

ハロゲン化ブチルゴム(臭素化ブチル, 塩素化ブチル)の加硫について(4)

ハロゲン化ブチルゴム(Br-IIR, Cl-IIR)には二重結合が存在すると同時に加硫可能な反応性に富んだハロゲン基を持っている。従って、ハロゲン化ブチルゴムの加硫はブチルゴムと同様に硫黄加硫、サルファードナー加硫、キノイド加硫、樹脂加硫はもちろん活性ハロゲン基にかかわるチオラム、ジチオカーバメイト加硫、チオウレア加硫、ジチオールなどの加硫が可能である。

先に(NOC 技術ノート No. 340, 341), Br-IIR, Cl-IIR 加硫系の基礎加硫性能及び加硫物の引張試験の結果について紹介した。各種加硫系の加硫挙動については、ノクセラー TT, EZ, ZTC, PR, DT, バルノック PM, 及び ETU(エチレンチオウレア), ノクセラー TMU, EUR, などのチオウレア加硫では平たん加硫性を示すが、硫黄加硫, ノクセラー TRA, バルノック R, GM, では高温加硫で加硫戻りが大きい事が認められた。また、これら加硫物の引張試験の結果では、硫黄加硫, ノクセラー TT, バルノック R では、高い引張強さが得られ、バルノック PM 及びノクセラー TMU, EUR, では、引張応力は高いが、引張強さ、伸びは多少低下する。酸化亜鉛のみでも加硫物は得られるが、引張応力の低い事が認められた。

今回は、前回に引き続き、Br-IIR の各種加硫系に対する耐熱性、圧縮永久ひずみ試験結果を紹介する。

圧縮永久ひずみ試験では、ノクセラー TT, EZ, バルノック PM, 及びノクセラー TMU, EUR, 等が良い結果を示す。また、バルノック PM, ノクセラー EUR は、高温における圧縮永久ひずみが良い。

熱老化試験の結果では、ノクセラー TT, EZ, 及び ETU(エチレンチオウレア), ノクセラー EUR 等のチオウレアが良い結果を示し、引張強さ、伸びの変化率が小さい。

以上の結果から、Br-IIR の耐熱性や圧縮永久ひずみは加硫系によって左右され、ノクセラー TT, EZ, EUR 等の加硫系が耐熱性、圧縮永久ひずみ共にバランスがとれている。

次回、Cl-IIR 加硫系の耐熱性、圧縮永久ひずみについて引き続き紹介する。

実験

1. 配合

	Br-IIR 配合	Cl-IIR 配合
Br-IIR ¹⁾	100	
Cl-IIR ²⁾		100
ステアリン酸	1	1
酸化亜鉛	5	5
SRF ブラック	40	40
加硫系	表 1 及び表 2 に示す	

¹⁾ Br 1.9 wt%, ²⁾ Cl 1.1~1.3 wt%

2. 圧縮永久ひずみ試験

JIS K 6301 に準拠, 加硫物: 160°C プレス加硫.

圧縮条件: 100°C × 70 h, 150°C × 70 h

25% 圧縮

表 1 圧縮永久ひずみ試験

加硫系 () 内 phr	加硫時間 (min)	Br-IIR	
		C.S.(%)	
		100°C × 70 h	150°C × 70 h
1 無添加 (ZnO のみ)	15	46	74
2 TT(1.0)M(0.5)硫黄(2.0)	20	61	97
3 TT[1/200モル](1.20)	5	21	56
4 TRA[1/200モル](1.93)	5	34	69
5 R[1/200モル](1.19)	30	28	70
6 PR[1/500モル](0.93)	15	24	51
7 DT[1/500モル](0.48)	25	50	84
8 ETU ³⁾ [1/100モル](1.02)	10	24	62
9 TMU[1/100モル](1.18)	15	17	47
10 EUR[1/100モル](1.32)	10	11	39
11 GM[1/100モル](1.38)	15	34	72
12 PM[1/200モル](1.37)	15	21	40
13 EZ[1/300モル](1.20)	5	21	55
14 ZTC[1/300モル](2.03)	5	33	75

³⁾ エチレンチオウレア

3. 熱老化試験

JIS K 6301 に準拠, 160°C プレス加硫, 加硫時間

は表 1 に示す。

老化温度: 120°C(試験管加熱老化試験機)

表 2 熱老化試験

加硫系 ()内 phr		老化時間 (h)	Br-IIR				
			T_B (MPa)	E_B (%)	M_{100} (MPa)	M_{300} (MPa)	H_S (JISA)
1.	無添加(ZnOのみ)	0	12.3	740	0.7	2.7	47
		48	11.1 (-10)	570 (-23)	1.1 (+57)	5.4(+100)	51
		96	10.5 (-15)	540 (-27)	1.2 (+71)	5.8(+115)	52
2.	TT(1.0)M(0.5)硫黄(2.0)	0	12.7	740	1.0	3.6	49
		48	10.3 (-19)	640 (-14)	1.2 (+20)	5.0 (+39)	50
		96	9.4 (-26)	650 (-12)	1.1 (+10)	4.8 (+33)	50
3.	TT[1/200モル](1.20)	0	13.1	800	0.8	3.1	48
		48	11.4 (-13)	760 (-5)	1.0 (+25)	3.8 (+23)	49
		96	11.5 (-12)	790 (-1)	1.0 (+25)	3.9 (+26)	49
4.	TRA[1/200モル](1.93)	0	12.3	700	0.9	3.9	48
		48	9.8 (-20)	640 (-9)	1.2 (+33)	4.8 (+23)	50
		96	9.5 (-23)	650 (-7)	1.2 (+33)	4.6 (+18)	50
5.	R[1/200モル](1.19)	0	14.3	670	0.9	4.3	46
		48	8.9 (-38)	660 (-1)	0.8 (-11)	3.3 (-23)	46
		96	6.6 (-54)	650 (-3)	0.8 (-11)	2.9 (-33)	45
6.	PR[1/500モル](0.93)	0	11.2	550	1.1	5.2	50
		48	8.3 (-26)	290 (-47)	1.7 (+55)	—	55
		96	8.1 (-28)	290 (-47)	69 (+73)	—	56
7.	DT[1/500モル](0.48)	0	11.2	750	0.7	2.5	46
		48	10.5 (-7)	600 (-20)	1.0 (+43)	4.3 (+72)	49
		96	10.1 (-10)	580 (-23)	1.0 (+43)	4.6 (+84)	49
8.	ETU ³⁾ [1/400モル](1.02)	0	11.4	520	1.0	5.0	49
		48	10.8 (-5)	530 (+2)	1.1 (+10)	5.3 (+6)	49
		96	10.3 (-10)	540 (+4)	1.1 (+10)	5.0 (0)	49
9.	TMU[1/100モル](1.18)	0	5.9	300	1.0	5.9	50
		48	5.0 (-15)	320 (+7)	1.0 (0)	5.2 (-12)	50
		96	4.8 (-19)	330 (+10)	1.0 (0)	4.8 (-19)	49
10.	EUR[1/100モル](1.32)	0	8.4	320	1.3	7.2	54
		48	7.8 (-7)	330 (+3)	1.3 (0)	6.9 (-4)	54
		96	8.8 (+5)	360 (+13)	1.2 (-8)	5.7 (-21)	53
11.	GM[1/100モル](1.38)	0	8.9	430	1.2	6.2	51
		48	9.2 (+3)	340 (-21)	1.5 (+25)	8.0 (+29)	54
		96	8.7 (-2)	300 (-30)	1.6 (+33)	8.1 (+31)	54
12.	PM[1/200モル](1.37)	0	8.9	390	1.5	6.9	55
		48	8.7 (-2)	300 (-23)	1.9 (+27)	—	56
		96	8.6 (-3)	290 (-26)	1.9 (+27)	—	56
13.	EZ[1/300モル](1.20)	0	11.3	690	0.9	3.8	49
		48	10.6 (-6)	640 (-7)	1.0 (+11)	4.8 (+26)	50
		96	10.9 (-3)	630 (-9)	1.2 (+33)	4.9 (+29)	50
14.	ZTC[1/300モル](2.03)	0	12.3	840	0.8	2.7	47
		48	10.7 (-13)	710 (-15)	1.0 (+25)	4.3 (+59)	49
		96	9.8 (-20)	680 (-19)	1.1 (+38)	4.5 (+67)	49

³⁾ エチレンチオウレア、()内は変化率(%)を示す。