

## バルノック DGM による NBR の加硫

ブチルゴムについては、バルノック GM (p-キノンジオキシム) 等によるキノイド加硫物が通常の硫黄~加硫促進剤による加硫物やサルファドナー加硫物よりも耐熱老化性の優れた架橋を形成することは既に述べた通りである (NOC 技術ノート No. 158, 159, 160, 161, 167, 168, 169, 170 参照)。

ブチルゴム以外のゴムに関するキノイド加硫系の応用については、次の様な例がある。

まず、ソ連の Zhavoronok S. G<sup>1)</sup> が BR, SBR, NBR, CR 等について、また S. Reissinger ら<sup>2)</sup> は NR, SBR, BR 等について検討しているが詳細は不明である。さらに、CR の p-キノンジオキシム<sup>3)</sup> やそのモノエステル類<sup>4)</sup> による加硫についても即ち発表されている。また、EPDM について、J. F. Quirk ら<sup>5)</sup> は 300°F におけるキノイド加硫に対して加工助剤、オイル、充填剤の影響が大きいとしている。さらに、EPDM に鉱物質充填剤と共に、p-キノンジオキシム及びその誘導体を添加し、160°C 以下の温度で混練りした後、過酸化物を添加して加硫すると、耐熱性の優れた架橋物が得られることも発表されており<sup>6)</sup>、p-キノンジオキシム (バルノック GM 相当品) の誘導体である p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム (バルノック DGM) を EPDM の HAF カーボン配合物のパークミル D 架橋時に添加すると、耐熱性を向上させるほか、架橋時間を速める<sup>7)</sup>。

W. Hofmann<sup>8)</sup> の著書には、p-キノンジオキシム (バルノック GM 相当品) による架橋に関連して次のように述べられている。

- (1) キノン類、ハロゲン化キノン類、クロルアニル、キノンイミン類、ハロゲン化キノンイミン類、キノンオキシム類などは特に有効な架橋剤である<sup>9)</sup>。
- (2) 強力な酸化剤が存在すれば、単なる芳香族アミンやフェノールも架橋剤となる。

- (3) p-キノンジオキシム (バルノック GM 相当品) は硫黄を添加すると、架橋度は増大するがスコーチの心配がある。また、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 (ノクセラ PZ 相当品) などを併用する例もある。

さて、NBR のキノイド加硫についての記載例がほとんど見られない。また、最近ある用途では NBR に硫黄あるいは硫黄化合物を用いると、NBR と硫黄との相溶性 (溶解度) などの点から、金属を用いる用途で金属を腐触させるなどの現象が見られ、これら硫黄 (化合物) を全く用いない加硫系が望まれている。硫黄 (化合物) を全く用いない加硫系としては過酸化物加硫、キノイド加硫、あるいは樹脂加硫などが知られているが、過酸化物加硫、樹脂加硫にはそれぞれ実用上問題がある。これらのことから NBR のキノイド加硫の可能性とその問題点について検討を行ったので紹介する。

### 1. 実験

#### 1.1 配合 (基準配合)

NBR (ハイカー1042)	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
SRF カーボン	50

#### 1.2 試料

- 1) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9)
  - 2) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9) + スコノック # 7 (0.5)
  - 3) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9) + ノクラック MB (2.0)
  - 4) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9) + ノクセラ DM (2.0)
  - 5) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9) + ノクセラ D (2.0)
  - 6) PbO<sub>2</sub>(10) + DGM(9) + サリチル酸 (0.5)
- ( ) 内は phr

### 2. 実験結果

#### 2.1 ムーニースコーチおよびレオメーター試験

表1 ムーニースコーチおよびレオメーター試験結果

試料	ムーニースコーチ $ML_{-1}$ at 125°C				レオメーター at 150°C			
	$V_m^*$	$t_5$	$t_{35}$	$t_{430}$	$t_{10}$	$t_{90}$	$ML^*$	$M_{HF}^{**}$
PbO <sub>2</sub> +DGM	83.0	3'58"	7'58"	4'00"	2'50"	9'40"	5.0	24.0
PbO <sub>2</sub> +DGM+スコノック 7	82.5	3'10"	4'52"	1'42"	2'50"	14'30"	5.5	24.5
PbO <sub>2</sub> +DGM+MBZ	67.8	11'15"	15'54"	4'39"	3'10"	6'30"	4.4	22.7
PbO <sub>2</sub> +DGM+DM	65.1	9'40"	12'26"	2'46"	3'40"	10'00"	4.4	24.5
PbO <sub>2</sub> +DGM+D	66.3	6'21"	9'17"	2'56"	2'30"	4'50"	4.4	25.0
PbO <sub>2</sub> +DGM+サリチル酸	77.0	5'28"	33'00"	27'32"	6'20"	12'50"	4.7	21.1

$V_m^*$ : ムーニー最低粘度,  $ML^*$ : レオメーター曲線最低トルク値,  $M_{HF}^{**}$ : レオメーター曲線最高トルク値

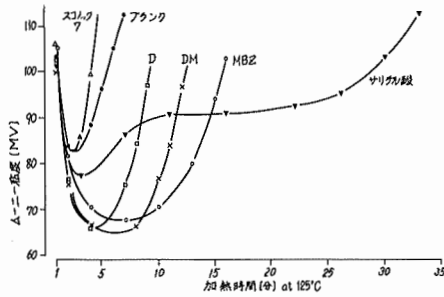


図1 ムーニースコーチ曲線

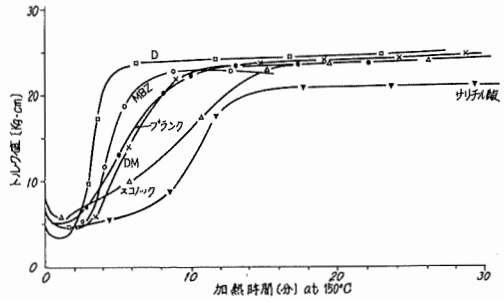


図2 レオメーター曲線

2.2 加硫試験

表2 加硫試験結果 JIS K 6301-'75 に準拠, 加硫温度 150°C (プレス加硫)

試料	加硫時間 [分]	$T_B$ [kg/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	Modulus [kg/cm <sup>2</sup> ]			$H_s$	試料	加硫時間 [分]	$T_B$ [kg/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	Modulus [kg/cm <sup>2</sup> ]			$H_s$
				100%	300%	500%						100%	300%	500%	
PbO <sub>2</sub> +DGM	7	145	470	33	111	—	74	PbO <sub>2</sub> +DGM +DM	7	135	560	28	94	133	72
	10	151	460	33	112	—	75		10	147	550	28	100	141	73
	15	153	460	34	114	—	75		15	156	550	29	105	151	73
PbO <sub>2</sub> +DGM +スコノック7	12	151	470	33	113	—	74	PbO <sub>2</sub> +DGM +D	4	140	520	32	105	138	73
	15	155	450	33	112	—	75		5	139	530	31	102	136	73
	20	153	450	32	113	—	75		7	146	550	31	104	141	73
PbO <sub>2</sub> +DGM +MBZ	5	130	550	33	102	127	74	PbO <sub>2</sub> +DGM +サリチル酸	12	145	530	29	98	143	73
	7	137	540	34	105	134	75		15	145	490	30	102	—	74
	10	139	540	34	106	137	75		20	146	520	28	97	145	74

2.3 熱老化試験

表3 熱老化試験結果 テストチューブ老化試験機, JIS K 6301-'75 に準拠, 老化条件: 120°C×168時間

試料	加硫時間 [分]	老 化 前						老 化 後						
		$T_B$ [kg/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	Modulus [kg/cm <sup>2</sup> ]			$H_s$	$T_B$ [kg/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	Modulus 100%	$H_s$			
				100%	300%	500%						変化率 [%]	変化率 [%]	変化率 [%]
PbO <sub>2</sub> +DGM	10	151	458	33	112	—	75	89	-41	50	-89	—	90	+15
PbO <sub>2</sub> +DGM +スコノック7	15	154	441	33	112	—	75	84	-45	25	-94	—	90	+15
PbO <sub>2</sub> +DGM +MBZ	7	137	530	34	105	134	75	117	-15	60	-89	—	89	+14
PbO <sub>2</sub> +DGM +DM	10	145	542	28	100	141	73	106	-27	62	-89	—	87	+14
PbO <sub>2</sub> +DGM +D	5	138	516	31	102	136	73	128	-8	95	-82	—	88	+15
PbO <sub>2</sub> +DGM +サリチル酸	15	145	486	30	102	—	74	96	-33	48	-90	—	88	+14

引用文献

Avdeenko, A. P.: C. A., **81**, 154153 m (1974)  
Vopr. sb. 1973, No. 29, 32-5.

1) Zhavoronok S. G.: C. A., **69**, 20190q (1968)  
Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Tekhnol.,  
1968, 11(2), 225~31.

2) Unpublished work of S. Reissinger, also of H.  
Schäfer and W. Hofmann, Farbenfabriken Ba-  
yer AG. Leverkusen

3) NOC 技術ノート No. 172.

4) Cherenyuk, I. P., Ananin, A. V., Titov, E. A.,  
5) J. F. Quirk, H. F. Minter: Rubber Age, **99**  
(June), 63(1967)

6) 日特公 昭 49-16259. C. A., **82**, 87426h (1975)

7) NOC 技術ノート, No. 152, No. 153.

8) W. Hofmann: Vulcanization and Vulcanizing  
Agents, p. 288(1967)

9) H. Fisher: Ind. Eng. Chem., **31**, (1939) p.1381