改善されたゴムコンパウンドの 加工安定剤システム

林 田 隆 博*

Improved Processing Stabilizer Systems for Rubber Compounding

Takahiro HAYASHIDA (Dr.Gerrit Knobloch Chris Fagouri Dr. Mouhcine Kanouni Ciba Specialty Chemicals Inc Basel, Switzerland)

The rubber industry is frequently confronted with processing problems resulting in bad distribution of components, low quality or even unemployable rubber compounds.

Reasons can be oxidative damage of the rubber because of extended storage or insufficient rubber stabilization, as well as oxidative cross-linking during mixing due to severe processing conditions. Standard rubber antidegradants such as TMQ and PPDs have a limited contribution to processing stability.

Specially optimized rubber processing stabilizers can reduce the problems caused by oxidative reactions during compounding. With these specially formulated antidegradant systems, it is possible to make black, natural or coloured compounds with a reduced tendency of gel formation in a broader temperature range.

Additionally, these fully formulated antidegradant systems can be employed in silica filled rubber compounds, e.g., tire treads, while, again broadening the processing window, reducing premature cross-linking, and reducing compound viscosity and hence compound temperature during mixing.

This article will cover new technology for improved processing and storage stability of rubber compounds, and offer information on recent advances in products that will allow for reduced scorching and higher temperature processing.

Key Words : Antidegradant, Processing Stabilizer, Silica Filled Rubber, Tire Tread, Scorching

1. は じ め に

チバ・スペシャルティ・ケミカルズは、プラスチック及びエラストマー分野を中心とした自動車、繊維製品、包装材料や家庭用品などあらゆる製品の性能、保護、彩色、強度向上させるため活動をしている。広い範囲でポリマーの安定剤を供給しているが、その中でも加工安定剤、長期熱安定剤、相乗剤、金属不活性化剤、蛍光増白剤、耐候(光)安定剤が重要であり、さらに高機能性を付与する製品群である難燃剤、永久帯電防止剤、抗菌剤や表面改質剤等の分野において市場開拓および販売活動を促進する。

近年、我々はゴム製品の高機能化について開発・研究を進めている。ゴムの業界では、しばしばゴム配合組成の分散不良、ゴムコンパウンドの使用不可に結びつくような品質トラブルをおこす加工性の問題に直面している。ゴムの練り条件で生ずる酸化による架橋と同様に、ゴムの長期保管やゴムの不十分な安定性から、ゴムの酸化によるダメージが要因と考える。標準的なゴム熱劣化安定剤であるトリメチルキノリンやパラフェニレンジアミンは、加工安定性

の向上に限界がある。

我々の最優先である技術課題は、加工安定性を改善することである。ゴム製品の加工安定性や長期熱安定性は避けて通ることのできない問題であり、いずれも非汚染性タイプを主軸とした製品群での検討を進める。特に最適化された加工安定剤システムは、ゴムコンパウンド時の酸化反応に起因する問題を減らすことができる。さらに黒物配合や明色ゴムコンパウンドにかかわらず、より幅広い温度範囲でゲル化量を低減すべきで、また再び加工性の幅を広げ、架橋を抑制し、さらにゴムの練り工程時のゴムの温度や粘度上昇を低下させ、シリカ配合ゴム(例えばタイヤトレッド)でも使用が可能である。また、他の開発動向としては、

*チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)プラスチック添加剤セグメント(〒105-6134 東京都港区浜松町2-4-1世界貿易センタービル34階)。昭和60年、関西大学工学部応用化学科卒業。同年、日本チバガイギー(株)入社、現在に至る。

新規オゾン劣化防止剤の確立、ニトロソアミン化合物の抑制剤、遊離酸中和剤、金属不活性化剤、光安定剤、紫外線吸収剤等によるゴム製品の高機能化が今後の課題である。

ゴムをコンパウンドする場合、その架橋反応から加工性に問題が生ずることはゴムの業界で知られており、さまざまな原因が考察される。例えば、a) 生ゴムの基本安定性が不十分であり、b) 生ゴムの長期保管あるいは過酷な輸送条件下でのダメージがある、そして、c) 厳しい条件下でゴムをコンパウンドする。特に、生ゴムの倉庫保管時でのダメージはしばしば低く評価される。本文は、潜在的な加工性の問題を定義づけその問題を避けるあるいは解決する方法を検討した。

2. 生ゴムの基本安定剤の長期安定性効果

保管条件を想定するため、市販のポリブタジエンゴムのベールを60℃で24週まで熱履歴を負荷するオープン熱劣化試験後の結果を要約する。高揮散性を示すBHT(ジブチルヒドロキシトルエン、以後安定剤A)、低揮散性であるCiba®IRGANOX®1076(オクタデシル-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート、以後安定剤B)と多機能安定剤であるCiba®IRGANOX®1520L(4,6-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾール、以後安定剤C)の3種類の酸化防止剤を比較する。その安定剤の残量と残った加工安定性の関係を考察するため、熱劣化時間との相関関係を測定する。加工安定性はブラベンダー熱劣化試験での誘導時間で評価し、すなわちトルクが1 Nm上昇するまでの練り時間を検討する。市販の生ゴムを評価したため、安定剤の濃度は明らかに異なっている(すなわち1.2%の安定剤A、0.24%の安定剤B及び0.12%の安定剤C)。したがって、安定剤のロスや加工性の傾向を見極めるためゴムベールの表層と内部をそれぞれ試験する(図1)。

安定剤Bは、ゴムのベール表層と内部ではほぼ一定した安定剤濃度であるが、加工安定性は著しく低いレベルを示す。一方、安定剤Cは、およそ50%減である安定剤量にもかかわらず、初期段階で高水準な加工安定性が見られる。予

図1 BRゴムの安定剤残存量とブラベンダー劣化試験による誘導時間

測する通り加工安定性は、加工安定剤の添加量やその種類に依存する。しかし、安定剤添加量のロスは、保管時における合成ゴムの加工安定性の変化について信頼できる指標ではない。したがって、ムーニー粘度のような標準試験結果と、生ゴムの長期保管後に残された加工安定性の関係の有無について検討した。今回の検討では、2種類のS-SBRゴムを用い、一つは市販のS-SBRで、他方は0.1%の安定剤Cで安定化されたS-SBRで実施する。

2.1 生ゴムのオープン熱劣化試験

70℃熱履歴を負荷したS-SBRと負荷しないS-SBRについて、ムーニー粘度とブラベンダー熱劣化試験をする。2種類のS-SBRは、6週間まではほぼ同様のムーニー粘度を示すが、安定剤Cで安定化されたS-SBRはより長期の安定性を示す(図2)。次に、市販のS-SBRに熱履歴を負荷していない試料と70℃で5週間熱履歴を負荷した生ゴムについて、110℃でのホットシェアリング試験の結果を示す(図3)。熱履歴を負荷していない市販のS-SBRは、30分以上の誘導時間を示し高い安定性をもつ。しかし、5週間の熱履歴を負荷したS-SBRは、2試料ともにほぼ同等のムーニー粘度を有するが、誘導時間は7分と著しく低い安定性を示す。トルクの上昇は、酸化から生ずる架橋反応に起因する。安定剤Cで安定化の場合、両方の生ゴムに架橋反応を示唆するようなトルクの上昇はない。これらの結果から判断して、ムーニー粘度とホットシェアリング試験の誘導時間に関連性はないものと考察する。

オープン熱劣化試験の項目として、ムーニー粘度とブラベンダー熱劣化試験による誘導時間について要約する：安定剤Cで安定化したS-SBRは、ムーニー粘度の安定性、また生ゴムの加工安定性にも変化を与えない。市販のS-SBRの場合、ムーニー粘度に変化を与えないが、誘導時間については30分から7分となり加工安定性が低下する(図4)。次に生ゴムの安定性について要約する：生ゴムは、ムーニー粘度あるいはゲル化量が上昇するずっと前から、

図2 70℃オープン劣化試験後のS-SBRゴムのムーニー粘度

図3 S-SBRゴムの110℃ホットシェアリング試験後のトルクの変化

保管時において変化を受ける。この保管時に引き起こされる変化は、酸化劣化であり酸化防止剤に依存する。この最初の2つの事例は、残存した安定剤の濃度やムーニー粘度が残された加工安定性について信頼できる指標ではないことを示した。この観点から、生ゴムの保管時や熱劣化後のブラベンダー熱劣化試験が示す誘導時間が、ゴムコンパウンド時の加工性を結論付けできるかを検証した。

図4 70℃オープン劣化試験後のS-SBRゴムのムーニー粘度と誘導時間の関係

3. カーボンブラック入りS-SBRコンパウンド配合

熱履歴を負荷したゴムと負荷していない2種類のS-SBRを用い、ラボニーダーでカーボンブラックを配合したゴムコンパウンド試料を調製し検討した。市販のS-SBRに熱履歴を負荷しない場合と7週間負荷した場合の練り曲線を示す。明らかに2つの曲線には相違がある。生ゴムのムーニー粘度は71と73でありほぼ同一であるが、練り曲線の最終トルクから算出した練りエネルギーはかなり異なる(図5左)。安定剤Cで安定化したゴムが使われる場合、熱履歴の負荷にかかわらず練り曲線は一致する(図5右)。

これらの練り試験結果をホットシェアリング試験と比較すると、調査結果の一致は明らかである：安定剤Cは、2つの試験におけるトルクの上昇はなく、すなわち望ましくない酸化による架橋はない。我々は、市販のゴム試料で、練り試験の結果と同様にホットシェアリング試験でも強いトルク上昇を確認した。つまり、ブラベンダー熱劣化試験とヘンシルミキサーを用いた測定結果は、ゴム保管後の残

図5 カーボンブラック入りS-SBRゴムの練り試験

された加工安定性と相関性がある。

4. 最適化された加工安定剤を用いたゴムコンパウンドの加工性改良

初期の練り段階での最適な安定剤の添加が、生ゴムの保管時に劣化を受けたため減少した加工安定性を有するゴムの酸化による架橋を防ぐことができるかどうか検討した。この目的のために、市販の低シスポリブタジエンを70℃で3週間まで熱履歴を負荷する。この期間ではムーニー粘度は一定であるが150℃で40 rpmの条件下でブラベンダー熱劣化試験を実施したところ、安定剤無添加での誘導時間は3分であった。しかし、図6のトルク曲線に示すように、0.2%の新規加工安定剤(化学構造は非公表、以後PSS 1)添加では60分以上の誘導時間を有する。ゴム保管期間での過酸化物形成に起因する加工性の問題を防ぐシステムであると考察する。安定剤Dは、Ciba®IRGANOX®PS800(ジドデシル3,3-チオプロピオナート)、安定剤EはPPD(パラフェニレンジアミン誘導体)である。

5. 練り工程でのゴムコンパウンドの酸化による架橋の防止

高い摩擦熱を発する練り工程で熱履歴を負荷していないゴムを用いたとしても、酸化による架橋の結果として粘度が増加する。したがって、望まれていないゴムの架橋を防

図6 BRゴムの150℃ホットシェアリング試験後の加工安定剤の効果

止するため、加工安定剤が必要でありPSS 1を開発した。

このPSS 1の効果は、EPDMカーボンブラックマスターバッチ配合においても立証された。100部のEPDMに70部のカーボンブラック(N550)を180℃で45 rpmの条件下のブラベンダー熱劣化試験で混合する。新規加工安定剤は、練り工程の初期段階で添加する。加工安定剤を添加しない場合、カーボンブラックを練り配合する間、トルクは鋭く増加する(図7)。1%のPSS 1は、30分間の練り時間でさえトルク上昇を完全に防ぐ。

6. ま と め

酸化に対し不十分な安定化では、ゴムコンパウンドの加工時に望まれない酸化による架橋が生ずる結果となる。加工時の問題を避けるための最初の段階は、合成ゴムの基本安定剤に効果的な酸化防止剤を使用することである。第二段階として、ムーニー粘度やゲル化量の測定と同様に、ゴムの長期保管後の酸化防止剤の残存量の測定は、残った加工安定性についてのみに限定的な意味がある。

合成ゴムの基本安定剤として安定剤Cは、ゴムの長期保管期間後であっても高い加工安定性を示すことは前述のように検証した通りであり、加工問題にかかわる保管及び輸送については避けることはできない。

合成ゴムの長期保管後の結果として加工安定性が低下したゴムでさえ、練り工程の初期段階で特別な加工安定剤を添加することによって問題なくコンパウンドが可能である。ゴムコンパウンドの加工時において、酸化による架橋については、ゴム配合組成のコントロールあるいは新しい加工安定剤システムを使用するプロセスで予期せぬ効果を発揮できる。

なお、本論文の技術的な詳細は、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(本社: スイス, バーゼル), プラスチック添加剤セグメント, スキルセンター合成ゴム分野室長, ゲリット・クノブロッフ博士がIRC 2005 YOKOHAMA 28-G7-05にて研究発表した「Improved Processing Stabilizer Systems for Rubber Compounding」を参照されたい。

図7 カーボンブラック入りEPDMのミキシング曲線(180℃/45 rpm)