

ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤の影響 (15)

前回にものべたようにブチルゴムの樹脂加硫系の特徴は耐熱性のすぐれた点にある。今回はこの樹脂加硫配合物に老化防止剤を配合した加硫物の耐熱性についてのべる。

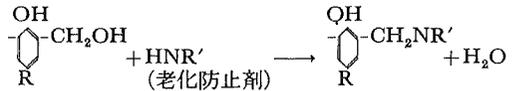
ゴムのアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂のみによる加硫速度は非常に緩慢であるので、ゴムの二重結合を活性化して加硫を促進するために加硫触媒として酸性物質が添加される。酸性物質としてハロゲン化金属 (Sn, Zn, Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Cu) が用いられるが、その中でも $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が特に使用されている。その他に塩化パラフィン、ハイパロン, CR, 塩素化ブチル, ポリ塩化ビニルがあげられる。D. Khristov¹⁾ は加硫中における塩化すずの変化について発表している。

一方、アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂の分子内にハロゲンを含有するハロゲン化樹脂は触媒の添加を必要とせずに加硫することができ、一連の本実験でもこのハロゲン化樹脂を用いている。

通常の樹脂 (CH_2OH 基を 9.7% 含有) とハロゲン化樹脂 (CH_2OH 基 7.3%, CH_2Br 中に Br 5.1% 含有) の活性については、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加しない場合の加硫速度はハロゲン化樹脂の方が、通常樹脂よりも 150% 速かったにすぎないが、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を添加すると 150°C での加硫速度は、通常樹脂が 500%, ハロゲン化樹脂が 200% 速くなる²⁾。

ブチルゴムの樹脂加硫時の各種薬剤の効果については G. M. Ronkin³⁾ が発表しており、同氏らはアルキル

フェノールホルムアルデヒド樹脂の加硫活性はアミン系老化防止剤とつぎのように反応すると考えられるとしている。



尚、当社における老化試験結果はつぎのようになり、フェノール系老化防止剤はすぐれた効果を示している。

| | | |
|----|---------------------|-----|
| 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 |
| | Schenectady SP 1055 | 12 |

(ハロゲン含有樹脂)

老化防止剤 (老化防止剤 D を 1 phr とするモル配合, 別表参照)

試験は JIS K 6301 に準拠した。

引用文献

- 1) D. Christov, Cv. Bontschev, B. Skortschev, D. Dimov und S. Ormandziev: Kautschuk und Gummi Kunststoffe, **7**, 418~424 (1966)
- 2) A. G. Shvarts et al.: Azerb khim. Zh., 1965(4), 58~64. C. A., **64**, 9925(1966)
- 3) G. M. Ronkin, I. A. Levitin and A. G. Shvarts: Soviet Rubber Technology, **23** No. 4, 17~20 (1964)

老化試験結果

老化温度: 150°C, 加硫条件: 160°C × 60分

| 試料 (phr) | 老化時間 (日) | E_B (%) | T_B (kg/cm ²) | M (kg/cm ²) | | | H_S | 変化率 (%) | | | | H_S 変化 (30秒後) |
|-------------|-------------|--------------|--------------------------------|---------------------------|------|---------|-------|---------|-------|-----------|-----------|--------------------|
| | | | | 100% | 300% | 500% | | E_B | T_B | M_{100} | M_{300} | |
| ブランク | 老化前 | 470 | 168 | 23 | 106 | 71 (61) | | | | | | |
| | 4 | 260 | 139 | 42 | | 75 (67) | -45 | -17 | 82 | | 4 (6) | |
| | 8 | 240 | 114 | 39 | | 76 (66) | -49 | -32 | 69 | | 5 (5) | |
| | 16 | 240 | 87 | 38 | | 76 (64) | -49 | -48 | 65 | | 5 (3) | |
| | 24 | 230 | 68 | 35 | | 76 (63) | -51 | -60 | 52 | | 5 (2) | |
| | 32 | 190 | 60 | 37 | | 76 (62) | -60 | -64 | 61 | | 5 (1) | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|---------|--|
| ノクラック #224 (1.00) | 老化前 | 500 | 149 | 27 | 89 | 146 | 80(69) | | | | | | |
| | 4 | 320 | 91 | 30 | 89 | | 80(67) | -36 | -39 | 11 | 0 | 0(-2) | |
| | 8 | 270 | 53 | 26 | | | 78(61) | -46 | -64 | -4 | | -2(-8) | |
| | 16 | 220 | 33 | 23 | | | 80(62) | -56 | -78 | -15 | | 0(-7) | |
| | 24 | 190 | 26 | 22 | | | 80(58) | -62 | -82 | -18 | | 0(-11) | |
| | 32 | 170 | 25 | 23 | | | 79(59) | -66 | -83 | -15 | | -1(-10) | |
| ノクラック AW (0.99) | 老化前 | 560 | 149 | 22 | 81 | 136 | 75(63) | | | | | | |
| | 4 | 350 | 100 | 28 | 88 | | 78(64) | -37 | -33 | 27 | 9 | 3(1) | |
| | 8 | 300 | 66 | 26 | 61 | | 76(61) | -46 | -56 | 18 | -25 | 1(-2) | |
| | 16 | 280 | 42 | 25 | | | 77(57) | -50 | -72 | 14 | | 2(-6) | |
| | 24 | 270 | 34 | 25 | | | 76(57) | -52 | -77 | 14 | | 1(-6) | |
| | 32 | 190 | 32 | 25 | | | 76(56) | -66 | -79 | 14 | | 1(-7) | |
| ノクラック B (1.00) | 老化前 | 460 | 157 | 25 | 98 | | 80(70) | | | | | | |
| | 4 | 300 | 102 | 35 | 103 | | 82(70) | -35 | -35 | 40 | 5 | 2(0) | |
| | 8 | 300 | 71 | 29 | 70 | | 81(69) | -35 | -55 | 16 | -29 | 1(-1) | |
| | 16 | 250 | 46 | 28 | | | 80(63) | -46 | -71 | 12 | | 0(-7) | |
| | 24 | 210 | 36 | 27 | | | 80(59) | -55 | -77 | 8 | | 0(-11) | |
| | 32 | 140 | 33 | 28 | | | 78(59) | -70 | -79 | 12 | | -2(-11) | |
| ノクラック #200 (1.00) | 老化前 | 450 | 166 | 22 | 109 | | 70(59) | | | | | | |
| | 4 | 280 | 145 | 39 | | | 76(66) | -38 | -13 | 77 | | 6(7) | |
| | 8 | 270 | 121 | 36 | | | 74(61) | -40 | -27 | 64 | | 4(2) | |
| | 16 | 250 | 90 | 36 | | | 75(59) | -44 | -46 | 64 | | 5(0) | |
| | 24 | 230 | 73 | 36 | | | 76(63) | -49 | -56 | 64 | | 6(4) | |
| | 32 | 210 | 66 | 37 | | | 76(62) | -53 | -60 | 68 | | 6(3) | |
| ノクラック SP (1.00) | 老化前 | 480 | 158 | 23 | 103 | | 70(58) | | | | | | |
| | 4 | 270 | 137 | 39 | | | 75(64) | -44 | -13 | 70 | | 5(6) | |
| | 8 | 280 | 117 | 37 | | | 75(65) | -42 | -26 | 61 | | 5(7) | |
| | 16 | 240 | 86 | 38 | | | 77(64) | -50 | -46 | 65 | | 7(6) | |
| | 24 | 220 | 70 | 40 | | | 78(62) | -54 | -56 | 74 | | 8(4) | |
| | 32 | 190 | 64 | 40 | | | 78(63) | -60 | -59 | 74 | | 8(5) | |
| ノクラック NS-6 (1.55) | 老化前 | 480 | 162 | 23 | 102 | | 70(58) | | | | | | |
| | 4 | 280 | 144 | 43 | | | 76(67) | -42 | -11 | 87 | | 6(9) | |
| | 8 | 270 | 116 | 39 | | | 75(62) | -44 | -28 | 69 | | 5(4) | |
| | 16 | 220 | 89 | 41 | | | 78(63) | -54 | -45 | 78 | | 8(5) | |
| | 24 | 210 | 69 | 39 | | | 77(64) | -56 | -57 | 69 | | 7(6) | |
| | 32 | 170 | 64 | 40 | | | 78(66) | -65 | -60 | 74 | | 8(8) | |
| ノクラック MB (0.69) | 老化前 | 610 | 153 | 21 | 75 | 130 | 73(60) | | | | | | |
| | 4 | 370 | 118 | 31 | 101 | | 75(62) | -39 | -23 | 47 | | 2(2) | |
| | 8 | 330 | 82 | 26 | 75 | | 75(58) | -46 | -46 | 24 | | 2(-2) | |
| | 16 | 300 | 52 | 26 | 52 | | 75(55) | -51 | -66 | 24 | | 2(-5) | |
| | 24 | 260 | 41 | 25 | | | 75(56) | -57 | -73 | 19 | | 2(-4) | |
| | 32 | 270 | 36 | 26 | | | 75(55) | -56 | -76 | 24 | | 2(-5) | |
| ノクラック MBZ (1.65) | 老化前 | 690 | 143 | 18 | 61 | 109 | 74(59) | | | | | | |
| | 4 | 420 | 106 | 26 | 83 | | 76(60) | -39 | -26 | 44 | 36 | 2(1) | |
| | 8 | 370 | 65 | 22 | 58 | | 74(55) | -46 | -55 | 22 | -5 | 0(-4) | |
| | 16 | 320 | 40 | 22 | 39 | | 75(54) | -54 | -72 | 22 | -36 | 1(-5) | |
| | 24 | 290 | 30 | 22 | | | 74(54) | -58 | -79 | 22 | | 0(-5) | |
| | 32 | 260 | 29 | 23 | | | 74(54) | -62 | -80 | 28 | | 0(-5) | |
| ノクラック TNP (3.13) | 老化前 | 680 | 166 | 17 | 70 | 128 | 68(55) | | | | | | |
| | 4 | 370 | 86 | 26 | 74 | | 74(56) | -46 | -48 | 53 | 6 | 6(1) | |
| | 8 | 320 | 57 | 25 | 55 | | 72(55) | -53 | -66 | 47 | -21 | 4(0) | |
| | 16 | 260 | 43 | 29 | | | 75(58) | -62 | -74 | 70 | | 7(3) | |
| | 24 | 210 | 38 | 29 | | | 75(58) | -69 | -77 | 70 | | 7(3) | |
| | 32 | 180 | 38 | 30 | | | 75(60) | -73 | -77 | 77 | | 7(4) | |