

フェノール系老化防止剤ノクラック #200 NS-6, SP の耐屈曲き裂防止能について(1)

多くのゴム製品、特にタイヤやベルト類は使用している中に繰り返し変形や屈曲によるき裂がおこり漸次使用に耐えなくなってくる。この屈曲き裂現象はなかなか複雑であって、以前より多くのゴム技術者、研究者によって研究され、討議されてきたにもかかわらず、いまだに不明の点が少なくない。現在に至ってもなお、これを完全に克服する対策はもちろん、比較検討するに当たっての指針ともいべき測定法についてすら決定的な結論は得られていないのが、実状のようである。

この屈曲き裂現象の過程は大まかにいって、2つの段階、すなわちゴムの表面にき裂が認められるまでのき裂発生 (crack-initiation) 期と、これに続き一たん発生したき裂が成長し、最終的には試料が切断破壊に至るき裂成長 (crack-growth) 期とに分けられうる。

この屈曲によるき裂の発生およびき裂の成長は、当然試料の物理変化、換言すれば疲労 (fatigue) が主な原因であるという考えが先ず起こってきます。一般論からすれば疲労過程が進行すると、充填剤-ゴム分子間および充填剤の機械的二次結合に破壊がおこり、微視的な裂け目が発生し、これが徐々に成長して最後には肉眼で認められるようなき裂へと、成長して行くと思われま。

ゴム試料の疲労寿命に最も重要な影響をもたらしているのは、ポリマーの性質であると考えられます。この点については、すでに Beatty¹⁾ が検討を行なっている。その結果を(表-1)に示す。

表-1 ポリマーによる影響

配合物	ポリマー	疲労寿命 ($\times 10^6$)
1	NR	4.6
2	SBR (hot)	0.6
4	CR (Neoprene GN)	0.3
5	IIR (butyl)	4.0
6	NBR (Hycar 1001)	2.0

この表から、NR と IIR は最も優れた疲労寿命を示したが、CR および SBR はそれらのゴム よりもかなり劣る疲労寿命を示している。

さらに、ゴム試料の架橋様式が疲労寿命に重要な影響を与えることが考えられます。このことについても、藤本氏²⁾、Kuzminskii³⁾ らは検討を行なっているが、

Kuzminskii³⁾ らのほうが、よりくわしく検討を行なっている。その結果を(表-2)に示す。この結果より、ポリサルファイド架橋タイプはモノサルファイド架橋タイプよりも著しく疲労寿命が長い。

表-2

加硫物中の架橋タイプ	疲労前のモジュラス	疲労後のモジュラス	疲労寿命 (破壊に達するまでの回数)	疲労寿命 [時間(分)]
モノサルファイド	4.3	5.2	30,800	125
ポリサルファイド	5.0	6.2	62,820	252

以上のごとく、ゴム製品の疲労、すなわち繰り返し変形について加硫系の検討が行なわれておりますが、この範囲での改良に加えてさらに、耐疲労剤なる薬剤の効果が期待されるわけでありませう。

従来、疲労、特に屈曲によるき裂発生の問題は NR を対象としてきたが、SBR の登場により屈曲き裂の考え方が変わってきた。というのは、NR と異なり、SBR はなかなかき裂が発生しにくい、一たんき裂が発生するとその成長速度がかなり速い。このような SBR の屈曲き裂成長を著しく抑制する防止剤なるものは、まだ数少ない。

文献⁴⁾によれば、フェノール系老化防止剤が SBR の屈曲き裂防止剤として有効であると言われております。

このことから、SBR に対する当社製品のフェノール系老化防止剤ノクラック200、ノクラック NS-6、ノクラック SP の屈曲き裂防止剤としての性能について実験を行なったので、ご紹介いたします。

ゴム試料の加硫時間とその試料の屈曲き裂防止能(き裂成長)との関係を(図-1)に示す。この図から耐屈曲き裂防止能はノクラック # 200、ノクラック NS-6、ノクラック SP の順で、ブランクよりもかなり優れている。しかし各試料とも、その防止能が加硫時間によって大きく影響されることがわかります。このことから、各試料および加硫時間によって、ゴム試料のモジュラスがかなり影響されているかどうかを検討するために、各試料について加硫試験を行なった。その結果(表-4・加硫物引張特性)ノクラック # 200 NS-6 SP の各試料は、※

1. 配合

SBR 1500
 亜鉛華
 ステアリン酸
 HAF ブラック
 イオウ
 ノクセラー MSA
 試料

100
 5
 1
 40
 2
 1.5
 1

2. 試料

1. ブランク
 2. ノクラック #200
 3. ノクラック NS-6
 4. ノクラック SP
 (略号)
 ノクラック #200→#200
 ノクラック NS-6→NS-6
 ノクラック SP→SP
 これ以下、略号を用いた。

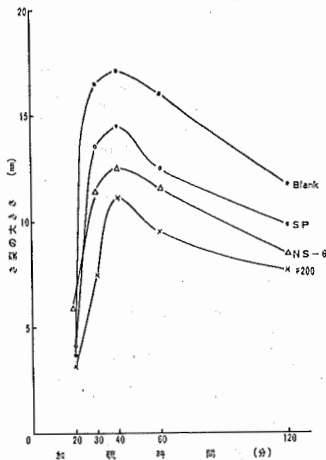
3. 屈曲試験

実験条件：JISK 6301-'69 に準拠 (cut growth 法)。
 試験機：De Mattia 式屈曲試験機，試験温度：室温
 (20~25℃)

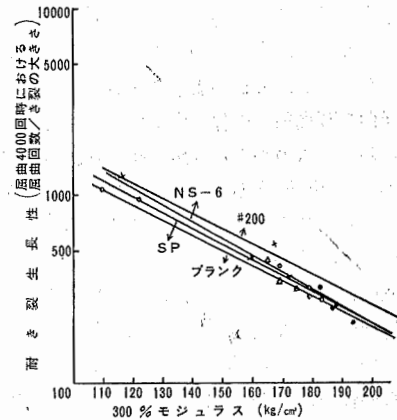
試験片加硫条件：150℃×20, 30, 40, 60, 120分。
 初期き裂：2 mm。

4. 加硫試験

150℃，プレス加硫
 引張試験条件：JISK 630-'69 に準拠
 引張試験機：テンシロン，引張速度：500 mm/min
 試験片：JIS タンベル状 3号形



(図-1) 屈曲回数を4000回時のき裂の大きさと加硫時間との関係 (加硫温度：150℃)



(図-2) 耐き裂成長性と300%モジュラスとの関係

表-4 加硫物引張特性

加硫温度・150℃

試料	加硫時間 (分)	T_{B2} (kg/cm)	E_B (%)	Modulus (kg/cm ²)			H_s
				100%	300%	500%	
Blank	20	309	620	22	109	250	64
	30	292	430	32	188		66
	40	283	400	31	194		66
	60	282	410	31	187		66
	120	269	400	29	182		67
# 200	20	303	590	22	116	253	64
	30	279	440	29	167		64
	40	260	410	29	172		66
	60	262	430	26	159		65
	120	275	430	27	167		66
NS-6	20	290	490	24	145		63
	27	295	460	29	169		66
	40	300	420	27	175		60
	60	294	440	29	175		65
	120	282	440	28	165		65
SP	10	304	550	21	122	266	63
	33	241	390	30	178		65
	40	279	410	30	182		65
	60	258	370	29	179		65
	120	276	430	27	169		64

※ブランクよりも多少モジュラスが低いことがわかった
 SBR に関する耐屈曲き裂防止能とモジュラス (300%) との関係につき、Auer⁵⁾ らは報告しているが、この関係をこの各試料に適用したものが (図-2) である。この図からノクラック #200, NS-6, SP の各試料はモジュラス (300%) を多少低下させても、なおかつ優れた耐屈曲き裂防止能を有し、その順位は上述と同様に、ノクラック NS-6 #200, SP である。

引用文献

- 1) J. R. Beatty: Rubber chem. Technol., **37**, 1341 (1964)
- 2) 藤本：日ゴム協., **38**, 843 (1965)
- 3) A. S. Kuzminskii and L. I. Lyubchanskaya: Rubber chem. Technol., **29**, 770 (1956)
- 4) 石飛, 大原・合成ゴム., **6** (5), 13 (1964)
 USP 2966477 (Goodrich Rubber)
 熊野谷, 飯田, 松永：日本ゴム協会第32回通常総会研究発表講演要旨集29 (1965)
- 5) E. E. Auer, K. W. Doak and I. J. Schaffner: Rubber World., **135**, 875 (1957)

大内新興化学工業株式会社