

NBR に対する各種加硫促進剤の基礎性能(8)

〔老化防止剤添加効果〕

NBR は優れた耐油性ゴム材料であり、オイルシール、Oリング、燃料ホースなどの工業部品及び自動車部品として使用され、これらは特に耐圧縮永久ひずみ性、耐熱性が要求されるため、低硫黄加硫系(硫黄配合量0.3~0.7 phr)が一般に採用されている。NBR の低硫黄加硫の場合には、一種類の加硫促進剤の使用だけではバランスの取れた加硫特性が得られず、二種類以上の組合せが必要となる。通常、ノクセラー TT (チウラム系加硫促進剤)に、ノクセラー DM (チアゾール系)あるいはノクセラー CZ (スルフェンアミド系)の併用が、加硫速度、加硫度、また耐圧縮永久ひずみ性も優れるため、最も多く採用されている。先に(No. 312)、TT+DM 及び TT+CZ の併用系について加硫特性、老化特性を比較した。加硫特性(ムーニースコーチタイム、加硫速度、引張物性)では、TT+DM と TT+CZ は同程度であったが、老化特性では TT+DM の方が優れていることが認められた。

今回は、上記の加硫促進剤併用系(TT+DM, TT+CZ)に更に老化防止剤のノクラック CD [4,4'-Bis (α,α -dimethyl benzyl) diphenylamine] を添加した場合の老化

特性について紹介する。

表 2 及び図 1 の熱老化試験結果から、ノクラック CD を添加した NBR 加硫物(配合 No. 3~6)の耐熱性は著しく向上することがわかる。老化防止剤無添加の配合 No. 1 (TT+DM) と配合 No. 2 (TT+CZ) の比較では、配合 No. 1 (TT+DM) の方が良好な耐熱性を示すが、老化防止剤を添加した配合 No. 3 (TT+DM+CD) と配合 No. 4 (TT+CZ+CD) では耐熱性に差異は認められ

実 験

1. 配合

NBR*	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
MAF ブラック	50
DOP	10
加硫系	表 1 に示す
老化防止剤	〃

* 中高ニトリル、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100°C) 56、非汚染タイプ

2. 実験結果

表 1 加硫特性

配合 No.	1	2	3	4	5	6
硫 黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ノクセラー TT	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
〃 DM	1.0	—	1.0	—	1.0	1.0
〃 CZ	—	1.0	—	1.0	—	—
ノクラック CD	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
〃 MB	—	—	—	—	1.0	—
〃 MBZ	—	—	—	—	—	1.0
〔ムーニースコーチ試験〕 ML-1 (125°C)						
V_m	34	35	32	33	33	34
t_5	16.5'	16.3'	17.1'	16.1'	9.5'	12.9'
t_{35}	21.8'	19.8'	22.5'	19.6'	11.6'	14.8'
〔キュラストメータ加硫試験〕 JSR III 型 (160°C)						
M_{HF} (N·m)	3.4	3.5	3.2	3.4	3.5	3.5
$t'_{c(10)}$	2.3'	2.0'	2.3'	2.1'	1.3'	1.7'
$t'_{c(90)}$	4.3'	4.3'	4.2'	4.2'	3.3'	3.4'

なくなっている。すなわち、老化防止剤を添加すれば、**TT+DM** 及び **TT+CZ** どちらの加硫促進剤の併用系を用いても、同程度の老化特性を持つ加硫物が得られることがわかる。

また、ノクラック **CD** に更にペンツイミダゾール系老化防止剤のノクラック **MB, MBZ** の併用は(配合 No.

5, No. 6)、今回の様な通常の熱老化試験においては著しい効果は認められていない。ノクラック **MB, MBZ** の併用効果は、鉱物油や溶剤抽出後における熱老化試験(複合熱老化試験)において認められている(NOC 技術ノート No. 308)。

表2 老化特性

配合 No.		1	2	3	4	5	6	
硫 黄 ノクセラール	TT	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	DM	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	CZ	1.0	—	1.0	—	1.0	1.0	
ノクラック	CD	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	
	MB	—	—	—	—	1.0	—	
	MBZ	—	—	—	—	—	1.0	
[圧縮永久ひずみ試験] 100°C, 70 h, 25%圧縮 (160°C, 20分プレス加硫物)								
CS(%)		16	16	15	16	16	17	
[熱老化試験]		ギアー老化試験機, 120°C			(160°C, 15分プレス加硫物)			
T_B [MPa]	老化時間 (h)	0	16.8	17.0	16.7	17.8	17.2	16.4
	96	14.7(-12)	10.5(-38)	18.7(+12)	19.4(+9)	18.1(+5)	18.9(+15)	
	168	5.7(-66)	5.3(-69)	17.8(+7)	17.7(-1)	18.2(+6)	17.2(+5)	
	240	—	—	17.8(+7)	19.3(+8)	17.9(+4)	17.2(+5)	
E_B [%]	0	410	390	410	430	420	390	
	96	160(-61)	90(-77)	260(-37)	270(-37)	250(-40)	260(-33)	
	168	20(-95)	10(-97)	210(-49)	190(-56)	210(-50)	190(-51)	
	240	—	—	160(-61)	150(-65)	160(-62)	160(-59)	
M_{100} [MPa]	0	2.5	2.7	2.5	2.6	2.7	2.7	
	96	8.7(+248)	—	5.7(+128)	5.9(+127)	6.0(+122)	6.0(+122)	
	168	—	—	7.5(+200)	8.6(+230)	8.0(+196)	7.7(+185)	
	240	—	—	10.8(+332)	11.9(+358)	9.6(+256)	9.4(+248)	
H_S [JIS A]	0	68	68	68	68	68	69	
	96	81	82	78	78	80	79	
	168	91	92	82	83	83	82	
	240	—	—	85	86	85	84	

熱老化試験の()内は変化率(%)を示す

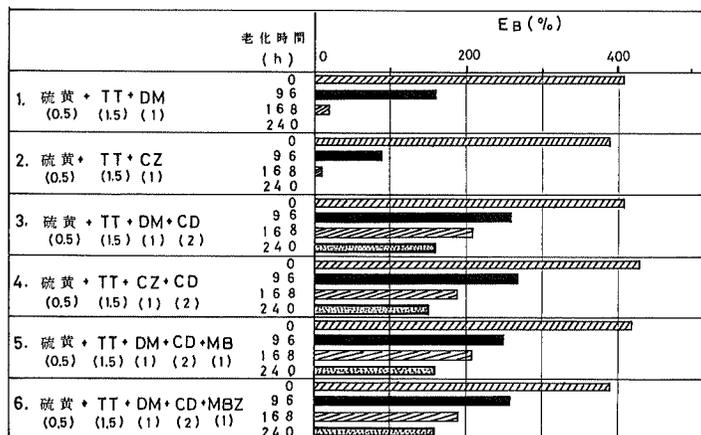


図1 熱老化後の伸び(老化温度120°C)

大内新興化学工業株式会社