

CR における加硫促進剤の加硫性能について (1)

クロロプレンゴム (CR) は耐オゾン性, 耐熱性, 耐油性, 耐燃性など種々の特徴を有しているため, 自動車部品, 電線, 工業用品など広い範囲に使用されている。

CR は大別すると, G タイプ(硫黄変性)と W タイプ(非硫黄変性)に分けられる。CR の加硫は NR や SBR などのジエン系ゴムと異なり, 酸化亜鉛と酸化マグネシウムの組合せが基本であり, G タイプは加熱だけでも加硫するが, 工業的には加硫促進剤を用いるのが普通である。一方, W タイプは酸化亜鉛と酸化マグネシウムの組合せだけでは加硫せず, 加硫促進剤が必要である。

ジエン系ゴムの加硫促進剤として主に使用されているチアゾール系化合物, スルフェニアミド系化合物は, CR に対しては加硫促進効果はほとんどない。CR の加硫促進剤としては, エチレンチオウレア (EU と略す), N, N'-ジエチルチオウレア (ノクセラー EUR), トリメチルチオウレア (ノクセラー TMU) などのチオウレア系化合物が優れた加硫特性を有し, 使用されている。

CR 加硫で促進剤のエチレンチオウレア (EU) に, ノクセラー DM 又はノクセラー TT を併用すると加工安全性が向上する。ノクセラー DM 及び TT がリターダー

として作用することが知られており, 実用されている。

エチレンチオウレア (EU) に対するノクセラー DM 及び TT のリターダー効果を図 1 に示す (レオメータ加硫曲線)。DM 及び TT の配合量は 0.5~1.0 phr が適当であり, それ以上の配合では架橋密度の低下が著しくなる。

今回は CR 加硫におけるチオウレア系促進剤のエチレンチオウレア (EU), ノクセラー TMU, ノクセラー EUR の加硫性能比較, またこれらのチオウレア系促進剤に, 更にほかの加硫促進剤ノクセラー M, DM, TT, PZ, CZ を併用した場合の加硫性能を調べたので紹介する。

ムーニースコーチ試験結果から, スコーチタイムはノクセラー TMU > EU > ノクセラー EUR の順に長くなっており, ノクセラー TMU が耐スコーチ性に優れていることがわかる。また, EU にチアゾール系促進剤 (ノクセラー M, DM), チウラム系促進剤 (ノクセラー TT), ジチオカルバミン酸塩系促進剤 (ノクセラー PZ), スルフェニアミド系促進剤 (ノクセラー CZ) などを併用すると, スコーチタイムはいずれも遅くなり, 特にノクセラー DM, TT, CZ が顕著であり, リターダー効果が大きいことがわかる。一方, ノクセラー TMU 及び EUR では, EU の場合と同様ノクセラー DM, TT, CZ がリターダーとして作用するが, EU の場合に比べて効果は少ない。また, ノクセラー TMU, EUR にノクセラー PZ の併用は, スコーチタイム及び加硫速度を速めることがわかる。

レオメータ試験結果から, チオウレア系加硫促進剤 (EU, ノクセラー TMU 及び EUR) に, ほかの加硫促進剤を併用すると, いずれもトルク (架橋密度) を低下させることがわかる。

実 験

1. 配 合

CR (ネオプレン W)	100
酸化マグネシウム	4
酸化亜鉛	5
SRF ブラック	30
試料 (加硫促進剤)	データの試料欄に示す。

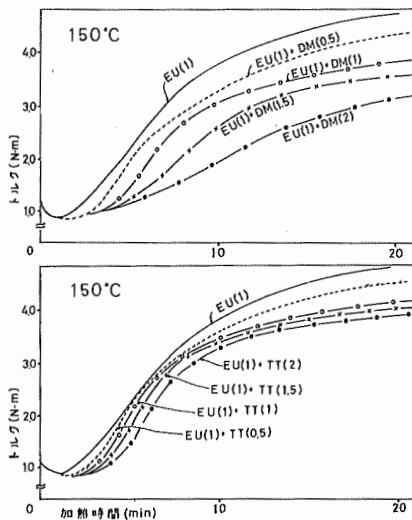


図 1 レオメータ加硫曲線
配合) CR(W) 100, MgO 4, ZnO 5, SRF ブラック 30

2. ムーニースコーチ試験

JIS K 6300-'74 に準拠, ML₁(125°C)

No	試料 () phr	V_m	t_5	t_{J30}
1.	EU* (1)	57	5'56"	4'00"
2.	" +M (1+1)	50	8'50"	3'54"
3.	" +DM (1+1)	51	10'43"	10'14"
4.	" +TT (1+1)	44	9'15"	7'30"
5.	" +PZ (1+1)	45	6'40"	3'00"
6.	" +CZ (1+1)	44	11'00"	6'10"
7.	TMU (1)	52	9'00"	7'58"
8.	" +M (1+1)	52	6'25"	2'37"
9.	" +DM (1+1)	52	12'00"	8'35"
10.	" +TT (1+1)	45	10'25"	7'15"
11.	" +PZ (1+1)	55	4'05"	2'08"
12.	" +CZ (1+1)	50	12'45"	7'18"
13.	EUR (1)	55	4'30"	2'18"
14.	" +M (1+1)	50	4'45"	1'40"
15.	" +DM (1+1)	44	6'57"	2'05"
16.	" +TT (1+1)	42	5'45"	1'50"
17.	" +PZ (1+1)	58	2'15"	55"
18.	" +CZ (1+1)	43	6'05"	1'55"

*エチレンチオウレア

3. レオメータ試験

モンサント ODR, 振幅角1°, 振動数100 cpm, 150°C

No	試料 () phr	$MH(40')$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1.	EU (1)	5.25	3'00"	20'00"
2.	" +M (1+1)	4.24	3'00"	22'00"
3.	" +DM (1+1)	4.29	4'10"	23'30"
4.	" +TT (1+1)	4.18	3'30"	18'00"
5.	" +PZ (1+1)	4.58	2'20"	19'20"
6.	" +CZ (1+1)	4.63	2'20"	19'20"
7.	TMU (1)	5.25	4'10"	20'50"
8.	" +M (1+1)	4.35	2'30"	10'40"
9.	" +DM (1+1)	4.29	4'10"	14'20"
10.	" +TT (1+1)	4.41	3'30"	10'50"
11.	" +PZ (1+1)	4.52	2'00"	9'00"
12.	" +CZ (1+1)	4.68	4'30"	14'10"
13.	EUR (1)	5.14	2'10"	15'10"
14.	" +M (1+1)	4.18	1'30"	13'10"
15.	" +DM (1+1)	4.16	2'10"	16'10"
16.	" +TT (1+1)	4.41	2'10"	8'10"
17.	" +PZ (1+1)	4.52	1'30"	10'20"
18.	" +CZ (1+1)	4.41	2'20"	16'00"

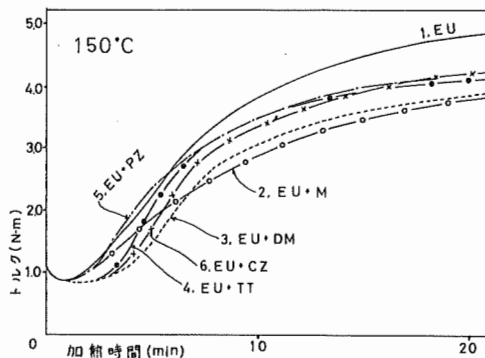


図2 レオメータ加硫曲線, (EU に M, DM, TT, PZ, CZ 併用)

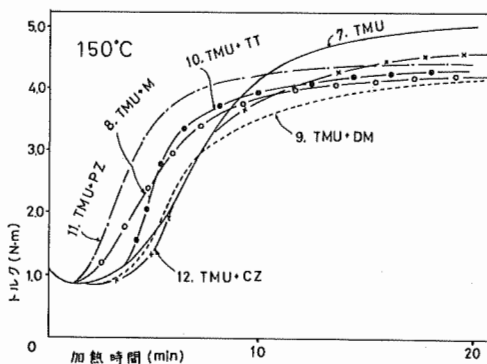


図3 レオメータ加硫曲線, (TMU に M, DM, TT, PZ, CZ 併用)

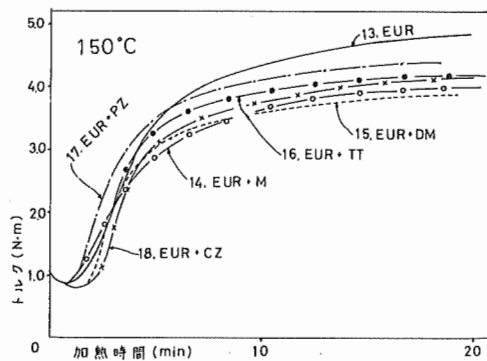


図4 レオメータ加硫曲線, (EUR に M, DM, TT, PZ, CZ 併用)

大内新興化学工業株式会社