

バルノック PM について (2)

〔NR 配合における加硫剤としての使い方(1)〕

先に (No. 283), 加硫剤バルノック PM (N, N'-m-フェニレンジマレイミド) について, 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) における配合実験例の一部を紹介し, 特にジエン系ゴムの場合に, バルノック PM を使用した加硫 (マレイミド架橋) の特徴は, 通常の硫黄加硫に比べて耐加硫戻りに性において, 高温加硫系に適していることを述べた。

高温で短時間に加硫を行うことは, 加工工程が合理化され, コストダウンにつながるため, ゴム工業では大きな課題となっている。天然ゴム, 合成イソプレンゴムを主体とした, 特に厚物ゴム製品の高温度加硫では, 表層部が深層部に比べ, 過加硫状態となりやすく, 加硫戻りが激しく起こり, 著しい物性の低下をきたす。

現在, 耐加硫戻り性の優れた加硫系として, 低硫黄加硫, 無硫黄加硫, 過酸化物加硫, キノイド加硫, ウレタン加硫などが推奨されているが, 引張強さ及び引裂き強さの低下, プルーム, 臭気, 汚染などの問題がある。ここで紹介するバルノック PM によるマレイミド加硫は, 前記の加硫系よりも耐加硫戻りに性において, 臭気も認められないため, 工業的に興味を持たれる。

バルノック PM の高温加硫性能 (NR 配合) について, 実験例 1 及び実験例 2 で紹介する。

図 1 のキュラストメータ加硫曲線から, バルノック PM 単独では加硫性能は小さいが, ノクセラー DM を併用すると加硫性能は著しく高まる。また, 150℃ 以上の高温において, 加硫性能が著しく高まり, 更に 190℃ の高温加硫でも加硫戻りを起こさないことが認められる。また, 表 1, 表 2 及び図 2 に, バルノック PM とノクセラー DM (ノクセラー TT) の組合せに, 更に硫黄及び硫黄供与体 (バルノック R, ノクセラー TRA) を併用した場合の加硫性能を示した。表 2 から, バルノック PM とノクセラー DM の組合せだけでは, 引張強さは低い, 硫黄及び硫黄供与体を少量併用することによって, 高温加硫物の引張強さは, 著しく向上することが認められる。また, バルノック PM とノクセラー DM の組合せに, 更に硫黄を 0.1~0.5 phr 併用すると, スコアタイムが長くなり, 加工安全性が向上し (ただし, 加硫速度は若干遅れる), 著しい加硫戻りを起こすことなく

(表 1 及び図 2), 過加硫状態においても安定した引張強さの大きい加硫物が得られることがわかる (表 2)。

バルノック PM とノクセラー DM の組合せに, 更に硫黄及び硫黄供与体を少量併用すると, バルノック PM によるマレイミド架橋と平行して, 硫黄架橋も同時に形成されるため, 引張強さの大きい加硫ゴムが得られるものと思われる。

NOC 技術ノート訂正事項

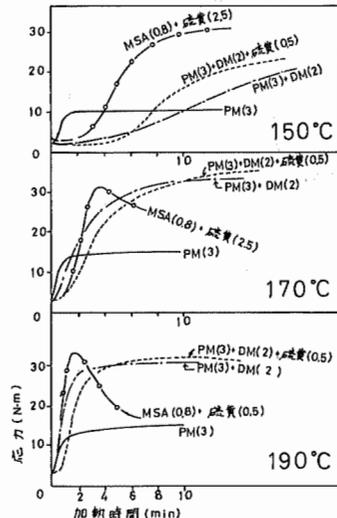
No. 283, (日ゴム協誌 57(7)470(1984))

左欄, 表 1 [誤] ノクラック AW → [正] N, N'-ジフェニルエチレンジアミン

〔実験例 1〕 バルノック PM の加硫挙動 (NR 配合)

配合) NR100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF ブラック 40, 加硫系 (図中に示す)

図 1 キュラストメータ加硫曲線



〔実験例 2〕 バルノック PM の高温加硫性能 (NR 配合)

2.1 配合	NR	100
	ステアリン酸	3
	酸化亜鉛	5
	HAF ブラック	40
	試料 (加硫系)	表 1 に示す

2.2 ムーニースコーチ及びキュラストメータ試験

表 1

加硫系 ()phr	ムーニースコーチ試験 ML-1 (125°C)			キュラストメータ (190°C)			加硫戻り トルク保 持率(%)*
	V _m	t _b	t ₉₅	M _H [N.m]	t' _{C(10)}	t' _{C(100)}	
1. PM(3)+DM(2)	20	11.2'	24.3'	32	10"	1'30"	99
2. PM(2)+DM(2)+硫黄(0.5)	18	16.0'	24.0'	31	30"	2'20"	97
3. PM(3)+DM(2)+硫黄(0.1)	17	22.8'	47.6'	31	20"	2'10"	98
4. " + " + " (0.3)	18	21.5'	35.4'	32	20"	3'00"	98
5. " + " + " (0.5)	18	17.5'	27.1'	34	30"	2'30"	97
6. " + " + " (1.0)	19	13.9'	19.3'	38	30"	1'30"	91
7. " + " + " (2.0)	19	11.1'	14.9'	44	30"	1'00"	75
8. " + " + R (1.0)	18	16.5'	30.9'	32	20"	1'50"	94
9. " + " + TRA (1.0)	18	8.1'	12.5'	39	20"	1'40"	95
10. " + TT (2)	19	9.0'	12.1'	34	20"	1'20"	99
11. " + " + 硫黄(0.5)	20	7.5'	10.0'	38	10"	1'20"	97
12. DM(2)+硫黄(0.5)	18	18.0'	23.5'	20	20"	50"	57
13. TT (4)	19	7.4'	9.5'	32	10"	50"	88
14. MSA (0.8)+硫黄(2.5)	18	26.0'	30.0'	34	20"	50"	55

*トルク保持率(%)=(最高トルクから更に10分間過加硫後のトルク値/最高トルク値)×100%

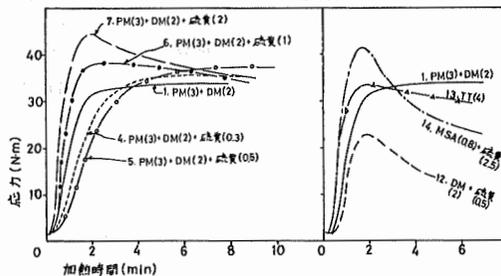
2.3 引張試験

加硫温度 190°C, プレス加硫, JIS K 6301-'75に準拠

表 2

加硫系 ()phr	加硫時 間(分)	T _B (MPa)	E _B (%)	M ₁₀₀ (MPa)	H _S (JISA)	加硫系 ()phr	加硫時 間(分)	T _B (MPa)	E _B (%)	M ₁₀₀ (MPa)	H _B (JISA)
1. PM+DM	5	14.5	330	2.1	62	8. PM+DM+R	5	19.5	470	2.0	62
(3) (2)	12	12.7	320	2.0	61	(3) (2) (1)	12	18.6	470	1.8	62
2. PM+DM+硫黄	5	16.7	400	2.0	62	9. " + " + TRA 5	22.1	490	2.1	67	
(2) (2) (0.5)	12	17.6	410	1.9	62	(1) 12	20.5	430	2.3	67	
3. PM+DM+硫黄	5	17.4	430	1.9	62	10. PM+TT	5	17.7	450	2.0	58
(3) (2) (0.1)	12	15.5	360	1.8	62	(3) (2)	12	18.8	460	2.1	57
4. " + " + 硫黄	6	21.2	480	2.0	63	11. " + " + 硫黄	5	21.6	400	2.5	68
(0.3)	13	20.0	440	2.1	64	(0.5) 12	21.1	410	2.4	67	
5. " + " + 硫黄	6	21.5	460	2.3	68	12. DM+硫黄	4	9.8	420	0.8	40
(0.5)	13	19.0	440	2.1	67	(2) (0.5)	10	加硫ゴム発泡			
6. " + " + 硫黄	5	20.6	440	2.3	68	13. TT (4)	4	22.0	500	1.7	59
(1.0)	12	20.4	470	2.4	69	10	20.6	510	1.8	63	
7. " + " + 硫黄	4	17.5	380	2.7	70	14. MSA + 硫黄	4	12.5	400	1.2	50
(2.0)	10	16.5	380	2.7	69	(0.8) (2.5)	10	7.5	400	1.0	44

図 2 キュラストメータ加硫曲線, 加熱温度 190°C



大内新興化学工業株式会社