

## EHDM の過酸化化物加硫における老化防止剤の影響 (4)

最近自動車の排気ガス公害対策として、排気ガスの高温処理などの研究がさかに行なわれておりこれにもなって自動車ゴム部品などの高温使用が必要にせまられております。このため、従来の NR や SBR などの硫黄加硫ではこのような高温に耐える事は不可能であるため、EPDM やパーオキサイド加硫がさかんに検討されるようになって来ました。最近では EPDM のパーオキサイド加硫でさえも耐熱性が不足だという声も聞かれる現状であります。

パーオキサイド加硫では使用する過酸化物の種類によっても異なりますが、ジクミルパーオキサイドを例にとって、硫黄加硫と比較すると、(1)耐熱性が良い、(2)圧縮永久歪が小さい、(3)汚染性がない、(4)ポリマーブレンド系の共加硫剤として有効という利点を有する反面、(1)臭気強い、(2)スコーチ性がある、(3)加硫が遅い、(4)引張抵抗と伸びが小さい、(5)添加剤の種類によっては橋かけを抑制するものがあり制限を受ける、(6)酸素存在下での加硫が困難である、という欠点を有しております。特に過酸化物加硫における最大の欠点は熱空気加硫あるいは直接蒸気加硫のごとく空気の介在する加硫方式では応用できないことと不快な臭気強いという点であります。臭気の点では、過酸化物の種類の選択により臭気の性質を変えたり、臭気の程度を低くできます。また熱空気加硫等の問題に関しては、現在各方面で研究中であります。残された大きな問題となっております。今回はこれら2点を除外して話を進めて行きます。この2点以外の欠点、スコーチタイムを速める点、伸びが小さいという点に対しては前回までに御報告致しましたように老化防止剤の少量(0.5~2部程度)添加により解決致しますが、やはり加硫への影響は避けられないようであります。さらに引裂抵抗の改良も加味して架橋助剤の添加およびその種類の選択により検討を加えました。

その結果、スコーチおよび加硫に関しては、表3および図1、2に示すように老化防止剤を添加するとスコーチ性は少なくなるが、加硫が遅れ気味になる。架橋助剤を添加した場合は、種類によってはスコーチ性を増す場合もあるが、ほとんど影響のないものも選択できる。加硫も少なからず速くする傾向がある。そして両者を併用

添加した場合はスコーチ性を抑え、加硫もやや速める傾向である。

今回は硫黄加硫の場合もとり上げて比較して見ました。加硫物の物性などについても数々の利点を有していることがわかりましたが詳細については次回に譲らせて頂きます。

表1 配合

(1) 過酸化物加硫	
JSR EP 97*	100
パークミルD	2.84
HAF カーボン	40
試料**	
老化防止剤	1/400モル
架橋助剤	1/100モル

\* 前回までに用いた EPsyn70 と同タイプの EPDM

\*\*詳細は試料(表2)参照

添加量それぞれ1/400モルおよび1/100モルは単独添加した場合および両者併用した場合の配合量

(2) 硫黄加硫	
JSR EP 97	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
HAF ブラック	40
硫黄	1.5
ノクセラ-M	0.5
” TS	1.5

表2 試料

(1) 老化防止剤	分子量	1/400モル
ノクラック TD	194	0.49
” NBC	467.5	1.17
” 224	173×n	0.43(n=1とする)
” 810-NA	226	0.57
” B	227	0.57
” #200	220	0.55
” #300	359	0.90

(2) 架橋助剤	略号	分子量
硫黄	S	32
亜鉛華(5部)+ステアリン酸(0.5部)	ZnO	—
p'p'-ジベンゾイルキノノキシム	DGM	346
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	TRA	385

シクロヘキシルベンゾチアジ ルスルフェンアミド	<b>CZ</b>	264
2-メルカプトイミダゾリン	<b>#22</b>	102
トリアリルイソシアヌレート	<b>TAIC</b>	249
N, N'-m-フェニレンビスマレイ ミド	<b>MPBM</b>	268
エチレングリコールジメタクリ レート	<b>IG</b>	198
トリエチレングリコールジメタ クリレート	<b>3G</b>	286
トリメチロールプロパントリメ タクリレート	<b>TMPTM</b>	338
トリメチルプロパントリアクリ レート	<b>TMPT</b>	295
ペンタエリスリトールテトラア クリレート	<b>PET</b>	352
1,4ブタンジオールジアクリレ ート	<b>BDD</b>	198
1,6ヘキサジオールジアクリレ	<b>HDD</b>	226

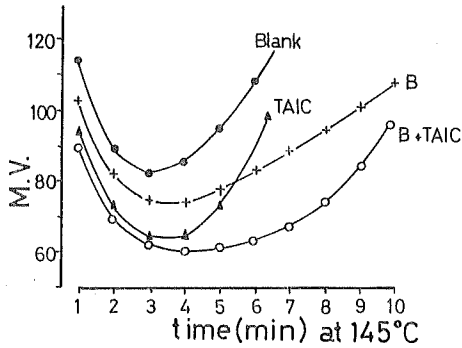


図1 ムーニスコーチ曲線

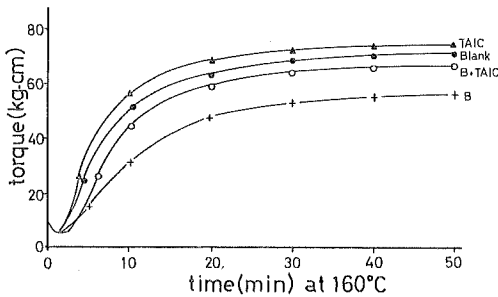


図2 レオメーター曲線

表3 スコーチタイムとレオメータの値

試料	ML-1 at 145°C		レオメータ値 at 160°C		加硫時間 at 160°C
	$t_5$	$t_{\Delta 30}$	$t_{90}$	$t_{max}$	
1 硫黄加硫	4'53"	1'34"	12'30"	kg·cm 62.0	20'
2 ブランク	4'19"	2'12"	21'00"	70.5	30'
3 TD	4'20"	2'15"	24'00"	62.4	35'
4 NBC	4'30"	2'40"	25'00"	60.5	35'
5 224	4'30"	2'03"	24'00"	65.2	35'
6 8100-NA	5'01"	5'01"	32'00"	48.5	40'
7 B	5'25"	4'54"	28'00"	57.2	30'
8 #200	4'34"	2'43"	23'00"	60.4	35'
9 #300	7'30"	11'35"	30'00"	41.2	40'
10 S	4'21"	2'10"	19'40"	58.9	25'
11 過 ZnO	5'03"	2'51"	20'20"	60.9	30'
12 DGM	3'58"	1'56"	16'00"	64.2	25'
13 TRA	8'45"	3'12"	9'40"	35.8	15'
14 CZ	9'09"	30'27"	32'00"	23.6	30'
15 酸 #22	4'40"	3'00"	17'00"	51.1	30'
16 TAIC	4'49"	1'32"	18'40"	74.1	25'
17 MPBM	4'23"	52"	13'00"	77.0	25'
18 IG	4'25"	1'03"	19'00"	69.6	25'
19 化 3G	4'25"	49"	18'50"	65.6	25'
20 TMPTM	3'45"	52"	17'40"	66.2	30'
21 TMPT	3'38"	45"	17'40"	72.9	25'
22 PET	3'48"	40"	17'00"	73.5	25'
23 物 BDD	4'05"	53"	18'40"	70.5	25'
24 HDD	4'29"	1'03"	17'00"	74.0	25'
25 NBC+IG	5'40"	1'02"	21'50"	65.5	30'
26 " +TAIC	5'57"	2'31"	19'00"	66.4	30'
27 加 " +S	5'19"	2'23"	17'00"	55.0	25'
28 " +DGM	5'53"	3'11"	16'20"	55.3	25'
29 " +TRA	7'28"	3'01"	10'10"	37.8	15'
30 " +TRA+IG	7'30"	3'17"	10'30"	39.1	15'
31 硫 " +S+IG	4'36"	2'42"	18'20"	48.5	25'
32 " +CZ (1/200 モル)	7'14"	17'09"	33'30"	35.7	40'
33 B+IG	6'34"	1'25"	23'00"	62.1	30'
34 " +TAIC	6'40"	3'08"	21'50"	66.8	30'
35 " +S	4'53"	3'10"	20'20"	58.2	30'
36 " +DGM	6'02"	3'12"	16'00"	56.9	25'
37 #200+IG	4'52"	1'05"	20'30"	65.6	30'
38 " +S	5'35"	2'44"	20'00"	56.3	30'
39 " +DGM	6'00"	3'26"	18'00"	59.2	30'

大内新興化学工業株式会社