

ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤の影響 (16)

前回はブチルゴムの樹脂加硫系で、老化防止剤を配合した加硫物の老化試験（耐熱）結果についてのべたが、今回は膨潤試験（シクロヘキサン）と圧縮永久ひずみ試験の結果についてのべる。

ブチルゴム樹脂加硫系に対するアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤の影響については J. K. Sieron¹⁾ がのべており、さらにこれら添加剤を配合した加硫物の膨潤試験（キシレン）やクリープ（160°C×18 hrs）試験、老化試験（180°C×24 hrs）の結果については、G. M. Ronkin²⁾ がつぎのように発表している。すなわち、樹脂加硫に際してはアミン系老化防止剤のみならず、加硫促進剤 **D**などを添加すると、加硫物の引張応力の減少、膨潤度の増加、その他の諸特性の低下が著しく、同様な効果がジチオカーバメート系加硫促進剤やスルフェンアミド系加硫促進剤にも見られ、特にスルフェンアミド系加硫促進剤の場合は配合中や加硫中にアミノ基あるいはチオール基が形成される。これに対して反応性の少ない薬剤としてはグリセリンやカルボキシル基を含んだ化合物（例、オレイン酸、ステアリン酸）があげられ、フェノール系老化防止剤は樹脂加硫物の老化特性の保持を良好にしていると発表している。

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
Schenectady SP 1055	12

（ハロゲン含有樹脂）

老化防止剤（ノクラック **D**を 1 phr とするモル配合、実験結果の項参照）

加硫は JIS K 6301 に準拠

2. 膨潤度測定方法

配合は上記の配合から HAF カーボンブラックを除いた純ゴム配合。

溶 剤：シクロヘキサン

膨潤条件：30°C×70hrs

$$\text{膨潤度}[Q] = \frac{\text{溶剤の重量}(S)}{\text{溶剤の比重}(\rho_s)} \bigg/ \frac{\text{ゲルの重量}(R)}{\text{ゲルの比重}(\rho_r)}$$

3. 圧縮永久ひずみ試験

JIS K 6301 に準拠

熱処理温度時間 (1) 室温 (20~25°C) ×70時間
(2) 100°C×70時間

圧縮の割合 25%

4. 実験結果

アミン系老化防止剤ノクラック **810 NA**, イミダゾー

膨潤度測定結果

老化防止剤	配合量 phr	Q
ブランク	—	5.10
ノクラック 810-NA	1.03	11.64
ノクラック 200	1.00	5.09
ノクラック MB	0.69	6.52

圧縮永久ひずみ試験結果 (%)

老化防止剤	配合量 phr	(1)20~25°C ×70 hrs	(2)100°C ×70 hrs	老化防止剤	配合量 phr	(1)20~25°C ×70 hrs	(2)100°C ×70 hrs
ブランク	—	5	25	ノクラック SP	1.00	7	24
ノクラック C	0.97	7	27	ノクラック 300	1.63	8	23
ノクラック 224	1.00	12	29	ノクラック NS-6	1.55	6	24
ノクラック AW	0.99	11	32	ノクラック NS-7	1.01	7	24
ノクラック B	1.00	12	31	ノクラック MB	0.69	10	33
ノクラック PA	1.00	10	35	ノクラック MBZ	1.65	15	40
ノクラック D	1.00	10	31	ノクラック TNP	3.13	10	29
ノクラック 200	1.00	7	25	ノクラック 400	2.34	7	25

低不飽和度ブチルゴム樹脂加硫試験結果

老化防止剤 (配合量 phr)	引張試験					老化試験	試料加硫条件 160°C×60min 老化温度 150°C, JIS, テストチューブ			
	加硫時間 min	E _B %	T _B kg/cm ²	M ₃₀₀ kg/cm ²	H _S		老化日数	変化率 %		
								E _B	T _B	M ₃₀₀
ブランク	45	810	144	35	64	—	—	—	—	—
	60	790	151	40	64	4日	-16	-9	62	6
	75	750	152	43	64	8日	-17	-34	38	5
	90	770	161	45	64	16日	-24	-56	10	4
ノクラック 224 (1.00)	45	780	103	34	75	—	—	—	—	—
	60	750	113	37	75	4日	-21	-27	14	-1
	75	690	121	41	75	8日	-31	-56	-12	0
ノクラック 200 (1.00)	90	710	127	42	75	16日	-42	-79	-48	-1
	45	840	140	35	63	—	—	—	—	—
	60	760	146	40	63	4日	-12	-7	53	6
	75	760	150	41	63	8日	-13	-28	29	3
	90	770	157	44	63	16日	-23	-51	2	7
配合	ポリサーブチル#100		100	亜鉛華		5	ステアリン酸		1	
	H A F カーボンブラック		50	Schenectady SP 1055		12				
	老化防止剤		1							

ル系老化防止剤ノクラック MB はスコーチタイムをおくらせ、引張特性を低下させたが膨潤試験でも悪影響を及ぼすことがわかった。特にノクラック 810-NA は膨潤度に及ぼす影響が大きく、ブランクの2倍以上の値を示していることから、架橋形成を著しく阻害しているものと考えられる。一方ノクラック MB による影響は比較的少なく、架橋形成の阻害は余り著しくなく、ノクラック 200 については膨潤度がブランクと同等で、架橋形成に及ぼす影響はほとんどないものと考えられる。

別表に圧縮永久ひずみ試験結果を示す。

樹脂加硫物は他の加硫系（硫黄加硫、低硫黄加硫、キノイド加硫系）による加硫物に比較して圧縮永久ひずみ率が小さい。これはその架橋構造がひずみを受けにくく、しかも熱に対して安定であることを意味する。膨潤度試験の場合とほぼ同じく、ノクラック 200、ノクラック SP、ノクラック 300、ノクラック NS-6、ノクラック NS-7 などのフェノール系老化防止剤の圧縮永久ひずみ率に及ぼす影響は極めて少ない。

一方、加硫反応がポリマーの不飽和度の多少に依存することは、樹脂加硫系に限らず他の加硫系にも言え、P. O. Tawney ら³⁾ は樹脂加硫系で、低不飽和度ブチルゴムでは、樹脂加硫剤を多量に添加すると可塑化効果が

あるとしており、また Dorko ら⁴⁾ は樹脂加硫物の耐熱老化性は、不飽和度の多少による差が少ないので、ブチルゴムのグレード（不飽和度による）の選択は要求される加硫ゴムの物性で決めるべきであると指摘している。

ポリサーブチル#400よりも低不飽和度のポリサーブチル#100を用いて、同一配合で樹脂加硫系に与える老化防止剤の影響を調べた結果、ムーニースコーチ試験、キュラストメーター試験、引張試験、老化試験では、ポリマーの不飽和度による差はほとんどなく、ノクラック 200 のようなフェノール系老化防止剤は低不飽和度のブチルゴム樹脂加硫系でも悪影響が少なく、耐熱老化性も改良する。試験結果を表に示す。

文 献

- 1) J. K. Sieron, K. Murray: Rubber World, **146**, April, 61 (1962)
- 2) G. M. Ronkin, I. A. Levitin, A. G. Sarts: Soviet Rubber Technology, **23**, No. 4, 17 (1964)
- 3) P. O. Tawney et al: Ind. Eng. Chem., **51**, 937 (1959), Rubber Chem. Technol., **33**, 229 (1960)
- 4) Z. J. Dorko et al: Rubber Chem. Technol., **35**, 705 (1962)

大内新興化学工業株式会社