

## 当社市販老化防止剤の SBR における安定剤としての性能

(1)

先天的に安定剤として作用する自然の物質を含む天然ゴムとは異なりブタジエン・スチレン共重合体(SBR)をはじめとする多くの合成ゴムはその製造時に人工的に有効な安定化策をほどこしてやらねばなりません。当然のことながら市販合成ゴムには有効な安定剤が添加されています。

安定剤について説明する前に用語の混同が生じないように言葉の区別を明確にする必要があります。

ここで用いる“安定剤 (stabiliser)”という言葉は合成ゴム製造時(乾燥時)、輸送時、貯蔵時および加硫操作に移るまでの加工操作時のゴムの保護剤を指し、“老化防止剤 (antioxidant)”という言葉は加硫物の保護剤を指します。従って安定剤は未加工ゴムの保護という意味を持ちます。

合成ゴムは人工的に適切な安定化策をほどこさない限り合成ゴムの製造時、貯蔵中や加硫操作に移るまでの加工操作中にゲル化という劣化現象を極めて受けやすくなります。ゲル化 (gelation) とは酸素、熱、紫外線などの影響により三次元的網状構造が生成し溶剤に不溶な部分が生ずることを意味します。いわゆる1種の橋架け現象が起るわけです(ただしポリイソプレン重合体: IR は逆に分解(軟化)現象を示します)。貯蔵中にゲルが生じるとゴムの粘度が高くなりすぎてパンパリーやロールでの混練りが困難となったり、また混練り中にゲルが生成するとその後の操作、例えば押し出し特性とか型流れ特性にも悪影響を及ぼす1因となります。この他ゲルの生成は加硫物の諸特性にも悪影響を与えます。

図1に安定剤を含む SBR とそうでない SBR を 130°C で種々の時間加熱した後のムーニー粘度の変化を示しましたが安定剤を含むものはむすんでないものより明らかにムーニー粘度の上昇を少なくしています。これは安定剤がゲルの生成を少なくしていることを意味し、図2がこのゲル化抑制効果を明らかに示しています。図3に3年間貯蔵後の結果を示しましたがこれからも安定剤を添加しないとムーニー粘度が著るしく増し貯蔵安定性がそこなわれることがわかります。図4に 149°C の熱入れロールで種々の時間練った後のゲルの生成を示しました。安定剤は明らかにゲル化を抑制しています。

図5および図6にゲルの生成が加硫物の引張強さおよ

び 300% 引張応力に与える影響を示しました。安定剤を添加していないもの(ゲル生成量の多いもの)は引張強さを低下させ 300% 引張応力を高めます。ゲルの生成は耐屈曲性に致命的な打撃を与えることが図7から明白であります。

安定剤を添加することにより一般にその加硫物の老化後の物性の低下を少なくし耐老化性を向上させます(図8)。安定剤の添加により加硫物の耐老化性、耐屈曲性等が改善されますが安定剤の役目はあくまでも加硫にいたるまでのゴムの保護(ゲル化防止)であり、ゴム製品の実用面からより一層耐老化性や耐屈曲性または耐オゾン性等を高めるために混練り時に更に 1~2 phr の有効な老化防止剤を添加せねばなりません。このことはゴム製品製造技術者の方々には経験的にすでに御存知のことと思います。

以上のことから明らかなように安定剤は合成ゴムには決して欠くことのできないものであります。

本報では当社の市販老化防止剤について SBR における安定剤としての性能をゲル化防止能を中心にしながら御報告すると共に合成ゴム製造技術者そしてゴム製品製造技術者の方々の今後の研究の資料として供していただければ幸いかと存じます。

注) 図1~図8: B. A. Hunter, A. C. Nawakowski, R. P. Barnhart, E. M. Campbell, E. B. Hansen, SBR: Important Stability Factors, **TRANSACTIONS, IRI** 34 (4) 121 (1959) から引用。

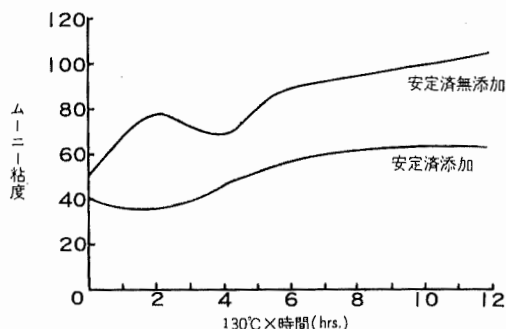


図1 ムーニー粘度変化

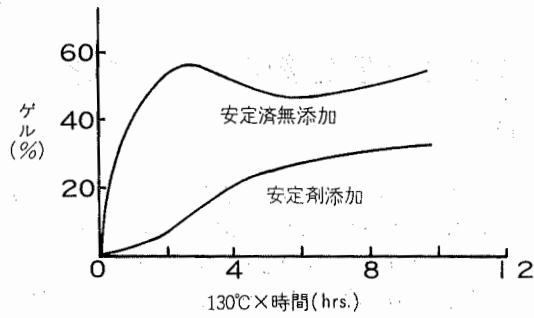


図2.ゲル生成量(%)

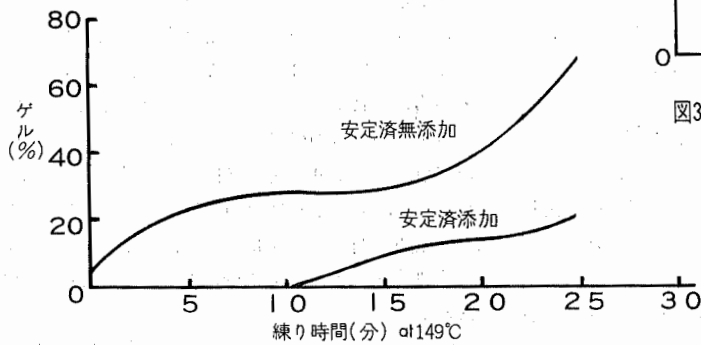


図4.熱入れロールによるゲルの生成

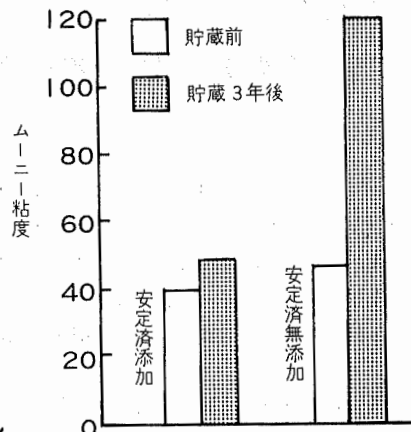


図3.3年間貯蔵後のムーニー粘度変化

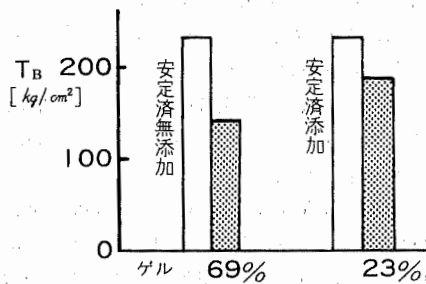


図5.ゲルが引張強さ(T<sub>B</sub>)に及ぼす影響

□ 冷却ロール    ■ 149°C熱入れロールで30分練り

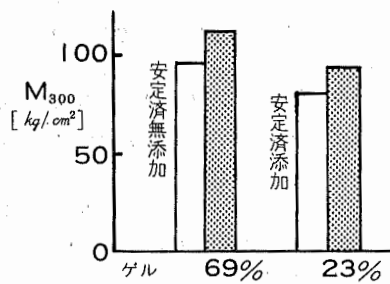


図6.ゲルが300%引張応力(M<sub>300</sub>)に及ぼす影響

□ 冷却ロール    ■ 149°C熱入れロールで30分練り

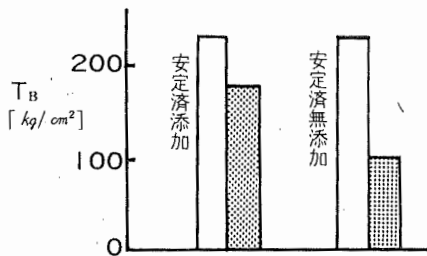


図8.熱老化による引張強さ(T<sub>B</sub>)の変化

□ 老化前    ■ 100°C×72hrs.老化  
(冷却ロールで混練り)

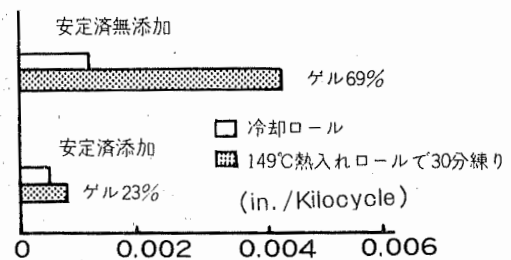


図7.ゲルが耐屈曲性に及ぼす影響  
(Cut growth)

大内新興化学工業株式会社