

バルノック PM について(12)

〔CR における耐屈曲性〕

先に、加硫剤バルノックPM(N, N'-m-フェニレンジマレイミド)について、非硫黄変性クロロブレンゴム(CR-W)における配合例を紹介し、バルノックPMを使用した加硫の特徴は、スコーチ安定性が良好であり、更に180°C程度の高温加硫で有効である事を紹介した¹⁾。

今回は、CR-WのバルノックPM加硫は、従来使われているEU(エチレンチオウレア)加硫よりも耐屈曲性に特徴があるのでその実験データを紹介します。

クロロブレンゴムには、硫黄変性し、チウラムジスルフィドを安定剤として使用した硫黄変性タイプ(CR-G)とそれを含まないCR-Wタイプに2大別される。

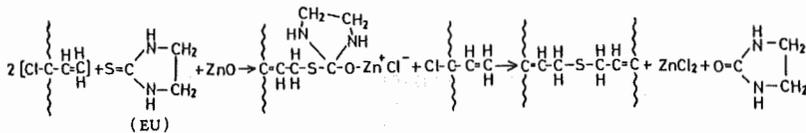
CR-GタイプはCR-Wタイプに比べて耐熱性、耐圧

縮永久ひずみ性が劣るが耐屈曲性が良いためベルト等に多く利用されており、Wタイプは耐屈曲性は劣るが耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性が優れているため自動車部品等に多く使用されている。

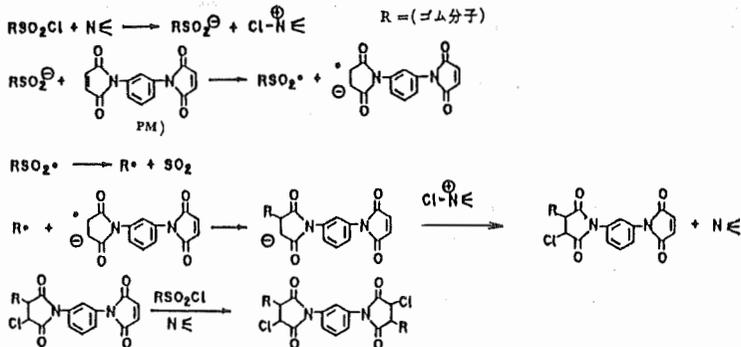
自動車部品用材料の必要特性として、耐熱性はもちろんのこと振動等に耐えるため耐屈曲性が優れている事が必要である。すなわち、Wタイプの耐熱性を保持し、Gタイプ程度の耐屈曲性を与える加硫系があればより望ましい。

CRの加硫促進剤としてEUが加工安全性、加硫特性、加硫物の性能など比較的調和がとれているため広く使用されている。EU以外の加硫系についても研究され

CR (Wタイプ) EU加硫反応¹⁾



CSMバルノックPM加硫反応²⁾



CR (Wタイプ) バルノックPM加硫反応

CSMの加硫反応から次のように推察する。

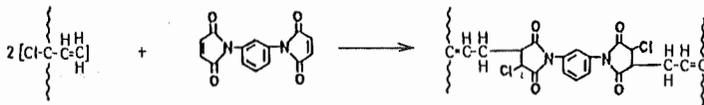


図1. バルノックPMによる加硫

ており、特に、バルノック PM は CR-W の加硫剤として作用し、スコーチ安定性が優れ、高温加硫に適している。

バルノック PM による CR-W の加硫反応は明らかではないが、CSM(クロロスルホン化ポリエチレン)のバルノック PM による加硫ではマレイミド架橋が形成する事が報告²⁾されており、CR-W のバルノック PM 加硫も CSM 加硫同様マレイミド架橋が形成される事が考えられ、EU を用いた架橋よりも柔軟性、すなわち耐屈曲性が期待できる(図 1)。

CR-W の耐屈曲性を向上させる方法として、硫黄-ノクセラ-TS-ノクセラ-DT 加硫があり、デマーチャ屈曲きれつ成長試験の結果では、CR-W の EU 加硫に対し、硫黄-ノクセラ-TS-ノクセラ-DT 加硫では約 3 倍、また CR-G のみの加硫では約 10 倍の耐屈曲性を示すが、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性が著しく劣る事が報告されている³⁾。

CR-W のバルノック PM 加硫物は耐熱性、耐永久ひずみ性を低下させる事なく耐屈曲性向上が期待できる。

CR-W のバルノック PM 加硫物は、従来使われている EU 加硫よりも耐屈曲性が優れ、CR-G タイプの EU 加硫の耐屈曲性と同程度の性能を示す(表 1)。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 299 : 日ゴム協誌, 58 (11), 750 (1985)
- 2) J. R. Wolfe, I. C. Kogon: Rubber Age, 103 (6), 60 (1977)
- 3) S. W. Schmitt, C. Anolick: Rubber Chem. Technol., 51, 888 (1978)
- 4) R. Pariser: Kunststoffe, 50, 623 (1960)

実験

1. 配合

	W タイプ配合	G タイプ配合
CR(W)* ¹	100	
CR(G)* ²		100
ステアリン酸	0.5	0.5
酸化マグネシウム	4	4
酸化亜鉛	5	5
HAF ブラック	35	35
FT ブラック	15	15
DOA	5	5
加硫剤	表 1 に示す	

*¹,*² 低結晶性

2. レオメータ試験、引張試験及び屈曲きれつ発生試験

表 1 レオメータ試験、引張試験及び屈曲きれつ発生試験

	W タイプ配合						G タイプ配合
	1	2	3	4	5	6	7
加硫系 ()内 Phr	EU 1/300モル (0.34)	EU 1/200モル (0.51)	EU 1/100モル (1.02)	PM 1/300モル (0.89)	PM 1/200モル (1.34)	硫黄(1.0) TS(0.5) DT(0.5)	EU 1/200モル (0.51)
〔レオメータ試験〕 180°C(モンサント ODR-100型)							
M _{HF} (N·m)	5.3	5.8	6.2	5.8	6.2	6.2	6.2
t' _{c(10)}	1'30"	1'20"	1'00"	2'50"	2'10"	7'40"	1'00"
t' _{c(90)}	18'10"	14'00"	9'50"	25'40"	25'00"	14'40"	4'50"
〔引張試験〕 180°Cプレス加硫(JISK 6301-75に準拠)							
加硫時間(分)	20'	15'	10'	25'	25'	15'	5'
T _B (MPa)	18.5	18.2	18.0	18.6	19.2	19.7	21.8
E _B (%)	210	200	190	220	200	200	230
M ₁₀₀ (MPa)	4.9	5.2	6.2	5.0	6.8	7.0	6.9
M ₂₀₀ (MPa)	16.0	16.7		16.4	17.7	18.0	17.6
H _S (JISA)	76	79	81	78	82	82	81
〔屈曲きれつ発生試験〕 (デマーチャ 屈曲試験機使用, 300cpm)							
屈曲回数(回)	2,500	1,500	1,000	9,500	8,250	3,250	10,500

大内新興化学工業株式会社