

## ノクラック CD について(7)

### 〔ウレタンゴム配合〕

ポリウレタンゴムは、高硬度でしかも弾性に富んでおり、耐摩耗性、機械的強度、耐油性、耐オゾン性、耐寒性に優れており、そして金属そのほかの材料に強固に接着できるなどの特徴があり、各種ロール、ベルト、ホース、ソリッドタイヤ、オイルシールなどの工業用部品、自動車部品、電気機器部品などに広く使用されている<sup>1)</sup>。

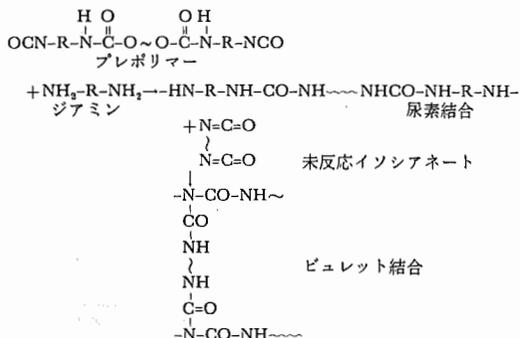
ポリエーテル系ポリウレタンゴムは耐老化性に乏しく、一般に長時間連続使用の場合は80~90°C、短時間ならば120°Cくらいが使用限界であると言われている<sup>1)</sup>。そのため、高温度にさらされたり、長時間の耐久性が要求される用途には老化防止剤を添加して、耐熱性、耐久性を改善する必要がある。

ウレタンゴム中の各結合基の安定性は、エステル、エーテル>>尿素、ウレタン>アロハネート、ビュレットの順であると言われ、ウレタンゴムの熱劣化にあたっては、まず安定性の低いビュレット及びアロハネート結合による架橋点が切断され、次いでウレタン及び尿素結合の切断が起こり、主鎖切断されるものと推定されている<sup>1)</sup>。

今回は、注型タイプのポリエーテル系プレポリマー(ウレタンゴム)に各種老化防止剤(表1)を添加した場合のウレタンゴムの耐熱性の改善について検討した実験データを紹介します。

ポリエーテル系プレポリマー(ウレタンゴム)をジアミン(例メチレンビスオルソクロロアニリン)で硬化する場合の硬化機構について、下式に示す<sup>1)</sup>。

表2の熱老化試験結果から、ノクラック CD 又はノ



クラック NBC を添加したウレタンゴムは、熱老化後の硬さ(H<sub>s</sub>)の低下が少なく、また伸び(E<sub>B</sub>)も保持されており、耐熱性が向上していることが認められる。また、ノクラック CD とノクラック NBC の二者を併用したウレタンゴムは、熱老化後の硬さ(H<sub>s</sub>)の低下が最も少なく、より耐熱性が改善されていることが認められる。そして、ノクラック CD 及びノクラック NBC は、ポリエーテル系プレポリマーの硬化に対して特に悪影響を及ぼさず、また分散性、相溶性も良好であり 2 phr でもブルーームは認められない。

#### 引用文献

- 1) 福田喜洋:「特殊合成ゴム10講」第3講ポリウレタンゴム、日本ゴム協会(昭和45年発行)

#### 実験

1. 配合 ウレタンゴム\*1 100  
 硬化剤\*2 12.7  
 老化防止剤試料(表1) 表2

\*1 注型タイプ(ポリエーテル系プレポリマー)

\*2 メチレンビスオルソクロロアニリン

#### 硬化条件

約100°Cに加熱したポリエーテル系プレポリマーに老化防止剤試料(表1)を添加し分散させ、その後溶融させたメチレンビスオルソクロロアニリン(硬化剤)を添加し、約10~15分間手かくはんし、約70~80°Cに予熱した金型に流し込みプレスし、試験用シートを作製した。

一次硬化 120°C, 30分プレス成型(2mm厚シート)

二次硬化 120°C, 4時間(恒温槽中)

表1 老化防止剤試料

商品名(ノクラック)	化 学 名
CD	4,4'-Bis(α,α-dimethyl benzyl) diphenylamine
224	Polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
AD	Octylated diphenylamine
6C	N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamine
NBC	Nickel dibutylthiocarbamate
NS-6	2,2'-Methylene bis(4-methyl-6-tert-butylphenol)
NS-30	4,4'-Butylidene bis(3-methyl-6-tert-butylphenol)

2. 熱老化試験 JIS K 6301に準拠

表2 老化温度：150°C(ギア-老化試験機)

試料	配合量 [phr]	老化時間[h]	$T_B$ [MPa]	$E_B$ [%]	$M_{100}$ $M_{200}$		$H_S$ [JIS A]
					[MPa]		
CD	[1]	0	40.1	360	9.4	14.0	93
		96	10.6(-74)	800(+122)	6.4(-32)	7.2(-49)	91(-2)
		240	8.5(-79)	590(+64)	4.9(-48)	5.8(-59)	86(-7)
	[2]	0	39.5	360	8.9	13.0	92
		96	10.4(-74)	760(+111)	6.2(-30)	7.0(-46)	90(-2)
		240	8.2(-79)	550(+53)	4.5(-49)	5.5(-58)	86(-6)
	[4]	0	37.8	390	9.0	12.6	92
		96	10.9(-71)	730(+87)	6.4(-29)	7.2(-43)	90(-2)
		240	8.3(-78)	490(+26)	4.5(-50)	5.6(-56)	86(-6)
224	[1]	0	30.5	330	9.8	14.4	93
		96	7.9(-74)	360(+9)	6.0(-39)	6.9(-52)	90(-3)
		240	4.9(-84)	170(-48)	3.6(-63)	—	77(-16)
	[2]	0	34.0	360	9.6	13.9	92
		96	7.0(-79)	190(-47)	5.7(-41)	—	89(-3)
		240	3.9(-89)	130(-64)	3.1(-68)	—	76(-16)
AD	[1]	0	41.2	390	9.6	13.7	93
		96	8.8(-79)	700(+79)	6.4(-33)	7.1(-48)	91(-2)
		240	6.6(-84)	550(+41)	4.2(-56)	5.0(-64)	84(-9)
	[2]	0	37.1	390	8.9	12.8	92
		96	9.2(-75)	720(+85)	6.3(-29)	7.0(-45)	91(-1)
		240	7.0(-81)	550(+41)	4.0(-55)	4.9(-62)	85(-7)
6C	[1]	0	40.3	400	9.2	13.3	93
		96	10.1(-75)	760(+90)	6.5(-29)	7.1(-47)	91(-2)
		240	7.1(-82)	490(+23)	4.0(-57)	4.9(-63)	83(-10)
	[2]	0	33.8	440	8.4	11.6	92
		96	11.4(-66)	770(+75)	6.3(-25)	7.2(-38)	91(-1)
		240	7.3(-79)	450(+2)	3.9(-54)	5.1(-56)	82(-10)
NBC	[1]	0	41.9	370	10.1	14.7	93
		96	7.0(-83)	460(+24)	6.7(-34)	7.2(-51)	92(-1)
		240	6.7(-84)	470(+27)	5.6(-45)	6.2(-58)	90(-3)
	[2]	0	41.9	380	9.3	13.8	92
		96	6.5(-84)	500(+32)	6.3(-32)	6.8(-51)	91(-1)
		240	5.4(-87)	260(+68)	4.9(-47)	5.4(-61)	89(-3)
NS-6	[2]	0	41.5	400	9.6	13.6	93
		96	7.8(-81)	620(+55)	6.2(-35)	6.9(-49)	91(-2)
		240	6.6(-84)	470(+18)	3.4(-65)	4.4(-68)	82(-11)
NS-30	[2]	0	42.5	380	9.3	13.8	93
		96	7.3(-83)	640(+68)	5.5(-49)	6.1(-56)	89(-4)
		240	5.6(-87)	450(+18)	2.7(-71)	3.6(-74)	75(-18)
CD + NBC	[1]	0	41.3	390	9.9	14.5	93
		96	7.8(-81)	530(+36)	7.1(-28)	7.6(-48)	92(-1)
		240	7.1(-83)	440(+13)	6.0(-39)	6.7(-54)	91(-2)
6C + NBC	[1]	0	38.9	410	9.4	13.0	93
		96	7.4(-81)	430(+5)	6.5(-31)	7.2(-45)	90(-3)
		240	10.6(-73)	350(-15)	5.5(-41)	7.3(-44)	87(-6)
無添加		0	42.9	380	10.5	15.1	94
		96	7.7(-82)	440(+16)	5.5(-48)	6.0(-60)	88(-6)
		240	6.2(-86)	350(-8)	3.2(-70)	4.0(-76)	74(-20)

( )内は変化率(%)を示す

大内新興化学工業株式会社