

バルノック PM について(5) 〔NBR 配合〕

先に(No. 283), バルノック PM(N, N'-*m*-フェニレンジマレイミド)はジエン系ゴムの加硫剤として作用し、有機過氧化物、ノクセラー DM 及びノクセラー TT などのジスルフィド化合物と併用することによって、マレイミド架橋の形成が著しく促進され、ゴム加硫物ができると紹介した。そして、バルノック PM による加硫の特徴は、通常の硫黄加硫に比べて耐加硫戻りに性において、すでに NR 配合において、バルノック PM による加硫は、高温加硫でも引張強さ及び引張応力の低下が抑制され、耐加硫戻りに性が改善されることを紹介した(No. 285~287)。

今回は、NBR 配合におけるバルノック PM の添加効果について述べる。

D. C. Coulthard¹⁾, 及び J. R. Dunn²⁾ は、NBR のシリカ配合において、N, N'-*m*-フェニレンジマレイミド(バルノック PM 相当)の添加は、加硫特性、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性が向上することを紹介している(表 1)。

NBR は、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、特に耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性が要求されており、加硫系とし

(表 1)

NBR(シリカ配合)における N, N'-*m*-フェニレンジマレイミドの添加効果²⁾

	N, N'- <i>m</i> -フェニレンジマレイミド (2 phr) な し	
〔配合特性〕		
ムーニースコーチ $t_5(125^\circ\text{C})$	30.0'	23.2'
加硫時間 (160°C)	16.5'	16.5'
〔加硫特性〕		
硬 さ	63	65
引張応力 $M_{300}(\text{MPa})$	5.7	5.0
引張強さ $T_B(\text{MPa})$	17.3	12.3
伸 び $E_B(\%)$	670	605
〔圧縮永久ひずみ〕		
70 h × 125°C	32.7(%)	35.4(%)
168 h × 125°C	47.0(%)	53.5(%)
70 h × 150°C	68.7(%)	83.0(%)

配合) NBR (KRYNAC 825) 100, Naugard 445 4, HiSil EP 40, HiSil 233 10, Vulcanol OT 10, ステアリン酸 0.5, 酸化亜鉛 5, 酸化マグネシウム 10, 硫黄 0.4, CBS 1, TMTD 1.5, OTOS* 2.5

* N-oxydiethylenedithiocarbamyl-N'-oxydiethylene sulfenamide

て低硫黄加硫系が主に採用されている。

今回は NBR (カーボンブラック配合, 高温加硫)の低硫黄加硫系(ノクセラー CZ 1phr, 硫黄 0.3~0.5 phr, ノクセラー TT 0.5~1.5 phr の組合せ)に、更にバルノック PM を 1~4 phr 添加した場合の添加効果について検討した実験データの一部を紹介する。

キュラストメータ加硫試験結果(表 2)から、バルノック PM を添加すると、トルク M_H (架橋密度)は増大し、硫黄加硫のほか、更にマレイミド架橋が形成されることが推定される。また、バルノック PM の添加によって、加硫速度の遅れが認められる。

また、バルノック PM の添加は、加硫物(190°C加硫)の引張強さ及び引張応力 M_{100} の増大が認められる(表 3 及び図 1)。

また、耐圧縮永久ひずみ性も、バルノック PM の添加増量とともに向上していることが認められる(表 3 及び図 2)。

実 験

1. 配 合

NBR (中高ニトリル, 33%)	100		
ステアリン酸	1		
酸化亜鉛	5		
SRF ブラック	60		
DOP	10		
ノクセラー-CZ	1		
硫黄	変量	(0.3, 0.5)	表 2
ノクセラー TT	"	(0.5, 1.5)	表 3 中
バルノック PM	"	(0~4)	に示す。

2. ムーニー及びキュラストメータ試験

(表 2)

	配合量 (phr)			ムーニースコーチ試験 ML-1(125°C)		キュラストメータ試験 III型(190°C)	
	S	TT	PM	t_5	t_{35}	$M_H(N-m)$	$t_C(90)$
1.	0.3	0.5	0	35'	40'	1.4	5'
2.	"	"	1	36'	42'	1.8	8'
3.	"	"	2	36'	43'	2.1	12'
4.	"	"	3	37'	44'	2.3	15'
5.	"	"	4	37'	45'	2.5	19'

6.	〃	1.5	0	21'	30'	2.4	2'
7.	〃	〃	1	22'	31'	2.7	4'
8.	〃	〃	2	23'	32'	3.0	7'
9.	〃	〃	3	23'	33'	3.3	10'
10.	〃	〃	4	24'	34'	3.5	13'
11.	0.5	0.5	0	31'	32'	2.0	3'
12.	〃	〃	1	32'	34'	2.3	5'
13.	〃	〃	2	32'	35'	2.5	8'
14.	〃	〃	3	33'	36'	2.8	11'
15.	〃	〃	4	34'	37'	3.0	13'

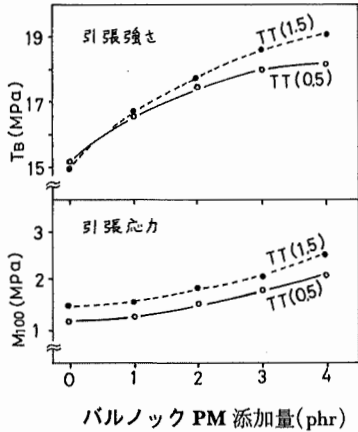


図1 バルノック PM の添加効果(加硫物性) (190°C NBR 加硫物, 硫黄 0.3 phr)

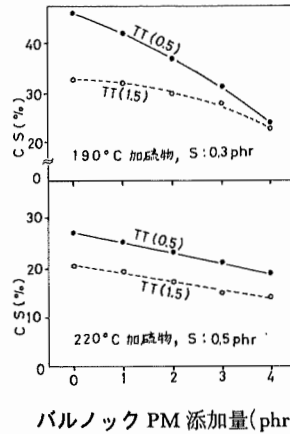


図2 バルノック PM の添加効果(圧縮永久ひずみ)

引用文献

- 1) D. C. Coulthard et al.: J. Elastomers and Plastics, 9, 131 (April 1977)
- 2) J. R. Dunn: Rubber World, 190 (June 1984), 190(3), 16 (1984)

3. 引張試験, 熱老化試験, 圧縮永久ひずみ試験 JIS K 6301に準拠

引張試験: 190°C加硫物, 加硫時間キュラストメータ $[t'_{C(90)} \times 1.5]$ 分

熱老化試験: 190°C加硫物, 加硫時間キュラストメータ $[t'_{C(90)} \times 1.5]$ 分, 120°C×72 h 老化

圧縮永久ひずみ試験: 190°C, 220°C 加硫物, 加硫時間キュラストメータ $[(t'_{C(90)} \times 1.5) + 5]$ 分, 120°C×48 h

(表3)

配合量 (Phr)			引張試験				熱老化試験				圧縮永久ひずみ試験		
S	TT	PM	T_B (MPa)	E_B (%)	M_{100} (MPa)	H_S (JISA)	T_B	E_B	M_{100}	H_S	190°C 加硫物	220°C 加硫物	
							変化率 (%)				(%)	(%)	
1.	0.3	0.5	0	15.2	710	1.3	55	-13	-58	+81	+12	46	30
2.	〃	〃	1	16.6	660	1.3	58	-17	-56	+95	+9	42	28
3.	〃	〃	2	17.5	600	1.5	61	-16	-52	+98	+8	37	25
4.	〃	〃	3	18.0	520	1.7	63	-12	-47	+92	+7	32	23
5.	〃	〃	4	18.1	440	2.0	65	-5	-38	+82	+7	24	21

6.	〃	1.5	0	15.1	570	1.5	57	+1	-40	+40	+10	32	23
7.	〃	〃	1	16.7	530	1.6	60	-8	-41	+68	+9	32	21
8.	〃	〃	2	17.8	490	1.8	63	-11	-40	+86	+8	30	19
9.	〃	〃	3	18.6	430	2.1	64	-11	-37	+94	+8	28	17
10.	〃	〃	4	19.0	370	2.5	65	-7	-31	+94	+10	23	15

11.	0.5	0.5	0	16.2	660	1.4	56	-24	-66	+147	+13	38	27
12.	〃	〃	1	17.2	620	1.5	59	-26	-63	+143	+11	37	25
13.	〃	〃	2	17.8	560	1.6	61	-24	-60	+129	+10	33	23
14.	〃	〃	3	18.0	490	1.9	63	-19	-53	+110	+9	29	21
15.	〃	〃	4	17.8	410	2.2	63	-11	-44	+90	+10	22	19

大内新興化学工業株式会社