

ENB 系 EPDM の加硫促進剤について

(6)

ENB 系 EPDM の加硫促進剤として前回 (NOC 技術ノート No. 104~108) までイオウ加硫並びに有効加硫方式として低イオウ加硫, サルファードナー加硫に関し御報告しましたが, この一連の実験としてキノイド加硫, 過酸化物加硫そして樹脂加硫について行ないましたので参考までに御紹介します。

キノイド加硫

ブチルゴムで通常行なわれている バルノック DGM-Pb₃O₄ 配合は, 一般にスコーチと加硫が速いというキノイド加硫の特徴が EPDM についてもみられております。

加硫物の引張特性は, 一般に加硫時間の経過に対して平坦であるが加硫時間が長くなると引張応力が低下し加硫戻りの傾向がみられます。

耐熱性に関しては他の加硫系に比較し伸びの低下が最も少ないという特徴を有しております。

過酸化物加硫

EPDM の Dicumyl peroxide (D. C. P) による加硫は加硫が遅く, しかも加硫物の引張特性が低い。これは EPDM の過酸化物加硫では架橋反応とともにポリマー主鎖の切断が同時に起るためと考えられており, 主鎖切断の防止と加硫を促進させるために一般には加硫助剤が併用されています。

加硫助剤としてイオウ, ノクセラー-TRA, バルノック DGM, バルノック GM を併用すると加硫を速め, 加硫物の引張特性と耐熱性を改良することができます。特にイオウは引張強さを, ノクセラー-TRA は引裂強さを高め, バルノック DGM は圧縮永久ヒズミにすぐれた効果を発揮します。

樹脂加硫

EPDM の樹脂加硫は加硫速度が非常に緩慢であり, その耐熱性もイオウ加硫系と大差がなく, ブチルゴムの樹脂加硫でみられる顕著な耐熱性効果とは異なるようであります。

以上 ENB 系 EPDM の種々の加硫系について御紹介しましたが加硫系の選択は, ゴム製品の用途に応じて決定すべきであることはいうまでもありませんが, それぞ

れの加硫系の特徴と経済性についても考慮しなければなりません。

1. 配 合

EPsyn 70A*	100	三菱ライトプロセス油	20
亜鉛華	5	イオウ	1.5
ステアリン酸	1	試料**	
HAF-ブラック	60		

* ENB 系 EPDM……日本合成ゴム㈱

** 試料

加硫系	加硫剤	加硫助剤
キノイド加硫	バルノック DGM (p. p'-Dibenzoyl quinone dioxime)	鉛丹 (Pb ₃ O ₄)
過酸化物加硫	D. C. P (Dicumyl peroxide)	イオウ (S) ノクセラー-TRA バルノック DGM バルノック GM
樹脂加硫	SP-1055 (臭素化フェノールホルムアルデヒド樹脂)	塩化第一スズ (S _n Cl ₂ ·2H ₂ O)

なお, 試料の配合量は各試験結果の項参照

2. 実験結果

2.1 ムーニースコーチ試験

実験条件: JIS K 6300-'63 に準拠, ML-1, @ 125°C

No.	試料 (配合量)	t ₆	t ₉₅	t ₉₀
1	DGM-Pb ₃ O ₄ (6-10)	9'25"	12'50"	3'25"
2	DGM-Pb ₃ O ₄ (8-4)	10'28"	18'04"	7'36"
3	DGM-Pb ₃ O ₄ (6-6)	9'21"	15'51"	6'30"
4	DGM-Pb ₃ O ₄ (4-8)	10'09"	15'15"	5'06"
5	D.C.P (3)	16'45"	77'16"	60'31"
6	D.C.P-S (3-0.32)	15'48"	51'42"	35'54"
7	D.C.P-TRA (3-1.92)	21'45"	31'23"	9'38"
8	D.C.P-DGM (3-1.72)	11'33"	41'45"	30'12"
9	D.C.P-GM (3-1.38)	11'30"	42'50"	31'20"
10*	SP-1055-S _n Cl ₂ ·2H ₂ O (12-2)	7'58"	19'04"	11'06"

* @150°C

2.2 加硫試験

実験条件：プレス加硫 @ 150°C 引張試験：JIS K 6301-'62 に準拠，引張試験機：テンシロン，試験片の形状：JIS ダンベル状 3 号形

No. 試料	加硫時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M[kg/cm ²]			Hs	No. 試料	加硫時間 (分)	E _B [%]	T _B [kg/cm ²]	M[kg/cm ²]			Hs
				M ₁₀₀	M ₃₀₀	M ₅₀₀						M ₁₀₀	M ₃₀₀	M ₅₀₀	
1. DGM (6) Pb ₃ O ₄ (10)	5	470	167	28	104	71	6. D.C.P (3) S (0.32)	20	670	187	16	59	132	59	
	10	450	168	27	101	71		30	580	199	16	72	170	60	
	15	460	164	25	97	71		40	580	205	17	78	174	61	
	20	460	167	24	95	71		50	570	210	17	78	182	61	
	30	450	165	26	97	72		60	560	209	18	81	184	61	
2. DGM (8) Pb ₃ O ₄ (4)	4	440	163	29	110	73	7. D.C.P (3) TRA (1.92)	20	780	155	13	43	97	58	
	6	450	164	30	107	73		30	810	187	15	57	118	59	
	10	450	162	29	106	73		40	740	189	15	57	122	59	
	15	440	161	28	106	74		50	740	193	16	60	126	60	
	30	460	158	26	98	72		60	720	188	16	61	127	60	
3. DGM (6) Pb ₃ O ₄ (6)	4	450	165	26	100	72	8. D.C.P (3) DGM (1.72)	20	470	157	16	74	63		
	6	470	165	25	99	72		30	470	169	17	92	63		
	10	490	165	26	96	74		40	450	173	18	96	63		
	15	480	167	28	98	73		50	460	179	18	97	63		
	30	470	158	25	94	72		60	420	176	19	101	64		
4. DGM (4) Pb ₃ O ₄ (8)	4	480	155	24	89	71	9. D.C.P (3) GM (1.38)	30	460	175	18	94	63		
	6	490	157	23	89	72		40	440	167	18	97	64		
	10	470	152	23	80	71		50	390	164	21	116	65		
	15	490	157	24	87	71		60	370	159	21	125	65		
	30	490	153	22	80	70		70	390	176	21	121	66		
5. D.C.P (8)	40	530	52	13	28	49	58	10. SP-1055 (12) S _n Cl ₂ ·2H ₂ O (2)	30	600	149	16	62	117	63
	50	580	59	13	30	55	60		40	610	177	18	69	142	65
	60	540	59	13	30	56	59		50	550	183	19	84	165	65
	70	550	61	13	32	59	58		60	460	170	20	90	66	
	80	520	61	13	32	59	58		70	470	178	20	95	66	

2.3 熱老化試験〔変化率(%)〕

実験条件：JIS K 6301-'62 に準拠，試験機：試験管加熱老化試験機，老化温度：150°C

No. 試料	老化時間 (時間)	E _B	T _B	M ₁₀₀	M ₃₀₀	Hs	No. 試料	老化時間 (時間)	E _B	T _B	M ₁₀₀	M ₃₀₀	Hs
1. DGM (6) Pb ₃ O ₄ (10)	48	-16	-42	-2	-25	1	6. D.C.P (3) S (0.32)	48	-55	-42	100		12
	96	-21	-54	-5	-39	1		96	-35	-21	60	57	10
2. DGM (8) Pb ₃ O ₄ (4)	48	-39	-67	0	4	4	7. D.C.P (3) TRA (1.92)	48	-67	-12	231		15
	96	-30	-47	19	-21	8		96	-57	2	131	153	15
3. DGM (6) Pb ₃ O ₄ (6)	48	-27	-64	-8	-45	5	8. D.C.P (3) DGM (1.72)	48	-20	-57	6	-35	6
	96	-21	-51	0	-31	4		96	13	-45	-12	-54	2
4. DGM (4) Pb ₃ O ₄ (8)	48	-18	-60	0	-38	-1	9. D.C.P (3) GM (1.38)	48	-40	-45	63		6
	96	-10	-41	10	-21	5		96	-24	-35	44	19	6
5. D.C.P (3)	48	0	-37	13	-11	3	10. SP-1055 (12) S _n Cl ₂ ·2H ₂ O (2)	48	-53	-6	170		10
	96	-27	-13	33	31	7		96	-57	-3	232		12

2.4 各種物理試験

実験条件：試験項目(1)~(4) JIS K 6301-'62 に準拠

試験項目	No. 試料	1		3		5		6		7		8		9		10	
		DGM Pb ₃ O ₄ (6-10)	DGM Pb ₃ O ₄ (6-6)	D. C. P (3)	D. C. P S (3-0.32)	D. C. P TRA (3-1.92)	D. C. P DGM (3-1.72)	D. C. P GM (3-1.38)	SP-1055 S _n Cl ₂ ·2H ₂ O (12-2)								
(1)引裂強サ [kg/cm]	{ A形	45	54	35	100	117	55	60	74								
	{ B形	52	56	29	63	70	46	47	60								
(2)永久伸ビ [%]		11	10	26	11	15	9	10	8								
(3)反バツ弾性 [%]		58	60	58	57	59	61	60	54								
(4)圧縮永久ヒズミ [%]		70.8	72.3	59.8	53.2	76.4	31.9	65.9	61.9								
加硫時間 (分×150°C)		5	5	60	30	30	30	30	60								
(3)~(4)は()の加硫時間		(10)	(10)	(65)	(35)	(35)	(35)	(35)	(65)								

(大内新興化学工業株式会社)