

紹介

NOC 技術ノート No. 120

二次加硫促進剤としてのノクセラー TT, ノクセラー TS の効果

(6) ノクセラー MSA との併用

前回¹⁾, スルフェニアミド系加硫促進剤 ノクセラー NS に二次促進剤としてチウラム系促進剤 ノクセラー TT, TS を併用した場合のスコーチ, 加硫特性, 老化特性, 及び各種物理特性について報告しました。

そこで, 今回はスルフェニアミド系促進剤ノクセラー MSA との併用について実験を行なったのでご紹介いたします。

スルフェニアミド系促進剤中, 最も賞用されている3種ノクセラー CZ, NS, MSA の内で, 最もスコーチ (t5) が遅い²⁾, ノクセラー MSA にノクセラー TT, TS を併用した場合のムーニスコーチ曲線を (図-1) に示す。ノクセラー MSA にノクセラー TS, TT を併用すると, スコーチ (t5) 及び加硫の立ち上がり速度 (t_{d30}) を当然速める。加硫の立ち上がり速度 (t_{d30}) はノクセラー TS との併用の方がノクセラー TT との併用よりもやや速い傾向を示し, ノクセラー NS との併用の場合と同一傾向を示している³⁾。この傾向はノクセラー TT, TS それぞれ単独の場合と逆である。このようなスコーチ特性に対して, キュラストメーターによる加硫曲線は (図-2) の如く測定された。この加硫曲線の特性値 (T₁₀) はスコーチと同一傾向を示しているが, 特性値 (T₉₀) は加硫の立ち上がり速度 (t_{d30}) とほぼ逆傾向を示している。この加硫曲線に基づいて加硫試験を行なった結果を (表-2) に示す。ノクセラー MSA にノクセラー TT, TS を併用すると引張強さ, 伸びが低下するのに対し, 引張応力, 硬さが増大する。ノクセラー TT, TS との併用間には大差が認められない。以上の原因として, 促進剤 TS がイオ

ウと反応して, 促進剤 TT が生成される³⁾ ことも考えられるが, むしろ二次促進剤として使用するため両者の差が少なくなるとする方が妥当ではないと思われる。

次に熱老化特性 (表-3) では, ノクセラー MSA にノクセラー TT, TS を併用すると, 耐熱性が向上され, しかもノクセラー TT, TS との併用間には大差が認められない。このことは促進剤 TT から, また促進剤 TS からジチオカーバメイト (促進剤 PZ) を生成して耐熱性を向上させている⁴⁾。圧縮永久ヒズミ性 (表-3) はノクセラー MSA にノクセラー TT, TS を併用することにより改良されるが, 耐屈曲性は改善されない。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 119
- 2) NOC 技術ノート No. 100
- 3) 山田, 杉本 NOC 誌 43 18 (1969)
- 4) W. Scheele: **Rubber Chem. and Technol.** 34 1306 (1961)

1. 配合および試料

SBR (#1712)	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
HAF ブラック	40
イオウ	2
試料	(表-1)

表-1

No.	試料	
1.	ノクセラー MSA	1.25
2.	ノクセラー MSA ノクセラー TT	0.25
3.	ノクセラー MSA ノクセラー TT	0.5
4.	ノクセラー MSA ノクセラー TS	0.25
5.	ノクセラー MSA ノクセラー TS	0.5

2. 実験結果

2-1 ムーニスコーチ試験

実験条件: JISK 6300²69 に準拠, ML-1, @125°C

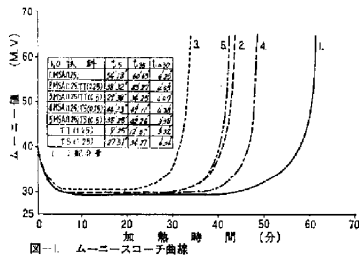


図-1 ムーニスコーチ曲線

2-2 キュラストメーター試験

実験条件: 試験機: JSR 型キュラストメーター, ディス: #1 (2mm), オシレーティング角度: ±3°, 測定温度: 150°C

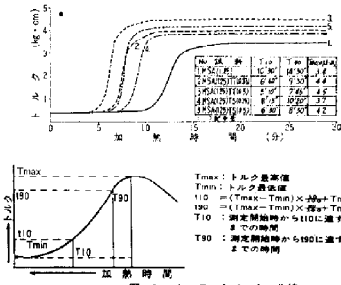


図-2 キュラストメーター曲線

2-3 加硫試験 実験条件：プレス加硫，@150°C，引張試験：JIS K 6301-69 に準拠，引張試験機：テンシロン，引張速度：500 mm/min，試験片：JIS ダンベル状 3 号形

表-2 加硫物引張特性 () 配合量 * 最適加硫時間

No. 試料	加硫時間	T _n kg/cm ²	E _n (%)	Modulus (kg/cm ²)		H _s
				100 %	300 %	
1. ノクセラー MSA (1.25)	15(分)	226	610	17	88	59
	20	191	480	21	107	61
	*30	207	460	23	115	61
	40	211	460	23	120	61
	50	207	450	22	117	62
60	223	490	22	122	61	
2. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TT (0.25)	10	181	400	24	123	59
	15	177	340	26	137	60
	*20	179	380	28	148	61
	30	156	320	28	144	62
	40	146	320	32	148	62
50	168	340	31	154	62	
3. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TT (0.5)	10	167	330	30	150	62
	*15	150	300	33	150	63
	20	148	270	31	—	64
	30	155	260	38	—	64
	40	143	270	40	—	65
50	148	260	37	—	65	
4. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TS (0.25)	10	191	430	23	120	59
	15	175	330	27	141	61
	*20	163	340	28	141	62
	30	170	320	30	153	61
	40	160	300	31	160	62
50	155	320	28	145	63	
5. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TS (0.5)	10	159	400	29	133	60
	*15	148	300	33	148	62
	20	139	260	32	—	63
	30	148	280	36	—	63
	40	143	260	36	—	63
50	142	270	36	—	63	

2-4 熱老化試験 実験条件：JIS K6301-169 に準拠，試験機：試験管加熱老化試験機，老化温度：100°C，試験片加硫条件 @150°C，試料 No. 1, 30 分, No. 2, 4, 20 分, No. 3, 5, 15 分，引張試験は加硫試験と同一条件。

2-5 各種物理試験 実験条件加硫温度：150°C(1)~(2) JIS K6301-69 に準拠，(3)ASTN813-59 (cutgrowth法) に準拠。

表-3 熱老化特性および各種物理特性 () 配合量

No. 試料	老化時間 (時)	T _n (kg/cm ²)	E _n (%)	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	H _n	変 化 率			変化 H _s	加硫時間 (分)	(1) 反バツク弾性 (%)	(2) 圧縮永久歪 (25%, 100°C) ×70 hrs (%)	(3) 耐屈曲性 800 回屈 (mm)
						T _n (kg/cm ²)	E _n (%)	M ₁₀₀ (kg/cm ²)					
1. ノクセラー MAS (1.25)	0	184	460	19	58	—	—	—	—	—	—	—	4.6
	24	163	290	32	62	-12	-37	69	4	35	49	31	
	48	157	290	38	67	-15	-37	100	9				
	96	155	230	44	67	-16	-50	131	9				
	168	151	200	59	72	-18	-57	210	14				
2. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TT (0.25)	0	149	360	26	60	—	—	—	—				25
	24	144	230	49	64	-3	-36	88	4				
	48	139	220	48	66	-7	-39	85	6				
	96	133	210	49	66	-11	-42	83	6				
	168	130	200	63	73	-13	-45	143	13				
3. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TT (0.25)	1	150	300	27	60	—	—	—	—	20	51	21	切断
	24	147	170	52	68	-2	-36	93	8				
	48	146	170	60	72	-3	-39	122	12				
	96	143	140	66	72	-5	-42	145	12				
	168	140	160	72	74	-7	-45	168	14				
4. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TT (0.25)	0	148	320	24	61	—	—	—	—	25	50	27	11.9
	24	138	210	56	66	-7	-34	133	5				
	48	132	210	48	70	-11	-34	100	9				
	96	130	200	49	70	-12	-38	104	9				
	168	120	180	62	74	-15	-44	158	13				
5. ノクセラー MSA (1.25) ノクセラー TS (0.5)	0	135	300	26	62	—	—	—	—	20	51	21	17.7
	24	132	150	51	65	-2	-50	96	3				
	48	128	170	54	71	-5	-43	108	9				
	96	126	170	61	72	-7	-43	135	10				
	168	121	160	69	74	-10	-47	166	12				

訂正 {No. 118 表-3, 140°C-140°C 圧縮 永久ヒズミ-圧縮永久ヒズミ 大内新興化学工業株式会社
屈曲キレツ成長 (×10⁴)→(mm)}