反応性軟化剤としての液状塩化 パラフィンの利用[†]

(昭和39年7月14日 受理)

古 川 淳 二^{*1} 山 下 晋 三^{*1}
飯 山 政 一^{*2} 丸 岡 哲^{*2}
箕 島 保 彦^{*3} 梅 野 昌^{*4}
黄 海 升 美^{*5} 今 野 義 一^{*6}
司 雅 博^{*7} 山 中 慎之助^{*8}

要 旨 軟化剤として液状塩化パラフィンとフェノール樹脂（例えばアンペロール ST-137X）を併用すると諸物性はフェノール樹脂単独配合の場合と同様にすぐれた耐熱老化性に関しては著るしい効果があることがわかった。また液状塩化パラフィン、塩化第一スズおよび液状ニトリルゴム（たとえばハイカー）のイオン架橋系をイオウ-加硫促進剤系に併用することにより300%引張応力、引張強さおよび引裂強さなどに著るしい向上が認められた。

1. ま え が き

ゴムの加工において軟化剤は不可欠であるが、通常軟化剤を使用することにより加硫物の諸物性の低下が見られる場合が多い。本研究では未加硫時には軟化剤として作用するが、加硫時には架橋系に関与し加硫物の諸物性の向上に寄与するような反応性軟化剤を追求することにした。樹脂架橋についてはすでに多くの発表がなされているが¹⁾、本研究では液状塩化パラフィン-フェノール樹脂系の新しい軟化剤と従来より用いられている各種軟化剤との比較検討を行なった。

一方ルイス酸として塩化第一スズを、共触媒として液状塩化パラフィンを使用してイオン架橋を行なわせる研究もすでに発表されているが²⁾、本研究ではさらにかかるイオン架橋剤を軟化剤に応用して通常のイオウ-加硫促進剤を用いてゴムを加硫させる手段を研究した。この際イオウ架橋とイオン架橋の併用効果を吟味するとともに、かかる新しい軟化剤の軟化作用ならびに加硫ゴムの物理的性質をしらべた。

[†] 本報を「合成ゴムの加工に関する研究（第4報）」とする。

^{*1} 京都大学工学部 ^{*2} 東洋ゴム工業(株) ^{*3} 福山ゴム工業(株) ^{*4} 日本合成ゴム(株) ^{*5} 大内新興化学工業(株) ^{*6} 坂井化学工業(株) ^{*7} 世界長(株) ^{*8} 柴田ゴム工業(株)

2. 実験結果および考察

2.1 イオウ-加硫促進剤系配合における液状塩化パラフィンの作用

2.1.1 実験条件 本研究に用いた配合を表1に示す。素ねりおよび混ねりは同一ロールを用いて行なった。使用したロールのサイズは12"×24"で、前ロールの回転速度は10.8 r.p.m.、回転比は1:1.3である。素ねり条件としてはロール温度25~35℃で薄通しを7回行なった。混ねり条件としてはロール温度30~40℃で約20~25分間

表1 配 合

	A	B	C	D	E	F
JSR #1502				100		
イオウ				2		
促進剤 DM				1.5		
〃 TT				0.5		
亜鉛華（1号）				5		
ステアリン酸				1		
ニブシール VN3				50		
アクチングB				2		
クマロン樹脂（RG 1½）	—	10	—	—	—	—
アンペロール ST-137X	—	—	10	—	—	10
液状塩化パラフィン （塩素含有率40%）	—	—	—	10	—	5
白サブ	—	—	—	—	10	—

混ねりした。ただしクマロン樹脂およびアンペロール ST-137X は素ねりゴムに添加し、ロール温度を80°Cにあげることによって溶融分散させた。加硫は134°Cで5～30分の加硫時間範囲でプレス加硫した。加硫物の諸物性はすべて JIS-K 6301 で施行した。また耐熱老化特性はギャーオープン試験器を用いて70°C×96時間行なったのち一昼夜放置してから測定した。

以下アンペロール ST-137X をアンペロール ST、液状塩化パラフィンを液状塩パラと略す。

2.1.2 実験結果および考察

a. ムーニー特性 図1より明らかなように液状塩パラ、アンペロール ST 配合ゴムのムーニー粘度はいずれも他の軟化剤配合ゴムのそれにくらべて低い値を示しており、両者の軟化効果が大きいことがわかる。

図1 ムーニー粘度 (MS 1+1 121°C)

b. 引張強さ 図2に示されるように引張強さは老化前後とも液状塩パラアンペロール ST 併用系および樹脂単独系がよく、白サブ、液状塩パラ単独配合は劣っていることがわかる。特にアンペロール ST および液状塩パラアンペロール ST 系は耐熱老化性がすぐれ、老化後の引張強さは本実験においてむしろ向上している。

c. 300%引張応力、伸び、屈曲回数、摩耗減量 300%引張応力を図3に、伸びを図4に、屈曲回数を図5に、

図2 老化前後の引張強さ

図3 老化前後の引張応力

摩耗減量を図6に示す。アンペロール ST 単独配合およびアンペロール ST-液状塩パラ系配合は類似した諸物性を示し、300%引張応力が低く、伸びが大きく、屈曲回数が著しく大きく、摩耗減量も少なく良好である。次

図4 伸 び

図5 屈曲回数 (デマッチャ)

にクマロン樹脂配合がよく、液状塩パラ、白サブ配合は劣る。

2.2 イオウ加硫促進剤/イオン架橋剤併用配合における液状塩化パラフィンの作用

2.2.1 液状塩化パラフィン—塩化第一スズ—液状ハイカーの組合わせの検討

a. 実験条件 本研究に用いた配合を表2に示す。素ねりおよび混ねりは同一ロールを用いて行なった。使用

図6 摩擦減量 (アクロン摩擦)

したロールのサイズは8"×18"で、前ロールの回転速度は14.5 r.p.m., 回転比は1:1.1である。素ねり条件はロール温度35~40℃で薄通しを12回行なつた。混ねり条件はロール温度35~40℃で約30~35分で練りあがるようにした。

表2 配 合

	A	B	C	D	E
JSR #1502			100		
イオウ			2		
促進剤M			3		
亜鉛華 (1号)			5		
ステアリン酸			1		
ニブシールVN3			40		
液状塩化パラフィン	—	20	—	20	20
塩化第一スズ	4	4	4	—	4
液状ハイカー1312	—	—	10	10	10

b. 実験結果および考察 加硫ゴムの特性を表3に示す。

表3 加硫ゴム特性

	A	B	C	D	E
液状塩パラ	—	20	—	20	20
塩化第一スズ	4	4	4	—	4
液状ハイカー	—	—	10	10	10
300%引張応力 (kg/cm ²)	31	36	19	10	45
引張強さ (kg/cm ²)	191	174	142	124	195
伸び (%)	900	760	1100	1100	900
かたさ	66	69	60	53	74

300% 引張応力および引張強さは液状塩パラ塩化第一スズ—液状ハイカーの三者併用配合が最も大きく、次に液状塩パラ塩化第一スズの併用および塩化第一スズ単独配合の順であった。

2.2.2 塩化第一スズおよび液状ハイカーの変量

a. 実験条件 配合を表4に示す。素ねりおよび混ねりの条件は2.2.1aと同じである。

表4 配 合

	A	B	C	D	E	F
JSR #1502			100			
イオウ			2			
促進剤M			3			
亜鉛華(1号)			5			
ステアリン酸			1			
ニブシール VN3			40			
プロセスオイル (ナフテン系)	10	20	—	—	—	—
液状塩化パラフィン	—	—	20	20	20	20
塩化第一スズ	—	—	4	4	6	6
液状ハイカー #1312	—	—	5	10	5	10

b. 実験結果および考察

i. ムーニー特性 ムーニー粘度およびスコーチ時間を図7、図8に示す。液状塩パラもプロセスオイルと同程度に軟化効果がある。イオウ加硫とイオン架橋の併用配合ではイオウ加硫単独配合に比し、スコーチ時間が非常に遅れている。特に塩化第一スズを4 p.h.r. から6 p.h.r. に増量することにより著しくスコーチ時間が長くなる。この点からイオン架橋における塩化第一スズの量には適量があるものと思われる。古川らの報告においても液状ハイカー—液状塩パラ—塩化第一スズのイオン架橋

図7 ムーニー粘度 (MS 1+1½ 121°C)

図8 スコーチ時間 (MS 121°C, t₁₀)

系で塩化第一スズに最適量があることを確認している。

ii. 加硫ゴムの特性 300%引張応力を図9に、老化前後の引張強さを図10に、引裂強さおよび永久伸びを図11に示す。イオウ—加硫促進剤系にイオン架橋を併用することにより、300%引張応力、引張強さ、引裂強さが著しく向上し耐熱老化性も良好であることが判明した。

3. 結 論

i. 液状塩化パラフィンは軟化効果はあるが単独で利用した場合、加硫ゴムの特性低下が大きい。しかしフェノール樹脂（たとえばアンペロール ST-137X）と併用すると加硫ゴムの諸特性を非常に向上させ軟化剤となることがわかった。特に耐熱老化特性には著しい効果を認めたことは特筆すべきであろう。

図9 300%引張応力

図10 老化前後の引張強さ

ii 液状塩化パラフィン、塩化第一スズおよび液状ハイカーの併用によるイオン架橋系をイオウ架橋系に併用すると引張諸特性の向上に非常に効果があることがわかった。特に 300%引張応力の増加は著しく、引裂強さは向上し、従来の軟化剤では見られなかった特徴を示すことが明らかとなった。

本実験の一部は昭和39年4月日本ゴム協会研究発表会にて発表した。

図11 引裂強さおよび永久伸び

文 献

- 1) Tauney, Little, Viohl: *Rubber Chem. Technol.* **32**, 1522 (1958)
- 2) 古川, 山下, 松下, 岡: ゴム協, **38**, 601, 606, 609, 697 (1963)

STUDIES ON SYNTHETIC RUBBER PROCESSING (IV)

UTILIZATION OF LIQUID CHLORINATED PARAFFIN AS REACTIVE SOFTNER

J. Furukawa, S. Yamashita (Kyoto University)

M. Iiyama, S. Maruoka (Toyo Rubber Industry Co.)

Y. Minoshima (Fukuyama Rubber Ind. Co.)

M. Umeno (Japan Synthetic Rubber Co.)

M. Kiumi (Ouchi Shinko Chemical Co.)

G. Imano (Sakai Chemical Ind. Co.)

M. Tsukasa (Sekaicho Co.)

S. Yamanaka (Shibata Rubber Ind. Co.)

Liquid chlorinated paraffine was used as a softener for SBR. The paraffine was found to be the excellent softener which afford the vulcanizate of both high tensile strength at break and good heat resistance, when it was used with phenol-formaldehyde resin. Remarkable improvements in 300% modulus, tensile strength at break, and tear resistance of the sulfur vulcanizate were able to attain by compounding the paraffine with both stannous chloride and liquid nitrile rubber.

×

×

×