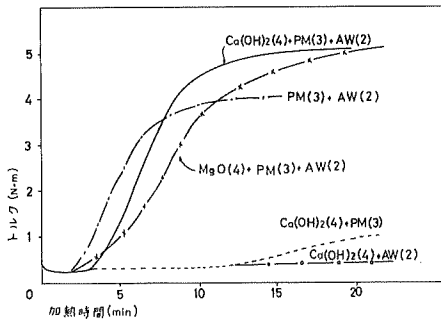


バルノック PM について(8)

(CSM 配合(1))

バルノック PM (N, N'-m-フェニレンジマレイミド) は, CSM(クロソルホン化ポリエチレン)の MgO 1 PER/1 TRA 加硫におけるスコーチ防止剤兼加硫助剤として作用し, また CSM の加硫剤(マレイミド架橋)としても有効である. CSM(MgO/PER/TRA 加硫)に対するスコーチ防止剤としての性能については, 先に(No. 284, No. 288)紹介し, 耐スコーチ性の向上とともに, 加硫物の引張応力及び耐圧縮永久ひずみ性が向上することを述べた. 今回から, CSM の加硫剤としてのバルノック PM の加硫性能及び加硫物性について紹介する.

CSM のバルノック PM による加硫物(マレイミド架橋)は, 耐圧縮永久ひずみ性及び耐熱性に非常に優れている. CSM のバルノック PM による加硫は, 架橋開始剤としてノクラック AW のようなアミン化合物が必要であり, 架橋開始剤がないと架橋は起こらない(図 1). また, 加硫中に生じる HCl, SO₂ ガスの捕捉剤として水酸化カルシウムの添加が必要であり, 加硫性能(加硫速度, トルク)も良好となる(図 1).



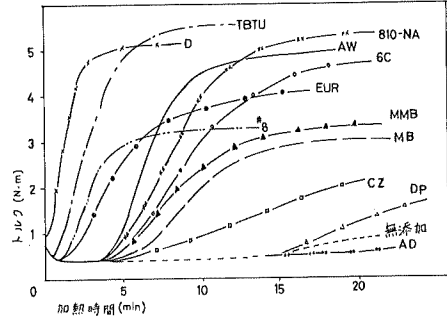
キュラストメータⅢ, 160°C

図 1 CSM のバルノック PM 加硫(マレイミド加硫)

配合) CSM 100, 軽質炭酸カルシウム 50, 酸化チタン 35, サンノック 2, 加硫系(図中に示す)

一般に, CSM のマレイミド加硫は, バルノック PM (3 phr), ノクラック AW (2 phr), 水酸化カルシウム 4 phr の組合せが推奨されている. また, 架橋開始剤として, ノクラック AW のほか, n-ブチルアルデヒドアニリン, N, N'-ジフェニルエチレンジアミンなどが知られている¹⁾²⁾. 上記以外に, ノクラック 810-NA, 6 C などのアルキル-アリアル-p-フェニレンジアミン系, ノクラック TBTU (チオウレア系), ノクラック MB, MMB などのベンジイミダゾール系の老化防止剤や, ノクセラ-D (グアニジン系), ノクセラ-EUR (チオウレア系)などの加硫促進剤も架橋開始剤となる(図 2). しかし, ノクラック DP のようなジアリール-p-フェニレ

ンジアミン系, ノクラック AD, CD のようなジフェニルアミン系の老化防止剤や, ノクセラ-DM 及び CZ のようなチアゾール系及びスルフェンアミド系加硫促進剤は, 架橋開始剤としての能力は小さい(図 2).



キュラストメータⅢ, 160°C

図 2 CSM のバルノック PM 加硫における活性剤の効果

配合) CSM 100, 軽質炭酸カルシウム 50, 酸化チタン 35, サンノック 2, 水酸化カルシウム 4, バルノック PM 3, 活性剤試料 2

また, CSM の白色配合ゴムでは, ノクラック AW などの着色性のある架橋開始剤は不向きであるが, ノクラック MB, MMB は非着色性の架橋開始剤として白色配合ゴムに好適である(ただし, 加硫物の引張応力はノクラック AW に比べて小さい).

今回は, CSM のマレイミド加硫の配合実験例として, 黒色配合例(実験 1)及び白色配合例(実験 2)について, 実験データ(ムーニースコーチ及びキュラストメータ試験結果)を紹介する.

実験 1 の黒色配合例では, 架橋開始剤として, ノクラック AW, N, N'-ジフェニルエチレンジアミンがスコーチタイム及び加硫速度ともバランスの取れた加硫性能を示すことがわかる(表 1). また, 実験 2 の白色配合例では, 架橋開始剤となるノクラック MB, MMB の加硫性能を示した. ノクラック MB, MMB は, ノクラック AW に比べ, 加硫度及び加硫速度は劣っているが(表 2), 加硫ゴムの着色性は AW より小さい. 次回は, 引き続き加硫物性, 圧縮永久ひずみ, 耐熱性について紹介する.

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)

〔実験1. 黒色配合例〕

1・2 配合 クロソルホン化ポリエチレン 100, SRF ブラック 50
アロマ系オイル 10, サンノック 2, 加硫系 (表1中に示す)

1・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, ML-1(125°C)			キュラストメータⅢ, 160°C		
	V _m	t ₅	t ₃₅	M _{HF} [N·m]	t' _{c(10)}	t' _{c(90)}
1. MgO(4)+PM(3)+AW(2)	33	7.0'	23.9'	4.1	2.5'	17'
2. Ca(OH) ₂ (4)+PM(3)+AW(2)	30	8.2'	17.5'	4.3	2.5'	12'
3. " (4)+ " (3)+224(3)	29	9.3'	29.9'	4.1	3'	16.5'
4. " (4)+ " (3)+6C(2)	27	10.8'	33.7'	4.5	5'	26.5'
5. " (4)+ " (3)+DPED*(1)(2)	26	11.5'	14.7'	4.7	1.5'	7'
6. " (4)+ " (3)+MMB(2)	31	7.9'	26.3'	3.4	2'	11'
7. MgO(4)+PER*(2)(3)+TRA(2)	31	9.7'	17.8'	4.1	1.5'	8'
8. " (4)+ " (3)+ " (2)+PM(1)	29	10.9'	30.1'	4.3	2'	12'

実験 No 1~6 はマレイミド加硫, 実験 No 7~8 は MgO/PER/TRA 加硫
*1 N,N'-ジフェニルエチレンジアミン *2 ペンタエリスリトール

〔実験2. 白色配合例〕

2・1 配合 クロソルホン化ポリエチレン 100, 軽質炭酸カルシウム50
酸化チタン35, サンノック 2 加硫系 (表2中に示す)

2・2 ムーニースコーチ及びキュラストメータ試験

表2

加硫系 () phr	ムーニースコーチ, ML-1(125°C)			キュラストメータⅢ, 160°C		
	V _m	t ₅	t ₃₅	M _{HF} [N·m]	t' _{c(10)}	t' _{c(90)}
1. Ca(OH) ₂ (4)+PM(3)+AW(2)	50	9.1'	40.3'	4.6	4'	10'
2. " (4)+ " (3)+MB(2)	44	10.3'	47.5'	3.0	4'	13.5'
3. " (4)+ " (4)+MB(2)	44	9.9'	49.6'	3.5	5'	17'
4. " (4)+ " (3)+MMB(4)	47	7.8'	26.5'	3.9	3'	9.5'
5. Ca(OH) ₂ (4)+PER*(2)(3)+TRA(2)	41	11.2'	24.5'	2.8	2.5'	8.5'
6. MgO(4)+PER*(2)(3)+TRA(2)	45	9.6'	17.4'	5.4	2'	11'

実験 No 1~4 はマレイミド加硫, 実験 No 5~6 は PER/TRA 加硫

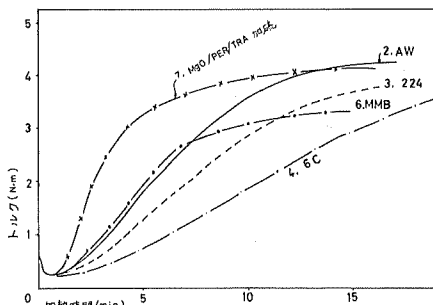


図3 キュラストメータ (Ⅲ型) 加硫曲線, 160°C(実験1の黒色配合例)

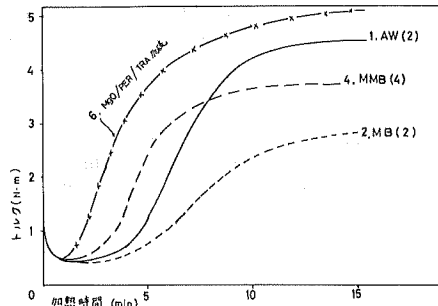


図4 キュラストメータ (Ⅲ型) 加硫曲線, 160°C(実験2の白色配合例)