

バルノックPMについて(1)

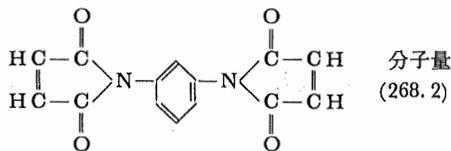
弊社で新たに市販したバルノックPMについて紹介する。

バルノックPMの用途

1. クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)の加硫剤及び加硫助剤
2. クロロスルホン化ポリエチレンのスコーチ防止剤
3. ジエン系ゴム(NR, SBR, NBRなど)の加硫剤
4. 各種ゴムのパーオキサイド加硫の架橋助剤
5. クロプレングム(OR)の加硫促進剤

バルノックPMの化学名と性状

化学名: N,N'-m-フェニレンジマレイミド



外 観: 黄色ないし淡黄かっ色粉状

融点(とけ始め): 200°C以上

灰 分: 0.30%以下

加熱減量: 0.30%以下

既存化学物質名簿番号: (5)3379

バルノックPMは、特殊ゴムから汎用ゴムに至るまで広範囲な使い方ができる。今回は、クロロスルホン化ポリエチレン及びジエン系ゴム(NR, SBR, NBR)におけるバルノックPMの配合実験例の一部を紹介する。

バルノックPMは、クロロスルホン化ポリエチレンの加硫剤、加硫助剤、スコーチ防止剤として有効である。CSM(クロロスルホン化ポリエチレン)に対するバルノックPMの配合例を実験1に示す。CSMの加硫は複雑で多くの加硫方法が提案されており、その一つとして、ジマレイミド化合物(バルノックPM相当)を利用したマレイミド加硫方法がある。マレイミド加硫方法によって得られるCSM加硫物は、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性に優れていることが知られている¹⁾²⁾³⁾。表1(実験例1)から、バルノックPMを使用したCSMのマレイミド加硫物は、耐圧縮永久ひずみ性に優れていることがわかる。また、表1から、CSMの代表的な加硫系の一つである酸化マグネシウムとペンタエリスリトール(PET)と

ノクセラーTRAの併用加硫系に、更にバルノックPMを添加すると、加硫開始時間〔レオメータ試験の $t_{c(10)}$ 〕が長くなり、耐スコーチ性が向上し、バルノックPMはスコーチ防止剤として作用することがわかる。

また、バルノックPMはジエン系ゴム(NR, SBR, NBRなど)の加硫剤としても利用できる。

ジマレイミド化合物によるジエン系ゴムの加硫方法については、従来から知られており⁴⁾⁵⁾、耐熱性の優れた加硫物が得られることが紹介されている⁶⁾。

ジマレイミド化合物によるジエン系ゴムの加硫機構は、P. Kovacicらによってラジカル反応として考察されている⁵⁾。ジマレイミド化合物によるジエン系ゴムの加硫は、ジマレイミド化合物の単独配合では加硫性能は低いが、有機過酸化物、ノクセラーDM及びノクセラーTTなどのジスルフィド化合物と併用することによって、著しく促進できる。

実験2の図2に、SBR配合におけるバルノックPMの加硫挙動を示す。図2からわかるように、バルノックPM単独配合では加硫性能は低いが、ノクセラーTT、ノクセラーDM、ノクタイザーSSなどのジスルフィド化合物を併用することによって、バルノックPMの加硫性能は著しく向上することがわかる。また、バルノックPMによる加硫反応は、高温(150°C以上)において著しく高まることがわかる。

また、実験例2の表2に、SBR, NBR, NRの各配合について、バルノックPMとノクセラーDMを併用した場合の加硫性能を示す。バルノックPMの各配合における架橋効率は、SBR配合の場合がNBR及びNR配合の場合に比べて高い。従って、SBR配合の場合では、バルノックPMの添加量は、NBR及びNR配合の場合に比べ少量でよい。

各ジエン系ゴムにおけるバルノックPMによる加硫の特徴は、通常の硫黄加硫に比べて、耐加硫戻りに性に優れており、高温加硫に適することである。

引用文献

- 1) J. R. Wolfe et al: Rubber Age, 103 Jun 60(1971)
- 2) 浅田泰司: ポリマーの友, 20(8)499(1983)
- 3) 角田卓二ら: ポリマーダイジェスト, 35(10)25

- (1983)
 4) USP 2925407, 2958672, 2989504
 5) P. Kovacic etl: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1187 (1959)
 6) P. O. Tawney etl: J. Appl. Polymer, Sci., **8**, 2280(1964)

〔実験例 1〕

バルノックPMのクロロスルホン化ポリエチレン (CSM) に対する配合例

(表 1)

	マレイミド 加硫系 (PM)	MgO/PET 加硫系	
		(PM なし)	(PM あり)
CSM	100	100	100
軽質炭酸カルシウム	50	50	50
Ca(OH) ₂	4	—	—
バルノックPM	3	—	1
ノクラックAW	2	—	—
MgO	—	4	4
ペンタエリスリトール	—	3	3
ノクセラ-TRA	—	2	2
ノクセラ-DM	—	0.5	0.5

〔レオメータ試験〕 160°C			
M _{HF} (N·m)	4.1	4.2	4.3
t' _{C(10)}	7'30"	4'20"	6'00"
t' _{C(90)}	9'40"	20'00"	26'00"

〔引張試験〕 160°Cプレス加硫			
加硫時間(分)	10	20	25
T _B [MPa]	11.3	15.0	14.1
M ₁₀₀ ["]	2.8	2.8	3.0
M ₃₀₀ ["]	8.9	6.7	7.9
E _B [%]	350	480	490
H _S [JISA]	70	71	71

〔圧縮永久ひずみ試験〕 160°C加硫, (100°C×70 h)			
加硫時間(分)	15	25	30
CS (%)	27	83	80

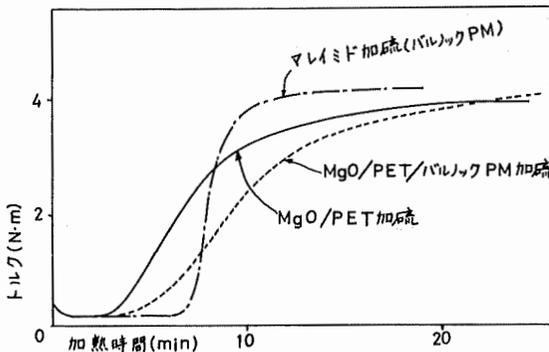


図1 レオメータ加硫曲線, 160°C

〔実験例 2〕

ジエン系ゴムに対するバルノックPMの加硫性能

2.1 SBR 配合におけるバルノックPMの加硫挙動

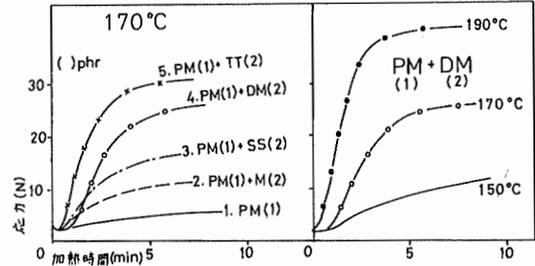


図2 SBR 配合におけるバルノックPMの加硫挙動(キュラストメータII型)配合

SBR 100, ステアリン酸1, 酸化亜鉛5, HAFブラック40, 加硫系(図中に示す).

2.2 SBR, NBR, NR 配合におけるバルノックPMの加硫性能

(表 2)

内 容	No.	SBR 配合		NBR 配合		NR 配合	
		1	2	3	4		
SBR		100	—	—	—		
NBR		—	100	—	—		
NR		—	—	100	100		
ステアリン酸		1	1	3	3		
酸化亜鉛		5	5	5	5		
HAFブラック		40	—	40	40		
SRFブラック		—	60	—	—		
DOP		—	10	—	—		
バルノックPM		1	2	2	3		
ノクセラ-DM		2	2	2	2		

〔キュラストメータ試験〕170°C(キュラストメータII型)				
M _{HF} [N]	28	20	15	20
t' _{C(10)}	1'	1.5'	1'	1'
t' _{C(90)}	8'	8'	6'	5'

〔引張試験〕 170°Cプレス加硫				
加硫時間(分)	10	10	10	10
T _B [MPa]	17.9	16.1	12.1	15.0
M ₃₀₀ ["]	7.6	6.7	7.5	9.0
E _B [%]	510	420	390	350
H _S [JISA]	61	58	47	55

大内新興化学工業株式会社