

天然ゴム(NR)の耐熱配合

■ 製造元 三新化学工業株式会社

■ 発売元 三新商事株式会社

<http://www.sanshin-ci.co.jp/>

本社営業所 山口県柳井市南町四丁目1番41号(〒742-8576)

TEL(0820)23-7111 FAX(0820)23-7117

東京営業所 東京都千代田区岩本町一丁目8番1号 テラサキ第5ビル9F(〒101-0032)

TEL(03)5823-5501 FAX(03)5823-5504

大阪営業所 大阪市中央区高麗橋四丁目5番2号 高麗橋ウエストビル5F(〒541-0043)

TEL(06)6223-1911 FAX(06)6223-1915

■ 代理店

1. 配合の方法

- (1) 加硫方式の選択（最も重要）
- (2) 保護方式の選択
- (3) 充填剤の選択
- (4) 他のゴムとのブレンド（対象外とする）

(1) 加硫方法の選択（表－1, 表－2 参照）

- ・ 無硫黄加硫方式（過酸化物加硫以外）、あるいは（セミ）E V*方式を採用する。
- ・ 各加硫方式の特徴

加硫方式	長所	短所
無硫黄加硫	・ 耐熱性	・ TT-無硫黄加硫はスコーチ時間が短い。 ・ ブルーム性あり。 (加硫剤 R や促進剤 DM と併用することによって改善)
E V セミ E V	・ 耐熱性	・ E V は加硫速度がやや遅い。 (二次促進剤としてジチオカルバミン酸塩やチオ尿素を併用することによって改善)
過酸化物加硫	・ 耐熱性 (特に C S が優れる)	・ T B, E B が小さい。 ・ スコーチ性 ・ 悪臭 ・ 粘着性

- ・ 架橋点における結合エネルギー

加硫方式	架橋構造	結合エネルギー
硫黄加硫	$-C-S_x-C-$ ($x > 1$)	27.5 (kcal/mol)
無硫黄加硫 E V	$-C-S-C-$	54.5
過酸化物加硫	$-C-C-$	62.3

- ・ (セミ) E V方式においては、最適モジュラスまで十分に加硫する。

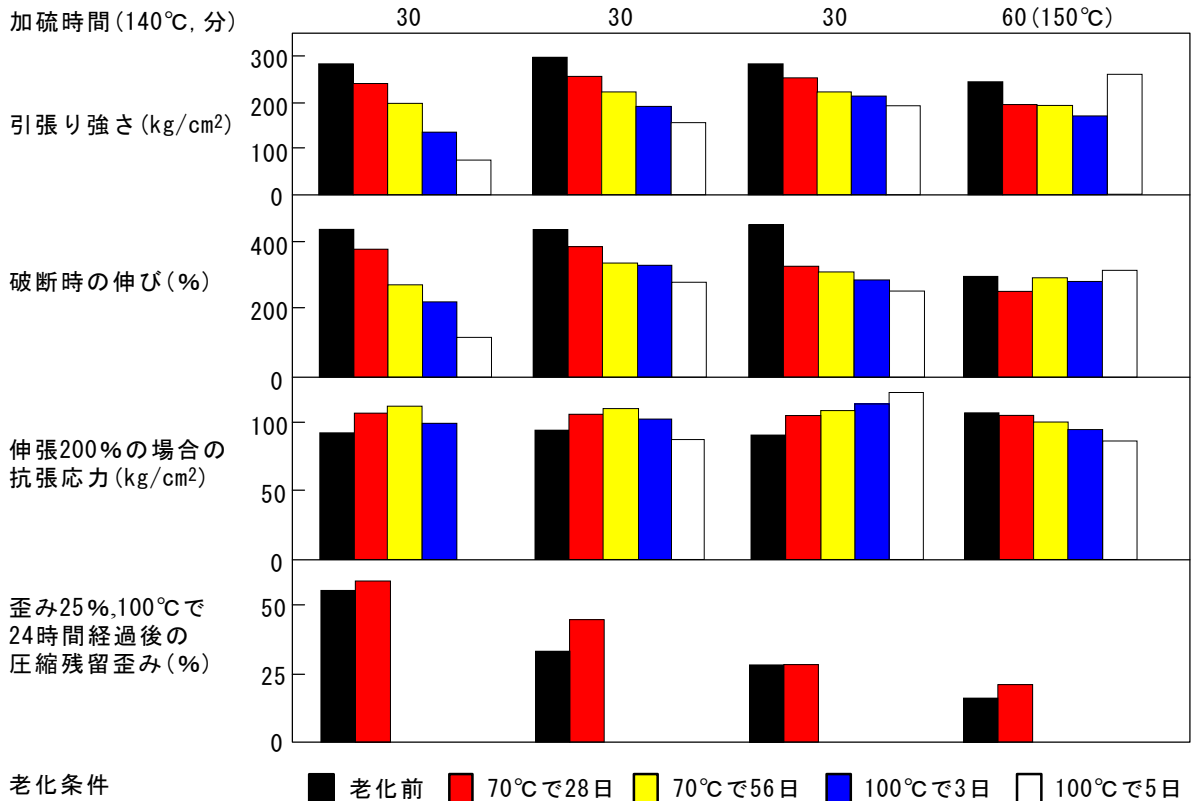
* E V : Efficient vulcanization (有効加硫)

- (1) 硫黄量を減らし(0.5phr 以下)、硫黄に対する促進剤の割合を大きくする。
- (2) 硫黄の一部または全部の代わりに硫黄供与体(加硫剤 R 等)を適当な促進剤と組み合わせて使う。

表-1. 各種の加硫方式の耐老化性能

基礎配合(ゴム100部につき)
(Test Recipe) 天然ゴム(RSS 3)(NR) 100, HAFブラック(Carbon black) 50,
プロセスオイル(Process oil) 4, 酸化亜鉛(ZnO) 3.5,
ステアリン酸(Stearic acid) 2.5, 老化防止剤(Antioxidants) 2.0

加硫方式	在来方式	セミ-EV	E V	過酸化物
硫黄(Sulfur)	2.5	1.2	0.33	-
CBS(サセラーCM相当品)	0.5	0.8	3.0	-
TMTD(サセラーTT相当品)	-	0.4	2.0	-
過酸化ジケミル	-	-	-	3.0



[天然ゴム, 1, 282~283(1969)]

表－２．耐熱配合処方例

配合処方	純ゴム配合 (phr)			ブラック入り配合 (phr)				
	A	B	C	D	E	F	G	H
天然ゴム ¹⁾ (NR)	100	100	100	100	100	100	100	100
プロセスオイル (Process oil)	－	－	－	5	5	5	5	5
ラウリン酸	3	3	3	1	1	1	2	2
酸化亜鉛 (ZnO)	4	4	4	5	5	5	5	5
HAF ブラック (Carbon black)	－	－	－	45	45	45	45	45
老化防止剤 ²⁾ (Antioxidants)	2	2	2	－	－	－	－	－
老化防止剤 ³⁾ (Antioxidants)	－	－	－	1	1	1	1	1
Sulfasan R (サンフェル R 相当品)	－	2.0	2.0	－	－	1.5	－	0.75
CBS (サンセラー CM 相当品)	－	－	－	－	5.0	－	－	－
TMTD (サンセラー TT 相当品)	1.0	1.2	－	3	－	－	0.66	1.2
MOR (サンセラー NOB 相当品)	2.1	－	－	－	－	－	1.4	－
MBTS (サンセラー DM 相当品)	－	1.1	2.8	－	－	2.0	－	1.1
硫黄 (Sulfur)	0.53	－	－	－	0.33	－	0.35	－
ムーニスコッチ Ts (120°C, min)	36	16	30	7	21	12	15	10
加硫時間 (140°C, min)	40	40	60	40	40	40	60	30
加硫物の性質								
引張り強さ (kg/cm ²)	240	225	235	250	240	260	250	250
100°Cで 14days. 老化後	160	100	140	180	165	153	145	170
破断時の伸び (%)	630	555	645	505	495	510	460	460
100°Cで 14days. 老化後	545	470	530	365	420	370	385	350
300%モジュラス (kg/cm ²)	22	29	21	105	110	115	135	125
100°Cで 14days. 老化後	23	30	26	105	105	120	105	125
圧縮残留歪み (%)	19	18	13	15	11	11	16	14

1) RSS 1 または SMR 5.

2) アミンとアルデヒドの縮合物, 例えば Flectol H

3) p-フェニル・ジアミン誘導体, 例えば老化防止剤 4010 NA

[天然ゴム, 1, 284~285 (1969)]

(2) 保護方式の選択 (図-1 参照)

- ・有効な老化防止剤を使用する。
- ・単独使用より、二種以上を組み合わせた方が効果大きい。
(例：ヒドロキノン系/MB)
- ・加硫促進剤として TT を使用すると、加硫中にジメチルジチオカルバミン酸亜鉛が生成し、これが老防効果をあらわす。

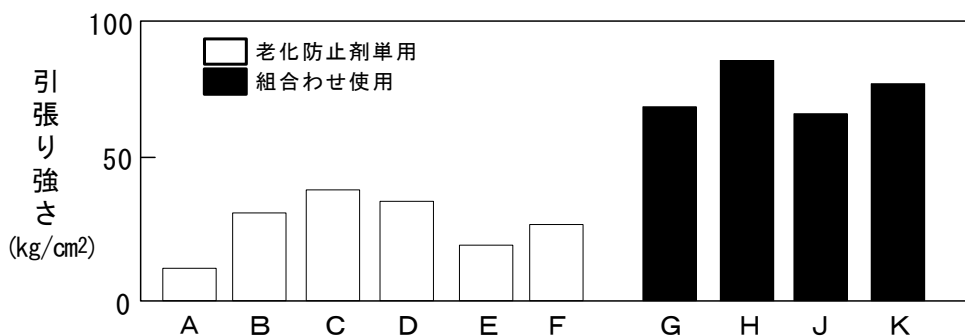


図-1. 下記の老化防止剤と HAF ブラックを含む加硫物の 125°C で 7 日間老化後の引張り強さ。配合処方は表 1 の G を見よ。老化前の引張り強さは 250 kg/cm²

単独使用の老化防止剤 (ゴム 100 につき 2 部)

- A フェニルベータナフチルアミン (Agerite Powder)
- B 重合ヒドロキノリン (Flectol H)
- C アセトン・ジフェニルアミン縮合物 (Santoflex DPA)
- D アセトン・ジフェニルアミン縮合物 (Nonox BL)
- E N-イソプロピル-N-フェニル-p-フェニレン (Nonox ZA)
- F 2-メルカプトベンゾイミダゾール (老化防止剤 MB)

組み合わせ使用の老化防止剤 (カッコ内はゴム 100 に対する部数)

- G Flectol H(1) + 老化防止剤 MB(1)
- H Flectol H(2) + 老化防止剤 MB(2)
- J Nonox BL(1) + 老化防止剤 MB(1)
- K Nonox BL(2) + 老化防止剤 MB(2)

[天然ゴム, 1, 289 (1969)]

(3) 充填剤の選択 (表-3 参照)

- ・ 製品に支障をきたさない限りカーボンブラック配合を採用する。
- ・ カーボンブラックの選択
 - T_Bの保持 : HAF
 - E_B, C_Sの保持 : FEF, ランプブラック

表-3. 在来加硫方式と有効加硫方式(EV)による各種のブラック入りおよびホワイト入り配合

在来方式(phr) 天然ゴム(RSS 3)(NR) 100, Dutrex R 5, 充填剤 50,
酸化亜鉛(ZnO) 5, ラウリン酸 1.0, 硫黄(Sulfur) 2.5,
CBS 0.4, 老化防止剤(Antioxidants) (下記)

EV(phr) 天然ゴム(RSS1)(NR) 100, Dutrex R 5, 充填剤 50,
酸化亜鉛(ZnO) 5, ラウリン酸 3.0, 硫黄(Sulfur) 0.25,
CBS 1.8, TMTD 1.2, 老化防止剤(Antioxidants) (下記)

充填剤 加硫方式	HAF ブラック		FEF ブラック		ランプブラック		スチカイト-カー		沈降剤		シリカ(VN3) ³⁾	
	在来式 EV		在来式 EV		在来式 EV		在来式 EV		在来式 EV		在来式 EV	
老化防止剤(phr) ¹⁾	2	2	2	2	2	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
老化防止剤(phr) ²⁾	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫時間(140°C, min)	40	30	40	40	40	40	45	45	40	40	60	40
ムーニスコッチ Ts(120°C, min)	21	17.5	28	19.5	32	22	40	26	26	24	13	15
加硫物の性質												
硬さ(IRHD)	67	67	66	68	65	62	61	63	52	53	70	69
伸び(21°C)(%)	66	62	71	68	79	74	75	70	81	77	62	66
引張り強さ(kg/cm ²)	271	260	252	230	210	207	222	209	151	166	203	229
100°Cで老化 7days	62	208	60	183	65	153	42	82	18	83	51	115
100°Cで老化 14days	41	177	45	149	44	139	16	50	27	27	47	53
破断時の伸び(%)	490	495	495	470	485	480	505	480	730	650	595	615
100°Cで老化 7days	108	350	124	395	162	420	81	435	241	100	215	500
100°Cで老化 14days	44	335	69	380	68	410	116	168	73	610	150	410
300%モジュラス(kg/cm ²)	149	134	142	128	120	110	109	96	20	22	54	54
100°Cで老化 7days	-	173	-	131	-	101	-	54	-	15	-	56
100°Cで老化 14days	-	150	-	111	-	96	-	-	-	10	-	39
引裂き強さ, 120°C(kg/mm)	2.2	2.8	1.6	1.2	0.9	0.7	0.4	0.9	0.6	0.2	2.7	3.0
100°Cで老化 14days	<0.1	1.0	<0.1	0.4	<0.1	0.5	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1	0.2
疲労寿命(0~100%歪み, kc)	44	34	44	23	25	22	19	9	25	24	13	14
100°Cで老化 3days	9	26	9	24	16	24	3	14	6	8	14	22
100°Cで老化 7days	<0.1	33	<0.1	30	0.2	25	0	27	0	3	1	20
圧縮残留歪み(%)	31	17	30	13	21	13	55	38	36	18	41	37

1) アミン・アルデヒド縮合物, 例えば Flectol H.

2) スルフィ化フェノール, 例えば Montaclere.

3) ゴム 100 部につきトリエタノールアミン 2 部がシリカ配合物に含まれる。

[天然ゴム, 1, 290~291(1969)]

2. 天然ゴム加硫物の耐熱許容限度（目安として）

- ・連続使用 100°C × 約 2 month
 125°C × 2 weeks
 180°C × 十数時間

3. 参考資料

- 1) ゴム, 6, 462 (1959)
- 2) 天然ゴム, 1, 277 (1969)
- 3) 日ゴム協誌, 46, 658 (1973)
- 4) 日ゴム協誌, 47, 433 (1974)