

# 合成ゴムに対するコテロマーの添加効果\*1

岡本 弘\*2, 稲垣慎二\*2, 尾之内千夫\*2 友清 仁\*2

## Compounding Effects of Co-telomer for Synthetic Rubbers

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI,  
Hitoshi TOMOKIYO

### 要 旨

四塩化炭素をテロゲンとしてスチレンとアクリル酸 n-ブチルあるいはスチレンと N-ビニル-2-ピロリドンの共テロメリ化反応で各種のコテロマーを合成し, EPDM, SBR, NBR, BR に添加してその効果を検討した. その結果, この種のコテロマーはゴムの軟化剤として働くばかりでなく, ゴム分子との反応によって引張り特性ならびに耐熱老化性を向上させることが認められた.

### 1. 緒 言

これまでにスチレンと四塩化炭素あるいはアクリル酸 n-ブチルと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応で得られるテロマーを合成天然ゴムや各種ジエン系ゴムに添加し, その効果について検討した結果, 未加硫ゴムの可塑性を増して加工性が改良され, また, 加硫時においてゴム分子とテロマーが反応して加硫物特性が向上することを認め, 報告した.<sup>1)</sup>

本報では単位構造をスチレンとアクリル酸 n-ブチルあるいはスチレンと N-ビニル-2-ピロリドンの共重合体にして末端にトリクロルメチル基と塩素原子を有するコテロマーを合成し, これを EPDM, SBR, NBR, カルボキシル化 NBR, BR に添加し, 加工性, 加硫物特性などについてその効果を検討した.

### 2. 実 験

#### 2.1 コテロマー

スチレンとアクリル酸 n-ブチルのモル比を変化させ, 触媒としての  $\alpha, \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) および四塩化炭素の所定量をカクハン器, 逆流冷却器, 窒素ガス導入管を取り付けた四ツロフラスコに入れ, 反応温度 80~85°C で 12 時間反応を行い, 反応終了後, 未反応分を 25°C で減圧留去してスチレン-アクリル酸 n-ブチル-四塩化炭素コテロマー (St/n-BA-Cl) を得た. また, スチレン-N-ビニル-2-ピロリドン-四塩化炭素コテロマー (St/VP-Cl) も同様な方法によって合成した. コテロマーは高粘性の液体であり, 未分解の触媒や分解生成物が残っているが極めて少量なので無視して以下の実験に使用した.

表1 コテロマーの合成\*1)

スチレン(g)	アクリル酸n-ブチル(g)	四塩化炭素(g)	収率(%)*2)	分子量*3)	スチレン含有率(%)*4)
52	128	1146	97.6	605	65.0
52	64	1146	94.2	1234	24.5
52	32	1146	93.8	810	16.9
52	16	1146	96.8	675	53.8
52	9.9	1146	98.8	712	31.3
45	N-ビニル-2-ピロリドン 25	525	72.9	708	20.8

\*1) AIBN  $3.05 \times 10^{-2}$  モル

\*2) モノマー基準

\*3) 氷点降下法

\*4) 赤外吸収スペクトル定量法

\*1. 本報を「合成ゴムの改質に関する研究(第9報)」とする

\*2. 応用化学教室

表2 供 試 ゴ ム

ゴ ム	商品名, 略号	メーカー
エチレンプロピレンジエンゴム	EP-24	日本合成ゴム
ブタジエンゴム	BR-01	日本合成ゴム
スチレンブタジエンゴム	SBR-1502	日本合成ゴム
ニトリルブタジエンゴム	NBR-230S	日本合成ゴム
カルボキシル化ニトリルブタジエンゴム	NBR-1072	日本ゼオン

表1にコテロマーの合成結果および性状を示す。

## 2.2 供試ゴム

本実験で使用した合成ゴムの略号とメーカーを表2に示す。

## 2.3 ゴムとコテロマーの反応

EPDM25g, St/n-BA-Cl コテロマー (分子量810) 4g および過酸化ベンゾイル0.4g をロール上で十分混練りした後, ベンゼンに溶解し, アセトンに沈殿させた。これを3回繰り返して再沈を行い, 汙過し, 減圧乾燥して得られた反応生成物の赤外吸収スペクトルを測定し

た。

## 2.4 混合および加硫

3"テスト用ロールを用い, ロール温度40°Cで生ゴムを素練りし, つぎにコテロマーを混合し, さらに薄通しを数回行った後, 表3に示したように各種配合剤を混合した。混合試料を200Kg/cm<sup>2</sup>で所定の温度と時間でプレス加硫した。本実験で用いた各種合成ゴムの純ゴム配合とカーボンブラック配合を表3にまとめて示す。

## 2.5 加硫ゴムの試験

引張り試験は3号ダンベル型を用いて前報<sup>1)</sup>と同じよ

3表 各種合成ゴムの配合

		EPDM	NBR	カルボキシル化 NBR	SBR	BR
純 ゴ ム 配 合	ゴ ム	100	100	100	100	100
	コテロマー	変 量	変 量	変 量	変 量	変 量
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
	酸化亜鉛	#35.0	#35.0	#35.0	#35.0	#33.0
	加硫促進剤 M	0.5	—	—	—	—
	〃 TT	0.5	—	—	—	—
	〃 TS	—	0.4	0.4	—	—
	〃 DM	—	—	—	3.0	—
	〃 CZ	—	—	—	—	0.8
	硫 黄	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5
カー ボン ブ ラ ック 配 合	ゴ ム	100	100	100	100	100
	コテロマー	変 量	変 量	変 量	変 量	変 量
	ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0
	酸化亜鉛	#35.0	#35.0	#35.0	#35.0	#35.0
	HAF ブラック	50	—	—	40	50
	SRF ブラック	—	65	65	—	—
	DOP	—	15	15	—	—
	プロセスオイル	—	—	—	—	10
	ナフテン油	5.0	—	—	—	—
	加硫促進剤 M	0.5	—	—	—	—
	〃 TS	0.5	0.4	0.4	—	—
	〃 DM	—	—	—	3.0	—
	〃 CZ	—	—	—	—	1.0
	硫 黄	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5

うに測定した。耐熱老化試験はギヤーオープン中にてEPDMは150°Cで、SBR, BR, NBRは100°Cでそれぞれ70時間熱老化を行って上記と同様に引張り試験を行った。また、前報<sup>1)</sup>と同様にベンゼンを用いて膨潤試験を行って網目濃度 $\nu_0$ を求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ゴムとコテロマーの反応

EPDMとSt/n-BA-Cl コテロマーを触媒存在下で充分ロール混合した後、ベンゼン-アセトンで精製して得られた反応生成物の赤外吸収スペクトルを測定した。反応生成物にはコテロマーのステレン単位に相当する $3030\text{cm}^{-1}$ ,  $1603\text{cm}^{-1}$ にフェニル基, およびアクリル酸n-ブチル単位に相当する $1730\text{cm}^{-1}$ にカルボニ基,  $670\sim 690\text{cm}^{-1}$ にC-Clの吸収が存在することを認めた。また、ゴムとコテロマーをロール混合する際に脱塩化水素あるいは脱塩素が起る。したがってコテロマーをシャツ解することによって脱塩化水素または脱塩素化反応が起ってラジカルあるいは末端に二重結合を有するコテロマーが生成し、これがゴム分子の二重結合と反応するものと考えられる。

#### 3.2 加工性

各種合成ゴムを素練りして合成したコテロマーを添加するとロールへのまきつき性は極めて良好となり加工性は向上する。しかし、コテロマーの添加量が15PHR以上になるとロールへの接着性は一段と増加し、かえってロール作業性は低下する傾向がある。

#### 3.3 純ゴム配合ゴムへのコテロマーの添加効果

EPDMに各種のSt/n-BA-Cl コテロマーを添加した場合のコテロマーの分子量とステレン含有率, 引張り強さ

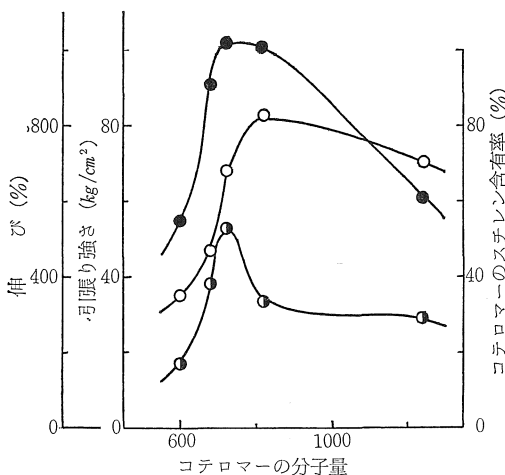


図1 EPDMへステレン-アクリル酸n-ブチル-四塩化炭素コテロマーの添加効果 (純ゴム配合) コテロマー添加量 15PHR

●: 引張り強さ ●: 伸び ○: ステレン含有率

および伸びの関係を図1に示した。なお、コテロマーの添加量は15PHRで、加硫条件は160°C, 5分で一定とした。

これから、コテロマーの分子量が700~800程度のところで引張り強さは最高を示し、コテロマー無添加加硫物と比較すると2倍以上の値を示している。また、この分子量のところでコテロマーのステレン含有率が最大となっており、これによる補強効果と考えられる。

EPDM純ゴム配合にSt/n-BA-Clコテロマー(分子量712)の添加量を変化させ、160°C, 5分プレス加硫した加硫物のS-S曲線を図2に示した。これにも見られるよ

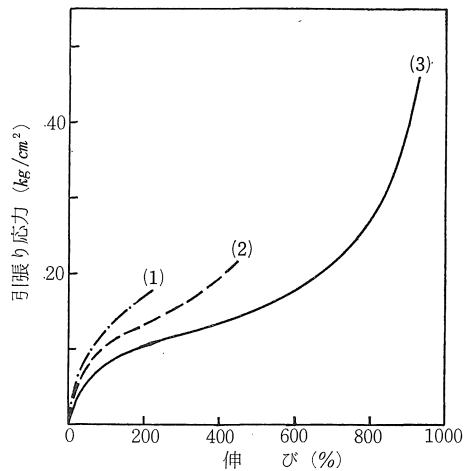


図2 ステレン-アクリル酸n-ブチル-四塩化炭素コテロマー添加量 (PHR)

(1): 0, (2): 5, (3): 15

うに破断する直前に急激な応力の上昇が認められるが、これも上記と同じようにスケレン含有率が高く、延伸結晶性のポリマーとなると推察される。コテロマーの添加量が5~10PHR程度では引張り強さにおいて明確な差は生じないが伸びは増加している。また、硬度は添加量とともに減少する。これはコテロマーが軟化剤として作用するものと思われる。

SBR, BR, NBR, カルボキシル化NBRにSt/n-BA-ClコテロマーあるいはSt/VP-Clコテロマーをそれぞれ10PHR添加した加硫物の諸物性を表4にまとめて示す。

コテロマーの種類によって添加効果は異なるが無添加のものに比べると両コテロマーともに加硫ゴムの物性が向上することが認められた。両者のコテロマーの添加効果の差はゴムとコテロマーの単位構造の相溶性の差によるものと考えられる。

また、カルボキシル化NBRに両コテロマーを10PHR添加して170°C, 20分で加硫した加硫物のS-S曲線を図3に示した。

表4 BR, SBR, NBR に対するコテロマー\*1)の添加効果 (純ゴム配合)

合成ゴム	コテロマー無添加				St/n-BA-Clコテロマー*2)			St/VP-Cl コテロマー		
	加硫条件 (C/分)	硬度 (JIS)	引張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度 (JIS)	引張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)	硬度 (JIS)	引張り強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
B R	140/20	39	15.0	300	34	27.0	730	39	11.6	500
SBR	140/25	45	25.6	450	48	33.9	550	47	23.4	430
NBR-230S	170/20	51	27.9	500	56	30.8	480	52	36.3	590
NBR-1072	170/20	67	150.2	450	68	181.1	500	70	276.4	480

\*1) コテロマー添加量 10PHR

\*2) 分子量810

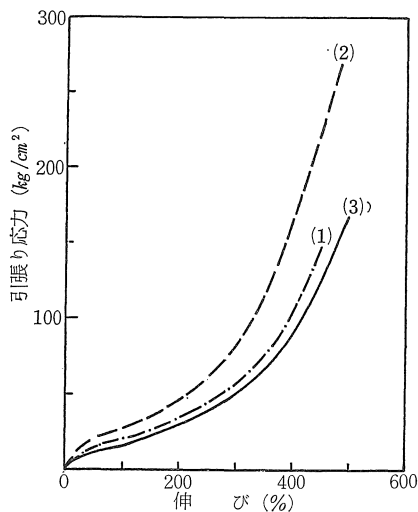


図3 NBR-1072へコテロマーの添加効果 (純ゴム配合)

- (1) : コテロマー無添加  
 (2) : スチレン-N-ビニル-2-ピロリドン-四塩化炭素コテロマー  
 (3) : スチレン-アクリル酸n-ブチル-四塩化炭素コテロマー

### 3.4 カーボンブラック配合ゴムへのコテロマーの添加効果

カーボンブラック配合EPDMへ両コテロマーを5~15PHR添加した場合の引張り強さと伸びの関係を図4に示した。加硫条件は160°C, 5分とした。明らかに St/VP-Clコテロマーの方がその効果は大であり, コテロマーの添加量は10PHR程度が最適である。これは, St/n-BA-Clコテロマーより St/VP-Clコテロマーの方がカーボン-イオウ架橋部間の凝着は強く, 伸長によりこの凝着部の脱離は少なくなり, 物理的な結合の転移によってカーボンブラック周辺に強固なセルを形成して物性を向上させるものと推察される。また, 15PHR以上コテロマーを添加すると物性はむしろ低下する傾向にある。これ

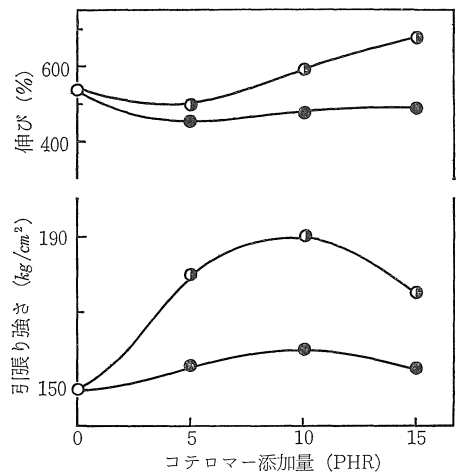


図4 EPDMへの添加効果 (カーボンブラック配合)

- : コテロマー無添加  
 ● : スチレン-アクリル酸n-ブチル-四塩化炭素コテロマー  
 ⊙ : スチレン-N-ビニル-2-ピロリドン-四塩化炭素コテロマー

は, 多量のコテロマーの添加によってゴム分子が切断され, 加硫時に高分子量のポリマーとなることができなくて弾力性の低下をきたすようになってくると考えられる。

### 3.5 コテロマーの添加各種合成ゴムの耐熱老化性

ERDMのカーボンブラック配合に5~15PHRのコテロマーを混合し, 160°C, 10分プレス加硫した試料を150°Cで70時間熱老化を行った。熱老化後の引張り特性と添加量の関係を図5に示した。

両コテロマーを10PHR程度添加したものが最も熱老化性に優れていることがわかる。また, SBR, BR, NBRに両コテロマーを10PHR添加した場合の耐熱老化性を表4に示す。熱老化の条件は100°Cである。

いずれの場合においてもコテロマーを添加することに

表5 コテロマー添加\*1) 合成ゴム加硫物の熱老化性 (カーボンブラック配合)

合成ゴム	コテロマー無添加				St/nBAClテロマー*2)		St/VP-Cl コテロマー	
	加硫条件 (°C/分)	硬度 (JIS)	引張り強さの 変化率 (%)	伸びの変 化率 (%)	引張り強さの 変化率 (%)	伸びの変 化率 (%)	引張り強さの 変化率 (%)	伸びの変 化率 (%)
B R	140/20	69	-65	-71	-47	-60	-59	-68
SBR	140/25	75	-45	-54	-6	-36	-34	-51
NBR-230S	170/20	75	-41	-67	-20	-67	-18	-30
NBR-1072	170/20	89	18	-50	-23	-58	20	-47

\*1) コテロマー添加量 10PHR

\*2) 分子量 810

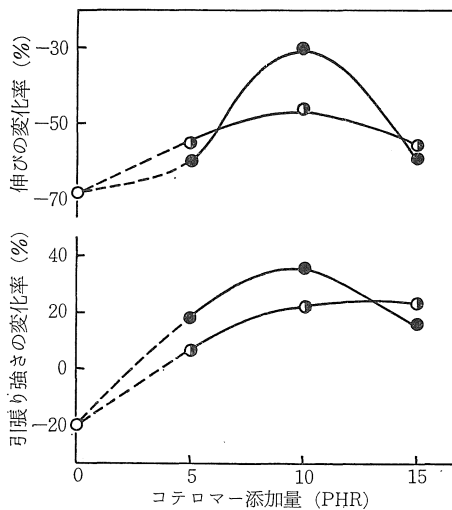


図5 コテロマー添加 EPDM の耐熱老化性 (カーボンブラック配合)  
 ○: コテロマー無添加  
 ●: スチレン-アクリル酸n-ブチル-四塩化炭素コテロマー  
 ◐: スチレン-N-ビニル-2-ピロリドン-四塩化炭素コテロマー

よって耐熱老化性が向上する。これはコテロマーの単位構造にもよるが、熱老化中に活性酸素がゴム分子の主鎖の切断反応に用いられただけでなく、コテロマーの硬化反応も起り、熱老化中における物性の低下が抑制されたものと推察される。

### 3.6 網目濃度とコテロマーの添加量ならびに分子量の関係

EPDMゴム配合に各種Rt/n-BA-Clコテロマー5~15PHR添加して160°Cで10分間加硫した加硫物の網目濃度を測定した結果、コテロマーの分子量が700~800程度のものの網目濃度は無添加の場合より増加している。図1に見られる結果とよく一致している。その他のコテロマーを用いた場合では若干ではあるが無添加のものより減少していた。これは先に述べたように、コテロマーはゴム分子の切断を行うために混合系の加硫物の橋かけ点構造が変化し、高分子ポリマーとなることができなくて網目濃度の低下をもたらしたものと考えられる。

(昭和48年4月1日、日本化学会第28春季年会発表)

### 文 献

- 1) 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,

日ゴム協誌投稿中