山田 英介・稲垣 慎二

Improvement in Properties of Rubber with Co-oligomer Containing Fluorine Atom, Part 2. FKM/EPDM Blends with Co-oligomer Containing Fluorine Atom**Eisuke YAMADA, Shinji INAGAKI (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology 470-0392 Yachigusa, Yakusa, Toyota, 470-0392, Japan)**

The Block and random co-oligomers were synthesized by radical re- or co-telomerization of methacrylate monomer with fluoroalkyl group and styrene in carbon tetrabromide as a telogen. Using both co-oligomers, FKM/EPDM blends can be easily obtained and physical properties of vulcanized FKM/EPDM blends are improved compared with vulcanized control blend. From these results, it was recognized that co-oligomers show the action of compatibilizer and co-vulcanizing agent. The effect of surface modification of block co-oligomer on EPDM vulcanizates was remarkable, but the difference between block and random co-oligomer on physical properties of rubber blends was poorly characterized.

(Received on May 6, 1999)

Key Word : Co-oligomer, Block co-oligomer, Random co-oligomer, FKM/EPDM rubber blends, Compatibilizer

1. 緒 言

ポリマーブレンドの分野において、架橋が重視され、しかも諸物性に対して異種ポリマー間の架橋が問題となるのはゴムブレンドである。特殊な例として、ポリマーブレンドを用いた熱可塑性エラストマーに架橋反応を利用し相分離構造を安定化したものがある。工業的に使用されるゴム製品は、性能面やコスト面などで、そのほとんどがゴムブレンド系であり、また、配合副資材もブレンド材の一種と見なすことができる。

分子鎖構造が類似しているゴムや相溶性パラメ

ーター(SP 値)の近いゴムどうし、例えば、BR/SBR ブレンドにおいては、ブレンド物が過酸化ベンゾイルなどの架橋剤による架橋物によってかなり相溶化が進み一相構造に近くなる^{1,2)}。しかし、引張物性などは加成性が得られる例は少ない。また、耐油性や耐熱性などの特徴をもつゴムと汎用ゴムあるいは SP 値が離れているゴムどうしのブレンドでは、更に加成性から大きく負にはずれることが多い。熱可塑性プラスチックのポリマーブレンドでは、相溶化剤を用い安定な相分離構造を積極的に生成させて成功しているが^{3,4)}、ゴムブレンドでは相溶性や共架橋が問題であるにもかかわらず、加硫工程や副資材によりある程度の物性が得られるために、相溶化剤の検討はあまりなされていない。本論文では、フッ化アルキル

†本報を「含フッ素コオリゴマーによる合成ゴムの高性能化(第2報)」とする。

基を分子中に有するコオリゴマーを各種合成し、フッ素ゴム(FKM)とエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体(EPDM)をブレンドする際に配合してその効果を検討した。フッ化アルキル基を有する化合物は発水および耐油性をもち、表面自由エネルギーの減少や摩擦係数の低下の機能をもっており、汎用高分子の表面改質剤として用いられている。また、分子鎖端にハロゲン原子を有するオリゴマーは、これまでに別報で報告

しているように^{5,6)}、ゴムに対して加工助剤、架橋剤および補強剤等の機能を有している。ここで合成したコオリゴマーは側鎖にパーフルオロアルキル基又はフルオロアルキル基をもつメタクリレートを一成分とするスチレンとのブロックあるいはランダムコオリゴマーであり、末端に臭素原子を有している。ブロックコオリゴマーについては、EPDMに配合することによって、架橋物の表面改質をすることができ、耐油性を大幅に改良することを先に認めている⁷⁾。

2. 実 験

2.1 使用試薬および材料

タキソゲンとしてのスチレン(St)は市販品を、テトラフルオロプロピルメタクリレート(TFPMA)およびペンタフルオロプロピルメタクリレート(PFPMA)は、ダイキン工業株式会社製のものをそれぞれ常法どおり禁止剤を除去した後、減圧蒸留精製して用いた。開始剤のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)はエタノール溶液から再結晶精製して用いた。溶剤のテトラヒドロフラン(THF)は脱水してから単蒸留し、四臭化炭素(CBr₄)は市販特級品をそのまま用いた。EPDMは日本合成ゴム株式会社製のEP-24を使用した。フッ素ゴムはダイキン工業株式会社製の過酸化物加硫用、ダイエルG 902を使用した。ゴムの配合薬品は市販品を使用した。

2.2 コオリゴマーの合成

フッ化アルキル基を有するコオリゴマーは2種類合成した。一つは、AB形ブロックコオリゴマ

Table 1 Preparation and properties of block co-oligomers

No.	Macrotelogen $\overline{M}_n$	Molar ratio	Yield (%)	mp (°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
BP-7	2000	60/1	75	66-85	4600	8600	1.87
BP-8	2800	40/1	60	58-73	4300	7000	1.63
BP-9	2900	60/1	83	60-78	5200	10200	1.96
BP-10	4200	60/1	55	56-64	5700	9500	1.67
BP-11	5200	60/1	77	58-66	6400	10400	1.62
BP-12	3500	20/1	52	52-68	3700	5200	1.42
BP-13	3500	60/1	74	54-76	4100	6000	1.46
BP-14	3800	20/1	53	58-67	4100	6500	1.59
BP-15	3800	40/1	68	54-74	5000	8500	1.70
BP-16	3800	60/1	71	52-80	6100	9600	1.57

Molar ratio : Styrene/macrotelogen

ーであり、メタクリル酸フッ化アルキルとCBr₄とのテロメリ化反応でテロマーを合成し、そのテロマーをマクロテローゲンとして用い、スチレンとの再テロメリ化反応によって、AB形ブロックオリゴマー(以下Bコオリゴマーと略記)を合成した。もう一方は、2種のモノマーを1度に混合し、ラジカル共テロメリ化反応でランダムオリゴマー(以下Rコオリゴマーと略記)を得た。コオリゴマーの略語は、B(ブロック)とR(ランダム)の後に用いたモノマーによって、TFPMAにはTを、PFPMAにはPを付け、実験の合成番号を数字で記した。

2.2.1 ブロックコオリゴマーの合成 Bコオリゴマーは前報記載の方法⁷⁾によって合成した。本実験で用いたBコオリゴマーの合成条件および分子量などの物性をまとめてTable 1に示す。

2.2.2 ランダムコオリゴマーの合成 温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管およびかく拌機を備えた四ツ口フラスコに、2種のタキソゲン(Stとメタクリル酸フッ化アルキルとの仕込モル比はBコオリゴマーの合成時と同じ)、CBr₄、AIBNおよびTHFの所定量を仕込み、65°Cで24時間反応を行った。反応物の後処理および分離操作はBコオリゴマーの合成の場合と同様である⁷⁾。タキソゲンとテローゲンとの仕込モル比を変えることによって、分子量の異なったRコオリゴマーを合成した。Rコオリゴマーの合成結果をTable 2に示す。

2.3 ブレンドおよび架橋

FKM/EPDMブレンド重量比は10/0~10/4

Table 2 Preparation and properties of random co-oligomers

No.	Taxogen F-MA/St	Taxogen Telogen	Yield (%)	mp (°C)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
RT-1	11/15	30/1	93	53-60	2100	6200	2.95
RT-2	11/15	60/1	88	65-75	4800	10300	2.15
RT-3	11/15	90/1	84	65-76	6600	11200	1.70
RT-4	11/15	120/1	73	69-78	8900	14300	1.61
RP-1	11/15	30/1	85	55-68	3700	6800	1.84
RP-2	11/15	60/1	76	66-79	6400	10500	1.64
RP-3	11/15	120/1	74	76-90	10500	16800	1.60

の間で行い、コオリゴマーの配合量は EPDM に対して 10 phr とした。混練後一夜放置した配合ゴムを熱盤プレスを使用して、160°C で所定時間プレスし架橋した。架橋系は、FKM の過酸化物質架橋系である、トリアリルイソシアヌレート (TAIC) 4 phr および 2,5-ジメチル-2,5 ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサノール(パーヘキサ 25 B) 1.5 phr を用いた。

2.4 測定

コオリゴマーの数平均分子量 ($\overline{M}_n$) および重量平均分子量 ($\overline{M}_w$) は、THF を展開溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフシステム ((株) 島津製作所製) を用いて、標準ポリスチレン換算で求めた。融点は、微量融点測定装置ヤナコ MP-500 ((株) 柳本製作所製) を使用して測定した。配合ゴムの架橋曲線 (トルク-時間曲線) は JSR 形キュラストメーターを用いて、160°C で測定した。架橋ゴムの引張物性は、テンシロン UTM-4-100 形引張試験機 ((株) オリエンテック製) を用い、常温で 100 mm/min の引張速度で測定した。膨潤試験は、架橋ゴムをベンゼン中に浸せきし、40°C で 24 時間の重量変化を測定した。

3. 結果と考察

3.1 コオリゴマー配合 FKM/EPDM ブレンドの加工性と架橋

FKM と EPDM のオープンロールによるブレンドは、両者の極性が大きく異なり、相溶性が悪く、ほとんど混合することができない。EPDM のブレンド量が少ない範囲では、なんとかブレンドすることができ、架橋物が得られるが、分離しているのが目視で分かる状態である。これにコオリゴマーを配合することによって加工が容易になり、均一に分散させることができ、目視で乳白色

の均一な架橋物が得られた。

Fig. 1 に FKM/EPDM ブレンド比が 7/3 で、マクロテローゲンの分子量が同じでスチレンブロックの長さが異なるシリーズの B コオリゴマー (BP-14, 15, 16) を配合した場合の架橋曲線を示す。無配合物に比べていずれもトルクの立ち上がりが遅れて傾きが小さくなり、明らかに架

橋反応が遅れる傾向にあり、特にスチレンブロックの分子量の小さい BP-14 はこの傾向が強く現れた。他のコオリゴマーについてもほぼ同様の傾向にある。分子量の小さいコオリゴマーでは末端の臭素原子の濃度が高いために、ゴム分子ラジカルの臭素への連鎖移動反応が起こることや、脱離する臭化水素の影響によるものと考えられる。ま

Fig. 1 Curing curves of FKM/EPDM rubber blends compounded with block co-oligomers blend ratio=7/3

Fig. 2 Tensile Properties of FKM/EPDM rubber blends without co-oligomer

た、ここでは示していないが同様に R コオリゴマーを配合した場合にも、分子量の低下とともに架橋反応が遅れ、最終トルク値も減少する傾向を示したが、分子量が 9000 程度になるとほとんど無配合物と変わらなくなった。

3.2 B コオリゴマー配合ブレンド架橋物の物性

Fig. 2 にコオリゴマー無配合ブレンド架橋物の引張物性とブレンド比の関係を示す。100 % 引張応力 (M_{100}) および硬さ (H_s) は EPDM ブレンド比の増加とともに若干大きくなるが、相溶性が悪いために破断時の伸び (E_B) および強度 (T_B) は大きく低下した。破壊面は FKM と EPDM のまだらな層が見られ、EPDM 量が多くなるとそれらの界面で、はがれたような部分も見られる。ゴム

Table 3 Properties of FKM/EPDM rubber blends compounded with block co-oligomers

Block co-oligomer	Blend ratio	M_{100}	M_{150}	M_{200}	T_B	E_B	H_s
			(MPa)			(%)	(JIS)
FKM control	10/0	1.09	1.34	1.69	9.85	465	50
	8/2	1.49	2.37	—	2.83	180	51
		1.61	2.64	—	5.74	225	54
		1.53	2.46	—	4.55	240	53
		1.29	1.79	—	5.60	300	54
		1.32	1.70	—	3.68	260	53
		1.25	1.66	—	3.62	270	52
		1.27	1.69	—	3.00	245	51
		1.33	1.86	—	3.62	225	52
		1.21	1.62	—	4.45	290	51
		1.31	1.87	—	4.00	255	52
		1.54	2.25	—	3.97	215	53
control	7/3	1.45	—	—	1.81	125	52
		1.81	2.89	—	6.72	250	55
		1.62	2.60	—	4.96	205	53
		1.74	2.63	—	4.88	210	55
		1.45	2.16	—	3.56	210	54
		1.41	2.09	—	3.03	195	53
		1.08	1.36	—	3.64	305	50
		1.41	1.99	—	4.47	240	52
		1.29	1.72	—	3.40	240	53
		1.59	2.54	—	4.05	200	54
		1.44	2.11	—	3.90	220	54
control	6/4	1.93	2.62	—	2.98	155	52
		1.95	3.08	—	6.30	225	56
		1.56	2.41	—	4.49	220	54
		1.51	2.43	—	4.25	210	54
		1.46	2.24	—	3.00	190	54
		1.62	2.50	—	4.40	200	54
		1.60	2.51	—	3.54	190	54

のブレンド比が重量比であるため、FKM の比重が EPDM の約 2 倍と大きいことから、ブレンド比が 7/3 から 6/4 ではほぼ同体積となり、6/4 以上で相の逆転が考えられる。

B コオリゴマー (BP シリーズ) を配合したブレンド架橋物の引張物性を Table 3 にまとめて示す。FKM 単独と比べると、いずれのブレンド比においても引張強さ、伸びともに低い値となり、加成性の直線よりも低い値を示したが、それぞれのブレンド比で物性を比較すると、かなりの向上が見られ、特に PFPMA 量の少ない BP-7 の効果が大きい。相溶性の悪い FKM と EPDM をブレンドするためには、それぞれのゴムに対する B コオリゴマーの溶解性が重要であり、これは St とメタクリル酸フッ化アルキルとの組成比と、それぞれのブロック長に依存すると考えられる。物性測定の結果から、St/PFPMA 比が 1.3 程度で、PFPMA 部分の分子量が 2000 程度のコオリゴマーが最適であった。また、同じ分子量でスチレン量が多くなる (BP-15) と、物性が向上する傾向を示したが、TFPMA を用いた場合にも同様でありフッ素モノマーによる差はほとんど見られなかった。硬度については顕著な変化は見られないが、コオリゴマーの配合によって数ポイント高くなり、また、EPDM ブレンド比とともに高くなる傾向がある。

3.3 R コオリゴマー配合ブレンド架橋物の物性

R コオリゴマー配合ブレンド架橋物の引張物性を Table 4 にまとめて示す。R コオリゴマーの配合によっても分散が B コオリゴマーと同様に非常に良くなり、均一加硫物が得られるが、B コオリゴマーと同様に FKM 単独の物性値よりは低下した。 M_{100} および T_B は無配合加硫物に比べていずれのブレンド比においても向上した。R コオリゴマーの分子量と引張物性の関係を見ると、EPDM 量が少ない 8/2 では、引張応力はコオリゴマーの分子量の影響ははっきりしないが、7/3 および 6/4 では分子量とともに大きくなり、ブレンド比によって差がはっきりしてくる。一方、 T_B および E_B においては、ブレンド比 8/2 では RT, RP とともに分子量とともに増加する傾向にあるが、7/3 およ

Table 4 Properties of FKM/EPDM rubber blends compounded with random co-oligomers

Random co-oligomer	Blend ratio	M ₁₀₀	M ₁₅₀	M ₂₀₀	T _B	E _B (%)	H _S (JIS)
		(MPa)					
FKM control	10/0	1.09	1.34	1.69	9.85	465	50
	8/2	1.49	2.37	—	2.83	180	51
RT-1		1.42	2.10	—	3.00	195	52
RT-2		1.40	1.93	—	4.48	265	52
RT-3		1.31	1.82	—	4.87	270	52
RT-4		1.54	2.67	—	6.48	240	53
RP-1		1.62	2.43	—	6.04	205	53
RP-2		1.49	2.22	—	7.54	230	53
RP-3		1.43	2.05	—	8.18	255	52
control	7/3	1.45	—	—	1.81	125	52
RT-1		1.43	1.92	—	4.09	240	52
RT-2		1.47	2.22	—	5.90	255	52
RT-3		1.53	2.38	—	4.46	215	55
RT-4		2.01	3.44	—	5.55	195	54
RP-1		1.48	2.26	—	5.59	245	52
RP-2		1.39	2.20	—	6.61	270	52
RP-3		1.57	2.39	—	5.98	235	53
control	6/4	1.93	2.62	—	2.98	155	52
RT-1		1.54	1.95	—	6.36	230	53
RT-2		1.55	2.27	—	4.40	215	53
RT-3		1.59	2.32	—	4.20	210	55
RT-4		2.07	3.56	—	5.83	195	56
RP-1		1.69	2.73	—	5.01	220	54
RP-2		1.44	2.34	—	5.74	255	54
RP-3		1.62	2.40	—	5.63	230	54

び 6/4 ではばらつきはあるが減少傾向を示した。また、用いたモノマー種によって効果に差が見られ、T_B は PFPMA 系のほうが大きく、8/2 の RP-3 ではかなり FKM 単独架橋物の値に近くなったが、ブレンド量が多くなると差は認められなくなった。E_B は 8/2 では分子量とともに大きくなるが、それ以上では EPDM のブレンド量が多くなると、傾向がはっきりと見られなくなった。これは、先に述べたように 7/3 から 6/4 で体積比が逆転するため、EPDM のブレンド量が大きくなると、EPDM の性質がより反映するものと考えられる。R コオリゴマー配合架橋物の引張応力は、架橋した EPDM の弾性率が反映し、T_B は FKM への EPDM の分散性や共加硫などの問題が考えられるので一概にはいえないが、末端ハロゲン濃度が比較的低いほうが、引張応力が高くなる傾向にある。ブレンド物の相溶および共架橋には、ブロックあるいはランダムといったコオリゴマーの共重合形態よりも、架橋反応中のハロゲ

ンへの連鎖移動による構造変化の影響がより大きいと考えられる。

3.4 膨潤試験

コオリゴマーを配合したブレンド架橋物のベンゼンに対する耐膨潤性測定結果の一例として R コオリゴマー (RP-1) の結果を Fig. 3 に示す。当然のことながら、いずれのブレンド物も EPDM 量が多くなるとともに膨潤度は増加する。無配合ブレンド物の膨潤度は 7/3 までは非常に低いが、6/4 では急に大きな値となる。一方、コオリゴマー配合系では、膨潤度がブレンド比 7/3 までは無配合ブレンド物よりも大きい、6/4 では逆転して膨潤度が小さくなり、耐膨潤性が改良された。これらのことから、このブレンド比付近から相転換が起こっていると考えられるが、確証はない。また、相溶あるいは非相溶の判別に両ゴムの膨潤度の違いを用いることができることから、膨潤試験後の試料の形態から、この系の分散評価を行った⁸⁾。24 時間ベンゼンに浸せきした後の試料の写真を Fig. 4 に無配合物と比較して示す。コオリゴマー無配合ブレンド物の膨潤試料の形態は、表面に多くの凹凸が見られる不均一な膨潤状態を示し、EPDM ブレンド比とともに膨潤度が増加して凹凸も激しくなった。FKM に比べて EPDM のほうがベンゼンに対する膨潤度が大きいことから、膨潤部分は EPDM 相であり、明らかに非相溶な状態であることが分かる。それに対して、コオリゴマー配合ブレンド架橋物では、24 時間後においても、全体が変形することなく均一に膨潤しており、分散性が改良され、外見上は相溶状態に見え、内部はよりミクロな相

Fig. 3 Benzene resistance of FKM/EPDM rubber blends compounded with RP-1

Fig. 4 Photographs of FKM/EPDM rubber blends

分離構造に近い状態になっているものと考えられる。その相分離構造を B コオリゴマーを用いてモデル的に Fig. 5 に示すが、界面には FKM と EPDM がかなり混合した濃度勾配をもつ部分が存在し、界面活性剤と同様に B コオリゴマーはその濃度勾配を小さくする方向に作用し、より微分散すると考えられる。このように、ブレンド比が 7/3 までは、コオリゴマー配合によって形成された相溶化相の部分もベンゼンによって膨潤することから、膨潤度が高くなり、6/4 以上になると EPDM の体積分率が大きくなり、無配合物の膨潤度が増加し逆転するものと考えられる。

4. 結 論

四臭化炭素をテローゲンとし、フッ素含有ビニルモノマーとスチレンのラジカルコテロメリ化反応によって、ブロックおよびランダム形のコオリゴマーを合成した。これらを用いることによって、これまで比較的困難であった FKM と EPDM とのブレンドが容易になり、いずれのブ

Fig. 5 Phase structure model of FKM/EPDM rubber blends

レンド比においても、無配合ブレンド架橋物に比べてコオリゴマー配合ブレンド架橋物の物性値を向上させることができた。両末端に臭素を有するコオリゴマーは相溶化剤兼架橋助剤としての作用を示すことを認めた。しかし、EPDM の表面改質では B コオリゴマーの効果が顕著であったが、ブレンド物の物性に対しては両者の差はあまりはっきりしない。

(謝辞) 含フッ素モノマーおよび FKM を提供戴きましたダイキン工業(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) 井上 隆: 日ゴム協誌, **60**, 173(1987)
- 2) Sato, H., Inoue, T.: *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **25**, 1629(1987)
- 3) Riess, G., Kohler, T., Tournut, C., Banderet, A.: *Makromol. Chem.*, **101**, 58(1967)
- 4) Hughes, L.J., Brown, G.L.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 59(1963)
- 5) 岡本 弘, 稲垣慎二: 日ゴム協誌, **49**, 452(1976)
- 6) 稲垣慎二, 尾之内千夫, 岡本 弘, 古川淳二: 日ゴム協誌, **53**, 751(1980)
- 7) 山田英介, 稲垣慎二: 日ゴム協誌, **69**, 507(1996)
- 8) Zapp, R.L.: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 251(1973)

*

*

*

*

*