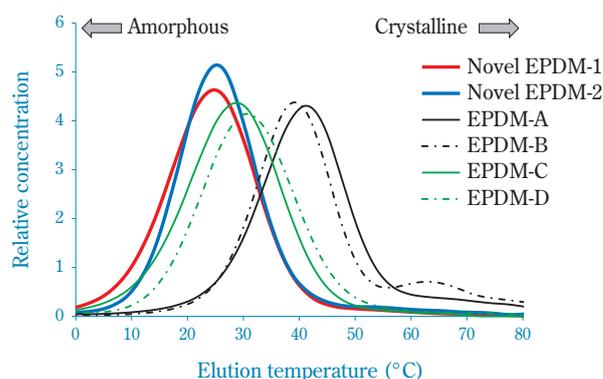


Fig. 5 Analysis of composition distribution of EPDMs

に狭く、結晶性成分がほとんど存在しないという期待通りの組成分布であることが確認できた。

次に、6種類のEPDMについて、示差走査熱量計(DSC)により、 T_g 及び T_g 幅を分析した(Table 3)。DSCの測定条件は1st run、昇温速度：5℃/minである。Novel EPDM-1はENB含量が同程度であるEPDM-A、EPDM-C及びEPDM-Dと比較して、 T_g が最も低く、 T_g 幅も狭いことが分かった。 T_g 幅が狭いという結果は、TG-ICから得られた結果と同様に組成分布が狭い構造であることを示唆している。さらに、Novel EPDM-2はNovel EPDM-1及びENB含量が同程度であるEPDM-Bと比較しても、最も低い T_g を示した。Novel EPDM-2はNovel EPDM-1よりもENB含量が低いために低 T_g となっている。EPDM-C及びEPDM-Dには結晶性成分はほとんど存在しないものの、エチレン含量が非常に低く、メチル基が多数存在するために、ポリマー鎖の回転運動が遅くなり、 T_g が高くなっていると推定される。

Novel EPDM-1とEPDM-AのDSCチャートをFig. 6に示す。EPDM-Aは-25℃付近に吸熱ピークの存在が確認され、この成分はTG-ICで60℃付近に溶出する結晶性成分と同一と考えられる。このような結晶性成分は約0℃以下で結晶化することから、耐寒性に悪影響を与えられとされる。Novel EPDM-1はこのような吸熱ピークが存在しておらず、結晶性成分がほとんど存在しないというTG-ICの結果を支持するデータとなっている。このように組成分布を狭くすることで、低温下での結晶性成分を大幅に低減することが可能であることが確認された。

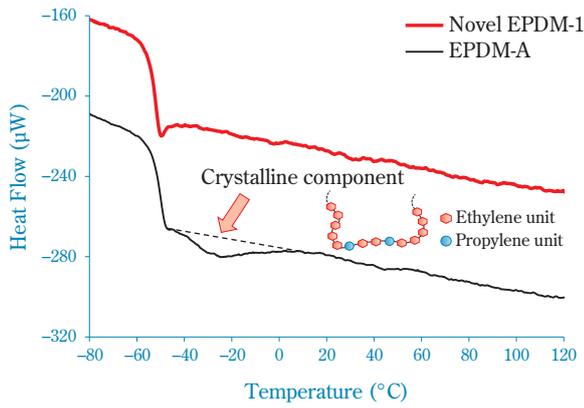


Fig. 6 DSC charts of Novel EPDM-1 and EPDM-A

¹³C NMRにより分析した6種類のEPDMの r_{1r_2} 及びエチレン連鎖をFig. 7及びTable 4に示す。

EPDM-A及びEPDM-Bは r_{1r_2} が1よりも小さく、重合時のブロック性は高くないものの、エチレン含量が比較的高いことから、エチレン連鎖の割合は高くなっている。エチレン連鎖の割合が高いという結果は結晶性成分が存在するというこれまでの分析結果と一致する。EPDM-DはEPDM-A及びEPDM-Bよりもやや r_{1r_2} が大きいかかわらず、エチレン連鎖の割合は低くなっている。これはエチレン含量が40 wt%と低いことが要因と思われる。EPDM-Cは r_{1r_2} が1.47と最大であったことから、重合時に同種のモノマー同士の重合が連続的に起こりやすくなっていると推定される。しかしながら、EPDM-Cはエチレン含量が35 wt%と非常に低いために、エチレン連鎖の割合はあまり高くないと考えられる。一方、Novel EPDM-1

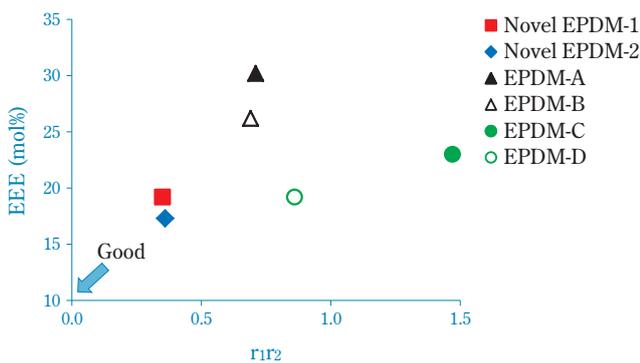


Fig. 7 Product of monomer reactivity ratio and ratio of ethylene chain of each EPDM

Table 4 Product of monomer reactivity ratio and ratio of ethylene chain of each EPDM

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
r_{1r_2}		0.35	0.36	0.71	0.69	1.47	0.86
EEE	mol%	19.2	17.3	30.2	26.2	23.0	19.2

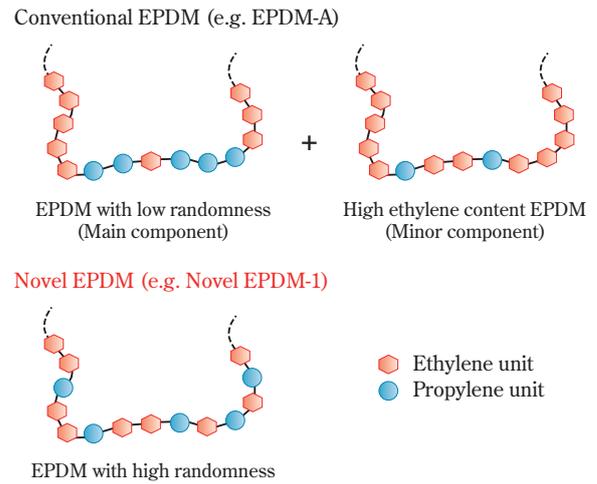


Fig. 8 Image of polymer chain of conventional EPDM and novel EPDM

及びNovel EPDM-2の r_{1r_2} はそれぞれ0.35、0.36であり、最も交互共重合性が高いことが確認できた。さらに、エチレン連鎖の割合も最も低く、エチレンの結晶化を起こしにくいポリマー構造であることが分かった。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2のエチレン含量はそれぞれ46 wt%、49 wt%であり、EPDM-C及びEPDM-Dと比較して、エチレン含量が高いにもかかわらず、エチレン連鎖の割合は低くなっていることから、交互共重合性が高くなっていることを示唆している。

結論として、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は組成分布を狭くすることによって、結晶性成分となる高エチレン含量の成分が大きく低減され、非晶性成分の比率が大幅に増大している。さらに、交互共重合性を高め、エチレン連鎖の割合を低減することによっても、エチレン連鎖の結晶化を抑制している。EPDM-AとNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2のポリマー鎖のイメージをFig. 8に示す。このような分子設計とすることで、加硫ゴムの耐寒性の大幅な向上が期待される。

加硫ゴムの耐寒性

1. 耐寒性の評価手法

前述した6種類のEPDMをTable 2に示す配合にて、同一の混練条件で混練し、プレス成形すること

で、加硫ゴムシートを得た。この加硫ゴムシートを用いて、各種加硫ゴムの耐寒性を測定した。加硫ゴムの耐寒性の評価方法としては、ゲーマンねじり試験や低温弾性回復試験 (TR 試験)、低温における圧縮永久歪 (C. set) などが挙げられ、JIS K 6261やJIS K 6262に規定されている。実際のゴム製品の開発では、それぞれの用途における使用方法や環境を想定した評価方法が用いられている。

2. ゲーマンねじり試験による耐寒性

ゲーマンねじり試験は凍結温度から室温までの温度範囲にわたり、ねじりワイヤを介して試験片 (加硫ゴムシート) をねじり、試験片のねじれ角を測定することによって、ねじり剛性を求める評価方法である。

6種類のEPDMの加硫ゴムシートのゲーマンねじり試験の結果を Fig. 9 及び Table 5 に示す。T2、T5、T10、T100はモジュラスが23℃の2、5、10、100倍になる温度を示し、低いほど耐寒性に優れることを示している。

T100の序列は Table 3 に示した6種類のEPDMの T_g の序列とほぼ同じであり、 T_g の影響が大きいことを示している。Fig. 9 において、Novel EPDM-2とEPDM-Bを比較すると、ねじれ角の立ち上がり温度はほぼ同等であるが、その後のねじれ角の立ち上がりはNovel EPDM-2の方が急になっていることが分かる。Novel

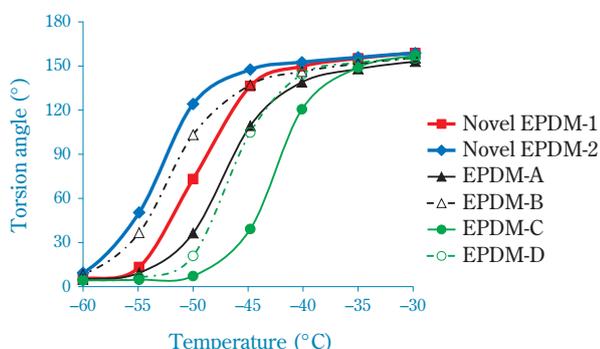


Fig. 9 Relation between temperature and helix angle in Gehman torsion test of vulcanized rubber

Table 5 T_g and ratio of modulus in Gehman torsion test of vulcanized rubber

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)							
Gehman torsion test							
T_g	°C	-51	-56	-50	-54	-43	-47
T2	°C	-44	-50	-36	-44	-37	-41
T5	°C	-47	-53	-46	-50	-40	-45
T10	°C	-50	-55	-48	-52	-42	-46
T100	°C	-55	-60	-55	-59	-48	-52

EPDM-2はEPDM-Bよりも結晶性成分が少ないために、温度上昇に伴って、ねじれ角が大きくなっていると考えられる。この関係はNovel EPDM-1とEPDM-Aに関しても同様である。一方、EPDM-C及びEPDM-Dに関しては、 T_g が高いことから、ねじれ角の立ち上がり温度が高く、低温下の柔軟性に劣っていると判断できる。このように、ゲーマンねじり試験においては、 T_g 及び結晶性成分の影響が大きいことが確認でき、従来のEPDMと比較してNovel EPDM-2が最も優れていることが判明した。

3. TR 試験による耐寒性

TR試験は伸長後、低温で凍結された試験片 (加硫ゴムシート) が、温度上昇に伴い、弾性を回復して、一定の収縮率に達したとき、その温度を求めるために行う評価方法である。

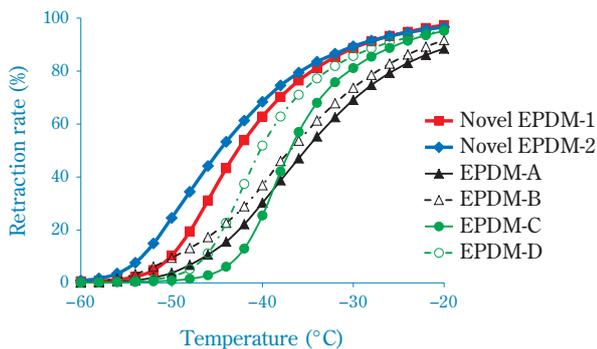
6種類のEPDMの加硫ゴムシートのゲーマンねじり試験の結果を Fig. 10 及び Table 6 に示す。TR10、TR30、TR50、TR70は収縮率が10%、30%、50%、70%になる温度を示し、低いほど耐寒性に優れることを示している。

Novel EPDM-1をEPDM-A、EPDM-C及びEPDM-Dと比較すると、TR10～TR70の全ての指標において優れていることが分かった。EPDM-Aは結晶性成分が存在することが、耐寒性に劣る原因と考えられる。EPDM-Cは T_g が高いためにTR10に最も劣っていると思われる。Novel EPDM-1は結晶性成分がほぼ存在せず、 T_g が低いため、TR試験において非常に優れた耐寒性を示している。なお、TR10の序列は Table 3 に示した6種類のEPDMの T_g の序列とほぼ同じであるため、収縮が始まる時の指標であるTR10は T_g の影響が大きいことを示している。

さらに、Novel EPDM-2をNovel EPDM-1と比較すると、TR10～TR70の全ての指標において、さらに優れた耐寒性を示した。これは組成分布が狭く、交互共重合性が高いことだけでなく、ENB含量を3.5%と低くしたことにより、 T_g が低くなっているためと考えられる。ゲーマンねじり試験と同様に、TR試験に

Table 6 TR10, TR30, TR50 and TR70 in low temperature retraction test of vulcanized rubber

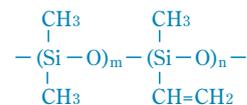
Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Unvulcanized Properties							
Mooney viscosity (ML 1+4 100°C)		48	75	51	77	58	68
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)							
TR test (50% elongation)							
TR10	°C	-50	-53	-46	-50	-43	-46
TR30	°C	-46	-49	-40	-42	-40	-43
TR50	°C	-43	-45	-35	-37	-37	-40
TR70	°C	-38	-40	-30	-31	-34	-36

**Fig. 10** Relation between temperature and retraction rate in low temperature retraction test of vulcanized rubber

においても、Novel EPDM-2が最も耐寒性に優れていることが判明した。一方、Novel EPDM-1はTR10～TR70に関してはNovel EPDM-2に次いで2番目に優れるという結果であったが、6種類のEPDMの中では最もムーニー粘度が低いため、コンパウンドのムーニー粘度も低くなり、加工性や成形性に優れると想定される。すなわち、Novel EPDM-1は低粘度が要求される加工性や成形性が重要な用途・配合に好ましいポリマー構造と言える。

他ゴム代替を目指して

これまで述べてきたように、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は各種耐寒性の指標において、従来のEPDMよりも優れていることを示してきた。一方、ゴム製品においては、高機能ではあるが高コストな合成ゴムを別の合成ゴムで代替することがある。耐寒性に優れた合成ゴムとしては、例えばシリコンゴムが挙げられる。シリコンゴムの中でも、ビニルメチルシリコンゴム (VMQ) は汎用的で幅広く使用されている (Fig. 11)。VMQをNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2で代替することが可能か検証するために、耐寒性の比較評価を行った。

**Fig. 11** Vinyl methyl silicone rubber**Table 7** Raw materials and compound position

Ingredient	Function	phr	wt%
EPDM	Polymer	100	49.6
FEF CB (N550)	Filler	60	29.8
Paraffinic oil	Plasticizer	30	14.9
Zinc oxide	Activator	5	2.5
Stearic acid	Activator	1	0.5
Dicumyl peroxide	Crosslinking agent	2.7	1.3
Ethylene glycol dimethacrylate	Co-agent	2	1.0
Total		200.7	100

VMQとして、東レ・ダウコーニング株式会社製SH851Uを用いた。SH851Uと架橋剤であるRC-4 (50P) (2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, 50%マスターバッチ) 0.6 phrを8インチロールを用いて、40°Cで3分間混練した。混練したコンパウンドは、プレス成形機を用いて170°Cで10分間プレス成形した。次に、得られたプレスシートをギアオープン中にて200°Cで4時間の条件で2次架橋し、架橋ゴムシート (プレスシート) を得た。

なお、VMQの架橋に用いた架橋剤が有機過酸化化物 (PO) であったことから、架橋剤の種類を合わせるために、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2についてもTable 7に示すPOを使用した配合を用いて混練した。プレス成形の条件を170°Cで20分間に変更した以外は、これまでと同様の条件で架橋ゴムシート (プレスシート) を作製した。

TR試験にて、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2とVMQを評価した結果をFig. 12及びTable 8に示す。-40°C以上の温度ではVMQの方が収縮率が大き

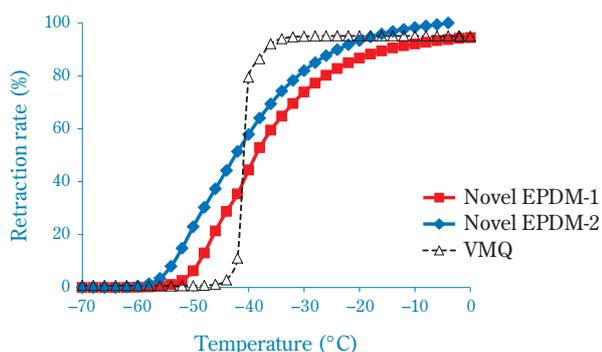


Fig. 12 Relation between temperature and retraction rate in low temperature retraction test of vulcanized rubber

Table 8 TR10, TR30, TR50 and TR70 in low temperature retraction test of vulcanized rubber

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	VMQ
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)				
TR test (50% elongation)				
TR10	°C	-49	-53	-40
TR30	°C	-43	-48	-40
TR50	°C	-38	-42	-39
TR70	°C	-33	-36	-39

く、TR70が優れていた。一方、-40 °C未満の低温領域においては、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2の方がVMQよりも収縮率が大きく、TR10～TR50では優れていた。さらに、-50 °CにおけるC. setではVMQが100%であったのに対して、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2はそれぞれ84%、80%であり、-50 °CのC. setに関しても優れることを確認した。

このように、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は-40 °C未満の低温領域においてVMQよりも耐寒性に優れており、用途や要求される物性によっては、VMQを代替できる可能性があることが示唆された。

おわりに

本稿にて述べてきたとおり、耐寒性に優れたEPDMの開発の一端を紹介した。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は従来のEPDMと比較して組成分が狭く、交互共重合性が高い分子設計とすることで、結晶性成分を大きく減少させ、エチレン連鎖の割合を低減させている。このような分子構造とすることで、様々な耐寒性を向上させることに成功しており、各種ゴム製品の高機能化に貢献するものと期待される。

年々、ゴム製品に求められる性能のレベルは高くなり、より高度な技術が要求されるようになってきている。今後も、このような技術開発を継続し、ゴム製品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きたい。

引用文献

- 1) “Worldwide Rubber Statistics”, International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc. (2017), p. 11.
- 2) 日本ゴム協会編, “ゴム工業便覧”, 第4版, 日本ゴム協会 (1994), p. 309.
- 3) 小田 康博, 住友化学, **1978-I**, 45 (1978).
- 4) 山辺 純一郎 ほか, 日本ゴム協会誌, **83**, 159 (2010).
- 5) 西村 伸, 日本ゴム協会誌, **86**, 360 (2013).
- 6) 古賀 敦, 日本ゴム協会誌, **89**, 307 (2016).
- 7) F. J. Linnig and E. J. Parks, *J. Applied Polymer Sci.*, **8**, 2645 (1964).
- 8) J. J. Maurer, *Rubb. Chem. Tech.*, **38**, 979 (1965).
- 9) 日本ゴム協会編, “新版 ゴム技術の基礎”, 改訂版, 日本ゴム協会 (2002), p. 100.
- 10) J. F. Jackson *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 2119 (1963).
- 11) R. Cong, *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 3062 (2011).
- 12) M. Kakugo, *et al.*, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).

PROFILE



渡部 健太
Kenta WATANABE
住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
研究員
(現所属：住友化学アジア)



中野 貞之
Sadayuki NAKANO
住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員