

クロロスルホン化ポリエチレンにおける 加硫促進剤の加硫性能について (1)

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) は、耐候性、耐オゾン性、耐熱性、耐油性、耐化学薬品性に優れ、ガス用ホース類、電線、自動車部品などの耐久性が要求される製品に使用されている。近年、自動車部品を始めとする各種機器の性能向上、保証期間の延長などが要求されており、より高性能、高品質のゴム材料が望まれている。クロロプレンゴム (CR) を上回る耐オゾン性、耐熱性を持つ CSM は、こうした背景から優れたゴム材料として期待されている。

CSM の特長を充分発揮させるためには、加硫系の選択が重要となる。CSM の加硫反応は複雑で多くの加硫方法が提案され、その代表的な方法が紹介されている (表 1 に示す)¹⁾。最も普通に用いられている CSM の加硫方法は、酸化鉛や酸化マグネシウムなどの金属酸化物 (受酸体及び架橋剤として作用) と加硫促進剤 (TRA, TT など) を併用したものである。すなわち、金属酸化物単独では十分な加硫を行うことはできず、加硫促進剤を併用する必要がある。CSM 中に架橋点として存在す

るクロロスルホン基 ($-\text{SOCl}_2$) が、熱的に不安定なため加硫中に分解し、ラジカルや二重結合が生成され、加硫促進剤から放出された活性硫黄と反応し、硫黄架橋を形成すると考えられ、CSM における金属酸化物と加硫促進剤の併用加硫系は、イオン結合と硫黄による共有結合とが混在すると考えられている²⁾。

今回は、CSM の汎用加硫系 (白色、明色製品向き) として用いられている酸化マグネシウム (MgO)、ペンタエリスリトール (PER)、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (TRA) に、更にほかの加硫促進剤、加硫剤を併用した場合の効果 (耐スコーチ性、加硫挙動) について紹介する。CSM は、加工中に発熱しやすく加工安全性 (耐スコーチ性) に留意する必要がある。実験結果から、MgO/PER/TRA 加硫系に、ノクセラ-DM 及びバルノック PM を更に併用すると耐スコーチ性が改善されることが認められる。

また、ノクセラ H, D, M-60, S などの加硫促進剤の併用は、加硫速度 [$t_{c(90)}$] を速めるが、耐スコーチ性は悪くなる。

引用文献

- 1) 浅田泰司: ポリマーの友, 20 (8) 499 (1983)
- 2) 角田卓二ら: ポリマーダイジェスト, 35 (10) 25 (1983)

実験

1. 配合

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)* 100, 酸化チタン 35, 軽質炭酸カルシウム 50, 酸化マグネシウム 4, ペンタエリスリトール 3, 加硫促進剤試料 (表 2 に示す)
* 塩素含有量 35%, 硫黄含有量 1.0%, ムーニー粘度 $\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})$ 55

2. ムーニースコーチ及びレオメータ試験

ムーニースコーチ試験: JIS K 6300-'84 に準拠, $\text{ML}-1 (125^\circ\text{C})$

レオメータ試験: モンサント ODR-100, 160°C

表 1 CSM 加硫系¹⁾

CSM 加硫系	特 色
汎用製品向け 金属酸化物配合	MgO 加硫系 ○ 特別な耐水性。耐化学薬品性を必要としない場合に使用する ○ 白~着色製品向け (最大の着色安定性)
	MgO/PER 加硫系 ○ PER (ペンタエリスリトール), 多価アルコール ○ 耐水性。耐化学薬品性をや劣る ○ 白~着色製品向け (紫外線露後のたわみ性良好)
	PbO 加硫系 ○ 耐水性。耐化学薬品性良好 ○ 加工助剤ステアリン酸でかなりスコーチする ○ 黒物製品専用 (加硫時 PbS 生成)
	PbO/MgO 加硫系 ○ 金属酸化物加硫系中最長の耐熱性。耐油性 ○ 黒物製品専用
	三極基性 マレイン種鉛加硫系 ○ 加工性良好 ○ 電気絶縁性。耐熱性。耐老化性良好 ○ 着色製品向け (白は無理)
特殊製品向け 特殊配合	エポキシ加硫系 ○ 耐水性。耐化学薬品性 (特に、耐酸化性薬品性) がすぐれる ○ 粘着性あり (金属との接着力が強い) ○ 引張応力低く、 E_5 と PS が大きい ○ 白~着色製品向け
	過酸化物加硫系 ○ 圧縮永久ひずみにすぐれる ○ 耐熱性。耐油性がすぐれる ○ 白~着色製品向け (純白の加硫物)
	マレimid加硫系 ○ 耐熱性。耐油性がすぐれ。圧縮永久ひずみも良好 ○ T_5 , E_5 がかなり低い ○ 白~着色製品可能

表 2

加硫促進剤 () phr	ムーニスコーチ試験			レオメータ試験		
	V_m	t_5	t_{95}	M_{HF} [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
[TRA +アルデヒドアンモニア, アルデヒドアミン, チオウレア, グアニジン系加硫促進剤併用]						
1. ノクセラー TRA (2)	63	10.6'	17.9'	6.2	2.8'	11.0'
2. ノクセラー TRA (2.5)	59	9.4'	15.9'	6.2	2.6'	9.2'
3. ノクセラー TRA (2)+ノクセラー H (0.5)	84	2.9'	4.2'	6.4	1.1'	7.5'
4. " + " 8 (0.5)	89	3.9'	8.5'	6.0	1.5'	9.0'
5. " + " TMU (0.5)	82	5.4'	9.9'	6.2	2.1'	7.6'
6. " + " D (0.5)	106	3.0'	4.5'	6.0	1.2'	5.2'
[TRA +チアゾール, スルフェンアミド系加硫促進剤併用]						
7. ノクセラー TRA (2)+ノクセラー M (0.5)	66	8.7'	16.9'	5.8	2.8'	9.6'
8. " + " DM (0.5)	61	13.5'	30.0'	5.9	4.0'	11.4'
9. " + " DM (1.0)	60	15.0'	34.3'	5.6	4.4'	12.0'
10. " + " 64 (0.5)	63	9.4'	16.0'	6.0	2.6'	9.0'
11. " + " M-60 (0.5)	88	4.0'	6.2'	6.0	1.3'	8.2'
12. " + " MDB (0.5)	63	10.0'	15.5'	6.0	2.7'	8.9'
13. " + " MSA (0.5)	63	9.1'	13.9'	5.9	2.6'	8.6'
[TRA +チウラム, ジチオカルバメート系加硫促進剤併用]						
14. ノクセラー TRA (2)+ノクセラー TT (0.5)	66	8.8'	15.0'	6.0	2.5'	8.0'
15. " + " TS (0.5)	66	8.5'	14.0'	5.9	2.6'	8.6'
16. " + " S (0.5)	82	2.9'	4.9'	6.0	1.3'	7.0''
17. " + " EZ(0.5)	69	9.1'	16.8'	5.9	2.8'	8.6'
[TRA +加硫剤併用], [TT, TET +硫黄併用]						
18. ノクセラー TRA (2) +バルノック R (0.5)	69	5.4'	7.0'	6.1	1.5'	6.5'
19. " +バルノック PM (0.5)	63	11.5'	21.7'	6.1	3.0'	11.8'
20. " + " PM (1.0)	62	13.6'	29.0'	6.2	3.4'	14.0'
21. " +DM (0.5)+PM (1.0)	61	14.0'	40.3'	5.9	4.6'	14.5'
22. ノクセラー TT (2)+硫黄 (1.0)	63	7.6'	13.3'	6.4	2.6'	8.2'
23. " TET (2)+ " (1.0)	64	9.3'	20.8'	6.2	4.1'	14.0'

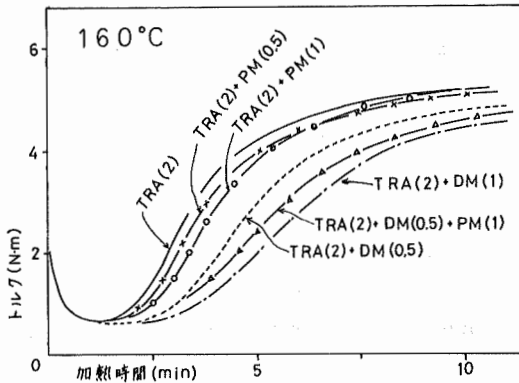


図1 レオメータ加硫曲線 (TRA 加硫におけるノクセラー DM, バルノック PM のリターダー効果)

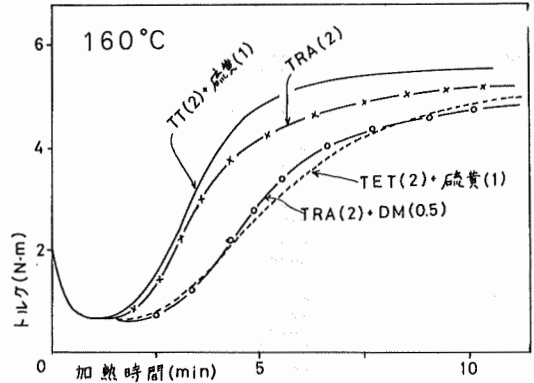


図2 レオメータ加硫曲線 (TRA 加硫と TT, TET +硫黄併用加硫)

大内新興化学工業株式会社