

液状ゴム (Poly bd) 用老化防止剤について (1)

液状ゴムの最初の製品は、1923年に H. V. Hardman によって開発された解重合天然ゴムで“DPR”という商品名で販売され、塗装用ブラシの剛毛をセットするための用途が見出されました。

20年後の1943年にチオコール社によって末端メルカプタンをもつ液状の多硫化ゴムが開発され、この末端反応性を利用し種々の新しい架橋剤で架橋できるようになった。さらに、液状ゴムの発達は、1944～1945年にカリホルニア工科大学のジェット推進研究所が液状ゴスを固体燃料のバインダーとして利用し、すべての固体ジエン系ゴムが液状としても作られるようになりました¹⁾。さらに種々の硬化方法が開発され、今日のジエン系液状ゴムの発展となり、日本においても各種のジエン系液状ゴムが市販されております。

液状ゴムで良質の高弾性を得るには、末端に官能基を持った液状ゴムであること、さらにジエン系液状ゴムの場合には1,4-構造を多く持つことが必要であるとされております²⁾。

このように、分子末端に官能基をもつ液状ゴムは、テレキリック液状ゴムとよばれ、硬化剤により液状ゴム分子が主鎖延長と架橋反応をし、ゴム網目構造となりゴム弾性体が得られます。

工業的に液状ゴムを使用するには、用途目的に応じて、主鎖、反応基、硬化方法等を考慮して選択され、ジエン系液状ゴムでは末端-OH および末端-COOH が主流をなしています。

液状ゴムの特徴としては、¹⁾³⁾⁴⁾

長所(1) 加工設備、用役費(動力費等)節減。

(2) 機械化・自動化が容易。

(3) 常温硬化が容易にできる。

欠点(1) 固体ゴムより割高。

(2) 固体ゴムより強度が落ちる。

(3) 成形加工法に独自のプロセスを確立する必要

がある。(既存のゴム加工設備では使いにくい。)

ジエン系液状ゴムの用途としては、土木建築材料、接着剤関係、塗料、電気部品、自動車部品用等に、固体ゴムでは困難な分野に広く利用されています³⁾。

近年、高層建築がめざましく、建築用シーリング材としてジエン系液状ゴムが注目されています。

自動車用、建材用とも屋外において使用される場合が多いので、ジエン系液状ゴムの耐候性および耐久性が問題となります。

水酸基末端液状ポリブタジエンゴム [Poly bd R-45 HT: 出光石油化学⁴⁾] は、ジイソシアネートで主鎖延長及び架橋を行い、ウレタン結合、アロファネート結合等によりゴム弾性体が得られ、その主鎖骨格にブタジエンユニットを持っているためにすぐれた耐加水分解性と、すぐれた弾性を示すことが知られています⁴⁾。

しかし、主鎖中に不飽和基を有するため、汎用の固形ジエンゴムと同様に、酸化防止剤及びオゾン劣化防止剤を添加して使用するのが好適であります。

当社の酸化防止剤のノクラック NS-6 [および液状ゴム用オゾン劣化防止剤 (ノクラック OL, ノクラック PW)] を液状ゴム (Poly bd に添加した場合の熱老化試験、オゾン劣化試験、日光ばくろ試験を行なったデータを紹介します。

ノクラック NS-6 は、フェノール系の非汚染性の酸化防止剤であり、一般の固形ジエンゴムに対して非常に良好な老化防止効果を持っております。

液状ゴム (Poly bd) に対しても、固形ジエンゴムと同様、非常に良好な老化防止効果を発揮します。

ノクラック NS-6 は、微粉末状であり、液状ゴムに非常によく分散しやすく、0.1～3.0 phr 配合することにより液状ゴムの老化を防止します。

〔実験例の紹介〕

実験例—1 表1・1に示したように、ノクラック NS-6

を添加した試料は、熱老化後の伸び、硬さの変化からみてゴム弾性を保持しておりますが、ノクラック NS-6 無添加試料はゴム弾性を失い、いわゆる硬化劣化現象を示しております。

実験例—2 表2・1、表2・2は、ノクラック NS-6 とチヌビン 327 (紫外線吸収剤) との併用効果についての試験結果です。熱老化及び日光ばくろ試験結果から、併用使用した場合の老化後の物性では著しい効果は認められないが、日光ばくろ後の変色防止に良好な結果を示します。

実験例—1

配合	液状ゴム (Poly bd R-45HT) ⁽¹⁾	100
	Isonate 143-L ⁽²⁾	15
	DBTDL ⁽³⁾	0.05
	ノクラック NS-6	0.5
	NCO/OH 当量比=1.25	

硬化条件 100°C×100分 プレス成型

熱老化試験 試験管加熱老化試験機 老化温度：120°C

表-1・1

	老化日数(日)	T_B (kg/cm ²)	E_B (%)	M_{100} (kg/cm ²)	H_s
老化防止剤無添加試料	0	21	150	17	57
	2	15	90	—	57
	4	12	50	—	62
	8	27	—	—	85
	12	29	—	—	91
ノクラック NS-6 添加試料 (0.5 phr)	0	20	160	16	56
	2	17	140	15	55
	4	15	110	15	54
	8	18	110	17	59
	12	18	90	—	60

実験例—2

配合	液状ゴム (Poly bd R-45HT)	100
	Isonate 143-L	15
	DBTDL	0.05
	老化防止剤試料	表-2・1および表-2・2参照
	NCO/OH 当量=1.25	

硬化条件 100°C×100分 プレス成型

熱老化試験 試験管加熱老化試験機 老化温度：120°C
老化日数：8日間

表-2・1

		T_B (kg/cm ²)	E_B (%)	M_{100} (kg/cm ²)	H_s
老化防止剤無添加試料	老化前	19	130	17	58
	後	26	0	—	76
チヌビン327 ⁽⁴⁾ (1.0 phr) 添加試料	老化前	19	140	17	58
	後	28	0	—	75
チヌビン327 (1.0 phr) ノクラック NS-6 (0.1 phr) 添加試料	老化前	17	120	17	58
	後	18	80	—	63
ノクラック NS-6 (0.1 phr) 添加試料	老化前	19	140	17	58
	後	17	80	—	62

耐候性試験

屋外ばくろ 期間：50年1月31日～50年4月7日
(65日間)

場所：大内新興化学工業株式会社工場

表-2・2

		T_B (kg/cm ²)	E_B (%)	M_{100} (kg/cm ²)	H_s
老化防止剤無添加試料	ばくろ前	19	130	17	58
	後	16	80	—	61
チヌビン327 (1.0 phr) 添加試料	ばくろ前	19	140	17	58
	後	16	90	—	59
チヌビン (1.0 phr) ノクラック NS-6 (0.1 phr) 添加試料	ばくろ前	17	120	17	58
	後	17	100	17	58
ノクラック NS-6 (0.1 phr) 添加試料	ばくろ前	19	140	17	58
	後	16	90	—	60

注]

*⁽¹⁾ R-45HT：水酸基末端液状ポリブタジエンゴム (出光石油化学K.K.)

*⁽²⁾ Isonate 143-L：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (化成アップジョンK.K.)

*⁽³⁾ DBTDL：ジブチル錫ジラウレート

*⁽⁴⁾ チヌビン327：紫外線吸収剤 (チバ・ガイギー社 K.K.)

引用文献

- 1) 液状エラストマーの展望, ラバーダイジェスト, 26(1)16 (1974)
- 2) 山下晋三：高分子の分子設計(3), p. 114~147 “液状ポリマーの分子設計” 培風館 (1972)
- 3) 小野勝弘, 西村俊秀：日本ゴム協会誌, 48(5), p. 263~277 (1975)
- 4) 出光石油化学“出光技術資料” BD-2 Poly bd 液状ゴム

大内新興化学工業株式会社