

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 (2)

先に (No. 284), クロロスルホン化ポリエチレン (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) の組合せに, 更にはほかの加硫促進剤, 加硫剤を併用した場合の加硫挙動 (ムーニースコッチ試験, レオメータ試験) について検討し, ノクセラー DM 及びバルノック PM (N, N'-m-フェニレンジマレイミド) を併用すると耐スコッチ性が向上することを紹介した (CSMは, 加工中に発熱しやすいため, スコッチしやすく, 加工安全性すなわち耐スコッチ性の優れた加硫系が望まれている)。

今回は, 先の実験 (No. 284) の続きとして (MgO/PER/TRA 加硫系に, ほかの加硫促進剤, 加硫剤を併用した場合の加硫性能), 加硫物性 (引張試験, 圧縮永久ひずみ試験, 熱老化試験) について紹介する。

加硫物の引張強さ (T_B) は, 加硫促進剤及び加硫剤を併用しても向上は認められないが, 引張応力 (M_{300}) は, ノクセラー H, D, M-60 及びバルノック R, PM を併用すると増大し, ノクセラー M, DM を併用すると低下することが認められる (表 2 の引張試験)。

ノクセラー H, D, M-60 の併用は, 加硫速度及び加硫物の引張応力を増大させるが, 耐スコッチ性は悪くなる。また, ノクセラー DM の併用は耐スコッチ性を向上させるが, 加硫物の引張応力を低下させ, 圧縮永久ひずみを悪くする傾向が認められる (表 2 の圧縮永久ひずみ試験)。

一方, バルノック PM の併用は耐スコッチ性を向上させるとともに, 加硫物の引張応力を高め, 圧縮永久ひずみも向上させる特徴が認められる (表 2 の圧縮永久ひずみ試験)。バルノック PM (N, N'-m-フェニレンジマレイミド) は, クロロスルホン化ポリエチレンの加硫剤 (マレイミド架橋) として作用することが知られており^{1) 2) 3)}, アミン系化合物 (例ノクラック AW) が架橋開始剤となり, 図 1 に示した様にマレイミド架橋が形成され, 圧縮永久ひずみ性の優れた加硫物が得られる。

また, 耐熱性では, MgO/PER/TRA 加硫系に, ほかの加硫促進剤, 加硫剤を併用しても特に大きな改善は認められない。

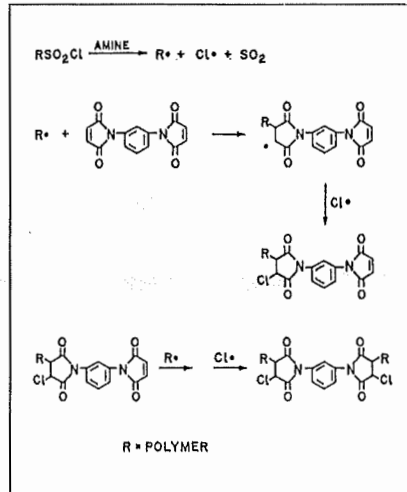


図 1 クロロスルホン化ポリエチレンのマレイミド架橋

クロロスルホン化ポリエチレン加硫物の熱老化後の引張強さは大きく変わらないが, 伸びが低下しゴム弾性がそこなわれる。クロロスルホン化ポリエチレンの耐熱性向上には, 過酸化分解型の酸化防止剤であるノクラック NBC の添加が有効である⁴⁾ (表 1)。

引用文献

- 1) JAMES R. WOLFE et al: *Rubber Age*, 103 (6) 60 (1971)
- 2) 角田卓二ら: ポリマーダイジェスト, 35 (10) 25 (1983)
- 3) NOC 技術ノート No. 283: 日ゴム協誌, 57 (7) 469 (1984)
- 4) 郷田兼成: 合成ゴム加工技術全書「ハイパロン」, 大成社 (昭和48年)

実験 (No. 284 の続き)

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 $ML_{1+4}(100^\circ C) 55$

[表1]⁴⁾ 老防 NBC の添加効果

配合…ハイバロン40: 100, 酸化マグネシウム: 8, チタン白: 20, ハードクレール: 50, 炭カル: 50, 塩素化パラフィン (40%): 25, ワセリン: 3, パラフィン: 3, ステアリン酸: 2, ペンタエリスリトール (200メッシュ): 3, 促進剤 TRA: 1.5, 老防 NBC: 変量

NBC 添加量 (phr)	0	1	2	3
スコータイム MS (121°C)	V_m 17 t_5 (min) 19	17 19	17 17	17 15
加硫物性 (16kg/cm ² ×30 sec)	200%引張応力 (kg/cm ²) 74 引張強さ (kg/cm ²) 127 伸び (%) 480 永久伸び U.L. (cm) 1.12	49 127 550 1.07	39 120 590 1.04	33 134 600 1.09
熱究気老化 (121°C×10日)	引張強さ (kg/cm ²) 156 伸び (%) 140 引張強さ保持率 (%) 123 伸び保持率 (%) 29	134 200 105 33	111 260 92 44	106 330 79 55

3. 引張試験, 圧縮永久ひずみ試験及び熱老化試験 JIS K 6301 に準拠

引張試験: 160°C×15分プレス加硫物
圧縮永久ひずみ試験: 160°C×20分プレス加硫物, 70°C×22h
熱老化試験: 160°C×15分プレス加硫物, 空気加熱老化試験 (120°C×168h)

加硫促進剤 (phr)	引 張 試 験				圧縮永久 ひずみ試験	熱 老 化 試 験			
	T_B [MPa]	E_B [%]	M_{300} [Mpa]	H_i [JISA]	[%]	T_B	E_B	M_{100}	H_f [変化]
	[変化率%]								
[TRA+アルデヒドアンモニア, アルデヒドアミン, チオウレア, グアニジン系促進剤併用]									
TRA(2)	15.4	450	7.2	74	39	-9	-55	+149	+6
TRA(2.5)	16.0	440	7.5	74	42	-12	-54	+155	+6
TRA(2) +H(0.5)	17.4	430	9.3	75	38	-8	-63	+164	+8
” +8(0.5)	15.9	440	7.3	74	38	-12	-55	+158	+5
” +TMU(0.5)	16.2	430	7.6	75	42	-10	-51	+158	+5
” +D(0.5)	16.7	430	8.2	76	43	-11	-55	+170	+5
[TRA+チアゾール, スルフェニアミド系促進剤併用]									
TRA(2) +M(0.5)	16.2	480	6.8	73	39	-18	-49	+135	+5
” +DM(0.5)	16.2	480	6.4	73	40	-19	-55	+148	+5
” +DM(1)	16.4	510	5.8	73	45	-21	-49	+125	+5
” +64(0.5)	16.4	470	7.3	74	38	-10	-51	+158	+4
” +M-60(0.5)	16.0	450	7.6	74	41	-8	-63	+164	+8
” +MDB(0.5)	16.2	470	7.1	74	40	-11	-55	+170	+5
” +MSA(0.5)	15.4	460	7.2	74	40	-17	-57	+141	+6
[TRA+チウラム, ジチオカルバメート系促進剤併用]									
TRA(2) +TT(0.5)	15.9	450	7.1	74	39	-10	-53	+146	+6
” +TS(0.5)	15.6	450	7.1	74	40	-11	-56	+157	+5
” +S(0.5)	15.6	450	7.6	75	39	-8	-56	+154	+5
” +EZ(0.5)	16.0	460	6.5	74	38	-15	-55	+170	+5
[TRA+加硫剤併用]									
TRA(2) +R(0.5)	16.3	430	7.9	75	41	-11	-53	+152	+5
” +PM(0.5)	15.4	450	7.9	75	35	-10	-60	+145	+4
” +PM(1)	16.9	450	8.7	76	34	-10	-56	+133	+4
” +DM(0.5)+PM(1)	16.1	480	7.6	75	37	-11	-54	+130	+4
[TT, TET+硫黄併用]									
TT(2) +硫黄(1)	17.1	430	8.5	76	46	-12	-53	+141	+4
TET(2) +硫黄(1)	15.2	430	7.2	74	45	-3	-58	+180	+6

大内新興化学工業株式会社