

## SBS 用加工安定剤について(4)

SBS(スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー)は高不飽和性ポリマーであり、高温加工時に熱劣化を受け、成形不良、物性低下、変色等を生じる。従って、成形加工時の安定剤の添加が必要である。

先に<sup>1)</sup>、SBS に対する各種老化防止剤を使用した場合の加工安定性について検討した結果、ノクラック NS-6、TNP-N 及び HCA(3, 4, 5, 6-dibenzo-1, 2-oxaphosphane-2-oxide)三者併用により優れた加工安定性を示すことが認められた<sup>2)</sup>。

ノクラック NS-6、TNP-N 及び HCA 三者併用による酸化防止機構は明らかでないが、一次酸化防止剤として BHT(2, 6-Di-tert-butyl-4-methylphenol)と二次酸化防止剤として TNP 又はジアルキルホスフェートとを併用すると、図 1 及び図 2 に示されているように相乗効果により優れた酸化防止効果を示す事が報告されている<sup>3)4)</sup>、ノクラック NS-6、TNP-N 及び HCA 三者併用の場合は、ノクラック NS-6、TNP-N 或いは HCA との相乗効果により SBS の酸化劣化が著しく改善されたものと考えられる。

今回は、ノクラック NS-6 と TNP-N と HCA の組み合わせによる最適配合量について紹介する。

### 実験結果

表 1 の配合に基づき、ノクラック TNP-N と NS-6 と HCA との組み合わせによる効果の検討を行った。

測定はゲル化開始時間、成形物の引張試験及び着色性によって評価した。

ゲル化開始時間の結果を表 2 に示す。

ノクラック NS-6、TNP-N 及び HCA 三者併用によりゲル化開始時間は著しく遅延され優れた加工安定性を示す。

混練り成形物の引張試験結果を表 2 に示し、引張強さ( $T_B$ )に対するノクラック NS-6 と HCA 及び TNP-N と HCA の関係を図 3 に示す。

引張強さ( $T_B$ )が高い条件は、ノクラック NS-6 は 0.5~1.0 phr と TNP-N は 0.5~1.0 phr と HCA は 0.5 pHr 以上の配合量の組み合わせが望ましい。

混練り成形物の色差値の結果を表 2 に示し、色差値に対するノクラック NS-6 と HCA 及び TNP-N と HCA の関係を図 4 に示す。

表 1 配合

SBS*	100
ナフテン系オイル	10
クマロン AH	5
TNP-N	変量(0~2.0)
NS-6	変量(0~1.2)
HCA	変量(0~1.2)

\* カリフレックス TR1101

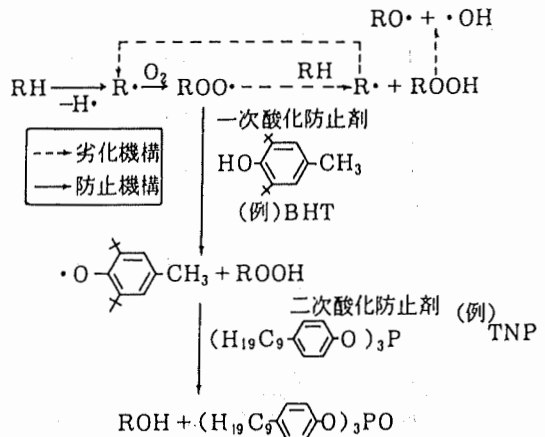


図 1 BHT と TNP との相乗作用機構<sup>3)</sup>

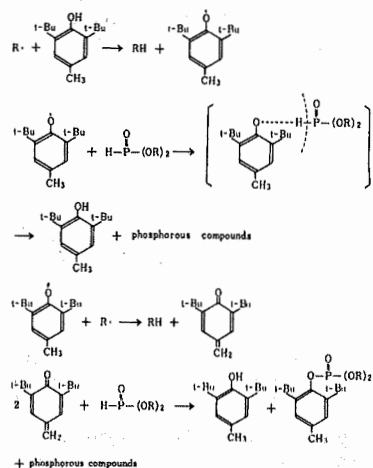


図 2 BHT とジアルキルホスフェートとの相乗作用機構<sup>4)</sup>

着色性が小さい条件は、HCAは多量配合(1.2 phr)の組み合わせが望ましい。

以上の結果から、適正配合量はノクラックNS-6(0.5~1.0 phr)とTNP-N(0.5~1.0 phr)とHCA(0.5~1.2)の併用が望ましい。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 373, 374, 375 : 日ゴム協誌, 65 57, 145, 200 (1992)
- 2) 特許出願中
- 3) 八兒真一: 化学工業, 40, 699 (1989)
- 4) 猿渡健一, 西野 堯, 田端 豊: 酸化防止剤ハンドブック大成社, P28 (1976)

表2 引張試験, 着色性試験及びゲル化開始時間

No.	試 料			引 張 試 験				色差値 ( $\Delta E$ )	ゲル化 開始時間 (分)
	TNP-N (phr)	NS-6 (phr)	HCA (phr)	$T_B$ (MPa)	$E_B$ (%)	$M_{200}$ (MPa)	$H_S$ (JIS A)		
1	1.5	0.9	0.9	13.4	1060	1.5	76	4.3	>25
2	1.5	0.9	0.3	12.4	1040	1.5	76	10.1	>25
3	1.5	0.3	0.9	9.1	940	1.6	77	5.8	>25
4	1.5	0.3	0.3	7.4	840	1.6	78	13.2	22.5
5	0.5	0.9	0.9	14.9	1090	1.8	75	5.5	>25
6	0.5	0.9	0.3	11.1	1200	1.6	76	9.5	>25
7	0.5	0.3	0.9	15.6	1090	1.5	76	4.9	>25
8	0.5	0.3	0.3	12.2	930	1.5	78	11.8	>25
9	2.0	0.6	0.6	7.3	810	1.5	77	7.9	20.5
10	0	0.6	0.6	13.8	1060	1.6	76	7.3	>25
11	1.0	1.2	0.6	12.2	1150	1.4	77	5.8	>25
12	1.0	0	0.6	12.4	1070	1.7	76	6.9	>25
13	1.0	0.6	1.2	13.4	1090	1.3	74	3.9	>25
14	1.0	0.6	0	11.9	1130	1.4	75	9.7	>25
15	1.0	0.6	0.6	13.2	1170	1.4	76	7.3	>25
16	0	0	0.6	8.8	750	1.9	78	11.0	9.7

混練り: 180°C, 25分, 回転数70 rpm, 東洋精機(株)製ラボプラストミル(C型)使用。

成形: プレス成形, 温度180°C, 余熱5分, 成形2分, 冷却10分。

引張試験: JIS K 6301に準拠。(3号ダンベル使用)

着色性の測定: SBS, オイル, クマロンAH 配合混練り(100°C, 0.5分)成形シートを基準(L値71.6, a値-0.9, b値18.2)とし色差値を測定した。

色差計: 日本電子工業(株)製 ND-1001型使用。

ゲル化開始時間: 混練りにおいて最低トルクより0.5 kg·m 上昇時間。

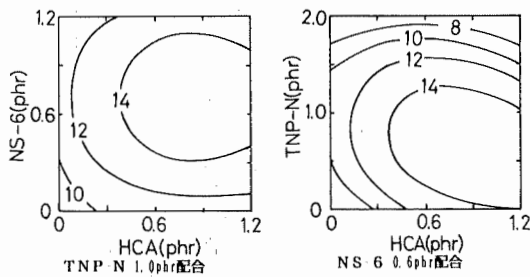


図3 引張強さに対するNS-6, TNP-N及びHCAの関係図中の数字は $T_B$ (MPa)を示す

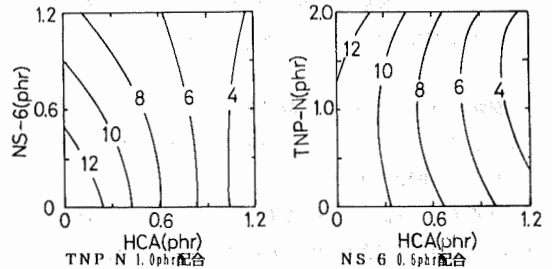


図4 色差値に対するNS-6, TNP-N及びHCAの関係図中の数字は色差値( $\Delta E$ )を示す

大内新興化学工業株式会社