

ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤の影響(13)

今回はブチルゴムの樹脂加硫にあたる老化防止剤の影響を検討してみた。

ゴムの加硫剤としてのアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂については Cuneen¹⁾ や Van der Meer²⁾ が既に発表している。

樹脂加硫にはハロゲン化金属 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2), 塩化パラフィン, ハロゲン化ポリマー (ポリクロロブレン, クロルスルホン化ポリエチレン, PVC) を少量添加すると加硫速度を速め, 加硫ゴムの物性が改良される。しかしハロゲン化金属は装置の腐蝕等悪影響があり, これらを必要としない塩素あるいは臭素を置換した樹脂が市販されている。

樹脂加硫の架橋構造はクマロン説 (J. I. Cuneen) とメチルキノン説 (Van der Meer) があるが, いずれの場合も架橋点の結合は, 熱に安定な C-C あるいは C-O 結合である。したがって樹脂加硫による加硫ゴムの最大の特徴は, 他の加硫系にくらべて耐熱老化性が一段とすぐれていることで, ブチルゴムの樹脂加硫物の耐熱老化性は, シリコンゴムや弗素ゴムに次いですぐれているといわれている。しかし他の加硫系に比較して, 加硫速度がおそいという欠点を有している。樹脂加硫に与える老化防止剤の影響として, Sieron³⁾⁴⁾ あるいは Ronkin⁵⁾ らがアミン系老化防止剤は樹脂加硫に逆効果を与えるが, フェノール系老化防止剤は耐熱老化性を改良すると指摘しているが, 詳細については不明な点も多いようである。

その他樹脂加硫の反応については種々の解析が行なわれている⁶⁾⁷⁾⁸⁾。

以下樹脂加硫剤として, 熱反応性プロモメチル・アルキル化フェノール樹脂を用いて, 老化防止剤の影響を検討した。

1. 配合

ポリサーブチル#400	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
HAFカーボンブラック	50
Schectady SP 1055 ※	12

※熱反応性プロモメチル・アルキル化フェノール樹脂

2. ムーニースコーチ試験

加硫速度が遅いため, 試験温度を 140°C とした。

ML-1, @ 140°C, 配合量はノクラックD を 1.00phr とするモル比を基準とした。

一般にアミン系老化防止剤はスコーチを遅延する傾向があり, 特にノクラック224, ノクラックAW, ノクラックwhite, ノクラック810-NA が著しい。

フェノール系老化防止剤は何れもスコーチに対する影響が少ない。イミダゾール系老化防止剤は何れもアミン系老化防止剤と同じくスコーチを遅延する。ノクラックTNP は配合量が多い (3.13phr) ことも考えられるが, スコーチをおくらせる。

老化防止剤試料 (配合量 phr)	t_0	$t_{0.5}$	$t_{1.0}$
ブ ラ ン ク	12' 28"	20' 03"	7' 35"
ノクラックC (0.97)	17 26	27 55	10 29
ノクラック224(1.00)	19 28	35 40	16 21
ノクラックAW (0.99)	19 07	43 40	24 33
ノクラックB (1.00)	14 12	23 53	9 41
ノクラックPA (1.00)	13 10	23 58	10 48
ノクラックD (1.00)	14 30	24 25	9 55
ノクラックwhite (1.64)	16 25	32 15	15 50
ノクラック810-NA (1.03)	22 35	49 05	26 30
ノクラック200(1.00)	12 36	18 35	5 59
ノクラックSP(1.00)	11 45	18 35	6 50
ノクラック300 (1.63)	11 35	19 46	6 21
ノクラックNS-6 (1.55)	14 32	22 04	7 32
ノクラックNS-7 (1.01)	14 10	22 28	8 18
ノクラックMB (0.69)	21 00	34 37	13 37
ノクラックMBZ (1.65)	34 00	55 45	21 45
ノクラックTNP (3.13)	16 40	29 55	13 15
ノクラック400 (2.34)	13 22	20 42	7 20

引 用 文 献

- 1) J. I. Cuneen et al : *J. Chem. Soc.*, 472(1943)
- 2) Van der Meer : *Rubber Chem. Technol.*, 18, 853, 861(1945), 20, 173(1947)
- 3) J. K. Sieron, K. Murray : *RubberWorld*, April, 61 (1962)
- 4) J. K. Sieron : *Rubber World*, October, 58 (1963)
- 5) G. M. Ronkin et al : *Soviet Rubber Technol.*, 23, No. 4, 17 (1964)
- 6) L. Y. Giuzburg et al : *Vysokomolekul Soedijn*, 7, (1) 55-62(1955)
C. A. : 62 11996a (1965)
- 7) C. A. : 67 3500g (1967)
- 8) C. A. : 67 22661b (1967)

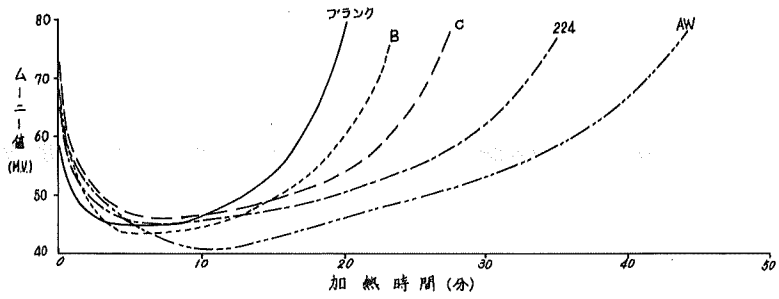


図1 ムーニースコーチ曲線 (ML-1, 140°C)

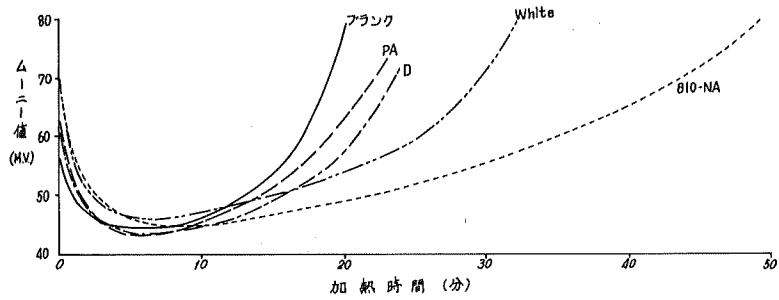


図2 ムーニースコーチ曲線 (ML-1, 140°C)

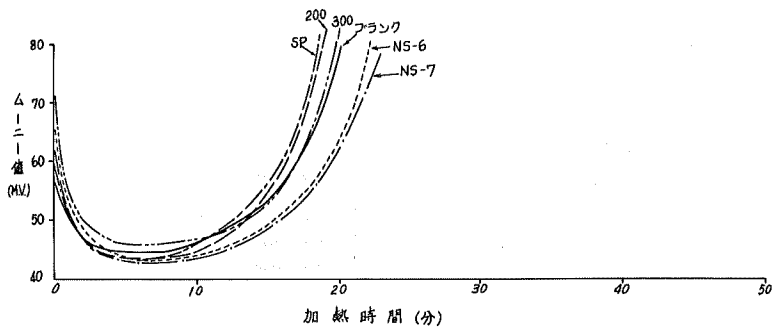


図3 ムーニースコーチ曲線 (ML-1, 140°C)

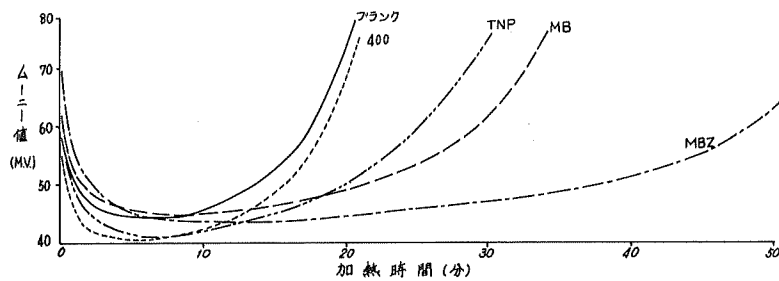


図4 ムーニースコーチ曲線 (ML-1, 140°C)