

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(6)

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, サルフェードナー加硫, 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ウラム, 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, 342), Br-IIR, Cl-IIR の基礎加硫性能及び Br-IIR 加硫系の圧縮永久ひずみ試験, 熱老化試験の結果について紹介した。Br-IIR 基礎加硫系における圧縮永久ひずみ試験結果では、ノクセラー TT, EZ, バルノック PM, 及びノクセラー TMU, EUR 等が良い結果を示し、熱老化試験の結果では、ノクセラー TT, EZ, 及びノクセラー EUR, ETU(エチレンチオウレア)が優れている事が認められた。

今回は、前回に引き続き、Cl-IIR の各種加硫系に対する圧縮永久ひずみ試験, 熱老化試験の結果を紹介する。

圧縮永久ひずみ試験では、ノクセラー TT, EZ, PR, バルノック PM, 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す(表 1, 図 1)。

熱老化試験の結果では、ノクセラー TT, EZ, ZTC, ETU(エチレンチオウレア)が良い結果を示し、引張強さ, 伸びの変化率が小さい(表 2)

以上の結果から、各種加硫系の基礎性能について検討した結果、ノクセラー TT, EZ 等の加硫系では、耐熱性, 圧縮永久ひずみにおいて、Br-IIR, Cl-IIR 共に優れている傾向を示した。

実 験

1. 配合

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

1) Cl1.1~1.3 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, 130°C × 70 h, 150°C × 70 h

25% 圧縮

表 1 圧縮永久ひずみ試験結果

加硫系	加硫時間 (min)	Cl-IIR		
		C.S.(%)		
		100°C × 70 h	130°C × 70 h	150°C × 70 h
()内 phr				
1 無添加 (ZnO のみ)	10	23	44	58
2 TT (1.0) M (0.5) 硫黄 (2.0)	10	50	87	92
3 TT [1/200 モル] (1.20)	5	13	31	48
4 TRA [1/200 モル] (1.93)	5	24	90	91
5 R [1/200 モル] (1.19)	45	50	72	85
6 PR [1/500 モル] (0.93)	30	19	33	51
7 DT [1/500 モル] (0.48)	30	25	43	66
8 ETU ²⁾ [1/100 モル] (1.02)	30	17	33	51
9 TMU [1/100 モル] (1.18)	35	29	29	43
10 EUR [1/100 モル] (1.32)	30	20	24	42
11 GM [1/100 モル] (1.38)	15	24	57	77
12 PM [1/200 モル] (1.37)	10	18	36	49
13 EZ [1/300 モル] (1.20)	5	11	23	46
14 ZTC [1/300 モル] (2.03)	5	14	40	71

2) エチレンチオウレア

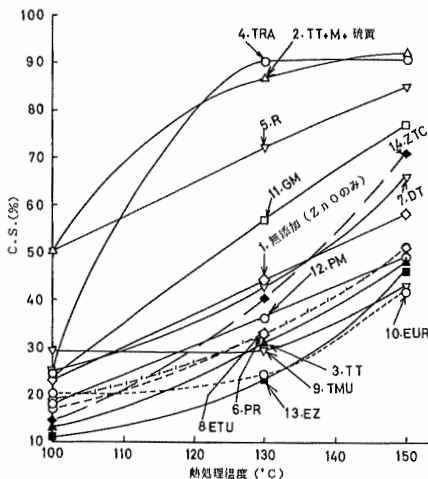


図 1 熱処理温度と圧縮永久ひずみの関係

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：140°C，120°C(試験管加熱老化試験機)

表2 熱老化試験結果

加硫系 ()内 phr	老化条件 (温度×時間)	CI-IIR				
		T_B (MPa)	E_B (%)	M_{100} (MPa)	M_{300} (MPa)	H_S (JISA)
1. 無添加(ZnOのみ)	老化前	10.7	710	0.7	3.2	44
	140°C×24 h	5.2 (-51)	540 (-24)	0.5 (-29)	2.8 (-13)	44
	120°C×48 h	9.7 (-9)	660 (-7)	0.7 (0)	3.5 (+9)	45
2. TT(1.0)M(0.5)硫黄(2.0)	老化前	11.8	670	0.9	4.2	48
	140°C×24 h	7.0 (-41)	520 (-22)	0.6 (-33)	3.3 (-21)	46
	120°C×48 h	9.6 (-19)	420 (-37)	1.4 (+56)	6.3 (+50)	51
3. TT[1/200モル](1.20)	老化前	11.3	610	0.9	4.3	49
	140°C×24 h	8.4 (-26)	520 (-15)	0.7 (-22)	3.4 (-21)	47
	120°C×48 h	10.2 (-10)	510 (-16)	1.0 (+11)	5.2 (+21)	50
4. TRA[1/200モル](1.93)	老化前	10.7	560	1.0	5.2	51
	140°C×24 h	6.2 (-42)	450 (-20)	0.6 (-40)	3.6 (-31)	47
	120°C×48 h	8.7 (-19)	440 (-21)	1.2 (+20)	6.1 (+17)	52
5. R[1/200モル](1.19)	老化前	13.3	650	0.6	3.4	47
	140°C×24 h	6.9 (-48)	400 (-38)	0.3 (-50)	2.0 (-41)	44
	120°C×48 h	8.6 (-35)	520 (-20)	0.8 (+33)	4.0 (+18)	48
6. PR[1/500モル](0.93)	老化前	8.4	490	1.2	5.2	51
	140°C×24 h	7.9 (-6)	340 (-31)	1.4 (+16)	7.2 (+38)	46
	120°C×48 h	7.8 (-7)	300 (-39)	1.6 (+33)		45
7. DT[1/500モル](0.48)	老化前	11.6	810	0.6	2.9	45
	140°C×24 h	4.5 (-61)	650 (-20)	0.3 (-50)	1.7 (-41)	43
	120°C×48 h	8.4 (-28)	660 (-19)	0.5 (-17)	2.6 (-10)	45
8. ETU ²⁾ [1/100モル](1.02)	老化前	11.8	430	1.1	6.2	52
	140°C×24 h	8.5 (-28)	380 (-12)	1.0 (-9)	5.9 (-5)	51
	120°C×48 h	10.2 (-14)	360 (-16)	1.1 (0)	6.6 (+6)	51
9. TMU[1/100モル](1.18)	老化前	6.6	230	1.4		55
	140°C×24 h	4.2 (-36)	250 (+9)	0.7 (-50)		49
	120°C×48 h	5.1 (-23)	240 (+4)	1.1 (-21)		50
10. EUR[1/100モル](1.32)	老化前	8.6	300	1.4	8.6	55
	140°C×24 h	6.4 (-26)	320 (+7)	0.6 (-57)	4.1 (-52)	46
	120°C×48 h	6.3 (-27)	300 (0)	1.0 (-29)		49
11. GM[1/100モル](1.38)	老化前	9.6	450	1.2	6.3	52
	140°C×24 h	7.7 (-20)	300 (-33)	1.3 (+8)	7.0 (+11)	50
	120°C×48 h	8.6 (-10)	310 (-31)	1.4 (+17)	7.7 (+22)	50
12. PM[1/200モル](1.37)	老化前	7.3	400	1.1	5.5	51
	140°C×24 h	3.9 (-47)	320 (-20)	0.8 (-27)	3.9 (-29)	48
	120°C×48 h	6.8 (-7)	320 (-20)	1.1 (0)	5.9 (+7)	49
13. EZ[1/300モル](1.20)	老化前	11.1	610	1.0	4.9	50
	140°C×24 h	9.2 (-17)	480 (-21)	0.9 (-10)	4.8 (-2)	49
	120°C×48 h	9.8 (-12)	500 (-18)	1.1 (+10)	5.0 (+2)	49
14. ZTC[1/300モル](2.03)	老化前	12.3	800	0.9	3.3	47
	140°C×24 h	9.8 (-20)	630 (-21)	0.7 (-22)	3.1 (-6)	45
	120°C×48 h	10.7 (-13)	650 (-19)	1.0 (+11)	3.8 (+15)	45

2) エチレンチオウレア，()内は変化率を示す。

大内新興化学工業株式会社