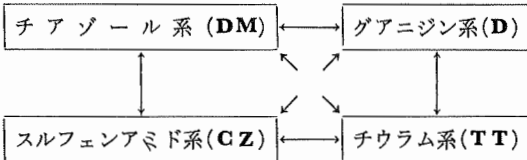


加硫促進剤の併用について

加硫促進剤は単独で使用するより、二種類以上の組み合わせで使用の方が有効であることは既に知られている。一種類の加硫促進剤では、多量配合（通常 2 phr 以上）しても加硫速度、物性はそれ以上向上せず、加硫促進剤のむだになる。種類の異なる加硫促進剤を上手に組み合わせることは、少量配合でも優れた加硫速度及び物性が得られるため、加硫技術として広く採用されている。

チアゾール系促進剤(**M**, **DM**)とグアニジン系促進剤(**D**, **DT**)の併用は、加硫速度及び物性が著しく向上する(相乗効果)ことが知られており、その作用機構については、研究の対象として取り上げられるなど興味を持たれてきた。これらについて、近藤氏¹⁾は加硫促進剤の相乗効果と題して詳細に解説している。

今回は、チアゾール系(ノクセラー**DM**)、グアニジン系(ノクセラー**D**)、スルフェンアミド系(ノクセラー**CZ**)、チウラム系(ノクセラー**TT**)の加硫促進剤を下図の様に併用した場合の加硫性能(レオメータ試験、引張試験)について、SBR 配合での基礎データとして紹介する。



DM(チアゾール系)及び**CZ**(スルフェンアミド系)に、**D**(グアニジン系)を併用すると、加硫速度は著しく促進され、相乗効果が認められる(図1、図2のレオメータ加硫曲線)。一方、**TT**(チウラム系)に**D**、**CZ**、**DM**

を併用した場合には、前者の場合に比べ、著しい相乗効果は認められない(図3、図5、図6)、これは**TT**が、単独使用でもきわめて強力な加硫促進作用を持つためであろう。NR, SBR 配合において**TT**は、通常配合量、0.5 phr 以下であり(**TT**の増量はブルームの発生、そして引張強さ、引裂き強さは低下するため)、また単独で使用することはまれであり、チアゾール系及びスルフェンアミド系促進剤と併用して、加硫速度及び物性を高めることにある。**TT**(チウラム系)と**M**(チアゾール系)と**D**(グアニジン系)の三者併用は、加硫速度が著しく速くなるため、低温(100~120℃)短時間加硫も可能となる。

参考文献

- 1) 近藤暁夫：ポリマーダイジェスト, 32, (3)(1980)

実験

1. 配合

SBR(1500)100, ステアリン酸1, 酸化亜鉛5
HAFブラック50, 硫黄2, 加硫促進剤(下表)

加硫促進剤	配合量(phr)
1) ノクセラー D (グアニジン系)	1
2) " (")	2
3) ノクセラー DM (チアゾール系)	1
4) " (")	2
5) ノクセラー CZ (スルフェンアミド系)	1
6) " (")	2
7) ノクセラー TT (チウラム系)	1
8) " (")	2
9) DM (チアゾール系)+ D (グアニジン系)	1+1
10) DM (")+ CZ (スルフェンアミド系)	1+1
11) DM (")+ TT (チウラム系)	1+1
12) CZ (スルフェンアミド系)+ D (グアニジン系)	1+1
13) CZ (")+ TT (チウラム系)	1+1
14) TT (チウラム系)+ D (グアニジン系)	1+1

2. レオメータ試験 150℃, モンサントODR-100

促進剤(phr)	$M_{HF}[N \cdot m]$	$t'_{C(10)}$	$t'_{C(90)}$	促進剤(phr)	$M_{HF}[N \cdot m]$	$t'_{C(10)}$	$t'_{C(90)}$
1. D (1)	1.8	6'	26'	9. DM+D (1+1)	5.4	4'	9.5'
2. " (2)	2.0	6'	22'	10. DM+CZ (1+1)	5.4	6.5'	14'
3. DM (1)	3.2	6.5'	17'	11. DM+TT (1+1)	6.6	3.5'	8'
4. " (2)	4.5	6'	17'	12. CZ+D (1+1)	5.4	6.5'	12'
5. CZ (1)	4.9	10'	21.5'	13. CZ+TT (1+1)	6.8	4'	7'
6. " (2)	5.6	8.5'	12'	14. TT+D (1+1)	6.3	3'	4.5'
7. TT (1)	6.4	3'	9'				
8. " (2)	7.0	2.5'	7'				

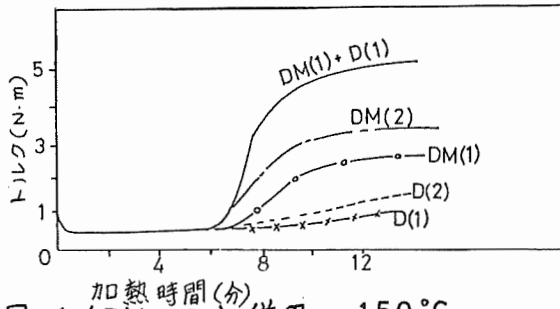


図 1. (DM + D) 併用, 150°C

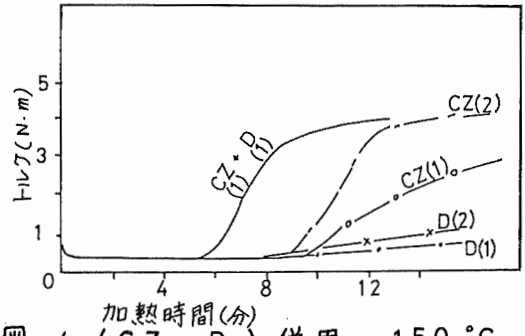


図 4. (CZ + D) 併用, 150°C

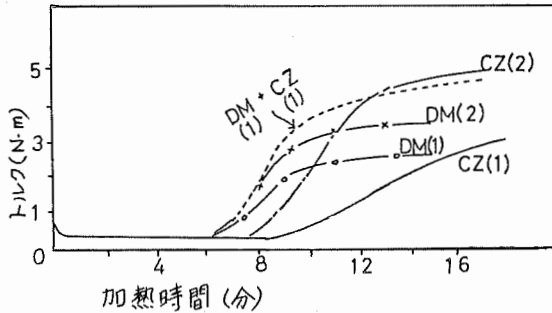


図 2. (DM + CZ) 併用, 150°C

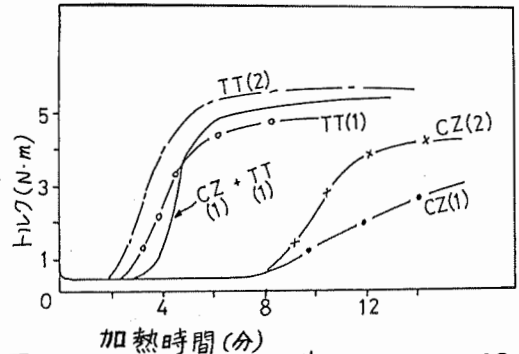


図 5. (CZ + TT) 併用, 150°C

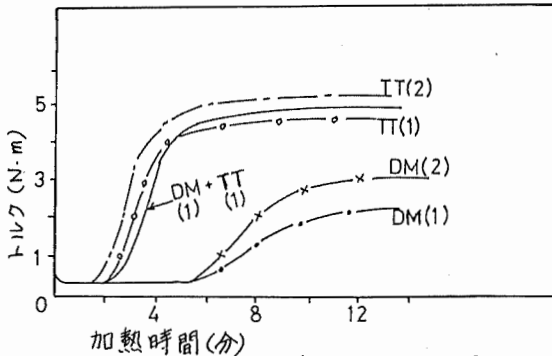


図 3. (DM + TT) 併用, 150°C

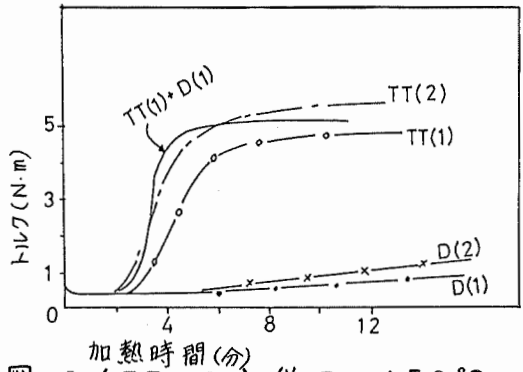


図 6. (TT + D) 併用, 150°C

3. 引張試験 JIS K 6301-'75に準拠, 加硫温度150°C

促進剤 (phr)	加硫時間 (分)	T _B [MPa]	E _B [%]	M ₁₀₀ [MPa]	H _s [JISA]	促進剤 (phr)	加硫時間 (分)	T _B [MPa]	E _B [%]	M ₁₀₀ [MPa]	H _s [JISA]
1. D	(1) 30	9.2	780	1.3	60	9. DM+D	(1+1) 10	27.8	380	4.2	74
2. "	(2) 30	23.3	680	1.9	67	10. DM+CZ	(1+1) 15	28.6	370	4.2	72
3. DM	(1) 20	23.9	630	2.1	67	11. DM+TT	(1+1) 10	22.6	210	7.6	78
4. "	(2) 20	28.4	480	3.0	68	12. CZ+D	(1+1) 15	27.5	280	4.1	73
5. CZ	(1) 25	27.2	380	3.6	71	13. CZ+TT	(1+1) 10	22.8	260	7.2	76
6. "	(2) 15	27.0	330	4.6	71	14. TT+D	(1+1) 10	22.7	250	6.3	77
7. TT	(1) 15	21.3	220	6.3	75						
8. "	(2) 10	18.8	170	8.9	89						

大内新興化学工業株式会社