

NBR に対するワックス/オゾン劣化防止剤の耐オゾン効果について

ワックスの耐オゾン効果は、ワックスを配合した加硫ゴム中のワックスの拡散とその溶解度の関係から、ワックスが加硫ゴムの表面に移行し、ブルーム層を形成し、オゾンの攻撃を物理的に防ぐことにより発揮される¹⁾。また、ワックスにノック 810-NA, 6 C などのオゾン劣化防止剤を併用すると、ワックスがゴム表面へオゾン劣化防止剤を運ぶ働きをし、耐オゾン性がより大きくなる²⁾。ワックスによるブルーム層の形成は、加硫ゴムのポリマーの種類によって異なる。NR, SBR 及び BR などでは、サンノック及びサンノック N の添加によりワックスのブルーム層形成は容易で、耐オゾン性が確保できる³⁾。一方、NBR や CR などの極性の高いゴムは、溶解度の関係から、ワックスのブルーム層は厚くなりにくい⁴⁾。このため極性ゴム用ワックスとしては、n-パラフィン分を多く含み、分子量分布も低めのものが有効である³⁾。

今回は、NBR に適するワックスとしてサンノック P, S とオゾン劣化防止剤との併用における耐オゾン効果について紹介する。

配合を表 1 に示す。ワックスとしてサンノック P, S, N, オゾン劣化防止剤として 810-NA, 6 C を選び、各単独及びワックスとオゾン劣化防止剤との併用効果について検討した。

オゾン劣化試験結果を表 3 に示す。サンノック S 単独 (配合 No.11) 及び 6 C 単独 (配合 No.10) では耐オゾン性は小さいが、サンノック S / 810-NA 又は 6 C との併用 (配合 No.2, 9) により耐オゾン性は著しく向上する。サンノック S 及び 6 C の

配合量は各々 2 phr 以上 (配合 No.8, 2) が有効である。ワックスの種類による差異は、サンノック P / 6 C > サンノック S / 6 C > サンノック N / 6 C の順に耐オゾン効果が大きくなる (配合 No.6, 2, 7)。

以上の結果から、NBR 配合においては、サンノック P 又はサンノック S / 810-NA 又は 6 C との併用が有効であり、耐オゾン性が著しく向上することがわかる。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No.228: 日ゴム協誌, 52, 784 (1979)
- 2) 占部誠亮: ポリマーダイジェスト, 37, (11) 81 (1985)
- 3) NOC 技術ノート No.329: 日ゴム協誌, 61, 383 (1988)
- 4) Angert, L. G., Mavrina, R. M., Kunz'minskii, A. S., and Bukkina, M. F.: Soviet Rubber Technol., 30 (8), 17 (1971)

実験

表 1 配合

NBR [※]	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
SRF ブラック	50
DOP	10
ノクセラー CZ	1.0
ノクセラー TT	1.5
硫黄	0.5
老化防止剤	表 3

※中高ニトリル, ムーニー粘度 56 (ML₁₊₄, 100°C)

表 2 ワックスの性状

	サンノック P	サンノック S	サンノック N
組成	精選特殊ワックス	精選特殊ワックス	精選特殊ワックス
外観	淡黄色ないし黄色粒状	淡黄色粒状	淡黄かつ色粒状
凝固点	58°C 以上	63°C 以上	65°C 以上
加熱減量	0.3% 以下	0.3% 以下	0.3% 以下
灰分	0.3% 以下	0.3% 以下	0.3% 以下

表3 未加硫及び加硫ゴムの特性

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
サンノックS	3	3	3	1	5			2	3		5	無添加
サンノックP						3						
サンノックN							3					
ノクラック6C	1	3	5	3	3	3	3	2		5		
ノクラック810-NA									3			

ムーニースコーチ試験¹⁾ (ML-1, 125°C)

Vm	21	20	17	20	18	18	18	20	20	20	20	24
t _s (分)	16.4	15.0	13.5	13.5	14.9	14.8	15.2	15.0	14.4	13.4	21.9	20.4
t ₃₅ (分)	18.9	17.2	15.3	15.4	17.0	17.0	17.3	17.6	16.5	15.2	27.3	25.2

レオメータ試験 (150°C)

M _{H10} (Nm)	2.5	2.4	2.2	3.0	2.1	2.3	2.3	2.7	3.0	3.0	2.2	3.3
t _c (10)(分)	4.2	3.8	3.5	3.6	3.9	3.7	3.9	4.0	3.6	3.6	6.0	5.8
t _c (po)(分)	7.7	7.1	6.5	8.0	6.8	6.9	6.7	7.5	6.3	7.0	9.6	9.6

引張試験²⁾ (150°C×15分プレス加硫物)

T _a (MPa)	11.7	11.6	13.1	12.0	11.2	11.5	11.9	11.0	12.7	12.5	11.8	12.8
E _b (%)	470	480	500	490	510	490	490	480	510	510	480	460
M ₁₀₀ (MPa)	1.8	1.6	1.6	1.8	1.6	1.6	1.6	1.7	1.6	1.6	1.7	2.0
M ₃₀₀ (MPa)	6.8	6.2	6.0	6.5	5.9	6.0	6.0	6.3	5.9	6.0	6.5	7.5
H _s (JSA)	63	63	63	63	63	63	63	64	64	64	64	65

熱老化試験³⁾ 120°C×96時間老化後

T _B (%)	-16	-14	-15	-13	-17	-16	-15	-13	-11	-12	-16	-15
E _B (%)	-34	-29	-30	-29	-31	-26	-29	-31	-27	-29	-50	-50
M ₁₀₀ (%)	+33	+31	+31	+28	+31	+31	+31	+35	+31	+31	+59	+55
M ₃₀₀ (%)	+75	+65	+71	+57	+69	+70	+72	+73	+69	+70	+112	+111
H _s (変化)	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+5	+5

圧縮永久ひずみ試験²⁾ (100°C×72時間, 25% 圧縮, 160°C×20分加硫物)

CS (%)	19	19	18	19	19	18	19	19	19	17	19	19
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

オゾン試験⁴⁾ (オゾン濃度50pphm, 40°C 150°C×15分加硫物)

ばくろ時間 (時間)

20% 伸長

2 h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A-1	C-1
10 h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A-2	C-1
15 h	—	—	—	A-1	—	—	—	—	—	—	B-2	C-1
60 h	A-1	—	—	A-4	—	—	—	—	—	—	C-2	C-1
100 h	A-2	—	—	A-5	—	—	—	—	—	—	C-2	C-1

30% 伸長

2 h	A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	A-2	C-1
6 h	A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	B-2	C-1
12 h	A-2	—	—	—	—	—	A-2	—	—	—	B-2	C-1
15 h	A-2	—	—	A-2	—	—	A-2	—	—	—	B-2	C-1
90 h	切断	—	—	A-5	—	—	A-5	—	—	—	切断	C-2

40% 伸長

2 h	A-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	未実施	C-1
4 h	A-2	—	—	A-1	—	—	A-1	—	—	—	未実施	C-1
6 h	A-3	A-1	—	A-1	—	—	A-1	A-1	—	—	未実施	C-1
13 h	A-4	A-3	A-1	A-3	—	—	A-3	A-3	A-1	—	未実施	C-1
50 h	切断	A-4	A-1	A-4	A-1	—	A-4	A-5	A-3	—	未実施	C-2
70 h	—	A-5	A-1	A-5	A-1	—	A-5	A-5	A-3	—	未実施	C-2

1) JIS K 6300に準拠, 2) JIS K 6301に準拠, 3) JIS K 6301に準拠, ギャー老化試験機使用, T_B, T_B, M₁₀₀, M₃₀₀は変化率 (%) を示す。H_sは変化を示す。4) JIS K 6301に準拠, 一印はき裂なしを示す。

ここに記載した内容は、細心の注意を払って行った試験に基づくものでありますが、結果をすべて確実に保証するものではありません。

大内新興化学工業株式会社