M. Imoto, Y. Minoura (Osaka City University, the faculty of Engineering)
K. Goto (Osaka Institute of Technology, Department of Applied Chemistry)
A. Yabe (Fukusuke Corporation)
M. Takimiya (Hiroshima Kasei Ltd.)
I. Ando (Mitsuboshi Belting Ltd.)
Y. Imakuma (Mitsuma Rubber Co.)
H. Kenbishi (Naigai Rubber Industry Co. Ltd.)
S. Yabuta (Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Kansai Processing Research Inst.)
T. Hidaka (Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., Yokkaichi Plant)
K. Komuro (The Japanese Geon Co. Ltd.)
H. Tahara (Nippon Valqua Ind. Co.)
M. Shundo (Sakai Chemical Industrial Co. Ltd.)
K. Mega (Taiyo Rubber Factory, Ltd.)

On the several typical stabilizers using generally for PVC, their effects to the stabilities for sun-light and heat, to the processibility and to the properties of vulcanizates of NBR/PVC blends were studied.

It was found that these effects for NBR/PVC are similar to the effects well-known for PVC.

ポリイソブレンゴムとアタクチック ポリプロピレンとの混合について†

(昭和39年10月21日 受理)

飯 野 博 一^{*1} 司 雅 博^{*1}
楠 葉 祐 太 郎^{*1} 長 船 達 也^{*1}
箕 浦 有 二^{*2}

要 旨 ジエン系ゴムのなかで極性の少ないものとしてポリイソブレンゴムを選び、これらとアタクチックポリプロピレンとの混合系について種々の問題を検討した。混合比率は重量割合で100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25とし、混合法はロール混合で行なった。混合ゴムについては溶液相分離および位相差顕微鏡で混合状態を観察し、配合ゴムおよび加硫ゴムについてはムーニー粘度、ミル収縮率、押し出し性、物理強度、トルエン膨潤率などの特性値を測定した。その結果、次のことが明らかになった。

未加硫状態ではアタクチックポリプロピレンの混合比率が増大するにしたがってムーニー粘度は低下し、ミル収縮率、シート肌および押し出し性が改良された。加硫後の物理特性では引張応力、伸び、かたさの低下が少なかった。また、混合比率の変化にしたがって諸性質はほぼ直線的に変化し、位相差顕微鏡による観察からマイクロヘテロジニアスに混合していることを認めた。

1. 緒 言

われわれはアタクチックポリプロピレン (以下 A.P.P.

と略す) の低分子量であること、可塑性が大きいことに注目し、これをゴムと混合することによりゴムの加工性、すなわち、ロール作業、カレンダー操作、押し出し性などが改良できるのではないかと考え、既報^{1) 2)} において二重結合を含まないハイパロンあるいはジエン系ゴムで極性基を含む SBR, NBR などと A.P.P. の混合を検討し、加工性が改良されることを知った。

† 本報を「ポリマーブレンドの研究 (第6報)」とする。

^{*1} 世界長株式会社

^{*2} 大阪市立大学

本報では側鎖メチル基を有するという点で分子構造が類似している、天然ゴムおよび合成天然ゴムと A.P.P. との混合を行ない、A.P.P. が加工性および物理性質におよぼす影響を調べるとともにロール混合による分散状態についても調べた。

2. 実験方法

2.1 実験に用いたポリマー

A.P.P. は三井化学 K.K. 製のものを、130°C、20mmHg で6時間ないし24時間処理し、低分子量物質を除去した。灰分0.046、軟化点110~116°C、Br 価1.09、比重0.9のものをを用いた。

天然ゴムとしてはパールクレープ #2を用い、合成天然ゴムとしてはカリフレックス IR305を用いた。

2.2 配合および加硫条件

実験に用いた配合を表1に示す。配合薬品はすべて市販品を使用した。

表1 配 合

	天然ゴム	合成天然ゴム
ゴム*	100.0	100.0
イオウ	2.5	2.5
促進剤 M	1.5	—
促進剤 CZ	—	2.0
促進剤 TT	—	0.3
ステアリン酸	1.0	1.0
亜鉛華 1号	5.0	5.0
ニプシール VN 3	—	40.0
白艶華 C.C	50.0	—
軽質炭酸カルシウム	50.0	57.0
サンデックス53	—	3.0

* 採用したゴムの混合比率は次の通りである。

配合 No.	1	2	3	4	5	6
天然ゴムまたは合成天然ゴム	100	95	90	85	80	75
A.P.P.	0	5	10	15	20	25

加硫条件は加硫温度 135°C のプレス加硫で加硫時間は10, 20, 30, 40分を行なった。モールドは2×250×150 mmのクロムメッキした鉄板を用いた。

2.3 混合方法

使用ロールは8"×20", 回転比1.13, 前ロール回転速度18 rpmを用いた。練り量はポリマー1,000 gの割合で混合条件は表2の通りである。

混合手順は素練りゴムをロールに巻きつけ、ステアリン酸、促進剤、亜鉛華を添加し、充分混合した後に充てん剤と A.P.P. を少量づつ添加混合した。混練り後ロー

表2 混 合 条 件

操作	ゴムの種類	天然ゴム	合成天然ゴム
素練り	ロール温度(°C)	20~30	60~70
	ロール間隙(mm)	0.5~0.7	0.5~0.7
	薄通し回数(回)	5	5
混練り	ロール温度(°C)	60~80	60~80
	ロール間隙(mm)	2~4	2~4
	所要時間(分)	25~30	20~25
分出し	ロール温度(°C)	50~70	70~78

ル間隙0.7~1.0mmで薄通しを5回行なった。分出しはイオウを添加混合後0.8mmで薄通しを3回行なったのち、2.3mmになるように分出した。

2.4 物理試験

未加硫状態および加硫後の物理試験は次の条件で行なった。

2.4.1 ムーニー粘度 島津製作所製 ムーニー式 ビスコメーターを使用した。ML-4 値は大ローターを使用し、100°C で予熱1分をのぞき、測定開始4分後の値を示す。ムーネースコーチ時間は小ローターを使用し、121°C で予熱1分をのぞき、最低値より5点上昇する時間を示す。

2.4.2 ミル収縮率 ロールにゴムを巻きつけたのちロールを止め、シートのカレンダー方向に10 cm のしるしをつけて切りとり、24時間後の収縮率を測定した。ロール温度は天然ゴムの場合53~55°C、合成天然ゴムの場合75~80°Cで行なった。

2.4.3 粘着性 各配合ゴムから15×100×2 mm の試料を作成し、その表面を軽くトルエンで3回拭き、2枚貼合せる。これをガラス板にはさみ、0.2kg/cm² の荷重を5分間加える。24時間後にはく離試験機にて測定を行なった。

2.4.4 押出し性 40mmφ, L/D=6.5の試験用押出し機で、ガーベダイを用い押出し後の状態を判定した。クロスヘッドおよびシリンダー温度は、天然ゴムではおのおの60°C, 40°C, 合成天然ゴムでは50°C, 40°Cで行なった。

2.4.5 分散状態 ゴム100部に対して A.P.P. 30部を混合したものから、4×3×3 mm 程度の大きさの試料を採取し、デュワビンの中の液体窒素に2~5分間浸漬し凍結後ミクロトーム(エルマ No. 2605 C 氷結用直型刃)を用いて、2~5μ の切片とし、スライドガラス上にカーバークラスで固定し、オリンパス DFBi-1 型顕微鏡に位相差装置オリンパス model PA を用いて混合状態を観察した。

2.4.6 加硫ゴムの物理的性質

- 1) 引張強さ, 引張応力, 伸び, かたさ, 永久伸び, 引裂強さ, 反ばつ弾性はいずれも JIS K6301 による。
- 2) 摩耗試験はウィリアムズ式摩耗試験機を用いた。
- 3) 屈曲試験はデマチャ試験機を用い ASTM 法による。
- 4) 老化試験は70°C 7日間ギヤー氏式オープンで老化させた。

2.4.7 トルエン膨潤 各加硫ゴムから $2 \times 10 \times 20$ mm の試料を作成し, $20^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ にて48時間トルエン中に浸漬したのち試料を取り出し, トルエンをよく拭きとり, 秤量後の容積増加率を求めた。

2.4.8 耐酸試験 および 耐アルカリ試験 各加硫ゴムから $2 \times 10 \times 20$ mm の試料を作成し, $20^\circ \pm 1^\circ \text{C}$ にて, 耐酸試験では15% H_2SO_4 に48時間浸漬後, 耐アルカリ試験では20% NaOH に48時間浸漬後, 良く水洗し, 水を充分拭きとり秤量後の重量増加率を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 配合ゴムについて

3.1.1 混合比とムーニー粘度の関係 図1に示すごとく A.P.P. の混合比が増大するとともにムーニー粘度は直線的に低下している。ムーニー粘度の低下率は合成天然ゴムよりも天然ゴムの方がやや大きく, 天然ゴムの場合 A.P.P. の混合比75/25では単独配合の約1/2まで低下している。

図1 ムーニー粘度

3.1.2 ムーニスコーチ 図2にムーニスコーチ時間を示す。天然ゴムおよび合成天然ゴムともに A.P.P. の混合比の増加とともにわずかにコーチ時間が長くな

るが, 天然ゴムの場合天然ゴムに比して加硫の遅れがやや大きい。

図2 ムーニスコーチ

3.1.3 ミル収縮率およびシート肌 ミル収縮率を図3に示す。天然ゴムおよび合成天然ゴムともに A.P.P. の混合比が増大するにしたがって収縮率は直線的に低下し, 特に天然ゴムでは著しく改良された。シート肌に関しては天然ゴムおよび合成天然ゴムともに本来優れたものであるが, 85/15以上の混合比では改良が認められた。

図3 ミル収縮率

3.1.4 押出し性 押出しの結果は garvey rating で表わした。これを表3に示す。

この4桁の数字はそれぞれ膨潤および有孔性, エッジの鋭さと均一さ, 表面の平滑さ, コーナーの鋭さと均一さを表わし, 4が最良で1が不良である。天然ゴムにおいては A.P.P. の混合比が85/15以上で押出し性が改良されるが合成天然ゴムでは A.P.P. の混合比にまったく影

表3 押出し性

混合比	天然ゴム	合成天然ゴム
100/0	2 3 3 4	4 4 4 4
95/5	2 3 3 4	4 4 4 4
90/10	2 3 3 4	4 4 4 4
85/15	3 4 4 4	4 4 4 4
80/20	3 4 4 4	4 4 4 4
75/25	3 4 4 4	4 4 4 4

響されずすぐれた押出し性を示している。これは合成天然ゴムがすぐれた流動特性を有するためであろう。

3.1.5 粘着性 図4に粘着力を示す。天然ゴムおよび合成天然ゴムともに A.P.P. の混合比が増大するにしたがって粘着性は減少する。これは A.P.P. を混合することによりグリンストレングスが小さくなるためであろうと思われる。

図4 粘着性

3.1.6 溶液相分離 溶剤として キシロール を用い、天然ゴム、合成天然ゴムおよび A.P.P. の各10%溶液を作成し、これらゴム溶液と A.P.P. 溶液を等量混合した。よくかきまぜたのち室温で放置し相分離を観察した。この結果、天然ゴムおよび合成天然ゴムともに4週間後に相分離が認められた。

3.1.7 位相差顕微鏡による分散状態 図5に位相差顕微鏡写真を示す。天然ゴムの場合には領域の大きさは $0.5 \sim 3 \mu$ 、合成天然ゴムでは $0.5 \sim 10 \mu$ 程度であり、天然ゴムの方が分散は良いようであるが、これらはともにマイクロヘテロジニアスな分散状態を示すものと考えられる。

3.2 加硫ゴムの物理的性質

3.2.1 混合比と引張強さ、引張応力、伸び、かたさ、永久伸びおよび反ばつ弾性との関係 これらの特性値の測定結果を図6、7、8、9、10、11に示す。

これらの特性値はいずれも混合比とともに直線的な変

(a)

(b)

(a) 天然ゴム/A.P.P. (混合比100/30)

レンズ NH20 倍率 800
(b) 合成天然ゴム/A.P.P. (混合比100/30)

レンズ NH40 倍率 800

図5 位相差顕微鏡写真

化が認められる。A.P.P. の混合比が増大するにしたがって、天然ゴムおよび合成天然ゴムとともに引張強さは低下しているが、引張応力、伸びの低下は少なく、かたさはむしろ若干増加する傾向にある。また、永久伸びおよび反ばつ弾性は直線的に変化し、A.P.P. を混合することにより天然ゴムおよび合成天然ゴムともにひずみ回復性および弾性が乏しくなることを示している。

図6 引張強さ

図7 伸び

図10 永久伸び

図8 300%引張応力

図11 反ばつ弾性

図9 かたさ

図12 引裂強さ

3.2.2 混合比と引裂強さ、屈曲抵抗および摩耗抵抗との関係 これらの結果を図12, 13, 14, に示す。天然ゴムおよび合成天然ゴムともに A.P.P. の混合比が増加するにしたがって摩耗抵抗はわずかに向上する傾向を示

し、屈曲抵抗は低下する。とくに合成天然ゴムの場合、天然ゴムに比して屈曲抵抗の低下が大きい。引裂強さでは合成天然ゴムはほとんど変化していないが、天然ゴムの場合 A.P.P. 混合比の増加とともにわずかに向上する傾向を示している。

図13 屈曲抵抗

図16 耐アルカリ試験

図14 摩擦抵抗

図17 耐酸試験

3.2.3 混合比とトルエン膨潤, 耐酸性および耐アルカリ性との関係

図15 トルエン膨潤率

および合成天然ゴムともに A.P.P. の混合比が増加するにしたがってトルエン膨潤率は低下している。耐酸性および耐アルカリ性では天然ゴムの場合ほとんど変化はなく A.P.P. 混合の影響は認められないが、合成天然ゴムの場合 A.P.P. の混合比の増加とともに直線的に低下している。

3.2.4 混合比と老化性との関係

天然ゴムおよび合成天然ゴムの老化試験結果を表4および表5に示す。

表4 天然ゴムの老化性 (保持率)

混合比	かたさ	300%引張応力	500%引張応力	引張強さ	伸び
100/0	-3	113	105	89	95
95/5	-1	93	88	77	86
90/10	-4	127	129	95	94
85/15	-4	99	93	82	95
80/20	0	123	119	101	95
75/25	-2	115	111	85	95

表5 合成天然ゴムの老化性(保持率)

混 合 比	か た さ	300%引 張 応 力	引張強さ	伸 び
100/0	+6	159	86	75
95/5	+5	160	87	70
90/10	+7	167	96	72
85/15	+7	158	81	70
80/20	+7	172	72	65
75/25	+7	174	83	64

天然ゴムの場合データーのバラツキが大きい、合成天然ゴムの場合と同様に A.P.P. の混合比が変化しても熱老化性にはほとんど影響を与えないようである。

4. 結 論

低分子量のアタクチックポリプロピレンと天然ゴムまたは合成天然ゴムとをロール法によって重量比 100/0 から 75/25 の範囲で混合し、特性値に与える影響ならびに分散状態をしらべた結果次の知見をえた。

分散状態は天然ゴムおよび合成天然ゴムともにマイクロヘテロジニアスな分散系を示した。

未加硫状態では天然ゴムおよび合成天然ゴムともにア

タクチックポリプロピレンの混合比が増大するとムーニー粘度は直線的に低下し、ミル収縮、シート肌、押出し性が改良された。これらの改良は合成天然ゴムよりも天然ゴムにおいて大きかった。

加硫後の特性値はいずれもアタクチックポリプロピレンの混合比が増大するとともに直線的に変化するが、引張応力、伸び、かたさなどの変化は小さい。また、引裂強さ、耐酸性および耐アルカリ性をのぞく他の特性値は天然ゴムおよび合成天然ゴムともに同じ変化の傾向を示したが屈曲抵抗の変化率に著しい差異が認められた。

〔付 記〕

終りに位相差顕微鏡写真の撮影について日本合成ゴム K.K. 関東および関西加工技術研究所のかたがたに大変お世話になった。厚くお礼申し上げる。なお、本研究の一部は、昭和38年5月、日本ゴム協会第30回総会にて発表した。

文 献

- 1) 飯野, 司, 箕浦ら: ゴム協 37, 590 (1964)
- 2) 飯野, 司, 箕浦ら: ゴム協 投稿中

STUDIES ON BLENDED POLYMERS (VI)

THE BLENDING EFFECTS OF ATACTIC POLYPROPYLENE TO POLYISOPRENE RUBBER

H. Iino, M. Tsukasa, Y. Kusuba, T. Nagafune (Sekaicho Co., Ltd.)

Y. Minoura (Osaka City University)

As a diene rubber having relatively small polarity, the polyisoprene rubber was selected, and various problems involved in its blending with atactic polypropylene were investigated.

The ratio of blending (in weight) was set at 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 and 75/25 respectively, while the method of roll blending was adopted.

On blended rubbers, the compatibility was examined by the phase separation in solution and phase contrast microscope, while on blended and compounded rubbers and their vulcanizates such characteristic values as Mooney viscosity, mill shrinkage, extrudability, physical strength, swelling in toluene were measured. As a result, the following points were clarified.

As the blend ratio of atactic polypropylene increased in the unvulcanized state, Mooney viscosity dropped, while the mill shrinkage, sheet touch and extrusion properties were improved.

After being vulcanized, such physical characteristics as tensile strength, elongation and hardness were seen to suffer slight deterioration.

Also, in proportion to the blend ratio the various properties were seen to change more or less rectilinearly, while the observations with phase contrast microscope indicated that the blending was carried out micro-heterogeneously.

× × ×