

アクリルゴムの加硫について(5)

前回¹⁾、架橋点として活性塩素基、エポキシ基を有するアクリルゴムに対して代表的な加硫剤により得られた加硫物の圧縮永久ひずみ試験結果について紹介した。その結果、活性塩素系では TTCA/BZ、エポキシ系及び高速加硫エポキシ系では ICA/OB/DU が一次加硫のみで良好な圧縮永久ひずみを示す事が認められた。

今回は、前回に引き続き、熱老化試験結果について紹介する。

表 1 の配合に基づき、表 2 に示す各種加硫剤を使用した加硫物の熱老化試験結果を表 3, 4, 5 に示す。

活性塩素系アクリルゴムの熱劣化は一般的に初期軟化劣化の挙動を示す。表 3 から、セッケン/硫黄及び TTCA/BZ が引張強さ及び引張応力の変化率が小さく優れた耐熱性を示す。また、TTCA/BZ は一次加硫のみでも良好な耐熱性を示す事が認められた。

エポキシ系及び高速加硫エポキシ系アクリルゴムは硬化型劣化挙動を示す。表 4, 5 から、バルノック AB 及び ICA/OB/DU が伸び及び引張応力の変化率が小さく優れた耐熱性を示す。また、ICA/OB/DU は一次加硫のみでも良好な耐熱性を示す事が認められた。

ポリマータイプと加硫系の特徴を表 6, 7 にまとめた。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 371: 日ゴム協誌, 64 705 (1991)

実験

1. 配合

表 1 配合

	活性塩素系	エポキシ系	エポキシ系 (高速加硫系)
Nipol AR-72	100		
Nipol AR-32		100	
Nipol AR-53			100
ステアリン酸	1	1	1
MAF ブラック	60	60	60
加硫剤	表 3	表 4	表 5

表 2 加硫剤試料

商品名及び略称	化学名
バルノック AB	Ammonium benzoate
ノクセラー PZ	Zinc dimethyldithiocarbamate
ノクセラー TTFE	Ferric dimethyldithiocarbamate
TTCA	Trithiocyanuric acid
ノクセラー BZ	Zinc di-n-butylthiocarbamate
ICA	Isocyanuric acid
OB	Octadecyltrimethyl ammonium-bromide
DU	Diphenylurea
St-Na	Sodium stearate
St-K	Potassium stearate

2. 熱老化試験

JIS K 6301 に準拠,

老化温度 150°C, ギヤー老化試験機使用

表 3 AR-72 [活性塩素系]

加硫剤 (phr)	老化時間 (h)	T_B E_B M_{100} (変化率%)			H_5 (変化)
		一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (150°C, 4時間)			
AB(1.0)	0	11.9	360	2.5	54
	72	-10	+6	-4	0
	168	-18	+8	-12	-1
PZ(1.0) TTFE(1.0)	0	12.7	270	4.4	58
	72	-9	+7	-7	+1
	168	-23	+11	-18	+2
St-Na(3.0) St-K(0.5) 硫黄(0.3)	0	13.8	170	8.3	66
	72	-2	+6	-2	-1
	168	-3	+6	-2	-1
TTCA(1.0) BZ(1.5)	0	13.1	140	10.9	71
	72	-1	0	-4	-1
	168	-6	+7	-5	-1
一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (省略)					
TTCA(1.0) BZ(1.5)	0	12.6	150	10.2	70
	22	-3	0	-6	-2
	168	-8	+6	-7	-2

ICA(0.6)/OB(0.8)/DU(1.3)は加硫せず、老化時間 0 (h)は初期物性を示し、単位は T_B , E_B が (MPa), E_B が (%) を示す。

表4 AR-32 [エポキシ系]

加硫剤 (phr)	老化時間 (h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S
		(変化率%)			(変化)
一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (150°C, 8時間)					
AB(1.0)	0	12.1	290	3.9	57
	72	-2	-20	+43	+3
	168	-3	-45	+91	+8
PZ(1.0) TTFE(1.0)	0	12.5	220	6.1	61
	72	-6	-27	+63	+6
	168	-7	-54	+133	+13
St-Na(3.0) St-K(0.5) 硫黄(0.3)	0	13.1	260	4.3	58
	72	+3	-30	+91	+5
	168	+6	-67	+184	+11
ICA(0.6) OB(1.8) DU(1.3)	0	11.8	270	4.6	58
	72	+2	-17	+20	+1
	168	+1	-37	+41	+3
一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (省略)					
ICA(0.6) OB(1.8) DU(1.3)	0	10.3	330	3.2	55
	72	+2	-27	+53	+4
	168	+4	-58	+119	+10

TTCA(1.0)/BZ(1.5)はやけて成形できず。

3. ポリマータイプと加硫系の特徴

◎秀 ○優 △良 ×可

表5 AR-53 [エポキシ系 (高速加硫系)]

加硫剤 (phr)	老化時間 (h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S
		(変化率%)			(変化)
一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (150°C, 8時間)					
AB(1.0)	0	12.7	210	5.2	60
	72	-2	-19	+35	+3
	168	-3	-43	+79	+8
PZ(1.0) TTFE(1.0)	0	12.9	220	5.2	60
	72	-5	-32	+62	+6
	168	-7	-64	+130	+13
St-Na(3.0) St-K(0.5) 硫黄(0.3)	0	12.7	260	3.7	57
	72	+5	-31	+73	+5
	168	+8	-69	+162	+11
ICA(0.6) OB(1.8) DU(1.3)	0	12.3	260	5.4	60
	72	+3	-15	+31	+3
	168	+2	-38	+80	+8
一次加硫 (170°C, 20分), 二次加硫 (省略)					
ICA(0.6) OB(1.8) DU(1.3)	0	10.8	290	4.4	57
	72	+2	-24	+43	+6
	168	+3	-52	+96	+10

TTCA(1.0)/BZ(1.5)はやけて成形できず。

表6 活性塩素系ポリマーに対する加硫系の特徴

活性塩素系		AB	PZ TTFE	セッケン 硫黄	TTCA BZ
スコーチ安定性		○	◎	△	△
貯蔵安定性		△	◎	×	×
加硫度		△	○	◎	◎
圧縮ひずみ	一次加硫	×	×	△	◎
	二次加硫	△	△	○	◎
耐熱性	一次加硫	—	—	—	○
	二次加硫	△	△	◎	○

ICA/OB/DUは加硫せず。

表7 エポキシ系及び高速エポキシ系ポリマーに対する加硫系の特徴

エポキシ系	エポキシ系 (高速加硫系)				
	AB	PZ TTFE	セッケン 硫黄	TTCA BZ	ICA OB DU
スコーチ安定性	○	◎	◎	×	○
貯蔵安定性	○	◎	◎	×	◎
加硫度	△	○	△	×	○
圧縮ひずみ	一次加硫	△	×	×	◎
	二次加硫	○	×	×	◎
耐熱性	一次加硫	—	—	—	○
	二次加硫	○	△	△	○

TTCA/BZはやけて成形できず。

大内新興化学工業株式会社