

EPDM の過酸化化物加硫における老化防止剤の影響 (6)

前回まで (NOC 技術ノート No. 136, 137, 140, 148 および 152) に記述したように EPDM の過酸化化物架橋における各種老化防止剤、架橋助剤などの添加により過酸化化物の短所とされていた点を幾分改良できることが明らかとなりましたので、今回はこれら添加剤の使用上の参考のために、まとめとして各特性の一覧表と考察をつけ加えました。他のポリマーの場合や他の添加剤の場合も、これらの結果が参考になれば望外の喜びであります。

ここで用いた配合、記号、試料の NO, 試料の添加量などはすべて NOC 技術ノート No. 148 および 152 と同一です。

考 察

1. スコーチ性

1.1 老化防止剤

本実験で用いた配合では硫黄加硫に比して、過酸化化物加硫のスコーチの可能性は大きいようである。

老化防止剤 **810-NA, B, #300** は硫黄加硫と同程度もしくはそれ以上のスコーチ抑制力がある。しかし、後述の加硫への影響は少なからず避けられない。

1.2 架橋助剤

DGM, TMPT, TMPTM, PET などはスコーチの危険性が特に大きく、**S, #22, TAIC, MPBM, 1G, 3G** および **BDD** および **HDD** は無添加物 (ブランク) と同程度のスコーチ性を有している。一方、**ZnO, TRA, CZ** はかなり大きいスコーチ抑制効果を持つ。

1.3 老化防止剤と架橋助剤の併用

NBC との併用では、いずれの架橋助剤ともスコーチを抑える効果が大きく、特に **TRA** 併用の効果が著しい。**B** や **#200** の場合も同様であり、単独ではスコーチの危険性の大きかった **DGM** も老化防止剤との併用で大きいスコーチ抑制効果を持つ。ただし、3 種併用する場合、No. 30 のように **NBC+TRA** に 1 G を添加しても No. 29 (**NBC+TRA**) とほとんど変わらないが、No. 31 の **NBC+S** に 1 G を添加すると、No. 27 (**NBC+S**) よりスコーチ抑制力が小さくなることがあるので、併用する場合には注意を要する。

2. 加硫への影響

2.1 老化防止剤

ブランクと比較して、老化防止剤を添加したものは、いずれも加硫の遅れが目立つ。特に **810-NA, #300** の遅れが大きく、レオメータトルク値も低いようである。

2.2 架橋助剤

いずれの架橋助剤 (ただし **CZ** は除く) 添加でもブランクより短時間で加硫物が得られる。特に **TRA** 添加の場合は硫黄加硫より短時間で加硫物が得られる。**MPBM** も硫黄加硫に匹敵し、レオメータトルク値も高い。しかし、硫黄化合物 (**TRA, CZ, #22** など) は極端にレオメータトルク値を下げ、引張応力も低くなりそうである。

2.3 老化防止剤と架橋助剤の併用

CZ との併用以外はほとんど、ブランクより加硫が速くなり、老化防止剤単独添加より加硫時間は短くなる。**TRA** との併用はやはり短時間加硫で加硫物が得られる。**TRA** は前記のスコーチ性を抑える点と短時間加硫の点でも抜群の添加剤である。

3. 耐熱老化性

3.1 老化防止剤

NBC が最高の耐熱老化性を有し、**TD, 224, 810-NA, B** がこれに次ぐが、**810-NA** は長時間加硫を必要とするのであまり望ましくない。

3.2 架橋助剤

S, DGM, TRA および **#22** を添加した場合、耐熱老化性は良いが、老化防止剤添加した場合にはおよばない。**ZnO** がこれに次ぎ、その他の添加剤は大差なく、ブランクと同程度の耐熱性を示し、ほとんど耐熱老化性の添加効果はない。**CZ** は加硫をさらに長くするか、添加量を減少させた方がよいようである。

3.3 老化防止剤と架橋助剤の併用

いずれの架橋助剤と併用しても老化防止剤の効果が顕著である。ただし、併用する架橋助剤により引張り特性が異なり、**S, TRA** を用いると引張り強さおよび伸びが大きい。**TAIC** などの場合は逆に小さくなる。やはり **NBC** との併用の場合の耐熱性の効果が大きい。

4. 引裂き、反ばつ弾性、圧縮永久歪および耐屈曲性

4.1 引裂き

老化防止剤 **NBC, 810-NA, #300** の単独添加で硫黄加硫と同程度の引裂き強さが得られる。しかし、**NBC** 以

外は加硫が長いなど実用上問題がある。さらに改良の必要がある時は S, **TRA** が大きな添加効果を持つ。一方, **TAIC**, **MPBM** は極端に小さな値になる。

4.2 反撥弾性

老化防止剤を添加すると低下 (特に **NBC** が著しい), 架橋助剤の場合はアクリル酸エステル類, シアヌレート, マレイミド化合物を添加すると向上, 硫黄化合物の場合は低下する。老化防止剤にアクリル酸エステル類, シアヌレート, マレイミド化合物を併用すると向上する。

4.3 圧縮永久歪

ZnO, アクリル酸エステル, シアヌレート, マレイミドは圧縮永久歪を非常に小さくする。老化防止剤はブランクと同程度ないし少し悪い程度である。硫黄化合物は極端に大きくし, 硫黄加硫物より大きくなり, 過酸化物加硫の特徴をなくす。特に **TRA** が著しい。

4.4 耐屈曲性

老化防止剤および硫黄化合物が効果があり, レオメータトルク値の低いもの, すなわち, 引張応力の低い加硫物を得るものは耐屈曲性がある。 **TRA**, **CZ**, **#300**, **810-NA** などが効果があるが, **TRA** 以外は加硫が長いので問題がある。

ま と め

次に示す表は下欄の評価基準に従って, 各特性をまとめたものである。スコーチ性の抑制および短時間加硫の点ではノクセラー **TRA** が抜群の効果を持つ。耐熱性や引張り特性は老化防止剤により改良される。特にノクラック **NBC** の効果が大きい。引裂き強さの改良は老化防止剤および硫黄化合物により得られ, 反発弾性および圧縮永久歪はアクリル酸エステル類, シアヌレート, マレイミド化合物が効果があり, 耐屈曲性は引張応力の低い配合が効果がある。しかし, どの添加剤も一長一短であり, ノクセラー **TRA**, ノクラック **NBC**, アクリル酸エステル類の各特性に対して万能のものではなく, 何らかの欠点を有している。例えば **TRA** はスコーチ性, 短時間加硫, 引張り特性, 引裂き強さの点では抜群の添加効果を示すが, 圧縮永久歪は硫黄加硫より極端に悪くなり, 使用は難しい。これを改良する方法としてはアクリル酸エステル類のような圧縮永久歪に抜群の効果を示すものとの併用とノクセラー **TRA** の添加量の減少の方法などが考えられる。実際ノクセラー **TRA** の量を減少 (1/400~1/800モル) させると, スコーチはすこし速くなり, 加硫もすこし遅れるが, 他の添加剤の比ではなく短時間で加硫物が得られ, 耐熱老化性, 圧縮永久歪の性能も大きく向上する。

従って, 用途に応じて, 添加する物質およびその添加量は各物性に大きく影響を与えるので, 以上の結果やその他の文献により配合を決められることをおすすめする。

各物性の評価

No.	試料	スコーチ性 (t ₅)	加硫時間 (t ₉₀)	反発弾性 (%)	引裂き強さ (kg/cm ²)	圧縮永久歪 (%)	耐屈曲性	耐熱性
1	硫黄加硫	4'53"	12.5'	69	50.2	44.0	—	—
2	ブランク	4'19"	21'	71	40.8	13.4	—	—
3	TD	4	3	3	5	4	4	5
4	NBC	4	3	2	6	4	5	6
5	224	4	3	4	4	4	3	5
6	810-NA	5	2	3	6	3	6	5
7	B	5	2	3	5	3	5	5
8	#200	4	4	3	5	4	4	5
9	#300	6	2	2	5	2	6	6
10	S	4	5	4	6	5	5	5
11	ZnO	5	4	4	3	6	3	4
12	DGM	3	6	4	4	4	3	5
13	TRA	6	7	3	6	1	6	5
14	CZ	6	2	2	2	1	6	?
15	#22	4	5	4	5	5	4	5
16	TAIC	4	5	5	3	6	3	3
17	MPBM	4	6	6	2	6	3	4
18	IG	4	5	5	5	6	3	3
19	過酸化	4	5	3	4	6	3	3
20	TMPTM	3	5	4	4	6	3	4
21	TMPT	3	5	5	3	6	3	3
22	物 PET	3	5	5	3	6	3	3
23	加硫 BDD	3	5	4	4	6	3	3
24	HDD	4	5	5	3	6	3	3
25	NBC+IG	5	4	4	5	6	3	6
26	" + TAIC	5	5	4	3	6	3	6
27	" + S	5	5	3	6	2	5	6
28	" + DGM	5	6	3	5	3	5	5
29	" + TRA	6	7	3	6	1	—	5
30	" + TRA+IG	6	7	3	6	1	—	5
31	" + S+IG	4	5	3	6	2	5	6
32	" + CZ (1/200モル)	6	2	2	5	2	—	5
33	B+IG	6	4	4	5	6	4	5
34	" + TAIC	6	4	4	3	6	3	5
35	" + S	4	4	3	6	3	5	5
36	" + DGM	5	6	4	4	3	4	5
37	#200+IG	4	4	4	5	6	3	5
38	" + S	5	4	3	6	3	5	5
39	" + DGM	5	5	4	5	3	4	5

評価の基準 (*印はブランクの位置を示す)

物性	7>	6>	5>	4>	3>	2>	1
スコーチ性 t ₅ [分]	—	>6.5	6.5~5	5~4*	4~3.5	3.5>	—
加硫時間 t ₉₀ [分]	<12.5	12.5~17	17~20	20~23*	23~26	26<	—
圧縮永久歪 [%]	—	<10	10~13	13~18*	18~25	25~44	44<
引裂き強さ [kg/cm ²]	—	>51	51~44	44~38*	38~30	30>	—
反発弾性 [%]	—	≥73	72, 71,	70*	69, 68	67≥	—
耐屈曲性 切断するまでの屈曲回数	—	>2,000	2,000~500	500~100	100≤*	—	—
耐熱性 150°C×96 hrs T _n 変化率 [%]	—	<10	10~40	41~75	76<*	—	—

大内新興化学工業株式会社