

バルノック PM について (3)

〔NR 配合における加硫剤としての使い方 (2)〕

先に(No. 285), 加硫剤バルノック PM(N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド)とノクセラー DM の組合せに, 更に硫黄を0.1~0.5 phr 添加すると, スコーチタイムが長くなり, 加工安全性が向上し, (ただし, 加硫速度は若干遅れる), 高温加硫(190°C)において, 加硫戻りを起こすことなく, 過加硫状態においても安定した引張強さ及び引張応力の大きい加硫物が得られることを紹介した。

今回は, 更に NR 配合において, 通常の硫黄加硫系(ノクセラー DM+硫黄, ノクセラー MSA+硫黄)に, バルノック PM を添加した場合の加硫挙動について, ムーニースコーチ試験(125°C), レオメータ試験(145°C, 170°C, 190°C)及び引張試験(145°C, 170°C, 190°C加硫物)結果を紹介し, 通常の硫黄加硫系にバルノック PM を添加した場合の特徴について述べる。

ノクセラー DM と硫黄の加硫系(表3の試験 No. 2 及び No. 5)の場合では, 170°C 及び190°C の高温加硫で得られた加硫物は, 天然ゴムの通常の加硫温度(145°C)で得られた加硫物に比べて, 引張強さ及び引張応力(M_{300})の著しい低下が認められ, 加硫戻り現象が認められる。これら高温加硫での加硫戻りの著しい硫黄加硫系に, 更にバルノック PM を少量添加した加硫系(試験 No. 3, 4, 6, 7)では, 170°C 及び190°C の高温加硫でも加硫戻りが抑制され, 引張強さ及び引張応力の低下が著しく抑制されていることが認められる(表3)。特に, 試験 No. 7 のノクセラー DM (2 phr) + 硫黄(0.5 phr) + バルノック PM (3 phr) の組合せでは, 190°C の高温加硫でも, 引張応力(M_{300})の低下は全く認められず, 耐加硫戻り性に著しく優れていることがわかる(表3, 図1)。通常の硫黄加硫において, 硫黄の添加量を減らし, その分バルノック PM を添加補うことによって, より耐加硫戻り性, 耐熱性の優れた加硫物が得られ, 高温加硫でも引張強さ及び引張応力の大きい加硫物が得られる。

硫黄加硫におけるバルノック PM の添加効果(マレイミド架橋形成による引張応力の増加及び耐加硫戻り性の向上)は, ノクセラー DM 及びノクセラー TT などのジスルフィド系の加硫促進剤が使用されている硫黄加硫系で, 特に著しく認められる。また, ノクセラー MSA などのスルフェンアミド系の加硫促進剤を使用した硫黄加

硫の場合でも, バルノック PM の添加効果は認められるが, ノクセラー DM を使用した硫黄加硫系の場合に比べて, 得られる加硫物の引張応力(M_{300})は低い(表3)。

次回に続く。

実 験

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

2. ムーニースコーチ試験 JIS K 6300-74'に準拠
表1 ML-1(125°C)

No.	加硫系	t_5	t_{35}
1.	DM(2)+PM(3)	7.8'	13.8'
2.	DM(1)+硫黄(2)	10.0'	12.5'
3.	DM(1)+硫黄(2)+PM(1)	11.0'	14.7'
4.	DM(1)+硫黄(2)+PM(2)	11.1'	14.6'
5.	DM(2)+硫黄(1)	11.7'	15.2'
6.	DM(2)+硫黄(1)+PM(2)	12.9'	17.9'
7.	DM(2)+硫黄(0.5)+PM(3)	15.5'	23.0'
8.	MSA(2)+硫黄(1)+PM(2)	36.3'	49.2'
9.	MSA(2)+硫黄(0.5)+PM(3)	38.0'	55.6'

3. レオメータ試験

表2 モンサント ODR-100

No.	加硫系	測定温度(°C)	M_H [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1.	DM+PM (2)+(3)	145	2.7	4.5'	31.0'
		170	2.8	1.6'	7.1'
		190	2.9	0.9'	3.8'
2.	DM+硫黄 (1)+(2)	145	3.4	4.0'	17.0'
		170	3.0	1.6'	4.1'
		190	2.7	0.9'	2.1'
3.	DM+硫黄+PM (1)+(2)+(1)	145	3.5	4.8'	21.5'
		170	3.2	1.7'	5.5'
		190	2.9	0.9'	2.1'

4.	DM(1) + 硫黄(2) + PM(2)	145	4.2	4.7'	27.5'
		170	3.8	1.7'	6.5'
		190	3.4	0.9'	2.4'
5.	DM(2) + 硫黄(1)	145	3.2	4.7'	18.5'
		170	2.8	1.7'	3.4'
		190	2.6	0.9'	1.5'
6.	DM(2) + 硫黄(1) + PM(2)	145	3.8	5.5'	27.0'
		170	3.8	1.7'	7.0'
		190	3.4	0.9'	2.5'
7.	DM(2) + 硫黄(0.5) + PM(3)	145	3.3	6.2'	27.5'
		170	3.7	2.5'	10.6'
		190	3.8	1.0'	4.5'
8.	MSA(2) + 硫黄(1) + PM(2)	145	3.7	13.5'	29.5'
		170	3.4	3.1'	6.8'
		190	3.1	1.2'	2.5'
9.	MSA(2) + 硫黄(0.5) + PM(3)	145	3.3	15.0'	40.0'
		170	3.7	3.7'	11.4'
		190	3.1	1.4'	3.4'

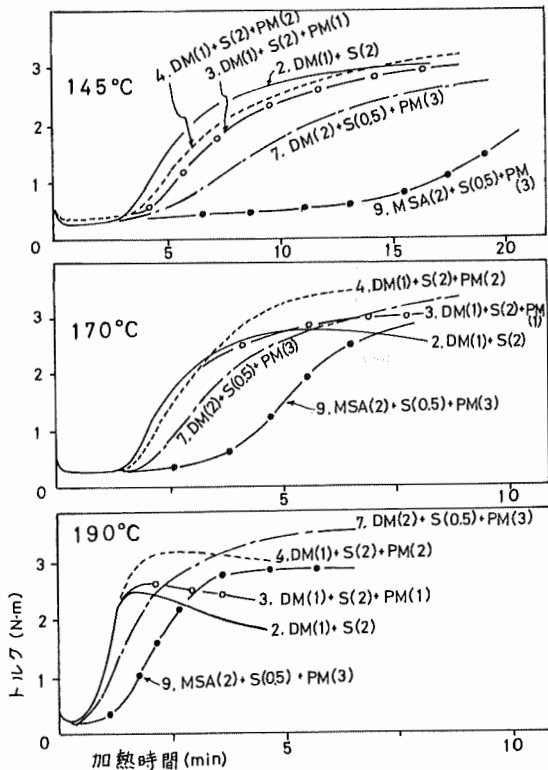


図1. レオメータ加硫曲線(モンサントODR-100)

4. 引張試験

表3 JIS K 6301-75 に準拠

加硫系 No.	加硫温度・時間		T_B [MPa]	E_B [%]	M_{300} [MPa]	H_s [JIS A]
	°C	分				
1.	DM(2)	145 35	19.0	370	14.0	63
		45	20.0	370	14.8	65
	+	170 8	19.1	350	14.7	63
		12	18.4	340	15.5	64
	PM(3)	190 6	15.0	300	15.5	60
		8	16.1	300	16.1	60
2.	DM(1)	145 20	26.6	490	12.7	64
		30	25.1	460	13.5	64
	+	170 5	25.2	520	10.4	63
		8	17.6	450	8.6	61
	硫黄(2)	190 4	14.2	450	6.4	56
		6	13.4	450	7.6	55
3.	DM(1)	145 25	26.5	480	13.5	66
		35	25.2	450	13.9	67
	+	170 8	22.2	460	11.4	65
		12	22.7	460	11.6	65
	硫黄(2)	190 4	15.7	430	8.6	60
		6	16.6	420	9.3	60
4.	DM(1)	145 30	27.8	450	16.4	68
		40	26.7	430	16.5	68
	+	170 8	25.0	460	13.4	67
		12	23.1	430	13.7	68
	硫黄(2)	190 4	21.9	440	12.3	66
		6	19.6	410	12.6	66
5.	DM(2)	145 20	26.8	520	11.8	63
		30	26.1	500	11.8	63
	+	170 5	23.9	530	9.6	60
		8	23.2	520	9.8	61
	硫黄(1)	190 4	17.7	490	7.8	58
		6	15.9	500	6.2	55
6.	DM(2)	145 30	28.2	460	15.6	68
		40	27.5	440	17.0	69
	+	170 8	25.2	450	14.3	67
		12	24.9	430	14.8	68
	硫黄(1)	190 4	24.9	450	13.5	65
		6	23.7	440	13.7	66
7.	DM(2)	145 30	26.4	470	14.2	69
		40	26.9	460	15.5	70
	+	170 12	25.4	430	15.6	69
		18	26.1	430	16.2	70
	硫黄(0.5)	190 6	24.3	400	15.5	68
		8	24.8	410	15.9	68
8.	MSA(2)	145 35	27.1	470	14.9	67
		45	26.7	450	15.5	69
	+	170 8	25.4	480	12.8	67
		12	24.1	460	12.4	66
	硫黄(1)	190 4	23.8	460	12.4	65
		6	23.6	460	12.1	65
9.	MSA(2)	145 45	26.6	490	13.7	68
		55	25.9	470	13.3	68
	+	170 12	24.5	470	12.6	67
		18	24.1	460	12.7	68
	硫黄(0.5)	190 6	22.3	430	12.9	63
		8	21.7	420	13.3	65

大内新興化学工業株式会社