

バルノック AB について (アクリルゴム用加硫剤)

先¹⁾に述べたようにアクリルゴムは、フッ素ゴム、シリコンゴムに次ぐ耐熱性ゴムといわれており、耐油性、あるいは耐オゾン性の観点から各種シール材、パッキン、ガスケット、ホースなどに使用されている。近年、自動車部品をはじめ、各種機器の性能向上、保証期間の延長などが要求され、アクリルゴムは、徐々に需要量が増加し、成長が期待されている。

アクリルゴムの物理特性は、ポリマー架橋点となる活性基と加硫剤の組合せが重要であり、活性基の構造によって加硫剤を選定しなければならない。

現在市販されているアクリルゴムの活性基には、活性塩素基タイプ(2-クロルエチルビニルエーテル^{*1}、クロル酢酸ビニル^{*2})、エポキシ基タイプ(アリルグリシジルエーテル^{*3}、グリシジルアクリレート^{*4}、その他)、カルボキシル基タイプがある。

活性塩素基タイプのなかでもクロル酢酸ビニルタイプは、2-クロルエチルビニルエーテルより活性度が大きい。そのため、加硫速度が速く有機カルボン酸アンモニウム塩(バルノック AB)や、金属セッケンと硫黄のような加硫系でも架橋ができ、耐熱老化性、圧縮永久ひずみも良好な加硫物ができるといわれている²⁾³⁾。

また、エポキシ基タイプは、有機カルボン酸アンモニウム(バルノック AB)などによって、エポキシ基の開環

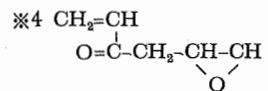
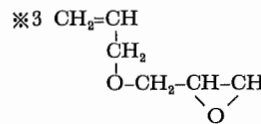
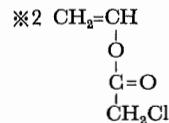
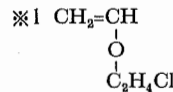
による架橋が進行するほか、ジチオカルバミン酸塩(ノクセラール^{PZ})、ポリアミン、チオ尿素誘導体によって架橋を行うことができる。エポキシ基タイプは、加硫速度も比較的速く、貯蔵安定性も良好で、かつ塩素を含まないため、金型汚染性にも優れているといわれている²⁾。

今回は、アクリルゴム用(エポキシ基タイプ)の加硫剤として一般的に使用されているバルノック AB(安息香酸アンモニウム)について紹介する。

バルノック AB は、先に述べたようにエポキシ基タイプのアクリルゴムに対して良好な加硫剤となり、特に表 1 に示したようにエーテル系のエポキシ基タイプに対して優れた耐熱性、圧縮永久ひずみの加硫物が得られることが紹介されている³⁾。

アクリルゴムの架橋反応は誘導期間が短かく、架橋傾

活性モノマー



*表 1 エポキシ基タイプの主な加硫剤系とその耐熱性比較

加硫剤系	耐熱性				その他の特徴
	エステル系		エーテル系		
	熱老化	CS	熱老化	CS	
ジチオカルバミン酸塩 (加硫促進剤 ZnMDC)	良	可~劣	優	良~可	ロール加工性、耐スコーチ性、貯蔵安定性良好。加硫速度やや小。加硫時ブルーあり。
有機カルボン酸アンモニウム塩 (安息香酸アンモニウム)	良	可~劣	優	優~良	加硫速度中。加硫時アンモニア臭あり。また配合量が多い場合ブルーする。

上段：標準グレード 下段：耐寒グレード

* 日ゴム協誌：53, No. 6, 374 (1980)

域での反応速度が遅いので、適正加硫物を得るには長時間を要し、通常は二次加硫を行い、特に圧縮永久ひずみや、永久伸びの小さい加硫物が要求される場合には、二次加硫を行うことが望ましいとされている⁴⁾。

表2に、エポキシ基タイプのアクリルゴムに対する各種加硫剤(バルノック **AB**, アジピン酸アンモニウム, サリチル酸アンモニウム, ノクセラーH, ノクセラー **PZ**)を使用した場合の一次加硫物及び二次加硫物の物性を示した。いずれの加硫剤についても二次加硫を行うことによって、引張強さ、モジュラスが上昇し、架橋が進行したことが認められる。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No 234 : 日ゴム協誌53, No. 6(1980)
- 2) 内田一郎 : 高分子加工22(4)183(1973)
- 3) 蝦名義昭 : 日ゴム協誌53, No. 6, 367(1980)
- 4) 紙屋南海夫ら : “アクリルゴムエピクロルヒドリンゴム” (合成ゴム加工技術書(2))大成社38~40

実験

1. 試料

	配合量 (phr)
1. バルノック AB (安息香酸アンモニウム)	1
2. アジピン酸アンモニウム	1
3. サリチル酸アンモニウム	1
4. ノクセラー H (ヘキサメチレンテトラミン)	1
5. ノクセラー PZ (ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛)	1

5. 加硫試験

表2 試験条件 : JIS K 6301-'75 に準拠

試料	配合量 (phr)	加硫	T _B (kgf/cm ²)	E _B (%)	M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	M ₃₀₀ (kgf/cm ²)	H _S (JIS A)
1. バルノック AB	1	1 次加硫 ^{*5}	130	490	18	86	63~53
		2 次加硫 ^{*6}	160	310	32	159	72~63
2. アジピン酸アンモニウム	1	1 次加硫	125	350	19	95	65~55
		2 次加硫	140	250	34		72~63
3. サリチル酸アンモニウム	1	1 次加硫	118	530	16	67	63~50
		2 次加硫	140	390	25	114	69~59
4. ノクセラー H	1	1 次加硫	145	450	19	113	68~55
		2 次加硫	157	260	31		72~63
5. ノクセラー PZ	1	1 次加硫	113	580	15	67	67~53
		2 次加硫	169	260	49		74~65

*5 1 次加硫 : 155°C × 30分プレス加硫

*6 2 次加硫 : 1 次加硫物 (155°C × 30分プレス加硫) を更に150°C × 8時間熱風加硫

2. 配合

アクリルゴム (Nipol AR-32)	100
ステアリン酸	1
HAF-LS ブラック	70
加硫剤試料	1. 試料の項に示す

3. ムーニースコーチ試験

試験条件 : JIS K 6300-'74 に準拠, ML-1, 125°C

試料	配合量 (phr)	V _m	t ₅	t _{Δ80}
1. バルノック AB	1	67	7'	6'
2. アジピン酸アンモニウム	1	67	14'	19'
3. サリチル酸アンモニウム	1	67	8'	7'

4. キュラストメーター加硫試験

試験温度 155°C, 使用ダイス #1 (2 mm 厚), 振幅 3°, 振動数 6 c.p.m.

