

## 塩素化ポリエチレンの加硫系について 〔TCA/MDCA 併用系〕(1)

塩素化ポリエチレン (CM) は主鎖に二重結合を持たないハロゲン系ポリマーであり、その加硫物は耐候性、耐オゾン性、難燃性、衝撃強さ、耐薬品性、耐油性などの諸物性が良好であるため、電線被覆材、ホース、チューブ、自動車部品など広い分野に利用されている<sup>1)</sup>。

CM の架橋方法としては、パーオキサイドによる架橋方法がある。しかしながら、この架橋方法では、スチームキュアが困難であるという問題点がある。他の架橋方法として、CM の側鎖に持つ塩素を利用して、チオウレア (TMU, エチレンチオウレアなど)<sup>2)</sup>、ジチオカルバミン酸金属塩 (TTFE, PPD など)<sup>3)</sup>、TRA<sup>4)</sup>などで加硫できるが、十分な加硫物が得られない。また、CM の塩素を利用してトリメルカプトトリアジン (ノクセラー TCA) で加硫することができ、耐熱性、耐圧縮永久ひずみなど優れた加硫物が得られている<sup>5,6)</sup>。

今回は、CM に対しノクセラー TCA と各種加硫促進剤との併用効果について紹介する。

表 2 の配合に基づき、表 3 に示す加硫促進剤を用いた場合のムーニスコーチ試験を表 3 に示し、レオメータ加硫試験を図 1 に示す。

TCA 及び MDCA 単独では加硫しないが、TCA と MDCA との併用により加硫できる (配合 No. 3)。

TCA とチアゾール系及びスルフェンアミド系加硫促進剤との併用では、M-60 及び DZ との併用により加硫できる (配合 No. 6, 7)。すなわち、TCA とジシクロヘキシルアミン塩 (MDCA)、シクロヘキシルアミン塩 (M-60) や N, N'-ジシクロヘキシルスルフェンアミド系加硫促進剤 (DZ) との併用が有効であることがわかる。

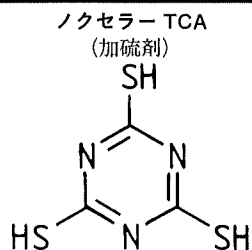
TCA とチウラム系加硫促進剤との併用では、TET, TBT-N との併用により加硫できる (配合 No. 9, 10) が、TT, TOT-N では加硫しない (配合 No. 8, 11)。TCA とジチオカルバミン酸

表 2

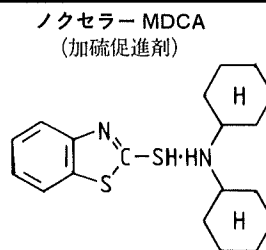
CM*	100
酸化マグネシウム	10
SRF ブラック	40
DOP	20
加硫系	表 3

\* 塩素化ポリエチレン、塩素含有量40%、  
ムーニー粘度76 (MS<sub>1+4</sub> 100℃)

表 1 TCA 及び MDCA の性状



2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン  
 外観 : 淡黄色ないし黄褐色粉末  
 融点 : 300℃以上  
 加熱減量 : 0.5%以下  
 灰分 : 0.3%以下  
 既存化学物質名簿番号 : (5) 1075



2-メルカプトベンゾチアゾールのジシクロヘキシルアミン塩  
 微黄灰白色粉末  
 160℃以上  
 1.0%以下  
 0.3%以下  
 2-メルカプトベンゾチアゾール (5) 242  
 ジシクロヘキシルアミン (3) 2259, (3) 2686

塩系加硫促進剤との併用では、EZ, BZ では加硫するが (配合 No.13, 14), PZ では加硫しない (配合 No.12). すなわち, ジエチルアミンやジブチルアミンを有する加硫促進剤が有効であることがわかる. これは, TT, PZ よりも TBT-N, BZ の方がアミンの塩基性が大きいためチオールの塩素に対する反応性が高くなり加硫したものとと思われる.

以上の加硫系のうち, トルクが高く加硫速度が速い加硫系として, TCA に対しジシクロヘキシルアミン塩を持つ MDCA との併用が最も好ましいことがわかる.

次回, TCA/MDCA 併用における変量効果について紹介する.

引用文献

- 1) 郷田兼成・樋口透臣: ハイパロン・塩素化ポリエチレン, P.81 (1973) 大成社
- 2) NOC 技術ノート No.86, 87, 97: 日ゴム協誌, 41, 151, 227 (1968), 42, 77 (1969)
- 3) NOC 技術ノート No.103: 日ゴム協誌, 42, 552 (1969)
- 4) NOC 技術ノート No.99: 日ゴム協誌, 42, 232 (1969)

表3 ムーニースコーチ試験

	加硫系 (1)=0.00717モル <sup>1)</sup> ( )内 phr	V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub> (分)	t <sub>95</sub> (分)
1	TCA (1.50)	}	加硫せず	
2	MDCA (1) (2.50)			
3	TCA (1.50)+MDCA (1) (1.50)			
4	" +M (1) (1.20)	}	加硫せず	
5	" +DM (1) (2.38)			
6	" +M-60 (1) (1.91)			
7	" +DZ (1) (2.48)			
8	" +TT (1) (1.72)	}	加硫せず	
9	" +TET (1) (2.13)			
10	" +TBT-N (1) (4.40)			
11	" +TOT-N (1) (6.81)			
12	" +PZ (1) (2.19)	}	加硫せず	
13	" +EZ (1) (2.60)			
14	" +BZ (1) (3.40)			

1) (1) =0.00717モルは MDCA2.50phr を基準とした

- 5) 特開昭51-54645, 昭51-38328, 昭53-26849
- 6) 秋葉光雄: ポリマーダイジェスト, 40, (11) 22 (1988)

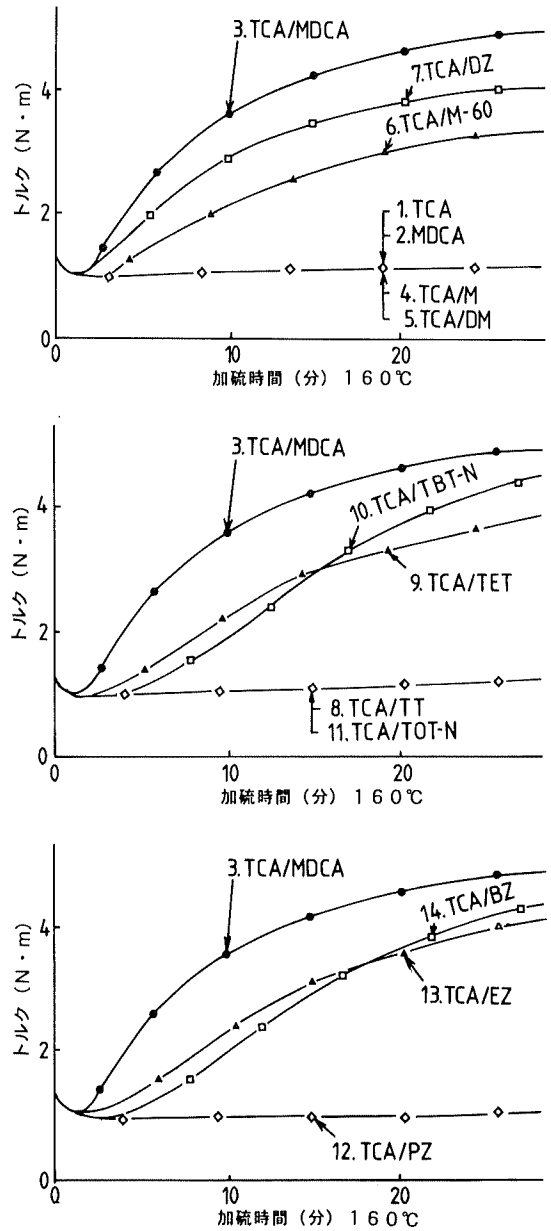


図1 レオメータ加硫曲線

ここに記載した内容は, 細心の注意を払って行った試験に基づくものでありますが, 結果をすべて確実に保証するものではありません.

大内新興化学工業株式会社