

## ENB 系 EPDM の加硫促進剤について(7)

EPDM は耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れた材料であり、1969年に国産化されて以来、急速に需要が増加してきた。EPDM は、硫黄架橋点となる第三成分がポリマー中に導入されている。第三成分として、ENB(エチリデンノルブオーネン)、DCPD(ジシクロペンタジエン)、1,4 HD(1,4ヘキサジエン)が主に使用されている。第三成分の種類によって、加硫特性は異なることが知られている(図1)。硫黄加硫では、ENBを導入したEPDM(ENB系EPDM)が、加硫速度及び加硫物性に優れているため、主流として使われている。

EPDMにおける硫黄加硫の加硫速度は、NRやSBRに比べて遅いため、EPDM上市初期の頃は、加硫促進力の大きいチウラム系促進剤のTTやジチオカルバミン酸金属塩のPZ、TTFEなどを多量(1.0 phr以上)に配合した加硫系が使用された。しかし、TT及びPZの多量使用は、ブルームが著しく、改善が求められた。ゴム表面のブルームは、ゴム製品の外観不良や機能低下につながるため、最も嫌われる。

EPDM用加硫促進剤としては、加硫速度が速く、耐スクーチ性も良好で、かつノンブルーム性、加硫特性に

優れていることが必要となる。ブルームを抑えるために、ブルームしやすい加硫促進剤のTTの配合量は、できるだけ少なくするのが好ましい。しかし、加硫速度、加硫物性が低下するので、その分他の加硫促進剤で補わなければならない。現在、TTよりブルームしにくく、また促進力の大きいTET、TRA、BZ、M、CZなど何種類かの加硫促進剤を組合せる方法が採用されている。このため加硫促進剤の計量が煩雑になり、これを改善したEPDM用混合加硫促進剤も市販されている(ノクセラ EP-55)。

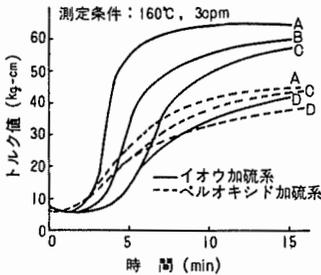
過去にENB系EPDMの硫黄加硫における加硫促進剤について紹介(NOC技術ノートNo. 104~109, 1969年)したが、ここでは表1に示すEPDM配合について、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性、ノンブルーム性を考慮した加硫促進剤の組合せ配合例の実験データを紹介する。

表2に示したように、低硫黄加硫及び無硫黄加硫では、硫黄放出型の促進剤(TT, TET, TRA, MDB)や加硫剤(バルノックR)を併用するため、更に多種類の加硫促進剤の組合せとなる(配合No. 2~No. 7)。図1のキュラストメータ加硫曲線図に示したように、低硫黄加硫、無硫黄加硫では、多種類の促進剤、加硫剤を組合せることにより、良好な加硫挙動が得られる。

加硫物性については、次回に紹介する。

### 引用文献

- 1) 沖田泰介:「エチレン・プロピレンゴム」大成社(昭和47年)20p



EPDM	第三成分	ヨウ素価	[ $\eta$ ]キシレン70°C	加硫速度 V kg-cm/min
A	ENB	8.7	1.66	27.3
B	MNB	6.2	1.57	18.0
C	1,4 HD	9.5	1.88	11.6
D	DCPD	10.0	1.60	6.1

配合 イオウ加硫系  
EPDM: 100, HAF: 50, 亜鉛華: 5,  
ステアリン酸: 1, TS: 1.5, M:  
0.5, イオウ: 1.5  
ペルオキシド加硫系  
EPDM: 100, HAF: 50, 亜鉛華:  
5, ステアリン酸: 1, DiCup 2.7

図1 加硫速度に対する第三成分の影響<sup>1)</sup>

### 実験

#### 1. 配合 表1

EPDM*	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
HAF ブラック	50
ナフテン系プロセス油	10
硫黄	} 表2に示す
加硫促進剤	
加硫活性剤	

\* ENB系, ヨウ素価(高), ムーニー粘度38

2. 加硫特性(ムーニースコーチ及びレオメータ加硫試験)

表 2

加硫系	配合 No.	高硫黄		低硫黄			無硫黄	
		1	2	3	4	5	6	7
硫黄		1.5	0.3	0.3	0.3	0.3		
ノクセラール M		1.0		1.0				
〃	TT	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
〃	TET		0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
〃	TRA	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
〃	BZ	1.5			1.5	1.5	1.5	1.5
〃	MDB				1.0	1.0	2.0	2.0
バルノック R			2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
PEG-4000*						1.0		1.0

[ムーニースコーチ試験] ML <sub>-1</sub> (135°C)								
V <sub>m</sub>		26	19	19	19	19	19	20
t <sub>s</sub>		4.4'	17.2'	10.8'	12.4'	11.0'	15.4'	15.4'
t <sub>35</sub>		7.6'	31.5'	22.2'	27.3'	25.5'	38.8'	38.5'

[レオメータ加硫試験] 170°C(モンサント ODR-100)								
M <sub>HF</sub> (N·m)		3.6	3.1	3.2	3.4	3.4	3.0	3.2
t' <sub>c(10)</sub>		1.3'	4.1'	3.0'	3.3'	3.1'	4.0'	3.9'
t' <sub>c(90)</sub>		5.1'	10.1'	6.5'	7.1'	6.9'	8.6'	8.4'

\* ポリエチレングリコール

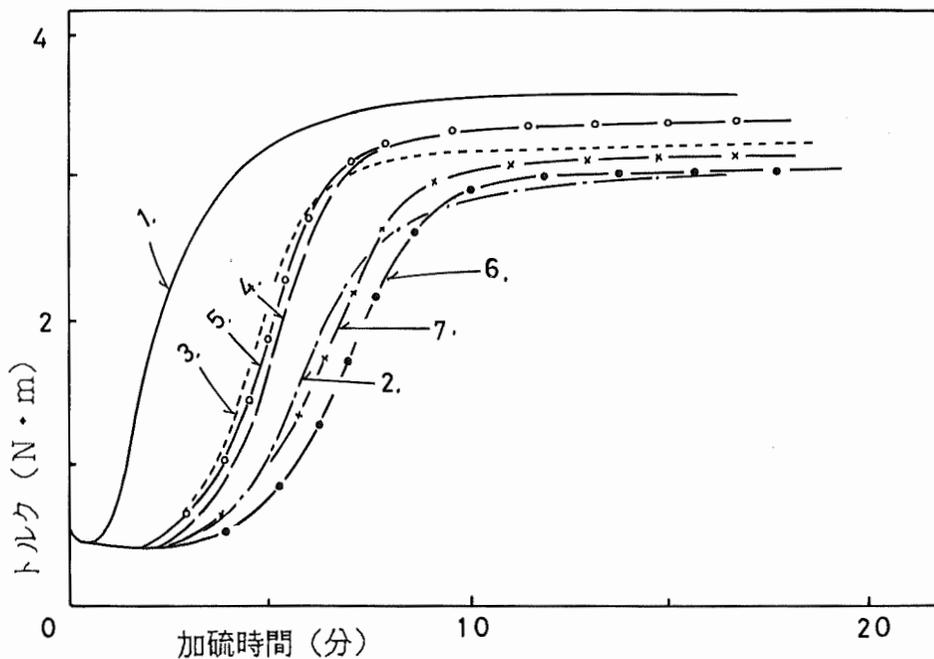


図2 レオメータ加硫曲線図, 170°C(モンサント ODR-100)

大内新興化学工業株式会社