SANSHIN TECHNICAL REPORT

STR-07003W

ＥＰＤＭ用加硫促進剤
耐圧縮永久ひずみ配合の検討

■ 製造元　三新化学工業株式会社

■ 発売元　三新商事株式会社

http://www.sanshin-ci.co.jp/

本社営業所　山口県柳井市南町四丁目１番４１号(〒742-8576)
TEL(0820)23-7111　FAX(0820)23-7117

東京営業所　東京都千代田区岩本町一丁目８番１号 テラサキ第５ビル９Ｆ(〒101-0032)
TEL(03)5823-5501　FAX(03)5823-5504

大阪営業所　大阪市中央区高麗橋四丁目５番２号 高麗橋ウエストビル５Ｆ(〒541-0043)
TEL(06)6223-1911　FAX(06)6223-1915

■ 代理店

１．はじめに

ＥＰＤＭの硫黄加硫系において、耐圧縮永久ひずみ性を向上させるには、加硫初期の状態からできるだけモノスルフィド結合を多く有する架橋構造にさせる必要がある。
通常の硫黄加硫によって得られるゴムの架橋構造は、主としてポリスルフィド結合（Ｋａ－S_x－Ｋａ　：　Ｋａ;ゴム分子, $_x$＞１）であるが、この解離エネルギーはモノスルフィド結合（Ｋａ－Ｓ－Ｋａ）に比べて低いため、耐熱性が劣るとされている。

モノスルフィド結合を多くした耐圧縮永久ひずみ性の良い加硫系としては、下表のような低イオウ加硫 ないし 無イオウ加硫系が提唱されているが、今回は、下表以外の配合系についても試験を行ってみた。

イオウ加硫系の圧縮永久ひずみ

配合(Test recipe)･･･ EPDM:100,ｽﾃｱﾘﾝ酸(Stearic acid):1,亜鉛華(ZnO):5,
FEF ﾌﾞﾗｯｸ(Carbon black):100,ﾌﾟﾛｾｽｵｲﾙ(Process oil):40

	イオウ加硫			低イオウ加硫			無イオウ加硫		
イオウ (Sulfur)	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	－	－	－
加硫促進剤 ＴＴ (TMTD)	1.5	－	－	－	－	－	2.0	－	1.2
〃 ＴＳ (TMTM)	－	1.5	－	－	－	－	－	－	－
ｶﾄﾞﾐｳﾑ･ｼﾞｴﾁﾙｼﾞﾁｵｶﾙﾊﾞﾒｰﾄ	－	－	1.5	3.75	3.75	1.0	－	2.0	－
4,4'-ｼﾞﾁｵｼﾞﾓﾙﾎﾙﾘﾝ	－	－	－	－	－	－	2.0	2.0	1.2
加硫促進剤 Ｍ (MBT)	0.5	0.5	－	－	－	－	－	－	－
〃 ＤＭ (MBTS)	－	－	0.5	－	0.5	1.5	－	－	－
加硫物性(160℃×30min.)									
引張強さ (MPa)	16.6	15.3	15.6	14.8	14.7	14.7	15.0	13.7	13.1
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℃×30min.)									
70℃×22ｈ (%)	10.4	11.0	13.8	14.2	12.2	17.4	11.4	12.0	12.8
100℃×70ｈ(%)	53.2	52.1	57.6	32.9	28.7	46.1	24.1	20.7	28.7

[沖田泰介：合成ゴム加工技術全書 7, エチレンプロピレンゴム, P29(1972)]

２．硫黄供与体(ｻﾙﾌｧｰ･ﾄﾞﾅｰ)について

硫黄供与体		１分子から放出される活性イオウ数 （推定数）	活性イオウの比率 (W/W %)
商品名	M.W.		
サンフェルＲ	236.4	2	27.1
サンセラーＴＲＡ(DPTT)	384.7	3	25.0
サンセラーＴＴ(TMTD)	240.4	1	13.3
サンセラーＴＥＴ(TETD)	296.5	1	10.8

３．　ゴム試験

基 本 配 合 (Test recipe)

ＥＮＢ系ＥＰＤＭ（よう素価 12）	(EPDM)	100	（重量部）
ＨＡＦカーボンブラック	(Carbon black)	70	
ナフテン系プロセスオイル	(Process oil)	20	
亜鉛華	(ZnO)	5	
ステアリン酸	(Stearic acid)	1	
加硫系配合剤	(Compounding ingredient)	別　記	

加硫系			普通～低硫黄加硫系			無硫黄加硫系		
項目＼No.			1	2	3	4	5	6
普通硫黄 (Sulfur)			1.0	1.0	0.5	−	−	−
[硫黄供与体]								
サンフェルＲ			−	1.0	−	2.0	−	−
サンセラーＴＲＡ (DPTT)			−	−	−	−	2.0	3.0
サンセラーＴＴ (TMTD)			−	0.5	2.0	2.0	2.0	−
サンセラーＴＥＴ (TETD)			−	−	2.0	−	−	−
[加硫促進剤(Accelerator)]								
サンセラーＭ (MBT)			0.5	0.5	−	−	−	0.5
サンセラーＣＭ (CBS)			−	−	2.0	−	−	−
サンセラーＴＳ (TMTM)			1.5	−	−	−	−	1.5
サンセラーＢＺ (ZDBC)			−	2.0	−	−	−	−
ムーニースコーチ試験 (Mooney scorch test)：ＭＬ1, 125℃								
V_m			38.0	34.5	33.9	34.0	38.0	38.5
t_5	(min)		13.6	6.1	15.6	23.6	10.7	9.6
t_{35}	(min)		23.2	10.3	24.3	46.7	18.3	17.7
$t_{\Delta 30}$	(min)		9.6	4.2	8.7	23.1	7.6	8.1
キュラストメーター試験 (Curelastometer test)：θ＝±3°, 2mm, 160℃								
t_{10}	(min)		2.0	1.2	2.3	3.2	1.3	1.6
t_{90}	(min)		6.3	5.1	4.3	7.0	3.1	3.5
$t_{90}-t_{10}$	(min)		4.3	2.9	2.0	3.8	1.8	1.9
引張試験 (Tensile test)： 160℃プレス加硫								
		加硫時間 (min)						
T_B	(MPa)	10	17.1	17.3	15.4	13.5	15.9	16.5
		15	17.6	18.0	15.6	15.5	16.2	16.6
		20	17.6	16.5	15.5	15.6	16.1	16.5
E_B	(%)	10	520	460	620	710	590	600
		15	480	430	590	600	570	570
		20	460	400	580	560	560	530
M_{200}	(MPa)	10	7.2	7.7	5.5	4.3	5.4	5.9
		15	8.0	8.2	5.9	5.6	5.8	6.7
		20	8.3	8.9	5.7	6.2	6.0	6.6
M_{300}	(MPa)	10	11.1	12.3	8.1	6.2	8.3	9.0
		15	12.2	13.3	8.5	8.0	8.7	9.8
		20	12.8	14.0	8.8	8.7	9.4	10.1
H_S	(JIS,A)	10	67	66	63	60	63	65
		15	67	67	64	63	64	66
		20	68	67	64	63	65	66
圧縮永久ひずみ性試験 (Compression set test)：								
		160℃×30min.プレス加硫, 100℃×24hrs.熱処理						
ＣＳ	(%)		41	34	41	28	33	41

４．考察

（１）　Ｒを用いた加硫系（No.2,4）が、優れた耐圧縮永久ひずみ性を示した。

（２）　ＲとＴＲＡとは、ほぼ同量の活性イオウを放出するが、No.4 と No.5 の比較から、Ｒの方が圧縮永久ひずみについては効果が大きいといえる。

（３）　ただし、今回試験した加硫系は、いずれもブルーミングを生ずること、また、加硫速度が遅いこと、などの問題がある。

本資料に記載のデータおよび事項は、細心の注意を払って行った試験に基づくものですが、実際の現場作業の結果を確実に保証するものではありません。