

CR における加硫促進剤の加硫性能について (4)

先の NOC 技術ノート (No. 276) において, CR の加硫促進剤として, エチレンチオウレア (EU) 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 CR の加硫挙動 (レオメータによる加硫のみ) について紹介した. ノクセラール **DM**, **MDB**, **MSA**, **TT**, **TRA**, バルノック **R** などの -S-S- 結合又は -S-N₂ 結合を持つ化合物が主にスコーチ防止効果を示し, また加硫を速めるものとして, ノクセラール **PR** (グアニジン系), **H** (アルデヒドアンモニア系), **C** (チオウレア系), **TTTE** (ジチオカルバメート系), バルノック **DGM** (キノジジオキシム系) などがあり, 特にバルノック **DGM** の併用では, トルク (M_H) も同時に高めることが認められた.

今回は, エチレンチオウレア (EU) に上記の加硫促進剤及び加硫剤を併用した場合についてレオメータ試験のほか更に, ムーニスコーチ, 圧縮永久ひずみ, 引張, 熱老化試験結果について紹介する.

ムーニスコーチ試験結果 (表 1) から, **MSA**, **MDB**, **R** は, **TT**, **DM** と同様にスコーチ防止剤として作用することがわかる. また, 最低粘度 (V_m) は **MSA**, **TT**, **R** を併用すると, **DM** 併用より低下することが認められる. 一方, **TTTE**, **PR**, **H** の併用はスコーチタイムを短かくし, 特に **TTTE** は最低粘度が著しく高くなり, スコーチを起こしている傾向が見られる. **TTTE** の併用は室温短時間加硫として応用できると考える. また表 2 から, EU にほかの加硫促進剤及び加硫剤を併用すると, いずれも圧縮永久ひずみは悪くなる傾向が認められる. **DGM** の併用は, スコーチタイム (表 1) を速めずに, 加硫速度 (図 1) 及び引張応力 (表 2) を高めることが認められ, 引張応力 (M) を低下させずに加硫速度を速くしたい場合に有用となることが考えられる. また熱老化試験 (表 2) から, 特に **TTTE** を併用した場合に E_B の変化率 (低下率) が著しく大きくなり, 耐熱性を低下させる傾向が見られる.

実 験

1. 配 合

CR(W) 100, 酸化マグネシウム 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 及び表 2 に示す)

2. レオメータ試験

モンサント ODR-100, 150°C

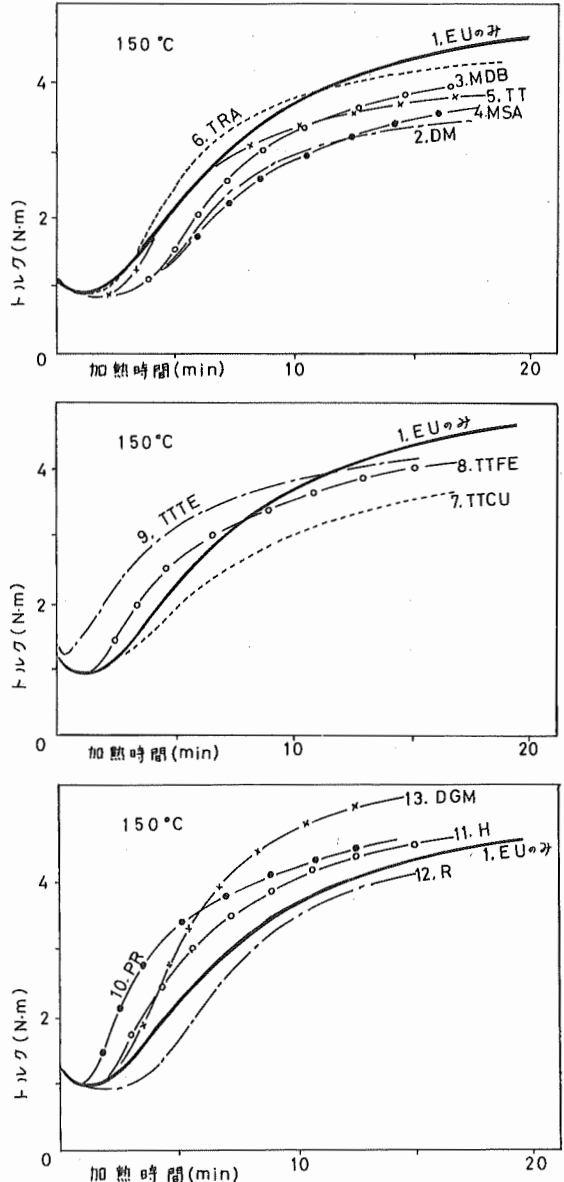


図 1 レオメータ加硫曲線, 150°C
[エチレンチオウレア (EU) + 加硫促進剤, 加硫剤] 併用 (1 phr)

3. ムーニスコーチ試験 JIS K 6300-'74 に準拠, ML₋₁ (125°C)

表 1

試料 (phr)	V _m	t ₅	t _{Δ30}	試料 (phr)	V _m	t ₅	t _{Δ30}
1. EU (1)	57	6'10"	3'45"	8. EU (1)+ TTFE (1)	45	6'20"	2'25"
2. " + DM (1)	52	10'20"	9'25"	9. " + TTTE (1)	87	4'20"	1'20"
3. " + MDB (1)	50	9'25"	7'05"	10. " + PR (1)	52	3'35"	1'20"
4. " + MSA (1)	46	10'00"	7'00"	11. " + H (1)	55	4'50"	2'20"
5. " + TT (1)	45	9'10"	7'32"	12. " + R (1)	45	9'40"	5'50"
6. " + TRA (1)	49	6'50"	6'50"	13. " + DGM (1)	57	6'15"	3'25"
7. " + TTCU (1)	47	6'10"	4'50"				

4. 圧縮永久ひずみ, 引張, 熱老化試験

JIS K 6301に準拠

圧縮永久ひずみ試験: 150°C×35分プレス加硫物, 100°C×70h, 引張試験: 150°C×30分プレス加硫物

熱老化試験: 150°C×30分プレス加硫物, 試験管加熱老化試験機 (120°C)

表 2

試料 (phr)	圧縮永久ひずみ (%)	引張試験					熱老化試験					
		T _B (MPa)	E _B (%)	M ₁₀₀ (MPa)	M ₂₀₀ (MPa)	H _S (JIS A)	老化時変 (h)	T _B	E _B	M ₁₀₀	(変化)	
											変化率 (%)	
1. EU (1)	21	19.2	290	3.2	10.3	66	48	-23	-34	+84	+7	
							96	-44	-59	+181	+12	
2. " + DM (1)	29	22.9	470	2.5	6.5	61	48	-37	-53	+88	+9	
							96	-53	-70	+216	+16	
3. " + MDB (1)	25	22.1	480	2.7	6.6	63	48	-34	-54	+74	+7	
							96	-51	-73	+215	+13	
4. " + MSA (1)	28	22.6	490	2.5	6.4	63	48	-39	-53	+88	+6	
							96	-56	-73	+228	+13	
5. " + TT (1)	32	22.9	460	2.4	6.6	61	48	-22	-34	+50	+7	
							96	-41	-59	+154	+13	
6. " + TRA (1)	33	21.9	440	2.6	6.5	65	48	-33	-50	+100	+7	
							96	-43	-70	+250	+12	
7. " + TTCU (1)	33	22.4	490	2.7	6.8	62	48	-31	-53	+96	+10	
							96	-51	-76	+230	+15	
8. " + TTFE (1)	28	21.7	480	2.7	6.6	63	48	-54	-70	+152	+9	
							96	-65	-90	—	+17	
9. " + TTTE (1)	—	型流れ悪くシートできず					—	—	—	—	—	—
10. " + PR (1)	24	17.5	320	3.7	9.9	66	48	-24	-41	+65	+7	
							96	-37	-59	+151	+12	
11. " + H (1)	27	17.9	310	3.5	10.4	66	48	-26	-48	+91	+9	
							96	-39	-67	+160	+12	
12. " + R (1)	30	20.4	430	2.7	6.9	63	48	-28	-51	+96	+9	
							96	-44	-67	+211	+13	
13. " + DGM (1)	26	17.9	280	3.7	10.9	67	48	-31	-32	+57	+7	
							96	-44	-61	+151	+12	

大内新興化学工業株式会社