

NBRにおける低イオウ加硫系の検討
〔ホワイトカーボン配合を主として〕

三新化学工業株式会社
森田 雅和

1. はじめに

NBRは、他のポリマーに比べて、耐油性、耐老化性が優れていることから、各種の耐油性シーリング材や耐油ホースなどに使用されている。NBRのイオウ加硫において、特に、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性(以下、CSと略す)が要求される製品については、低イオウあるいは無イオウ加硫系が採用されている。

ここでは、NBRの低イオウ加硫系について、一般によく試験されているカーボンブラック配合ではなく、ホワイトカーボン配合について主として試験を行い、両者における加硫挙動の違い等について考察を試みた。

2. 試験方法

表 - 1 に本試験に供した加硫剤及び加硫促進剤を示す。また、表 - 2 に試験項目及び試験条件を示す。

表 - 1 加硫剤及び加硫促進剤

種 類	商品名(または略号)	備 考
加 硫 剤	S ₈ サンフェルR MPBMI	普通イオウ ジチオジモルホリン m-フェニレンビスマレイミド
加 硫 促 進 剤	サンセラ- M サンセラ- DM	チアゾール系促進剤
	サンセラ- C M サンセラ- M O B	スルフェンアミド系促進剤
	サンセラ- T T サンセラ- T E T	チウラム系促進剤

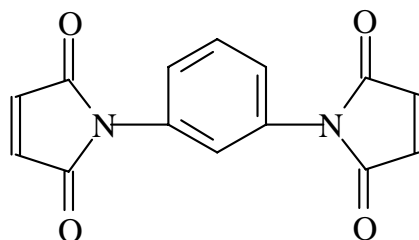


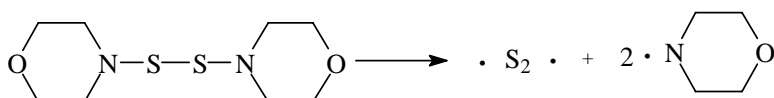
表 - 2 試験項目及び条件

試験項目	試験条件
ムーンスコーチ試験	ML1, 125 (JIS K6300 に準拠)
キュラストメーター試験	JSRキュラストメーター 型を使用。 170 , ダイス2mm, オシレーティング角度±3°
加硫もどり性	キュラストメーター試験における所定時間後のトルク保持率で評価した。 トルク保持率 [%] = $\frac{\text{所定時間後のトルク値}}{\text{最大トルク値}} \times 100$
引張試験	170 プレス加硫 (以下, JIS K6301 に準拠) 170 プレス加硫
熱老化試験	125 ×24 時間ギヤーオープンにて熱老化
圧縮永久ひずみ試験 (CS)	170 プレス加硫, 圧縮率 25% 125 ×24 時間ギヤーオープンにて熱老化

3. 試験結果

3.1 加硫剤の検討

ここでは, S₈ の変量試験に加えて, イオウ供与体であるサンフェルR を併用して, この変量試験も行った。R (M.W. = 236.4) は, 下式のように, 1 分子から活性イオウを 2 原子放出する。したがって, その活性イオウの比率は, 32 × 2 / 236.4 = 27% (W/W) となる。



本試験では, R を 0.75, 1.5 あるいは 1.85phr 使用したので, イオウ分としては, それぞれ, 0.2, 0.4 あるいは 0.5phr の添加量に相当する。

試験した配合を表 - 3 に示す。

表 - 3 加硫剤の変量

加硫剤 \ No.	1 - 1	1 - 2	1 - 3	1 - 4	1 - 5	1 - 6	1 - 7	1 - 8	1 - 9
S ₈ (phr)	-	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.5
サンフェルR (phr)	1.85	0.75	1.5	-	0.75	1.5	-	0.75	1.5
(イオウ分総量 (phr))	(0.5)	(0.3)	(0.5)	(0.3)	(0.5)	(0.7)	(0.5)	(0.7)	(0.9)

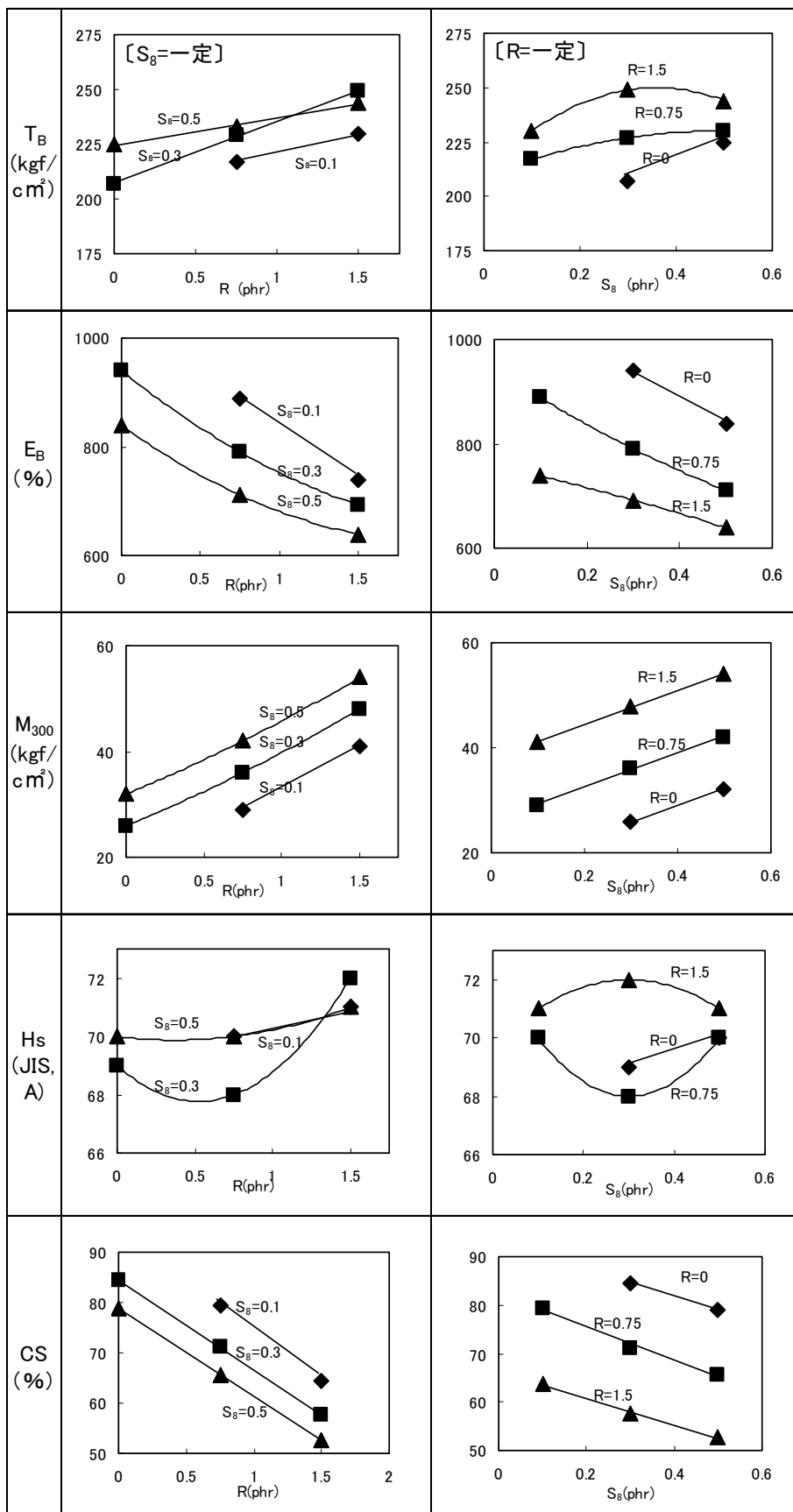
配合: NBR (中高二トリル) 100 (phr), ニップシールVN350, DOP 15, 亜鉛華 5, ステアリン酸 3, サンセラーCM 1.5, サンセラーTT 1.0, サンセラーTET 1.0, 加硫剤 上表。

3.1.1 RあるいはS₈の変量効果

図 - 1 は, R あるいは S₈ のいずれか一方を一定量とし, 他方を変量した場合の加硫物性値をプロットしたものである。なお, 横軸は, R 中のイオウ分が, S₈ と等量となるようにスケールを合わせた。

いずれの場合も増量すると, T_B, モジュラスが増大し, E_B が低下する。また, CS も増加量に伴って, ほぼ比例的に改善される。グラフの傾きからみて, モジュラスの増大率と CS の改善率は, S₈ よりも R の方が明らかに高く, このことは, R を使用すると, 架橋効率が低いことを示唆している。

図 - 1 . Rあるいは S_8 の変量効果



加硫条件 : 170 × 10 分間プレス加硫 (ただし, CS は, 170 × 15 分間加硫)

熱老化条件 : 125 × 24 時間

3.1.2 S₈/Rの併用比による影響〔イオウ総量：0.5phr〕

イオウ総量を、0.5phr と一定にした場合のS₈とRの併用比による影響をみた。

図-2に、加硫物性における結果を示す。

Rの併用比が増すにつれて、T_g、モジュラスが大きくなり、CSも比例的に改善されていることがわかる。ただし、熱老化性は、あまり改善されなかった。

図-3に、ムーニスコーチタイム（以下、t₅と略す）に及ばず影響を示す。Rの併用比率を上げると、t₅が短くなることわかる。ホワイトカーボン配合における他の促進剤系においても、図-4の(イ)、(ロ)に示すように同様の結果が得られた。

一方、NBRのカーボンブラック配合においては¹⁾図-5に示すように、逆に、t₅が長くなることわかる。また、炭カル配合及びクレー配合においても、カーボンブラック配合と同様の結果が確認された。

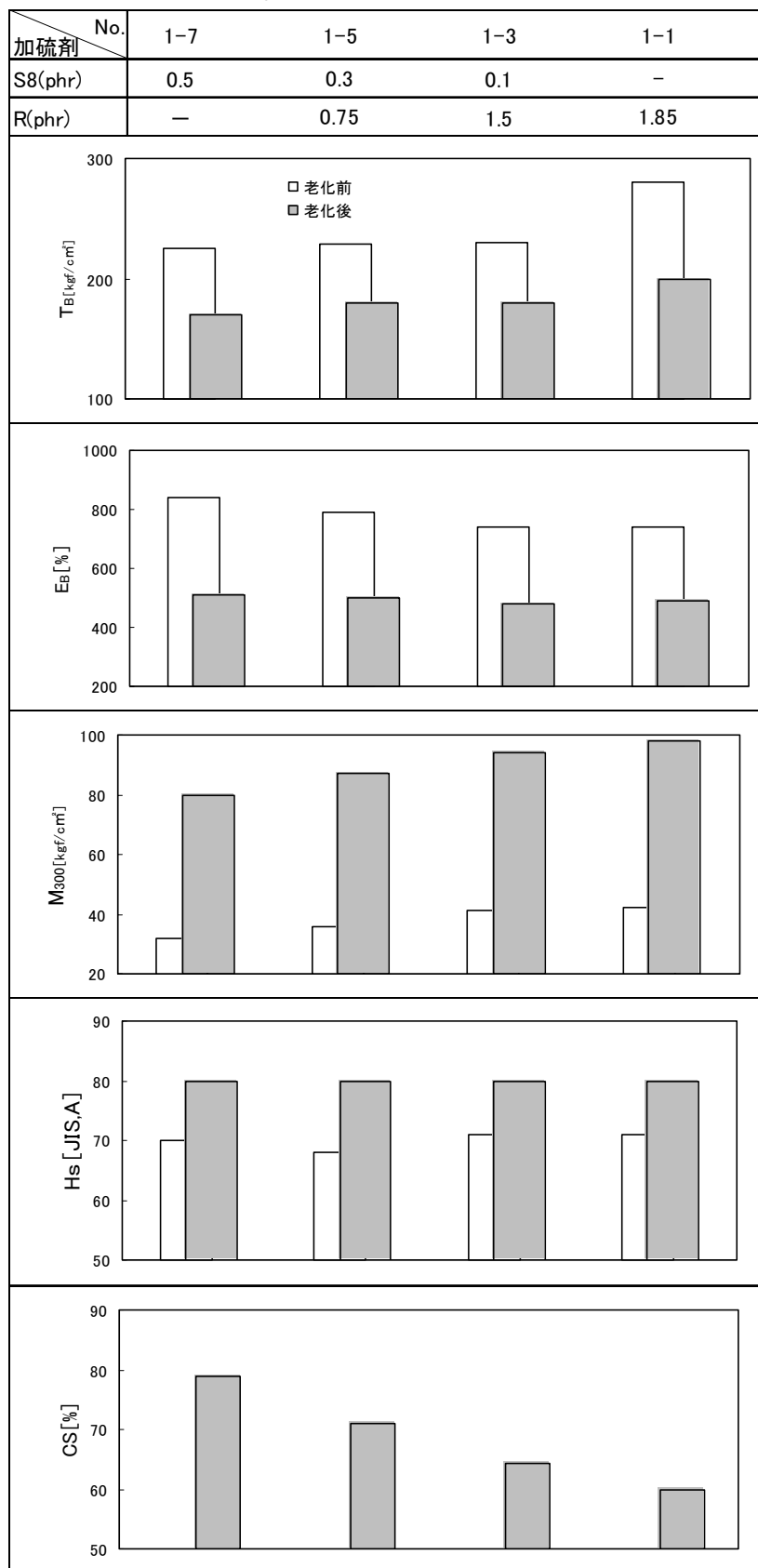
通常、Rは、加硫遅延効果を有しており、Rの併用比を上げると、t₅が長くなると予想される。カーボンブラック、炭カル、クレーの各配合においては、この遅延効果が認められたが、ホワイトカーボン配合においては、逆に加硫を活性化させる作用を示した。この結果から、ホワイトカーボンは、他の充てん剤と比べて、加硫になんらかの影響を及ぼす特異な性質を有していることがわかる。

一方、チウラム系促進剤は、ホワイトカーボンの有するシラノール基 $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Si-OH} \\ \diagdown \end{array} \right]$ によって、分解が促進されることが知られている。²⁾ すなわち、通常のイオウ/促進剤系では、ホワイトカーボンによる促進剤の吸着作用によって、加硫が遅れるのに対して、チウラム無イオウ加硫系では、逆に加硫が促進されるという現象が見られる。³⁾

今回のNBRホワイトカーボン配合も、チウラムの配合量が多く、ホワイトカーボンによるチウラムの分解が、加硫速度に影響していることが充分に考えられる。これに、Rを併用した場合、チウラムの分解反応に伴って、Rの熱分解反応が促進され、R本来の遅延効果が得られず、逆にRの分解によって生成するモルホリン基によって加硫が活性化されたものと考えられる。

チウラムの分解反応を介してRが分解すると考えた理由は、表-4に示す高イオウ/低チウラム加硫系にRを併用した結果、Rの併用比率が上がると、R本来の遅延効果が認められた点から推察した。また、ホワイトカーボンとTTあるいはRとをそれぞれドライブレドしたものを熱処理し、TLCで分析した結果、TTは分解していたが、Rは分解が認められなかった点からも推察される。

図 - 2 S₈ / Rの併用〔加硫物性への影響〕



イオウ総量：0.5phr

加硫条件，熱老化条件：図 - 1 と同一

図 - 3 S_8/R 併用[t_5 への影響]

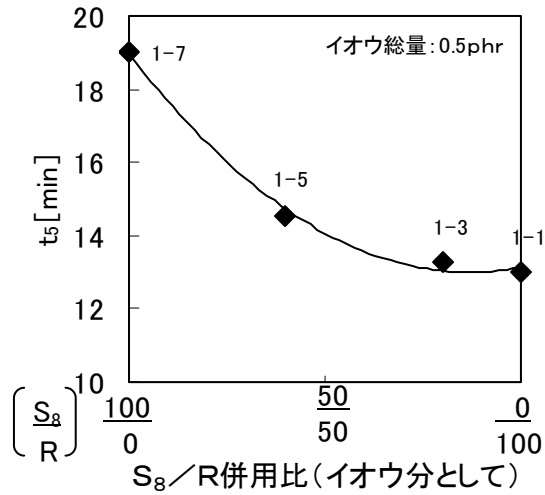


図 - 4 他の促進剤系での効果

(イ) DM/TT (1.5/2.0) 促進系

(ロ) TT (3.0) 促進系

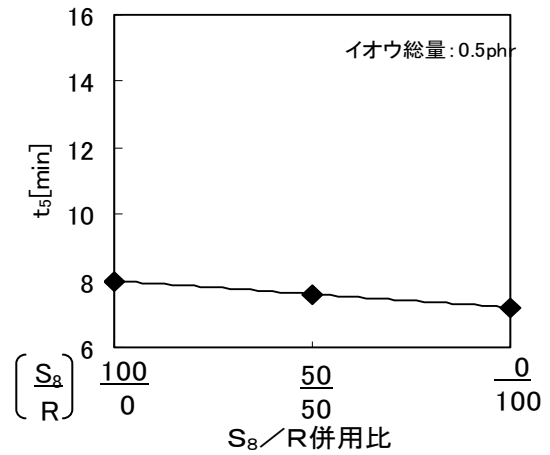
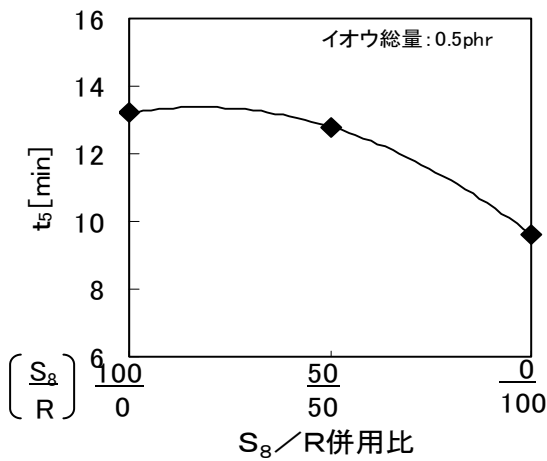
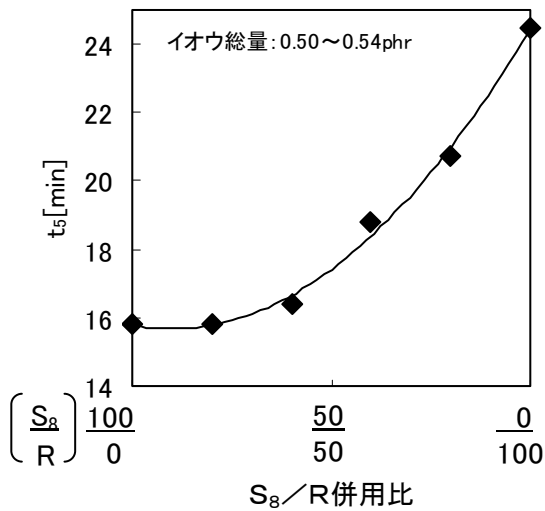


図 - 5 カーボンブラック配合での効果



配合 : NBR (中高ニトリル) 100(phr)
 MAFカーボンブラック 50, DOP10,
 亜鉛華 5, ステアリン酸 1, 促進剤CM1.0,
 促進剤TT1.5, S_8/R 変量

表 - 4 S₈/R 併用〔高イオウ加硫系〕

イオウ総量：1.5phr

加硫剤 \ No.	2 - 1	2 - 2	2 - 3	2 - 4
S ₈ (phr)	1.5	1.0	0.5	-
R (phr)	-	1.85	3.69	5.54
△-ニースコーチ：ML ₁ 125				
t ₅	25 05	23 10	32 40	47 00

配合：NBR（中高ニトリル）100（phr），ニップシールVN3 50，DOP 15，亜鉛華 5，ステアリン酸 3，サンセラ-CM 1.5，サンセラ-TT 0.5，PEG4000 2.0，S₈/R 上表

3.2 加硫促進剤の検討

3.2.1 チアゾールあるいはスルフェンアミド系促進剤の変量効果(1)

ホワイトカーボン及びカーボンブラック配合のチウラム/チアゾールあるいはスルフェンアミド併用加硫系において、チアゾールあるいはスルフェンアミドを変量した場合の t₅ に及ぼす影響を図 - 6 に示す。

DMは、いずれの配合においても増量することによって、t₅ が長くなる。しかし、他のM、CM、NOBにおいては、増量によって、ホワイトカーボン配合では長くなるが、カーボンブラック配合では、逆に t₅ が短くなる現象がある。特に、Mを併用した場合、この現象がはっきりと認められる。

また、カーボンブラック配合のチウラム無イオウ加硫系におけるMまたはCMの併用効果を図 - 7 に示す。この系では、M、CMを増量すると、いずれも t₅ が長くなる。チウラム無イオウ加硫系に対して、チアゾールあるいはスルフェンアミド系促進剤がリターダーとなることはよく知られているが、⁴⁾ この遅延作用は、ベンゾチアゾールのチオケトン基に、チウラムの解離ラジカルが一時的に求核的付加反応を起こし、加硫が不活性化されるためといわれている。⁵⁾

ホワイトカーボン配合の低イオウ加硫系において、これと同様の効果がみられるのは、前述のように、ホワイトカーボンによるチウラムの分解が早期に起こるため、無イオウ加硫と同様に、チウラムのラジカル反応による加硫が支配的なためではないかと思われる。

一方、カーボンブラック配合の低イオウ加硫系においては、イオウ/チウラム加硫とともに、イオウ/チアゾール(スルフェンアミド)加硫が同時に進行してゆくため、相乗作用によって加硫が活性化され、t₅ が短くなるものと考えられる。

図 - 6 チアゾール, スルフェンアミド系促進剤の変量

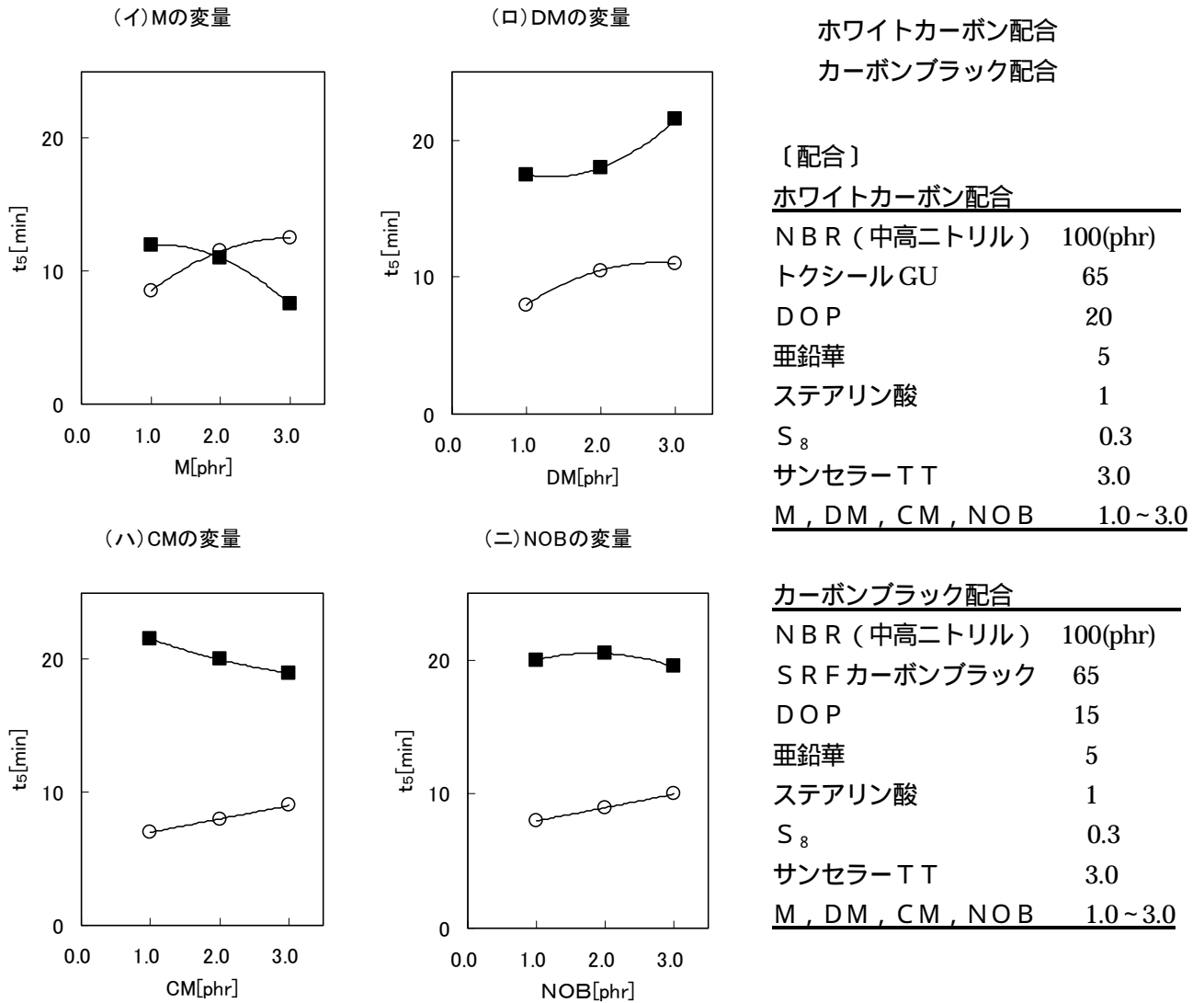
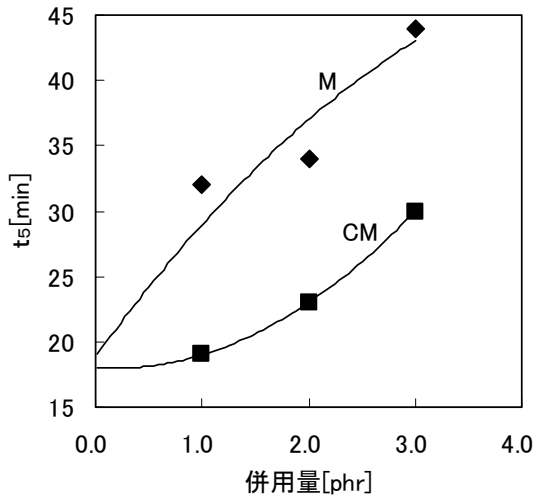


図 - 7 チウラム無イオウ加硫系におけるM, CMのリターダー効果



配合 : NBR (中高ニトリル) 100(phr)
SRFカーボンブラック 65, DOP 15,
亜鉛華 5, ステアリン酸 1,
サンセラーTT 3.0, MあるいはCM 0~3.0

3.2.2 スルフェンアミド系促進剤の変量効果(2)及びMPBMIの併用効果

スルフェンアミド系促進剤としてNOBを使用し、促進剤系を、NOB(変量)/TT(1.0)/TET(1.0)併用系とした。また、加硫剤は、3.1項における結果から、S₈(0.3)/R(0.75)併用系とし、さらにMPBMIを併用した試験を行った。

試験した配合を表-5に示す。

図-8に、t₅に及ぼすNOBの変量効果及びMPBMIの併用効果を示す。

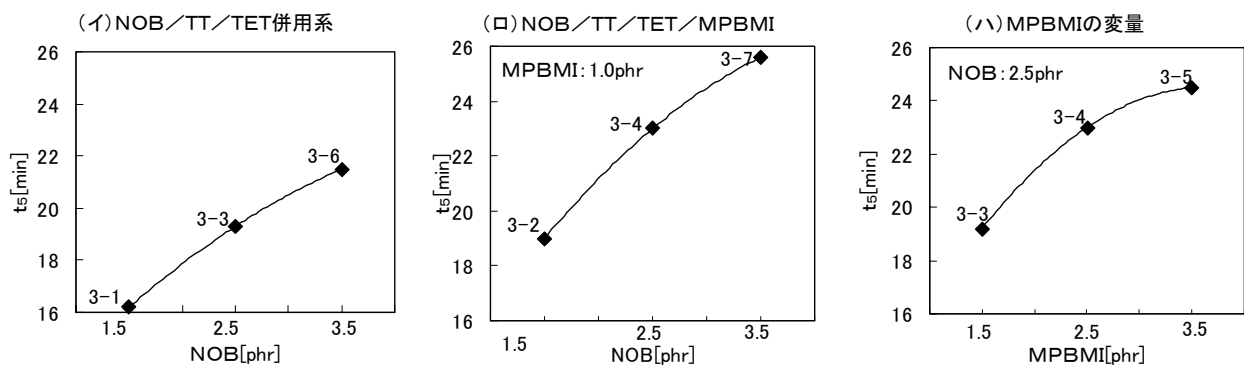
NOBを増量すると、t₅が長くなり、これにMPBMIを併用すると、さらにt₅が長くなる。MPBMIは、1phrの添加では遅延効果が大きい、1から2phrに増量した場合、その効果は半減する。MPBMIの遅延効果は、このものがラジカル捕捉剤となることによって生ずるものと思われる。

表-5 NOB及びMPBMIの変量効果

配合剤	No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
加硫剤								
S ₈	(phr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
サンフェルR	(phr)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
MPBMI	(phr)	-	1.0	-	1.0	2.0	-	1.0
加硫促進剤								
サンセラーNOB	(phr)	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	3.5	3.5
サンセラーTT	(phr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
サンセラーTET	(phr)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

配合：NBR(中高ニトリル)100(phr)、ニツプシールV N3 50、DOP 15、亜鉛華 5、ステアリン酸 3、加硫剤及び加硫促進剤 上表

図-8 t₅におよぼすNOBおよびMPBMIの変量効果



加硫物性に及ぼす効果を図-9に示す。

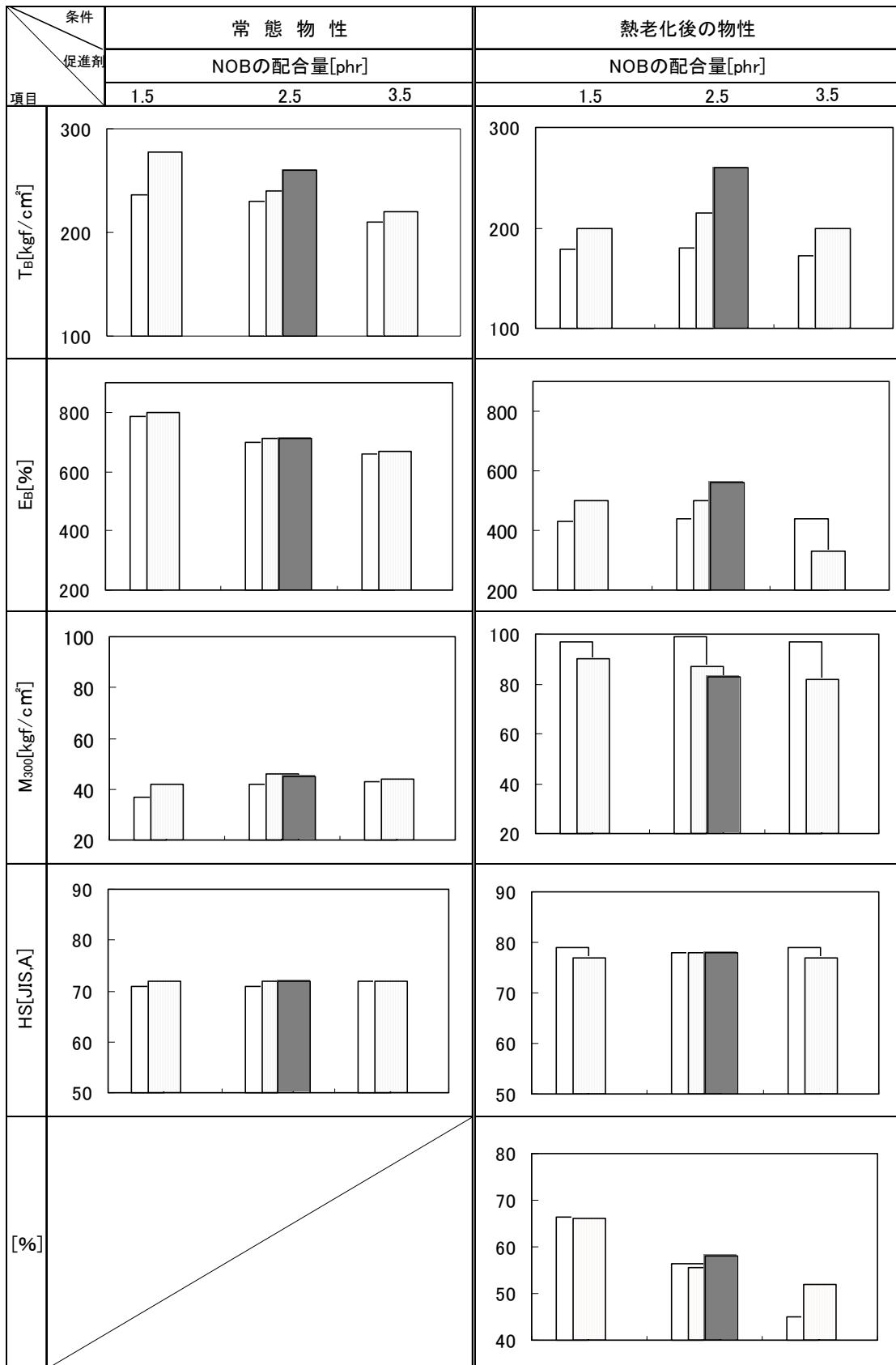
NOBの増量とともにT_B、E_Bが低下し、モジュラスが増大する傾向がある。CSは、比例的に改善され、耐熱老化性も、NOBの添加量が多い方が良い。

MPBMIを添加すると、T_B、E_B、モジュラスがそれぞれ増大する。CSは改善されないが、熱老化性については、E_B、モジュラスにおいてかなり良い改善効果が認められる。

この優れた耐熱老化性は、表-6に示すように、キュラストメーター加硫曲線のトルク保持率が優れていることからもうかがえる。これらの効果は、イオウ架橋のほかに、マレイミド架橋が形成されるため、と推察される。

図 - 9 加硫物性におよぼす NOB および MPBMI の変量効果

MPBMI □ : 無添加 □ : 1phr 添加 ■ : 2phr 添加



加硫条件、熱老化条件：図 - 1 と同一

表 - 6 MPBMIの加硫もどり防止効果

[単位 : %]

加硫促進剤 ; NOB / TT / TET (phr)	MPBMI (phr)		
	無添加	1.0	2.0
1.5 / 1.0 / 1.0	90.0	94.0	-
2.5 / 1.0 / 1.0	92.3	94.2	100.0
3.5 / 1.0 / 1.0	90.8	96.1	-

(20分後のトルク保持率)

4. 結論

NBRのホワイトカーボン配合における低イオウ/チウラム系促進剤加硫について主として試験を行った結果、次の点が判明した。

- (1) S_8 の一部をRで置換すると、CSが改善され、 T_B 、モジュラスが増大する。また、Rは、他の充てん剤配合において認められる遅延効果を示さず、逆に t_5 を短くする。これは、ホワイトカーボンの存在によるチウラム系促進剤の分解に起因しているものと推察される。
- (2) チアゾールあるいはスルフェンアミド系促進剤を併用すると、加硫が遅延され、増量効果も認められる。また、NOBを増量すると、加硫物性、CSも比例的に改善される。
- (3) MPBMIは、加硫物性を向上させ、耐熱老化性を改善するだけでなく、リターダーとしても有効である。

引用文献

- 1) 日ゴム協会誌, 59 (9) 542 (1986)
- 2) 平田 好顕: 工業化学雑誌, 62, 142 (1959)
- 3) . Duchecek, . Brajko: J. Appl. Polym. Sci., 18, 2797 (1974)
児玉 総治ら: 中国ゴム技術研究会 ゴム会報 第7号 P.32 (1988) など
- 4) V. Duchecek: Rubber Chem. and Technol., 46, 504 (1973)
- 5) L. B. Simanenkova et al.: International Polym. Sci. and Technol., 10 (5) T/61 (1983)