

## エピクロルヒドリンゴムに対する老化防止剤の効果(3)

エピクロルヒドリンゴム(CHC, CHR)は耐熱性, 耐オゾン(耐候)性及び耐油(耐燃料油)性において優れ, バランスのとれた性能を示している。

エピクロルヒドリンゴムの加硫系は, EU(エチレンチオウレア)—鉛丹( $Pb_3O_4$ )が広く使用されてきた。しかしながら, EU— $Pb_3O_4$  加硫系は, 耐水性は優れているが, 熱軟化劣化と圧縮永久ひずみが劣るという欠点を有している。これらの欠点を改良する加硫系として, 2,4,6-トリメルカプト-S-トリアジン(ZISNET-F)— $MgO—CaCO_3$  加硫系が開発され, 著しく軟化劣化を抑制し, 低圧縮ひずみの加硫物が得られ, かつ, エピクロルヒドリンゴムの大きな問題点として指摘されている金型汚れ抵抗性も改良できる事が報告されている<sup>1)</sup>。

最近, エピクロルヒドリンゴム(CHC)製品の使用条件も更に苛酷になり, ZISNET-F— $MgO—CaCO_3$  加硫系でも不十分であり, 熱軟化劣化や動的特性の低下が認められ, これらの欠点を改善できる老化防止剤が要求されている。

先に(NOC 技術ノート No. 348, 349)において, エピクロルヒドリンゴム(CHC)EU— $Pb_3O_4$  加硫系に対する各種老化防止剤の老化防止効果について紹介した。その結果, ノクラック MB とノクラック 224 の併用, ノクラック MB とノクラック NBC の併用系が優れた老化防止効果を示す事が認められた。

今回は, エピクロルヒドリンゴム(CHC)ZISNET-F— $MgO—CaCO_3$  加硫系に対する各種老化防止剤の効果について紹介する。

熱老化試験結果(表 4, 図 2)から, 今回使用した老化防止剤(ノクラック NBC 単独及びノクラック MB, 224, CD

の併用, MB に 224, CD の併用系)は, いずれも, 熱老化後の加硫物の引張応力( $M_{100}, M_{200}$ )及び硬さ( $H_S$ )の低下を抑制しており, 軟化劣化を防止している事が認められた。更に, NBC 単独及び NBC+224 併用系は熱老化後の引張強さ( $T_B$ )の低下を抑制しており(図 1), 耐オゾン性(表 3), 圧縮永久ひずみ(表 3)も良好であり, エピクロルヒドリンゴム(CHC)ZISNET— $MgO—CaCO_3$  加硫系に適した老化防止剤である。

### 引用文献

- 1) 前田明夫:日ゴム協誌, 58, 185 (1985)
- 2) ムーニースコーチ及びキュラストメータ加硫試験  
ムーニースコーチ: JIS K 6300 に準拠, ML<sub>-1</sub> (125°C)キュラストメータ: JSR III 型 (160°C)

表 2

老化防止剤 [phr]	ムーニースコーチ試験			キュラストメータ試験		
	$V_m$	$t_{35}$ [min]	$t_{55}$ [min]	$M_H^{(50)}$ [N·m]	$t_{C(10)}$ [min]	$t_{C(90)}$ [min]
1. NBC[1.5]	26	20.9	47.6	2.0	7.0	37.0
2. 224[1.0]+MB[0.5]	27	19.3	42.0	2.0	7.5	39.2
3. CD[1.0]+MB[0.5]	27	23.7	52.1	1.9	8.0	40.0
4. NBC[1.0]+MB[0.5]	27	19.2	38.1	2.2	7.0	37.0
5. 224[0.5]+NBC[1.0]	26	17.4	33.5	2.2	6.0	36.0
6. CD[0.5]+NBC[1.0]	25	16.5	34.6	2.0	6.0	35.0
7. 無添加	28	14.3	27.7	2.1	5.8	36.0

### 3. オゾン試験及び圧縮永久ひずみ試験

オゾン試験; オゾン濃度 80 ppm, 40°C, 表中, 数字はき裂発生時間 [h], ( ) 内はき裂発生時の JIS K 6301 のき裂の評価, 一次加硫, 160°C × 30分, 二次加硫, 150°C × 4 時間。

圧縮永久ひずみ試験; JIS K 6301 に準拠, 125°C × 70 h, 25% 圧縮, 一次加硫, 160°C × 30分, 二次加硫, 150°C × 4 時間。

表 3

老化防止剤 [phr]	オゾンき裂状態		C.S. [%]
	40%伸長	60%伸長	
1. NBC[1.5]	360(なし)	360(なし)	26
2. 224[1.0]+MB[0.5]	360(なし)	360(なし)	42
3. CD[1.0]+MB[0.5]	80(C-1)	80(C-1)	39
4. NBC[1.0]+MB[0.5]	360(なし)	360(なし)	39
5. 224[0.5]+NBC[1.0]	360(なし)	360(なし)	27
6. CD[0.5]+NBC[1.0]	360(なし)	360(なし)	27
7. 無添加	320(C-1)	280(C-1)	29

### 実 験

#### 1. 配合

表 1

CHC*	100
SRF ブラック	30
ステアリン酸スズ	2
酸化マグネシウム	3
炭酸カルシウム	5
2,4,6-トリメルカプト-S-トリアジン	0.9
リターダー CTP	1
老化防止剤	表 2 参照

\* Herclor C

4. 熱老化試験

JIS K 6301に準拠；一次加硫，160°C×30分，二次加硫，150°C×4時間。  
 老化温度；140°C(試験管加熱老化試験機)

表 4

老化防止剤 [phr]	老化時間 [h]	$T_B$ [MPa]	$E_B$ [%]	$M_{100}$ [MPa]	$M_{200}$ [MPa]	$H_S$ [JIS A]
1. NBC[1.5]	0	8.4	430	2.0	4.2	59
	96	7.6(-10)	310(-28)	2.0( 0)	4.6(+10)	60
	240	6.7(-20)	280(-35)	2.0( 0)	4.5(+ 7)	60
2. 224[1.0]+MB[0.5]	0	8.5	330	2.1	4.9	60
	96	6.8(-20)	190(-42)	2.7(+29)		61
	240	5.4(-36)	190(-42)	2.5(+19)		61
3. CD[1.0]+MB[0.5]	0	9.3	420	2.1	4.5	60
	96	7.9(-15)	260(-38)	2.6(+24)	5.9(+31)	61
	240	6.1(-34)	250(-40)	2.1( 0)	4.8(+ 7)	60
4. NBC[1.0]+MB[0.5]	0	8.1	340	2.3	4.9	60
	96	7.8(- 4)	230(-32)	2.8(+22)	6.6(+35)	62
	240	6.8(-16)	210(-38)	2.8(+22)	6.5(+33)	62
5. 224[0.5]+NBC[1.0]	0	8.1	380	2.0	4.4	60
	96	7.4(- 9)	270(-29)	2.1(+ 5)	5.1(+16)	61
	240	5.5(-32)	220(-42)	2.1(+ 5)	4.8(+ 9)	60
6. CD[0.5]+NBC[1.0]	0	8.0	430	1.9	3.8	58
	96	7.7(- 4)	350(-19)	1.9( 0)	4.3(+13)	59
	240	6.2(-23)	300(-30)	1.6(+16)	3.7(- 3)	58
7. 無添加	0	8.3	430	1.9	3.9	58
	96	4.9(-41)	290(-33)	1.4(-26)	3.1(-21)	52
	240	2.7(-67)	270(-37)	1.0(-47)	2.1(-46)	50

( )内は変化率 (%) を示す

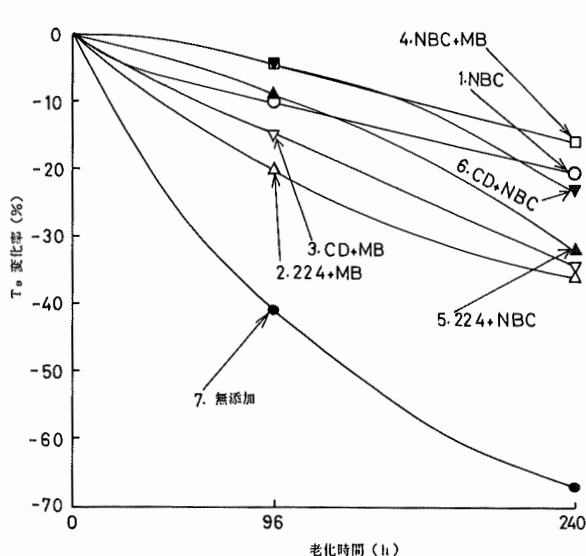


図1 熱老化後の引張強さ ( $T_B$ ) の変化率 (140°C熱老化)

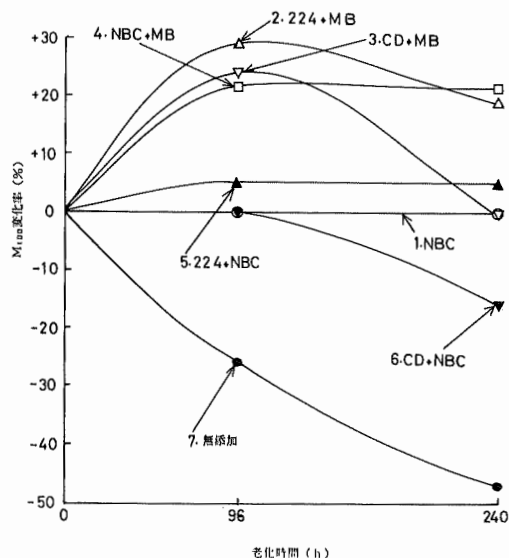


図2 熱老化後の引張応力 ( $M_{100}$ ) の変化率 (140°C熱老化)

大内新興化学工業株式会社