

CR における加硫促進剤の加硫性能について (3)

CR の加硫促進剤として、エチレンチオウレア (略号 EU), トリメチルチオウレア (ノクセラー TMU), N, N'-ジエチルチオウレア (ノクセラー EUR) などのチオウレア系加硫促進剤が、優れた加硫特性を有し、使用されている。

先に (No. 271~272), チオウレア系加硫促進剤 (EU, ノクセラー TMU, EUR) に、ノクセラー M, DM, TT, PZ, CZ などの加硫促進剤を併用した場合について紹介した。特にエチレンチオウレアでは、DM, TT, CZ を併用すると、作用機構は明らかにされていないが、スコーチタイムは長くなり、ノクセラー DM, TT, CZ はスコーチ防止剤として働く。ジエン系ゴム (NR, SBR など) のスコーチ防止剤として効果のある無水フタル酸, N-ニトロソジフェニルアミン, N-シクロヘキシルチオフタルイミドなどは、エチレンチオウレアに併用しても、DM, TT ほどの効果はみられない。無水フタル酸においては、むしろスコーチ、加硫速度を速くする傾向がある。

CR 配合 (チオウレア系加硫促進剤使用の場合) において、実用的に DM 及び TT がスコーチ防止剤として使用されているが、加硫速度も遅延させ、また加硫物の引張応力及び耐圧縮永久ひずみ性が低下し、使用は限定される。

今回は、CR の加硫促進剤として、エチレンチオウレア (EU) に、更に市販の各種加硫促進剤及び加硫剤などを併用した場合の加硫挙動 (レオメータによる加硫) を、参考資料として紹介する。

加硫促進剤及び加硫剤で、-S-S- 結合 (DM, MDB, TT, TET, R など) 又は -S-N< 結合 (CZ, MSA などのスルフェンアミド系化合物) を持った化合物が主に、スコーチ防止効果を示すことが認められる。ジチオカルバメート系の加硫促進剤の併用では (表 4 及び図 4), スコーチ ($t'_{c(10)}$) 及び加硫速度 ($t'_{c(00)}$) は速くなる。また、加硫剤のパルノック AB, GM, DGM の併用 (表 6 及び図 6) は、トルク (M_H) を高めることがわかる。

1. 実験

[配合] CR (W) 100, 酸化マグネシア 4, 酸化亜鉛 5, SRF ブラック 30, 加硫促進剤及び加硫剤 試料 (表 1~表 6 に示す)

1.1 EU (エチレンチオウレア) + チアゾール系加硫促進剤

表 1 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C, (図 1 参照)

試料 (phr)	$M_H(40')$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(00)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. EU(2)	5.0	2'50"	19'20"
3. EU(1)+M(1)	4.2	3'00"	22'20"
4. " +DM(1)	4.2	4'10"	23'50"
5. " +MZ(1)	4.4	3'00"	20'00"
6. " +M-60(1)	4.5	3'00"	17'50"
7. " +MDB(1)	4.6	4'00"	21'20"
8. " +DBM(1)	4.6	2'50"	21'10"
9. " +64(1)	4.1	2'30"	23'00"

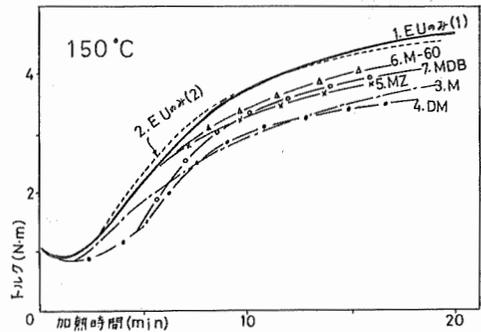


図 1 EU + チアゾール系加硫促進剤、モンサント ODR-100

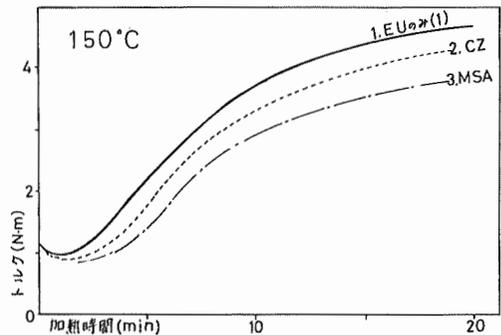


図 2 EU + スルフェンアミド系加硫促進剤、モンサント ODR-100

1.2 EU+スルフェンアミド系加硫促進剤

表2 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C (図2参照)

試料(phr)	$M_{H(40^\circ)}$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. " +CZ(1)	4.5	3'50"	21'00"
3. " +MSA(1)	4.1	4'30"	22'30"

1.3 EU+チウラム系加硫促進剤

表3 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C (図3参照)

試料(phr)	$M_{H(40^\circ)}$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. " +TS(1)	4.1	3'20"	24'00"
3. " +TT(1)	4.4	3'30"	18'40"
4. " +TET(1)	4.5	3'50"	21'00"
5. " +TRA(1)	4.9	3'00"	16'00"

1.4 EU+ジチオカルバメート系加硫促進剤

表4 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C (図4参照)

試料(phr)	$M_{H(40^\circ)}$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. " +PZ(1)	4.5	2'30"	18'50"
3. " +EZ(1)	4.6	2'40"	20'30"
4. " +PX(1)	4.7	3'00"	20'20"
5. " +ZP(1)	4.6	2'40"	19'40"
6. " +S(1)	4.9	2'50"	17'40"
7. " +TTCU(1)	4.4	3'00"	24'10"
8. " +TTFE(1)	4.5	2'10"	20'00"
9. " +TTTE(1)	4.7	1'00"	18'00"

1.5 EU+グアニジン系 (D, BG, PR), アルデヒドアンモニア系 (H) 及びチオウレア系 (C) 加硫促進剤

表5 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C (図5参照)

試料(phr)	$M_{H(40^\circ)}$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. " +D(1)	5.0	2'50"	18'10"
3. " +BG(1)	4.9	3'00"	23'00"
4. " +PR(1)	5.2	1'30"	15'50"
5. " +H(1)	5.1	2'20"	17'10"
6. " +C(1)	5.1	1'30"	17'10"

1.6 EU+加硫剤

表6 レオメータ試験 (モンサント ODR-100), 150°C (図6参照)

試料(phr)	$M_{H(40^\circ)}$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. EU(1)	5.2	3'00"	20'10"
2. " +R(1)	4.9	4'00"	21'00"
3. " +AB(1)	6.1	2'30"	26'00"
4. " +GM(1)	5.5	2'50"	17'20"
5. " +DGM(1)	6.1	3'00"	19'00"

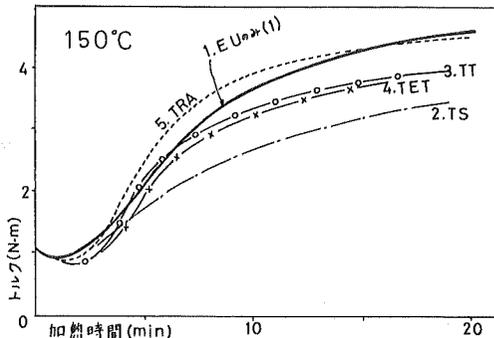


図3 EU+チウラム系加硫促進剤, モンサント ODR-100

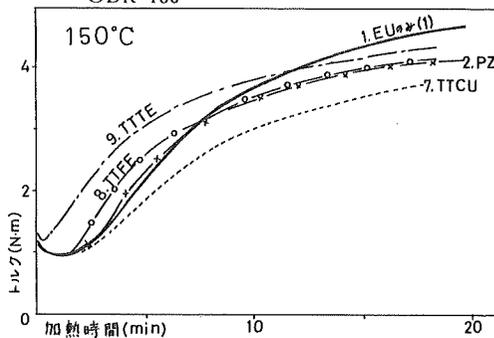


図4 EU+ジチオカルバメート系加硫促進剤, モンサント ODR-100

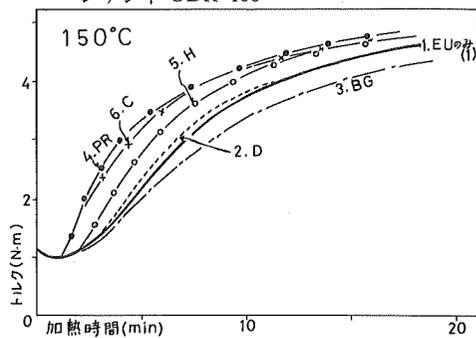


図5 EU+グアニジン, アルデヒドアンモニア, チオウレア系促進剤

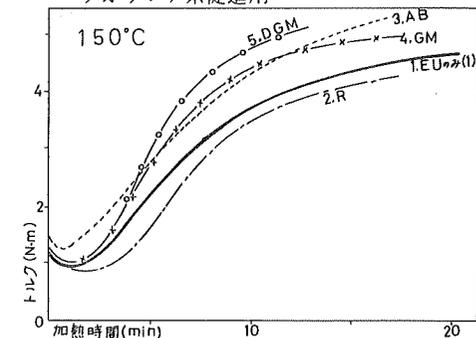


図6 EU+加硫剤, モンサント ODR-100