

「ゴム薬品50年の歩みとNOC技術ノート」その2

太智 重光 (生産研究開発本部・生産管理部)

4. 1980年-1989年

1980年代にはアメリカでのメンテナンスフリーに端を発した車の長期保障の要求が高まり、タイヤ及び燃料ホースやパッキング等の自動車部品の寿命延長がゴム業界の大きなテーマとなった。この要求に応えるべく厳しい環境下で長期間使用されても抽出や揮発による散逸が少ない老化防止剤に注目が集まった。タイヤ用オゾン劣化防止剤としては走行時の揮発や雨水により抽出されにくいノクラック6Cが、これまで主力オゾン劣化防止剤であったノクラック810-NAに取って代わり、多く使用されるようになった。表2にはNRに対する810-NA、6Cの常態、熱水抽出後及び熱処理後のオゾン劣化防止効果を示す。6Cがオゾン劣化防止効果の持続性において810-NAより優れている事がわかる (NOC技術ノートNo.258, 259)。

アルコール混合ガソリンの登場により燃料ホースや各種パッキングの寿命延長への市場ニーズが一層高まり、これまで多く使用されていたNBRなどに対しHNBRが、耐熱性、耐油性、耐寒性の観点で高い評価を受けた。老化防止剤としては、加工段階で化学反応してガソリン等に抽出されにくくなる添加型反応性老化防止剤のノクラックG-1が、当社から商品化された。G-1のNRに対する老化防止効果が、アセトン抽出後も持続される事が表3よりわかる (NOC技術ノートNo.210, 211)。

一方、エンジン回りを始めとする高温環境下で使用されるゴム製品に対して、優れた老化防止効果を示すノクラックCDが高い評価を受けるようになった。当社でもCDの

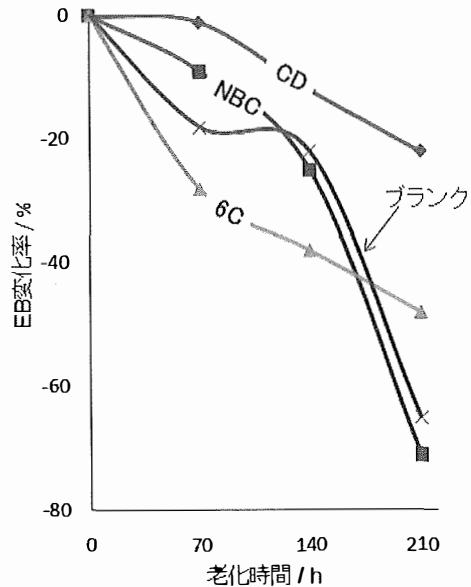


図4 CDのACMに対する酸化劣化防止効果 (NOC技術ノートNo.281)
配合; ACM 100, ステアリン酸 1, 滑剤 2, FEF 55, バルノック AB 1.5, 老化防止剤 2
一次加硫条件 170℃ × 20分, 二次加硫条件 170℃ × 2時間, 老化温度: 175℃

ACMに対する酸化防止効果を評価し、図4に示すように175℃という高温下でも優れた耐熱老化防止効果を示す事を確認している (NOC技術ノートNo.281)。一方、CDはノクラックMBと併用することで表4に示すように、NBR硫黄加硫ゴムに対しオイル浸せき後も優れた老化防止効果を示した (NOC技術ノートNo.280, 281, 308, 321, 326)。

表2 NRに対するノクラック810-NAと6Cの酸化劣化及びオゾン劣化防止効果 (NOC技術ノートNo.258)

	配合量 [phr]	熱老化後の変化率		オゾン劣化試験; き裂発生までの時間 (h) とき裂の評価		
		TB [%]	EB [%]	常態	熱水抽出後	熱処理後
810-NA	1.0	- 25	- 34	70 (A-3)	46 (A-2)	22 (A-2)
	2.0	- 15	- 22	95 (A-1)	46 (A-2)	22 (A-2~3)
	3.0	- 14	- 28	119 (A-2)	46 (A-2)	22 (A-3)
6C	1.0	- 15	- 28	22 (A-2)	6 (A-2)	22 (A-3)
	2.0	- 19	- 33	95 (A-1)	6 (A-2)	22 (A-2)
	3.0	- 16	- 32	95 (A-1)	22 (A-1~2)	70 (A-2)
	4.0	- 14	- 33	95 (A-1)	46 (A-2)	96 (A-2)
無添加		- 41	- 41	5 (A-1)	3 (A-3)	5 (A-1)

配合: NR 100, 酸化亜鉛 5, ステアリン酸 3, HAF 45, MSA - G 0.6, 硫黄 2.5, 老化防止剤 表中記載
加硫: 145℃ × 30分, 熱劣化: 80℃ × 240h (ギヤ式老化試験機), オゾン劣化: 25ppm × 40℃ × 5%伸長 (静的)
熱水抽出条件: 60℃の水中 × 48h, 熱処理条件: 80℃ × 240h

表3 ノクラック G-1 のアセトン抽出前後でのNRに対する酸化劣化防止効果 (NOC技術ノート No.210)

	アセトン抽出前			アセトン抽出後 (室温×7日)		
	老化時間 [h]	TB (初期値, MPa) 変化率%	EB (初期値, %) 変化率%	老化時間 [h]	TB (初期値, MPa) 変化率%	EB (初期値, %) 変化率%
G-1	0	(28.8)	(470)	0	(27.9)	(420)
	12	-	-	12	- 19	- 21
	24	- 11	- 30	24	- 35	- 33
	48	- 28	- 40	48	- 62	- 50
	96	- 31	- 62	96	-	-
810-NA	0	(29.9)	(470)	0	(29.4)	(420)
	12	-	-	12	- 27	- 21
	24	- 12	- 21	24	- 54	- 40
	48	- 38	- 39	48	- 80	- 57
	96	- 74	- 68	96	-	-
無添加	0	29.3	440	0	28.5	400
	12	-	-	12	- 56	- 38
	24	- 40	- 55	24	- 73	- 50
	48	- 79	- 68	48	- 88	- 65
	96	- 84	- 82	96	-	-

配合：NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF 40, NS 1.0, 硫黄 2.5, 老化防止剤 2.0
 加硫条件：140℃×20分, 老化温度：100℃

表4 NBR 硫黄加硫ゴムに対するCDとMBの相乗効果

老化防止剤 () 内 phr	抽出前	抽出後	老化時間 [h]	TB (初期値, MPa) 変化率%	EB (初期値, %) 変化率%
CD (2.0)	抽出前		0	(13.2)	(420)
			96	+10	- 41
			168	- 6	- 63
	抽出後		96	- 38	- 74
			96	- 38	- 74
			96	- 38	- 74
AD (2.0)	抽出前		0	(13.0)	(410)
			96	+18	- 41
			168	- 25	- 72
	抽出後		96	- 47	- 80
			96	- 47	- 80
			96	- 47	- 80
224 (2.0)	抽出前		0	(12.9)	(420)
			96	+12	- 45
			168	+1	- 67
	抽出後		96	- 45	- 76
			96	- 45	- 76
			96	- 45	- 76
6C (2.0)	抽出前		0	(12.3)	(420)
			96	+10	- 48
			168	- 5	- 72
	抽出後		96	- 34	- 75
			96	- 34	- 75
			96	- 34	- 75
CD (1.0) MB (1.0)	抽出前		0	(12.5)	(400)
			96	+16	- 40
			168	+5	- 54
	抽出後		96	- 15	- 61
			96	- 15	- 61
			96	- 15	- 61
無添加	抽出前		0	(13.4)	(410)
			96	- 13	- 59
			168	- 63	- 98
	抽出後		96	- 54	- 88
			96	- 54	- 88
			96	- 54	- 88

配合：NBR 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, SRF 50, DOP 10, 硫黄 0.5, TT 2.0, CZ 1.0, 老化防止剤 表中記載
 160℃×15分加硫, 老化温度 130℃,
 抽出：旧 JIS K6301 記載の JIS3 号油, 120℃×168時間

老化防止剤と同様に可塑剤についてもガソリン等への非抽出化の要求が高まり、共加硫によりゴムへの固定化が期待される液状ゴムが使用されるようになった。

ゴム製品製造時や保管時に大気中に放出されるN-ニトロソアミンの環境濃度の規制がヨーロッパで実施されるに伴い、汎用加硫促進剤の見直しがなされた。これに呼応するかのようになり、MSAに代わって、ノクセラ-NSが多く使用されるようになり、当社においてもNSを用いたNRの加硫挙動と得られた加硫ゴムの物性、NS配合未加硫ゴムの混練り加工安定性を紹介している (NOC技術ノート No.301, 302)。

新しいタイプのゴム薬品としては加硫促進剤と反応して加硫を遅らせる従来になかったスコッチ防止剤が開発され、関係者の注目を集めた事は記憶に新しい。当社でもリターダーCTPとして販売され、特にスルフェンアミド系加硫促進剤に対するスコッチ防止効果が大きい事を報告している (NOC技術ノート No.353, 354)。

タイヤの改良による自動車の燃費向上も精力的になされ、従来のトレッドパターンの最適化に加えて、ジエンポリマーの分子末端にスズ化合物やアミン化合物で置換されたSBR、高ビニルBR等が開発され、タイヤによる燃費改良に大きく貢献した。またゴム製品から樹脂製品への変更による自動車の軽量化、タイヤの走行時の真円化による燃費改良の検討等もなされた時期である。

大内新興化学工業株式会社 <http://www.jp-noc.co.jp>