

バルノック PM について (7)

〔EPDM 用架橋助剤(2)〕

先に(No. 291), EPDM の過酸化物加硫における架橋助剤(Co-agent)として, バルノック PM (N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド)を使用した場合の加硫挙動(ムーニースコーチ, キュラストメータ)及び加硫物の引張物性について紹介した. バルノック PM を架橋助剤として使用することにより, 加硫速度が早くなり, また, 加硫物の引張応力が著しく高まることが認められた.

N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド(バルノック PM)の過酸化物加硫における架橋助剤としての作用は, P. Kovacic ら¹⁾, また井本²⁾によって考察されている. 過酸化物によって生成されたポリマーラジカルと N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド(バルノック PM)が反応し, 更に図 1 に示した様な連鎖移動反応を行ない, 架橋効率は大きくなる. 2 官能基を持つバルノック PM は, 1 個の橋かけと新しいポリマーラジカル 1 個を生成するため架橋効率は 1 より大きくなる. また, EPDM の様な二重結合を持つポリマーでは, 生長反応により更に架橋

効率が增大すると推定されている.

また, 井本²⁾は, EPDM の過酸化物加硫において, 各種架橋助剤を添加した場合の加硫物性について検討し, その中で特に N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド(バルノック PM)は, 引張応力の大きい加硫物が得られることを認めている. すなわち, N,N'-*m*-フェニレンジマレイミド(バルノック PM)は, 架橋密度を増大させ, かつそのホモポリマーが硬く, そのフィラー効果が大きいため, 加硫物の引張応力が増大したものと推定している.

今回は, 先の(No. 291)の継続実験(EPDM の過酸化物加硫における架橋助剤としてのバルノック PM の添加効果)として, 4. 引裂試験, 反ばつ弾性試験, 5. 圧縮永久ひずみ試験, 6. 熱老化試験結果を紹介する.

バルノック PM を架橋助剤として添加することによって, 反ばつ弾性(表 1)及び耐圧縮永久ひずみ(表 2, 図 2)の向上が認められる. また, 耐熱性(表 3)も向上する傾向が認められる.

引用文献

- 1) P. Kovacic et al: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1187 (1959)
- 2) 井本 稔ら: 日本ゴム協誌, **42**(12), 1016 (1969)

実験(No. 291の継続)

配合) EPDM 100, SRF ブラック 70, 酸化亜鉛 5, パラフィン系油 10, ジクミルパーオキサイド 2.7, 架橋助剤試料(表中に示す)

4. 引裂試験, 反ばつ弾性試験

JIS K 6301に準拠

(表 1) 160°C プレス加硫物

架橋助剤 試料()phr	加硫 時間	引裂強さ(B型) 反ばつ弾性率	
		T _R (KN/m)	(%)
1. 無添加	40'	27	53
2. PM (0.5)	40'	23	55
3. " (1)	40'	19	56
4. " (2)	35'	18	57
5. " (4)	30'	16	57

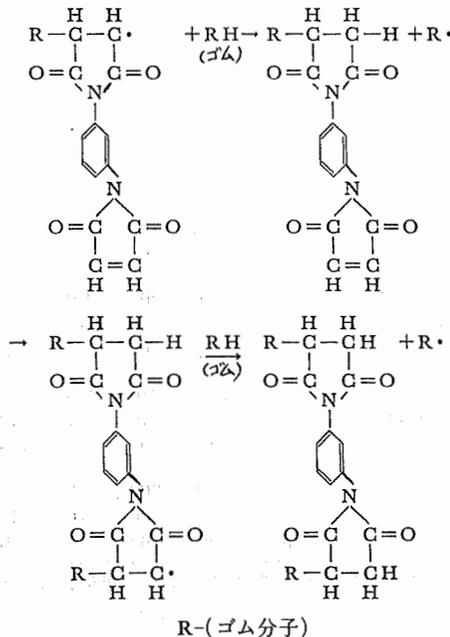


図 1 バルノック PM の加硫機構 (連鎖移動)

6.	TAIC (0.5)	40'	23	54
7.	" (1)	40'	22	55
8.	" (2)	40'	20	57
9.	" (4)	40'	16	57

10.	TMPTM (2)	40'	26	54
11.	" (4)	40'	24	54

12.	EDMA (2)	40'	23	54
13.	" (4)	40'	23	54

5. 圧縮永久ひずみ試験

(表2) 160°C×45分プレス加硫物, JIS K 6301に準拠

架橋助剤 試料()phr	圧縮永久ひずみ, CS(%)		
	120°C×22 h	150°C×22 h	150°C×96 h
1. 無添加	10	9	17
2. PM (0.5)	7	7	12
3. " (1)	5	6	10
4. " (2)	5	5	9
5. " (4)	5	5	9

6. TAIC (0.5)	7	7	14
7. " (1)	6	6	13
8. " (2)	6	6	11
9. " (4)	5	5	11

10. TMPTM (2)	7	8	14
11. " (4)	7	8	14

12. EDMA (2)	6	7	13
13. " (4)	7	7	12

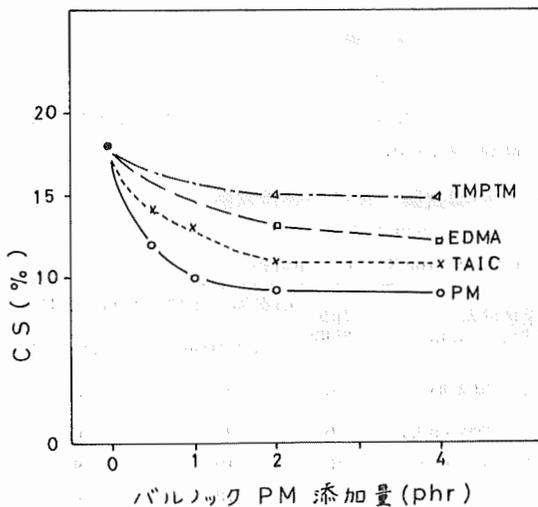


図2 圧縮永久ひずみ, 150°C×96 h

6. 熱老化試験JIS K 6301に準拠,
空気加熱式老化試験機 (150°C)
(表3) 160°C×40分プレス加硫物

架橋助剤 試料() phr	老化時 間(h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S
		変化率 (%)			(変化)
1. 無添加	0	15.3	240	3.1	69
	72	-22	-17	+26	+4
	168	-67	-54	+35	+6

2. PM (0.5)	0	11.0	180	4.1	70
	72	-2	-11	+24	+4
	168	-55	-50	-	+5

3. " (1)	0	10.4	150	4.7	72
	72	-9	0	+19	+4
	168	-56	-53	-	+5

4. " (2)	0	9.5	140	6.1	74
	72	-8	-14	+8	+2
	168	-55	-57	-	+4

5. " (4)	0	10.6	100	9.6	78
	72	-32	-20	-	+2
	168	-76	-70	-	+4

6. TAIC (0.5)	0	13.7	210	3.6	71
	72	-13	-14	+33	+4
	168	-68	-67	-	+7

7. " (1)	0	14.1	190	4.3	72
	72	-18	-16	+16	+2
	168	-62	-53	-	+6

8. " (2)	0	12.7	170	5.0	72
	72	-38	-29	+20	+4
	168	-79	-89	-	+12

9. " (4)	0	12.7	140	6.4	74
	72	-49	-36	-	+3
	168	-76	-93	-	+11

10. TMPTM (2)	0	14.8	230	3.6	72
	72	-35	-26	+22	+2
	168	-86	-87	-	+11

11. " (4)	0	13.9	200	4.0	72
	72	-47	-30	+15	+4
	168	-80	-95	-	+14

12. EDMA (2)	0	13.2	210	3.6	72
	72	-24	-19	+31	+3
	168	-83	-95	-	+10

13. " (4)	0	13.4	200	4.0	72
	72	-27	-20	+20	+3
	168	-84	-92	-	+10

注) 老化時間0は初期物性を示し, 単位は T_B , M_{100} が²(MPa), E_B が²(%) を示す.

大内新興化学工業株式会社