

ENB 系 EPDM の加硫促進剤について(8)

前回 (No. 338) では、EPDM の高硫黄加硫、低硫黄加硫及び無硫黄加硫系 (表 1 及び表 2 に示す) における加硫挙動 (ムーニスコーチ及びレオメータ加硫試験) について紹介した。

今回は、前回に引き続き加硫物性、耐熱性、圧縮永久ひずみについて紹介する。

低硫黄加硫系 (配合 No. 2~5) 及び無硫黄加硫系 (配合 No. 6~7) では、硫黄放出型のノクセラー MDB やバルノック R を併用することによって、高硫黄加硫系 (配合 No. 1) と同程度の引張強さと引張応力が得られる (表 2)。

低硫黄加硫系及び無硫黄加硫系は、高硫黄加硫系に比べて、耐熱性及び圧縮永久ひずみの良好な加硫物が得られる (図 1, 表 2)。しかし、圧縮永久ひずみについては、NBR や SBR のように顕著な改善効果は認められない。過去に、EPDM の圧縮永久ひずみの優れた硫黄加硫系として、カドミウム・ジエチルジチオカルバメートの使用及び TT の多量配合が紹介されている (表 3)。しかし、カドミウム化合物は毒性の問題があり、また、TT の多量配合はブルーム発生 の欠点がある。

EPDM 加硫物のブルームは、加硫促進剤の TT の配合量に原因することが多く、通常、TT を 1 phr 以上配合すると、顕著なブルーム (TT が加硫中に PZ に変化し、PZ のブルームが発生する) が発生する。ここで

は、ノンブルームを考慮し、TT の配合量を 0.5~0.7 phr に抑えたため、顕著なブルームは認められない。しかし、加硫物表面の光沢が、放置日数とともに消えていく傾向は認められる。光沢状態が比較的良好であったのは、ノクセラー M 及び PEG-4000 (ポリエチレングリコール) を配合した加硫物 (No. 3, No. 5, No. 7) であった。PEG-4000 は、加硫活性剤として有効であることは既に知られている。また、EPDM 加硫物において、ブルーム防止剤として有効であることが報告されている²⁾。

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) 29p
- 2) 日本合成ゴム株式会社:特開昭57-73035

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

表 3 硫黄加硫系の圧縮永久ひずみ¹⁾

配合…EPDM:100, ステアリン酸:1, 亜鉛華:5, FEF ブラック:100, プロセスオイル:40

	イオウ加硫			低イオウ加硫			無イオウ加硫		
イオウ	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5			
促進剤 TT	1.5						2.0		1.2
〃 TS		1.5							
カドミウム・ジエチルジチオカルバメート				1.5	3.75	3.75	1.0		2.0
4,4'-ジチオジセルホリン							2.0	2.0	1.2
促進剤 M	0.5	0.5							
〃 DM			0.5	0.5	1.5				
加硫物性 (160°C×30 min)									
引張強さ (kg/cm ²)	169	156	159	151	150	150	153	140	134
伸び (%)	280	280	280	550	680	500	680	480	500
硬さ (JIS-A)	77	76	76	72	74	73	75	75	75
圧縮永久ひずみ (160°C×30 min)									
70°C×22h (%)	10.4	11.0	13.8	14.2	12.2	17.4	11.4	12.0	12.8
100°C×70h (%)	53.2	52.1	57.6	32.9	28.7	46.1	24.1	20.7	28.7

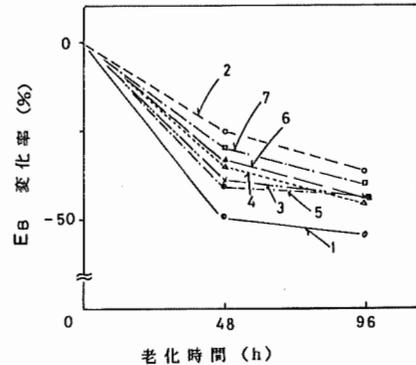


図 1 熱老化後の伸び変化率 (120°C熱老化)

高硫黄配合 (No. 1), 低硫黄配合 (No. 2~No. 5)
無硫黄配合 (No. 6~No. 7)

2. 加硫特性 (引張試験, 熱老化試験及び圧縮永久ひずみ試験)

表 2

加硫系	配合 No	高硫黄					低硫黄	
		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
〔引張試験〕 170°C プレス加硫								
加硫時間		8'	15'	10'	10'	10'	15'	15'
T_B [MPa]		17.7	17.6	18.3	17.7	18.2	16.7	16.8
E_B [%]		430	500	530	480	500	500	500
M_{100} [MPa]		4.1	3.4	3.5	3.6	3.3	3.5	3.5
M_{300} [MPa]		11.8	9.9	9.3	10.2	9.7	9.4	9.4
H_S [JISA]		7.9	78	78	79	78	78	78
〔熱老化試験〕 試験片の加硫条件は、引張試験の場合と同じ 熱老化条件: 120°C (ギヤ式老化試験機)								
老化時間 (h)								
T_B [MPa]	0	17.7	17.6	18.3	17.6	18.2	16.7	16.8
	48	16.6(-6)	18.1(+3)	17.2(-6)	17.2(-2)	17.2(-5)	16.4(-2)	16.8(0)
	96	16.9(-5)	17.6(0)	17.5(-4)	17.8(+1)	16.8(-8)	15.5(-7)	15.8(-6)
E_B [%]	0	430	500	530	480	500	500	500
	48	220(-49)	370(-26)	330(-38)	310(-35)	300(-40)	330(-34)	350(-30)
	96	200(-53)	320(-36)	300(-43)	290(-40)	280(-44)	280(-44)	300(-40)
M_{100} [MPa]	0	4.1	3.4	3.5	3.6	3.3	3.5	3.5
	48	6.7(+64)	5.0(+47)	5.4(+54)	5.4(+50)	5.5(+67)	5.0(+43)	4.9(+40)
	96	7.4(+80)	5.3(+56)	5.8(+66)	6.2(+72)	5.8(+76)	5.5(+57)	5.2(+49)
M_{200} [MPa]	0	7.6	6.6	6.5	6.7	6.2	6.4	6.2
	48	13.8(+82)	10.0(+52)	10.8(+66)	11.1(+66)	11.3(+82)	10.0(+56)	9.9(+60)
	96	14.9(+96)	10.5(+59)	11.7(+80)	12.6(+88)	11.9(+92)	11.1(+73)	10.7(+73)
H_S [JISA]	0	79	78	79	79	78	78	78
	48	82(+3)	81(+3)	82(+3)	82(+3)	82(+4)	82(+4)	82(+4)
	96	85(+6)	83(+5)	85(+6)	83(+4)	83(+5)	83(+5)	83(+5)
〔圧縮永久ひずみ試験〕 試験片の加硫条件は、熱老化試験の場合と同じ 圧縮条件: 100°C, 70 h, 25% 圧縮								
CS (%)		74	50	65	67	66	63	63
〔加硫物の表面光沢状態〕 加硫物を 23°C, 湿度 50% で放置								
放置日数 (日)	10	△	△	○	△	○	△	○
	20	△	△	△	×	○	×	○
	60	△	×	△	×	△	×	△

*熱老化試験の () 内は変化率 (%) を示す。ただし、 H_S の場合は変化を示す。

*〔加硫物の表面光沢状態の評価〕 日視 良好 ○ △ × 悪い