

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 (3)

8月25日(昭和46年)付けの読売新聞によると、東京スモッグ(東京型光化学スモッグ)の汚染源は工場より、自動車の排気ガスが主役で、このスモッグは自動車排気ガス中の炭化水素や窒素酸化物によって主に発生し、このスモッグの87~90%がオゾンであるとのことである。このことから、東京スモッグは先回¹⁾述べましたように、Haagen-Smit²⁾によるオゾン発生機構に類似したかたちで発生するものと思われる。

このようなことから、ゴム製品、特にタイヤ、ベルト等が実際に使用される際、その雰囲気による影響がわれわれにとって最も身近な問題であると思われることからゴム製品の劣化の原因の一つである屈曲疲労による破壊の化学的因子としてのオゾン、および酸素の影響について考察を試みた。このことについては既に、Beatty³⁾によって検討が行なわれており、その結果を(表-1)に示す。この表によるとオゾンはかなり影響を与えるのに対して、酸素はオゾンほど影響を与えないことがわかる。しかしGent⁴⁾によると、この屈曲による破壊は機械的にひきおこされたき裂の尖端に酸化反応がおこるものと推定し、低濃度のオゾン雰囲気中ではオゾンによる働きは無視し得ると断定している。

表-1 雰囲気による影響

雰囲気	疲労破壊に達するまでのサイクル数
窒素	8.5×10^6
空気(オゾン遊離)	3.5×10^6
空気	2.2×10^6
酸素	2.5×10^6
オゾン(10pphm)	1.1×10^6

このようなことから、屈曲き裂がゴム製品の寿命に与える重要性ははっきりしてくるわけで、そのために前々回⁵⁾からフェノール系老化(酸化)防止剤ノクラック #200, NS-6 を屈曲き裂防止剤として、引続き検討を行なってきました。今回はSBRにMTブラックを用いた場合、さらに前回(NOC技術ノート No. 127)のHAFブラックを用いた場合と今回のMTブラックを用いた場合との比較を下記の様な実験で行ないましたので、ご紹介いたします。

ゴム試料の加硫時間と耐屈曲き裂成長性との関係を(図-1)に示す。この図から耐屈曲き裂成長性の順位

はノクラック #200, NS-6, ブランクで、ノクラック #200, NS-6, はブランクよりもかなり優れている。しかし、各試料とも耐屈曲き裂成長性は加硫時間によって、大きく影響されることから、各試料について加硫試験を行ない加硫物引張特性を(表-2)に示す。その結果、ノクラック #200, NS-6 の両試料はブランクよりも多少300%モジュラスとカタサが低い。

このことから、前々回⁵⁾と同様に300%モジュラスと耐屈曲き裂成長性との関係(文献(6)を参照)を検討してみた。その結果(図-2)ノクラック #200, NS-6 の両試料は300%モジュラスとの関係にもかかわらず、ブランクよりもかなり優れた耐屈曲き裂成長性を示し、その順位は上記と同様にノクラック #200, NS-6, ブランクである。

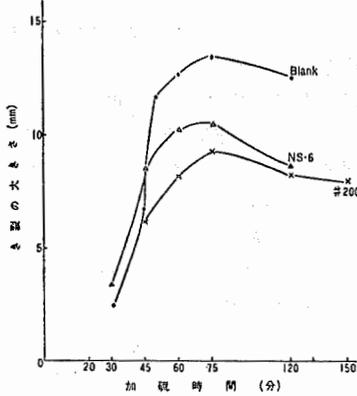
次に、充填剤の違い(HAFブラックとMTブラックとの比較)によるノクラック #200, NS-6 の耐屈曲き裂成長性の比較検討を試みた。ノクラック #200, NS-6 の加硫時間と耐屈曲き裂成長性との関係(図-3)において、MTブラックは加硫時間約60分以下でHAFブラックより耐屈曲き裂成長性が優れているが、加硫時間約60分以上では劣っている。また、HAFブラック配合加硫物とMTブラック配合加硫物とは当然物性にはかなりの違いがあるため、再びAuer⁶⁾の300%モジュラスと耐屈曲き裂成長性との関係を適応させてみると、(図-4)のごとくなりノクラック #200, NS-6 において、HAFブラックの方がMTブラック配合加硫物に比べて耐屈曲き裂成長性が優れている。HAFブラック配合加硫物の方がMTブラック配合加硫物に比べてモジュラスが高いにもかかわらず、耐屈曲き裂成長性が優れていることは興味深い。

引用文献

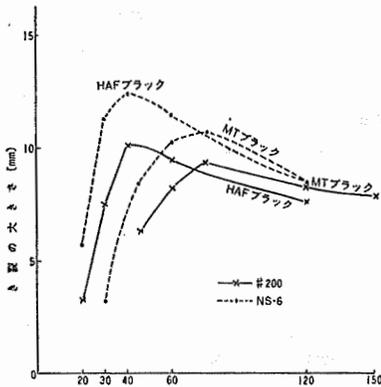
- 1) NOC 技術ノート No. 124
- 2) A. J. Haagen-Smit: Ind. Eng. Chem., **44**, 1342 (1952)
- 3) J. R. Beatty: Rubber Chem. Technol., **37**, 1341 (1964)
- 4) Gent: J. Appr. Polymer Sci., **6**, 497 (1962)
- 5) NOC 技術ノート No. 127~128
- 6) E. E. Auer, K. W. Doak and I. J. Schaffner:

表一 加硫物引張特性 加硫温度：150°C

試料	加硫時間 (分)	T_B (kg/cm ²)	E_B (%)	modulus (kg/cm ²)			H_s
				100%	300%	500%	
Blank	30	127	960	11	21	47	45
	45	98	490	15	48	—	53
	52	132	580	14	48	108	53
	60	116	540	15	55	113	54
	75	122	540	14	52	113	54
	120	107	500	15	54	104	53
#200	30	43	1500	7	9	12	45
	45	135	700	13	43	89	50
	46	108	580	13	39	89	52
	60	119	590	14	46	100	52
	75	110	550	14	49	100	52
	120	104	540	14	46	97	51
NS-6	30	132	680	12	39	87	50
	45	134	590	15	48	103	52
	60	118	560	15	50	103	53
	75	118	560	14	47	101	53
	120	131	590	13	47	101	54
	—	—	—	—	—	—	—



(四一) 屈曲回数4,000回のき裂の大きさと加硫時間との関係。



(四三) #200, NS-6を供試した場合の屈曲回数4,000回のき裂の大きさと加硫時間との関係によるHAFブラック配合物とMTブラック配合物との比較。

1. 配合

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

2. 試料

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

3. 屈曲試験

実験条件：JIS K 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°C)

試験片加硫条件：150°C × 45, 60, 75, 120分

初期き裂：2 mm

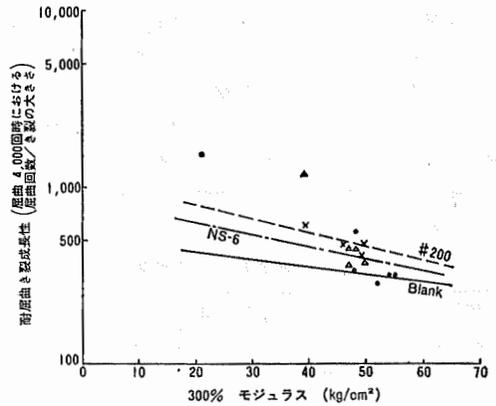
4. 加硫試験

150°C, プレス加硫

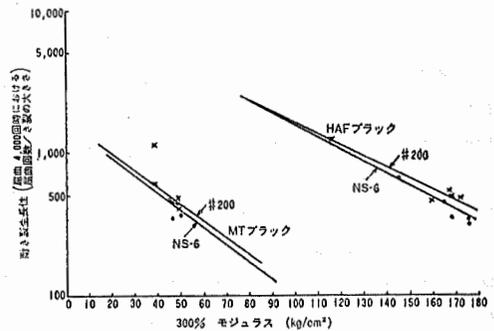
引張試験条件：JIS K 6301-'69 に準拠

引張試験機：テンシロン, 引張速度：500mm/min

試験片：JIS ダンベル状 3号形



(四二) 耐屈曲き裂成長性と300%モジュラスとの関係。



(四四) #200, NS-6を供試した場合の耐屈曲き裂成長性と300%モジュラスとの関係におけるHAFブラック配合物とMTブラック配合物との比較。