

バルノック DGM による NBR の加硫

前回¹⁾に引き続き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、次のような例がある。

まず、NR, SBR, CR について、p-キノンジオキシム (バルノック GM), p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム (バルノック DGM) 加硫系, 硫黄促進剤加硫系とそれらの併用加硫系との比較検討を横山²⁾が行っている。また、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムでクロロスルフォン化エチレンプロピレンコポリマーの検討も行われている³⁾。W. Redetzky によると、EPT に含まれている共重合ジエンによって、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシムによる架橋度がかなり左右されるとのことであるが、詳細は不明である。

CR, 塩素化ポリエチレン, ハイパロン, 塩素化 EPDM 等のハロゲン化ゴムにヒドロパーオキシド, またはケトンパーオキシドと p-キノンジオキシム等のオキシム類を併用することにより, 室温で加硫が可能⁴⁾で, また, p-キノンジオキシムと水添ロジンの併用系では EPT, SBR, NR 等の不飽和ゴムの 100°C 以下での低温加硫も可能である⁵⁾。また, EPDM について, ヒドロパーオキシドとオキシム類を併用することにより, 広範囲の低温加硫が可能となり, この方法は SBR, CR 等のゴムにも適応できることから, これらのゴムのブレンド系での共加硫にも応用できる⁶⁾ことも発表されている。

さて, 前回¹⁾に引き続き今回も NBR のキノイド加硫について検討を行ったので紹介する。

NBR のキノイド加硫機構は NR のキノイド加硫機構⁷⁾から, NBR の N, N'-ジニトロソ-p-フェニレンービス (ヒドロアミン) のトリエチルアミン塩による加硫機構⁸⁾と類似していると考えられる。

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 供試試料

No.

- 1 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (9)
- 2 Pb₃O₄ (10) +バルノック DGM (9)
+ノクラック MBZ (0.5)
- 3 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (9)
+ノクラック MBZ (1.0)
- 4 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (9)+ノクラック MBZ (0.5) +ノクセラード (0.5)
- 5 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (9)+ノクラック MBZ (0.5)+ノクセラード DM (0.5)
- 6 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (9)+ノクラック MBZ (0.5)+スコノック (0.5)
- 7 PbO (10)+バルノック DGM (9) +ノクラック

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 No. | ムーニースコーチ | | | | レオメーター | | | |
|--------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|
| | V _m | t ₅ | t ₃₅ | t _{Δ30} | t ₁₀ | t ₉₀ | M _L * | M _{HF} ** |
| 1 | 53.0 | 31'00" | 75'00" | 44'00" | 8'40" | 39'20" | 4.4 | 28.4 |
| 2 | 53.8 | 44'00" | 99'45" | 55'45" | 10'00" | 33'00" | 4.5 | 25.6 |
| 3 | 55.8 | 57'30" | 112'15" | 54'45" | 10'40" | 27'30" | 4.5 | 23.3 |
| 4 | 52.0 | 47'00" | 94'20" | 47'20" | 10'30" | 33'50" | 3.8 | 24.1 |
| 5 | 56.8 | 45'20" | 83'40" | 38'20" | 9'00" | 30'50" | 3.7 | 25.4 |
| 6 | 55.2 | 41'00" | 95'00" | 54'00" | 10'00" | 34'20" | 4.3 | 25.8 |
| 7 | 54.6 | 23'25" | 30'52" | 7'27" | 5'30" | 11'30" | 3.5 | 16.4 |
| 8 | | | | | 9'30" | 27'40" | 4.3 | 35.5 |

*M_L: レオメーターの最低トルク値

**M_{HF}: レオメーターの最高トルク値

ク MBZ (0.5)+ノクセラ- DM (0.5)

8 Pb₃O₄ (10)+バルノック DGM (14)

2. 実験結果

2-1 ム-ニースコーチおよびレオメーター試験

ム-ニースコーチ試験 JIS K 6300-74 に準拠,
ML-1, 125°C

レオメーター試験 振動数 6 cpm, 振幅角 ± 3°,
150°C, 結果を表 1 に示す.

2-2 加硫試験

JIS K 6301-'75に準拠, 加硫温度 150°C, 結果を表 2
に示す.

2-3 熱老化試験

JIS K 6301-'75に準拠, テストチューブ老化試験機
老化条件 120°C×168時間, 結果を表 3 に示す.

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 189
- 2) 横山勇: 合成ゴム, 3 No. 3, 38 (1961)
- 3) G. Natta, G. Crespi and M. Bruzzone: Kautschuk u. Gummi, 13, 220 (1960); Kautschuk u. Gummi, 14, 54 (1961)
- 4) Unpublished work by W. Redetzky, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen
W. Hofmann: Vulcanization and Vulcanizing Agents, p. 295 (1967)
- 5) 特開昭49-98885
- 6) 日特公昭50-28103
- 7) ゴム協, 43回通常総会研究発表講演要旨, p. 5 (1976)
- 8) J. Rehner and P.T. Flory: Ind. Eng. Chem., 38, 500 (1946)
- 9) Martel, R. F. and D. E. Smith: Rubber. Chem. Technol., 35(1), 141 (1962)
G.A. Blokh: Organic Accelerators in the Vulcanization of Rubber, p. 104 (1968)

表 2 加硫試験結果

| 試料 No. | 加硫時間 (分) | T _B (kg/cm ²) | E _B (%) | M (kg/cm ²) | | | H _s | 試料 No. | 加硫時間 (分) | T _B (kg/cm ²) | E _B (%) | M (kg/cm ²) | | | H _s |
|--------|----------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|------|------|----------------|--------|----------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|------|------|----------------|
| | | | | 100% | 300% | 500% | | | | | | 100% | 300% | 500% | |
| 1 | 35 | 158 | 500 | 31 | 109 | 157 | 76 | 5 | 25 | 142 | 600 | 30 | 93 | 132 | 75 |
| | 40 | 157 | 500 | 32 | 107 | 155 | 76 | | 30 | 143 | 620 | 30 | 94 | 133 | 76 |
| | 50 | 155 | 490 | 31 | 103 | | 77 | | 40 | 144 | 590 | 33 | 95 | 136 | 76 |
| 2 | 30 | 142 | 590 | 29 | 93 | 134 | 76 | 6 | 30 | 154 | 510 | 31 | 104 | 152 | 75 |
| | 35 | 144 | 580 | 29 | 92 | 136 | 76 | | 35 | 156 | 500 | 31 | 106 | 155 | 76 |
| | 40 | 147 | 570 | 30 | 97 | 141 | 76 | | 40 | 156 | 500 | 30 | 102 | 153 | 76 |
| 3 | 25 | 140 | 660 | 27 | 86 | 126 | 73 | 7 | 10 | 125 | 730 | 24 | 72 | | 73 |
| | 30 | 139 | 640 | 28 | 89 | 127 | 73 | | 12 | 131 | 730 | 23 | 72 | | 73 |
| | 40 | 145 | 650 | 27 | 86 | 128 | 74 | | 15 | 135 | 720 | 23 | 75 | | 73 |
| 4 | 30 | 138 | 630 | 28 | 88 | 126 | 75 | 8 | 30 | 161 | 430 | 41 | 131 | | 80 |
| | 35 | 136 | 610 | 29 | 89 | 126 | 75 | | | | | | | | |
| | 40 | 137 | 610 | 29 | 87 | 125 | 75 | | | | | | | | |

表 3 老化試験結果

| 試料 No. | 加硫時間 (分) | 老 化 前 | | | | | 老 化 後 | | | | | | |
|--------|----------|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|-----|-----|----------------|--------------------------------------|---------|--------------------|---------|--|-------------------|
| | | T _B (kg/cm ²) | E _B (%) | M (kg/cm ²) | | | H _s | T _B (kg/cm ²) | 変化率 (%) | E _B (%) | 変化率 (%) | M ₁₀₀ (kg/cm ²) | H _s 変化 |
| 1 | 40 | 156 | 500 | 32 | 107 | 155 | 76 | 139 | -11 | 90 | -83 | | 88 +12 |
| 2 | 35 | 141 | 560 | 29 | 92 | 136 | 76 | 138 | -2 | 90 | -84 | | 87 +11 |
| 3 | 30 | 139 | 630 | 28 | 89 | 127 | 73 | 139 | 0 | 100 | -84 | 139 | 86 +13 |
| 4 | 35 | 135 | 600 | 29 | 89 | 126 | 75 | 135 | 0 | 100 | -83 | 135 | 87 +12 |
| 5 | 30 | 143 | 610 | 30 | 94 | 133 | 76 | 136 | -5 | 90 | -85 | | 87 +11 |
| 6 | 35 | 156 | 500 | 31 | 106 | 155 | 76 | 155 | -1 | 110 | -78 | 134 | 86 +10 |
| 7 | 12 | 130 | 710 | 23 | 72 | 109 | 73 | 140 | +10 | 100 | -86 | 136 | 85 +12 |
| 8 | 30 | 160 | 420 | 41 | 131 | | 80 | 138 | -14 | 60 | -87 | | 97 +12 |

大内新興化学工業株式会社