

NBR用加硫促進剤 耐熱・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)

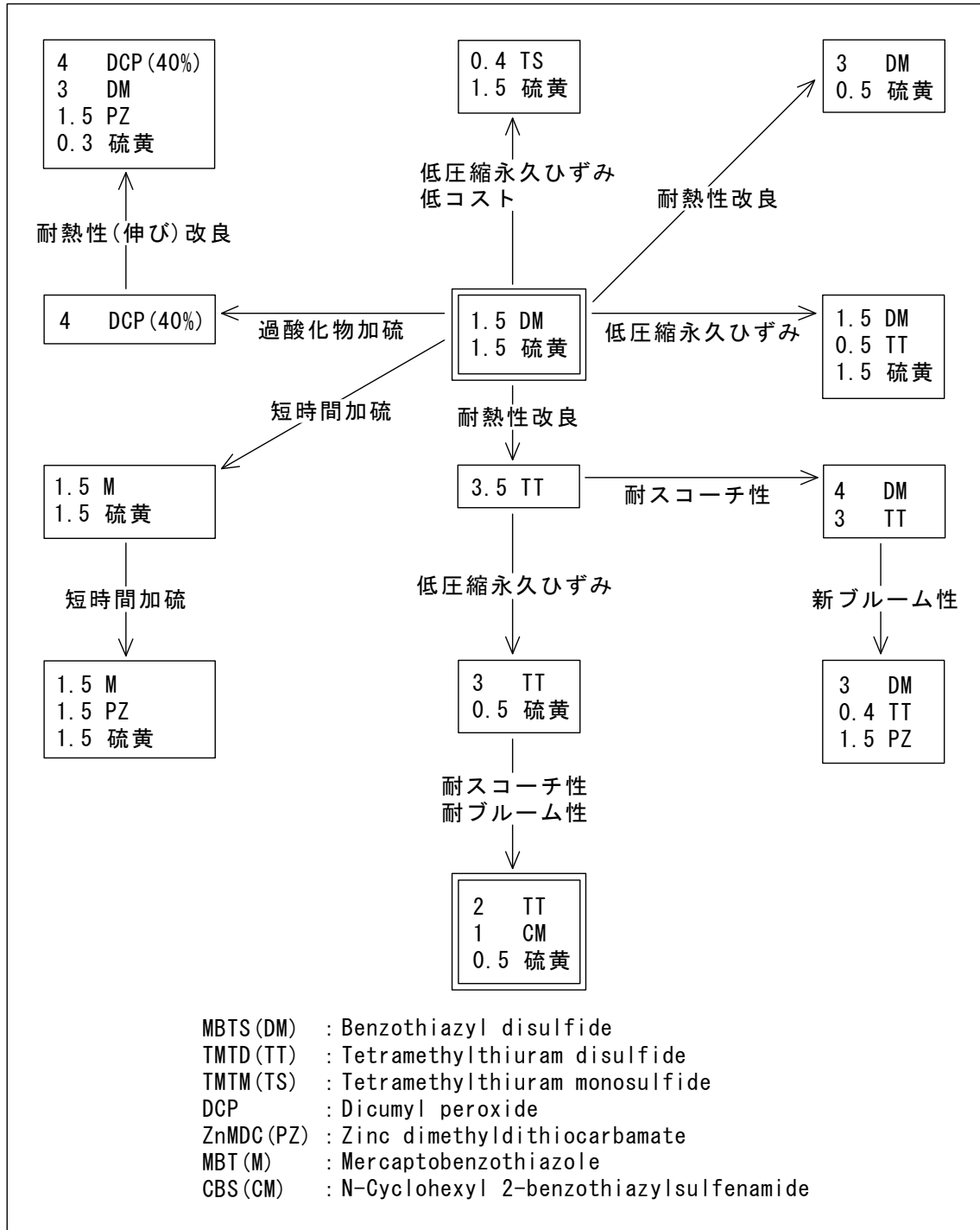
TEL(06)6223-1911 FAX(06)6223-1915

■ 代理店

1. はじめに

NBRの加硫系としては、チウラム系加硫促進剤とチアゾール系あるいはスルフェンアミド系加硫促進剤を組み合わせた低硫黄加硫系が、優れた耐熱老化性、耐圧縮永久ひずみ性を有することから最も広く採用されている。(図 1. 参照)

図 1. NBRの加硫系



[合成ゴム, 19(1)16(1978)]

ここでは、硫黄配合量 1.5, 0.5, 0(無硫黄) phr において、熱老化性、圧縮永久ひずみ性に及ぼす加硫促進剤の影響について試験した。

2. ゴム試験例

基本配合 (Test recipe)

NBR (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-L Sカーボンブラック	(Carbon black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
加硫系配合剤	(Compounding ingredient)	別記

2-1. 高硫黄加硫系 [硫黄量 1.5phr]

(1) 未加硫特性

項目		No.	1-1	1-2	1-3
硫黄 (Sulfur)			1.5	1.5	1.5
サンセラーTT (TMTD)			0.5	0.5	0.5
サンセラーDM (MBTS)			1.5	-	-
サンセラーCM (CBS)			-	1.5	-
サンセラーNOB (MBS)			-	-	1.5
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C					
V _m			34.0	33.0	32.0
t ₅ (min)			17.1	22.4	25.8
t ₃₅ (min)			19.3	23.7	27.6
t _{Δ30} (min)			2.2	1.3	1.8
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm					
150°C	t ₁₀ (min)		2.6	3.4	4.0
	t ₉₀ (min)		5.4	4.3	5.9
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)		2.8	0.9	1.9
	トルク値 (N·m)		2.9	1.9	2.8
160°C	t ₁₀ (min)		1.6	2.2	2.3
	t ₉₀ (min)		2.9	3.1	3.6
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)		1.3	0.9	1.3
	トルク値 (N·m)		2.8	2.4	2.7
180°C	t ₁₀ (min)		0.7	1.0	1.1
	t ₉₀ (min)		1.4	1.3	1.5
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)		0.7	0.3	0.4
	トルク値 (N·m)		3.1	2.5	2.7
200°C	t ₁₀ (min)		0.4	0.4	0.5
	t ₉₀ (min)		0.7	0.9	0.8
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)		0.3	0.5	0.3
	トルク値 (N·m)		3.3	2.7	3.1

(2) 加硫物性

項目		No.	1-1	1-2	1-3
硫黄 (Sulfur)			1.5	1.5	1.5
サンセラーTT (TMTD)			0.5	0.5	0.5
サンセラーDM (MBTS)			1.5	-	-
サンセラーCM (CBS)			-	1.5	-
サンセラーNOB (MBS)			-	-	1.5
引張試験 (Tensile test) : 150°Cプレス加硫					
加硫時間 (min)					
TB	(MPa)	5	15.4	15.4	15.2
		10	15.4	15.4	14.8
		15	15.1	16.0	15.1
EB	(%)	5	530	520	510
		10	480	450	430
		15	450	460	420
M200	(MPa)	5	6.2	6.4	6.5
		10	6.9	7.2	7.3
		15	7.4	7.0	7.4
M300	(MPa)	5	10.3	10.2	10.4
		10	11.1	11.5	11.6
		15	11.5	11.5	11.7
Hs	(JIS, A)	5	64	64	64
		10	64	66	67
		15	64	66	67
熱老化試験 (Heat aging test) : 150°C×10min. プレス加硫, 120°C熱処理					
熱処理時間 (時間)					
TB	変化率 (%)	24	- 9	- 10	- 4
		72	- 48	- 66	- 58
EB	変化率 (%)	24	- 52	- 49	- 51
		72	- 79	- 86	- 82
M200	変化率 (%)	24	+ 89	+ 70	+ 84
		72	-	-	-
Hs	変化	24	+ 7	+ 6	+ 7
		72	+ 12	+ 13	+ 13
圧縮永久ひずみ試験 (Compression set test) : 120°C× 72hrs. 熱処理					
CS	(%)		50	62	61

2-2. 低硫黄加硫系 [硫黄量 0.5phr]

(1) 未加硫特性

項目	No.	2-1	2-2	2-3
硫黄 (Sulfur)		0.5	0.5	0.5
サンセラーTT (TMTD)		2.0	2.0	-
サンセラーTET (TETD)		-	-	2.0
サンセラーDM (MBTS)		-	2.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C				
V _m		36.0	33.5	33.0
t ₅ (min)		16.6	20.5	27.3
t ₃₅ (min)		35.0	27.7	34.8
t _{Δ30} (min)		18.4	7.2	7.5
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm				
150°C	t ₁₀ (min)	3.7	3.7	4.3
	t ₉₀ (min)	11.1	8.8	9.4
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	7.4	5.1	5.1
	トルク値 (N·m)	2.0	2.3	2.4
160°C	t ₁₀ (min)	2.0	2.1	2.2
	t ₉₀ (min)	5.7	3.7	4.1
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	3.7	1.6	1.9
	トルク値 (N·m)	2.0	2.3	2.4
180°C	t ₁₀ (min)	1.0	1.0	1.1
	t ₉₀ (min)	2.3	1.8	2.0
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	1.3	0.8	0.9
	トルク値 (N·m)	2.1	2.4	2.4
200°C	t ₁₀ (min)	0.5	0.5	0.6
	t ₉₀ (min)	1.0	1.0	0.9
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	0.5	0.5	0.3
	トルク値 (N·m)	2.2	2.8	2.8

(2) 加硫物性

項目		No.	2-1	2-2	2-3
硫黄 (Sulfur)			0.5	0.5	0.5
センサー T T (TMTD)			2.0	2.0	-
センサー T E T (TETD)			-	-	2.0
センサー DM (MBTS)			-	2.0	2.0
引張試験 (Tensile test) : 150°C プレス加硫					
加硫時間 (min)					
T B	(MPa)	10	13.8	15.8	15.9
		15	14.9	16.0	16.0
		20	14.7	15.6	15.2
E B	(%)	10	690	610	600
		15	620	540	560
		20	590	540	540
M200	(MPa)	10	4.0	5.5	5.4
		15	4.6	6.0	5.4
		20	4.9	5.8	5.8
M300	(MPa)	10	6.6	9.2	8.9
		15	7.6	9.7	9.4
		20	7.9	9.8	9.9
H s	(JIS, A)	10	60	63	62
		15	62	63	62
		20	62	63	63
熱老化試験 (Heat aging test) : 150°C × 10min. プレス加硫, 120°C 熱処理					
熱処理時間 (hrs)					
T B	変化率 (%)	24	+ 3	+ 10	+ 4
		72	- 2	+ 9	- 1
		120	- 62	+ 10	+ 5
E B	変化率 (%)	24	- 36	- 22	- 33
		72	- 53	- 40	- 49
		120	- 87	- 51	- 57
M200	変化率 (%)	24	+ 48	+ 44	+ 43
		72	+ 96	+ 87	+ 90
		120	-	+140	+150
H s	変化	24	+ 5	+ 4	+ 4
		72	+ 9	+ 8	+ 7
		120	+ 16	+ 12	+ 12
圧縮永久ひずみ試験 (Compression set test) : 120°C × 72hrs. 熱処理					
C S	(%)		29	24	27

2-3. 無硫黄加硫系

項目	No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
サンフェルR		2.0	1.0	2.0	1.0	2.0	1.0
サンセラーTT (TMTD)		1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	1.0
サンセラーTET (TETD)		-	-	-	-	-	1.0
サンセラーDM (MBTS)		2.0	2.0	-	-	-	-
サンセラーM (MBT)		-	-	2.0	2.0	2.0	2.0
ムーニースコーチ試験 (Mooney scorch test) : ML1, 125°C							
V _m		24.5	26.0	29.5	29.0	30.5	29.0
t ₅ (min)		42.1	40.6	12.8	21.4	12.4	24.6
t ₃₅ (min)		75.1	69.8	25.2	32.9	24.2	37.8
t _{Δ30} (min)		33.0	29.2	12.4	11.5	11.8	13.2
キュラストメーター試験 (Curelastometer test) : θ = ±3°, 2mm, 170°C							
t ₁₀ (min)		4.4	3.7	1.8	2.0	1.8	2.2
t ₉₀ (min)		7.8	6.8	4.1	4.6	4.3	4.9
t ₉₀ - t ₁₀ (min)		3.4	3.1	2.3	2.6	2.5	2.7
トルク値 (N·m)		3.3	3.0	4.1	2.8	4.2	2.5
引張試験 (Tensile test) : 170°C × 10min. プレス加硫							
TB (MPa)		15.0	16.0	14.6	15.4	14.5	14.3
EB (%)		480	620	430	700	460	710
M200 (MPa)		5.0	3.4	5.7	2.5	5.7	2.6
M300 (MPa)		9.4	6.6	10.6	5.2	10.3	5.0
Hs (JIS, A)		56	54	59	52	58	51
圧縮永久ひずみ試験 (Compression set test) : 100°C × 22hrs. 熱処理							
CS (%)		24	16	8	16	9	16

3. 考察

3-1. 高硫黄加硫系〔硫黄量 1.5phr〕

TT (0.5phr)にDM, CM, NOB (各 1.5phr) をそれぞれ併用した場合、熱老化性では大差なかったが、圧縮永久ひずみ性では、TT/DM併用系が最も優れていた。

スコーチ安全性は、NOB, CM, DMの順となっており、加硫速度はチアゾール系のDMよりもスルフェンアミド系のCM, NOBの方が速かった。

3-2. 低硫黄加硫系〔硫黄量 0.5phr〕

TT (2.0phr)にDM (2.0phr) を併用すると、TT単独 (2.0phr) よりも、スコーチ安全性, 加硫物性, 熱老化性などあらゆる点が改善される。

TE T/DM併用系は、TT/DM併用系よりも、圧縮永久ひずみ性ではやや劣るが、スコーチ安全性では優れていた。

3-3. 無硫黄加硫系

加硫剤として R (ジチオジモルホリン) を用いて、R/TT/DMまたはM 併用系について試験した結果、R/TT/M (2/1~2/2) 併用系が、圧縮永久ひずみ性の点で最も優れていた。しかし、MはDMに比べてスコーチタイムがかなり短くなるので、使用にあたっては注意を要す。スコーチ性は、TTの一部あるいは全部をTE Tにおき替えることによってある程度改善できる。