

共架橋剤・硬化剤
サンエステルSK-13, SK-30
(SAN-ESTER SK-13, SK-30)

ジエン系ゴムの硫黄加硫系における効果

■ 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

メタクリル酸あるいはアクリル酸の金属塩（Al, Zn, Ca, Mgなど）が、過酸化物加硫における共架橋剤 および 硬化剤として有効であることは、よく知られています。

ここでは、メタクリル酸の金属塩である サンエステル SK-13（Mg塩）およびサンエステル SK-30（Zn塩）を用いて、従来あまり検討されていなかった、各種ジエン系ゴムの硫黄加硫系における効果を検討しました。

2. 一般的性質

商 品 名	サンエステルSK-13	サンエステルSK-30
化 学 名 および 構 造 式 (M.W.)	Magnesium methacrylate $\left(\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO} \right)_2 \text{Mg}$ (194.39)	Zinc methacrylate $\left(\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COO} \right)_2 \text{Zn}$ (235.45)
性状 外 観 加 熱 減 量 ふるい残分(149 μ) 金属含有量	白色粉末 0.5%以下 0.0%以下 15.0%以下	白色粉末 0.5%以下 0.5%以下 26.0~28.0%

3. ゴム試験例

3-1. NR配合

(1) 基本配合 (Test recipe)

天然ゴム (RSS 1号)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	1
FEFカーボンブラック	(Carbon black)	30
ナフテン系プロセスオイル	(Process oil)	5
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンエステル SK-13, 30	(SAN-ESTER SK-13, 30)	別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : M L 1, 125°C								
V _m		9.0	8.0	8.0	7.0	8.0	7.0	7.0
t ₅	(min)	18.6	18.6	19.7	22.3	20.2	21.3	21.1
t ₃₅	(min)	26.6	24.9	25.9	28.8	26.9	27.3	27.3
t _{∠30}	(min)	8.0	6.3	6.2	6.5	6.7	6.0	6.2
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 145°C								
t ₁₀	(min)	5.8	5.8	6.0	6.5	6.3	6.6	6.5
t ₉₀	(min)	9.3	8.9	10.8	14.4	11.3	12.1	13.1
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	3.5	3.1	4.8	7.9	5.0	5.5	6.6
トルク値	(N·m)	2.2	2.2	2.2	2.0	2.3	2.5	2.7
引張試験 (Tensile Test) : 145°C プレス加硫								
	加硫時間 (min)	10	10	12	15	15	15	15
T _B	(MPa)	21.7	22.5	23.6	25.0	23.9	23.3	24.5
E _B	(%)	740	730	740	730	720	710	720
M ₂₀₀	(MPa)	1.8	2.0	2.0	2.4	2.1	2.2	2.1
M ₃₀₀	(MPa)	3.6	4.1	4.1	4.9	4.5	4.3	4.3
H _s	(JIS, A)	44	45	47	51	46	45	46
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-92	-93	-92	-91	-92	-90	-88
E _B 変化率	(%)	-90	-91	-89	-85	-89	-86	-79
H _s 変化		+ 5	+ 7	+ 5	+ 3	+ 6	+ 6	+ 6

3-2. SBR配合 [1]

CM加硫系

(1) 基本配合 (Test recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	3
HAFカーボンブラック	(Carbon black)	50
ナフテン系プロセスオイル	(Process oil)	9
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーCM	(Accelerator CBS)	1.5
サンエステル SK-13, 30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : MLI, 125°C								
V _m		36.0	34.5	32.0	32.0	36.0	34.0	34.0
t ₅	(min)	35.6	40.0	40.2	48.8	37.6	35.7	39.0
t ₃₅	(min)	43.5	48.3	51.0	62.7	44.2	43.4	48.7
t _{Δ30}	(min)	7.9	8.3	10.8	13.9	6.6	7.7	9.7
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	5.3	5.8	5.7	6.1	5.3	5.0	5.4
t ₉₀	(min)	10.1	11.5	12.3	14.0	10.8	11.0	13.4
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	4.8	5.7	6.6	7.9	5.5	6.0	8.0
トルク値	(N·m)	2.8	2.9	2.6	2.2	3.2	3.3	3.7
引張試験 (Tensile test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	15	15	15	15	15	15	15
T _B	(MPa)	24.1	24.1	25.1	23.7	24.2	21.6	23.7
E _B	(%)	430	450	500	550	420	390	430
M ₂₀₀	(MPa)	2.1	2.2	1.9	1.7	2.4	2.2	2.1
M ₃₀₀	(MPa)	6.4	6.5	5.3	4.1	7.1	7.1	6.6
H _s	(JIS, A)	63	63	62	58	64	64	64
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-64	-65	-62	-57	-63	-61	-50
E _B 変化率	(%)	-81	-83	-81	-80	-81	-79	-77
H _s 変化		+15	+15	+16	+16	+14	+15	+15

3-3. SBR配合 [2]

DM / TT 加硫系

(1) 基本配合 (Test recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	3
HAFカーボンブラック	(Carbon black)	50
ナフテン系プロセスオイル	(Process oil)	9
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13, 30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C								
V _m		35.5	35.5	33.5	34.0	36.0	35.0	35.0
t ₅	(min)	17.8	17.6	17.8	18.7	17.5	17.8	17.7
t ₃₅	(min)	23.1	23.0	23.3	24.2	22.8	23.2	22.7
t _{Δ30}	(min)	5.3	5.4	5.5	5.5	5.3	5.4	5.0
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
t ₉₀	(min)	6.3	6.8	7.1	7.0	6.3	7.3	8.2
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	4.0	4.5	4.8	4.7	4.0	5.0	5.9
トルク値	(N·m)	4.2	3.9	3.6	3.0	4.5	4.7	4.9
引張試験 (Tensile test) : 160°C プレス加硫								
	加硫時間 (min)	10	10	10	10	10	10	10
T _B	(MPa)	18.9	20.3	18.9	19.4	19.3	19.8	19.8
E _B	(%)	280	310	320	330	290	300	300
M ₂₀₀	(MPa)	2.9	2.8	2.7	2.2	2.9	2.6	3.1
M ₃₀₀	(MPa)	10.3	9.6	8.9	7.9	10.4	9.6	9.3
H _s	(JIS, A)	68	68	66	66	66	68	68
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-49	-57	-51	-54	-53	-52	-55
E _B 変化率	(%)	-68	-75	-70	-70	-72	-71	-71
H _s 変化		+9	+9	+10	+8	+12	+9	+10

3-4. SBR配合 [3]

DM / TT / 低硫黄加硫系

(1) 基本配合 (Test recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	3
HAFカーボンブラック	(Carbon black)	50
ナフテン系プロセスオイル	(Process oil)	9
硫黄	(Sulfur)	0.5
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	2
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	2
サンエステル SK-13,30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7
サンエステルSK-13		-	1.0	2.5	5.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	1.0	2.5	5.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C								
V _m		35.0	34.0	35.0	37.0	34.5	34.0	33.5
t ₅	(min)	14.0	14.7	14.7	12.8	12.7	11.4	10.2
t ₃₅	(min)	20.0	21.3	21.3	19.7	18.0	16.3	14.6
t _{Δ30}	(min)	6.0	6.6	6.6	6.9	5.3	4.9	4.4
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	1.8	1.7
t ₉₀	(min)	4.8	5.6	5.3	5.7	7.9	9.0	11.6
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	2.8	3.7	3.3	3.7	5.9	7.2	9.9
トルク値	(N·m)	3.9	3.5	2.8	3.4	4.0	4.6	5.2
引張試験 (Tensile test) : 160°C プレス加硫								
	加硫時間 (min)	10	10	10	10	10	10	10
T _B	(MPa)	22.0	18.9	20.6	20.1	21.1	23.3	22.1
E _B	(%)	370	350	400	400	380	420	430
M ₂₀₀	(MPa)	8.3	7.7	6.4	6.6	7.6	7.4	6.8
M ₃₀₀	(MPa)	16.5	15.5	13.5	13.1	15.2	14.4	13.7
H _s	(JIS, A)	65	65	64	68	65	65	65
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-30	-14	-22	-30	-40	-32	-38
E _B 変化率	(%)	-46	-34	-42	-44	-50	-53	-50
H _s 変化		+6	+5	+3	+2	+6	+6	+6

3-5. NBR配合 [1]

DM / TT 加硫系

(1) 基本配合 (Test recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	1
SRFカーボンブラック	(Carbon black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13, 30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C								
V _m		27.0	28.0	28.0	27.0	25.5	25.0	25.5
t ₅	(min)	10.2	10.7	11.2	11.2	13.6	16.0	19.3
t ₃₅	(min)	11.4	12.1	12.5	12.8	15.4	18.4	22.6
t _{Δ30}	(min)	1.2	1.4	1.3	1.6	1.8	2.4	3.3
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	1.4	1.4	1.3	1.2	1.5	1.7	2.0
t ₉₀	(min)	1.9	2.6	2.6	3.3	3.8	3.6	5.2
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	0.5	1.2	1.3	2.1	2.3	1.9	3.2
トルク値	(N·m)	3.7	4.0	4.3	4.5	3.5	4.3	4.9
引張試験 (Tensile test) : 160°C プレス加硫								
	加硫時間 (min)	5	5	5	5	5	5	5
T _B	(MPa)	14.3	14.5	13.9	13.5	14.0	13.6	13.6
E _B	(%)	380	380	370	360	360	340	320
M ₁₀₀	(MPa)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.7	2.7
M ₂₀₀	(MPa)	6.6	6.6	6.6	6.5	6.8	7.0	7.4
H _s	(JIS, A)	63	64	65	66	65	65	65
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-56	-53	-50	-43	-47	-45	-45
E _B 変化率	(%)	-86	-86	-84	-83	-83	-81	-81
H _s 変化		+16	+15	+14	+14	+14	+14	+15

3-6. NBR配合 [2]

DM / TT / 低硫黄加硫系

(1) 基本配合 (Test recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	1
SRFカーボンブラック	(Carbon black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	0.5
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	2
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	2
サンエステル SK-13, 30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	No.						
		6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7
サンエステルSK-13		-	1.0	2.5	5.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	1.0	2.5	5.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C								
V _m		25.0	26.0	28.0	30.5	24.5	24.5	25.0
t ₅	(min)	15.3	15.7	16.0	16.0	19.1	18.7	15.6
t ₃₅	(min)	19.9	19.8	20.4	20.9	24.8	25.6	22.4
t _{Δ30}	(min)	4.6	4.1	4.4	4.9	5.7	6.9	6.8
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	2.0	2.1	2.1	1.9	2.3	2.4	2.4
t ₉₀	(min)	5.4	4.9	5.4	4.9	4.3	5.0	6.3
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	3.4	2.8	3.3	3.0	2.0	2.6	3.9
トルク値	(N·m)	2.9	3.4	4.0	4.4	3.2	3.7	4.2
引張試験 (Tensile test) : 160°C プレス加硫								
	加硫時間 (min)	10	10	10	10	10	10	10
T _B	(MPa)	11.5	12.0	11.3	11.3	11.5	11.4	12.1
E _B	(%)	370	390	370	390	380	370	390
M ₂₀₀	(MPa)	4.8	5.1	5.0	5.1	5.2	4.6	4.7
M ₃₀₀	(MPa)	9.0	9.0	9.0	8.7	9.2	8.7	8.5
H _s	(JIS, A)	62	64	65	67	62	62	62
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	+7	+10	+18	+19	+13	+22	+26
E _B 変化率	(%)	-42	-41	-33	-35	-42	-34	-30
H _s 変化		+8	+6	+7	+7	+8	+8	+8

3-7. NBR配合 [3]

ホワイトカーボン配合

(1) 基本配合 (Test recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic acid)	1
ニップシール VN3	(Silica)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13, 30		別記

(2) 試験結果 (Test results)

項目	No.	7-1 7-2 7-3 7-4 7-5 7-6 7-7						
		サンエステルSK-13	-	0.5	1.0	2.0	-	-
サンエステルSK-30	-	-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C								
V _m		70.0	64.0	60.0	58.0	62.0	59.0	58.0
t ₅	(min)	36.9	46.8	45.4	40.5	49.7	51.6	53.0
t ₃₅	(min)	40.6	52.0	50.7	46.3	56.3	59.8	62.6
t _{Δ30}	(min)	3.7	5.2	5.3	5.8	6.6	8.2	9.6
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	4.2	4.8	4.7	4.8	5.1	5.3	5.6
t ₉₀	(min)	5.5	6.5	6.4	6.3	7.2	8.0	9.2
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	1.3	1.7	1.7	1.5	2.1	2.7	3.6
トルク値	(N·m)	5.7	5.7	5.6	6.0	5.3	5.1	4.9
引張試験 (Tensile test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	5.5	6.5	6.4	6.3	7.2	8.0	9.2
T _B	(MPa)	15.5	20.7	18.1	22.0	19.8	19.3	21.2
E _B	(%)	580	550	610	550	620	680	600
M ₂₀₀	(MPa)	3.0	4.4	3.6	5.3	4.2	3.5	4.3
M ₃₀₀	(MPa)	5.5	8.3	6.6	10.0	7.6	6.5	8.1
H _s	(JIS, A)	78	83	83	82	80	82	81
熱老化試験 (Heat aging test) : 120°C×72hrs. 熱処理								
T _B 変化率	(%)	-44	-54	-54	-60	-54	-54	-60
E _B 変化率	(%)	-90	-87	-90	-87	-89	-90	-89
H _s 変化		+14	+9	+9	+10	+12	+10	+11

4. 考察

サンエステル SK-13, SK-30は、ポリマーの種類によって効果が異なるだけでなく、配合系の違いによっても、それぞれ特異な効果を示すことがわかった。

特に、NBR/ホワイトカーボン配合系において、サンエステル SK-13, SK-30は、ともにスコーチを防止する効果 および 加硫物性 (TB, モジュラス, Hs) を大巾に向上させる効果を有する (ゴム試験例 3-7)。

また、他のポリマーにおいても、配合系によっては、別表のようにそれぞれ特異な効果を示した。

◇サンエステルSK-13の効果

No.	配合系	スコーチ防止効果	加硫速度のアップ	加硫物性の改善	耐熱老化性の改善
1	NR/DM	○	×	○	—
2	SBR/CM	○	×	×	—
3	SBR/DM/TT	—	×	×	—
4	SBR/DM/TT/低硫黄	—	×	—	△
5	NBR/DM/TT	—	×	—	△
6	NBR/DM/TT/低硫黄	—	△	△	—
7	NBR/ホワイトカーボン	◎	—	◎	—

◇サンエステルSK-30の効果

No.	配合系	スコーチ防止効果	加硫速度のアップ	加硫物性の改善	耐熱老化性の改善
1	NR/DM	○	×	○	—
2	SBR/CM	△	×	—	—
3	SBR/DM/TT	—	×	—	—
4	SBR/DM/TT/低硫黄	×	×	×	—
5	NBR/DM/TT	○	×	△	△
6	NBR/DM/TT/低硫黄	○	△	—	—
7	NBR/ホワイトカーボン	◎	×	◎	—

評価

- ◎： 特に優れた効果あり
- ： 効果あり
- △： やや効果あり
- ： 影響なし
- ×： やや悪影響を及ぼす