

## バルノック PM について (11) 〔CSM 配合 (3)〕

バルノック PM (N,N'-m-フェニレンジマレイミド) は、CSM(クロロスルホン化ポリエチレン)の加硫剤として有効であり、バルノック PM とノクラック AW と水酸化カルシウムの三者の組合せによって得られた CSM 加硫物は、圧縮永久ひずみ及び耐熱性に優れていることを先に(No. 293~294)紹介した。

今回は、CSM のカーボン配合において加硫剤のバルノック PM と加硫活性作用をする老化防止剤のノクラック AW をそれぞれ 2~3 phr, 1~2 phr に変量した場合と、またノクラック AW の代りに AW-D (AW の精製試作品)を使用した場合の加硫特性(ムーニスコーチタイム, 加硫速度), 未加硫ゴムコンパウンドの貯蔵安定性及び加硫物特性(引張物性, 圧縮永久ひずみ, 耐油性, 耐熱性)について実験データを紹介する。

スコーチ安全性は、PM を減量しても改善されないが、AW を減量することによって改善される(表1)。また、AW の代りに AW-D を使用するとスコーチ安全性は向上する(表1)。AW の減量は、加硫物の引張応力の低下が認められる(表4)、圧縮永久ひずみ(表4)及び耐熱性(表6)に悪影響は認められない。また、未加硫ゴムコンパウンドの貯蔵安定性について表3に示す。PM/AW/Ca(OH)<sub>2</sub> 加硫系は、MgO/PER/TRA 加硫系と同程度の安定性を示す。しかし、高温、高湿度の状態での貯蔵は、スコーチや加硫阻害が起こる場合があるため、注意を要する。また、表5に PW/AW/Ca(OH)<sub>2</sub> 加硫系によって得た CSM 加硫物の耐油性について示す。耐油性においても良好であることが認められる。

### 2. ムーニスコーチ試験 (JIS K 6300に準拠)

表1

加硫系	配合量 (phr)	測定温度					
		115°C		125°C			
		V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>35</sub>	V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>35</sub>
1. Ca(OH) <sub>2</sub> + バルノック PM + ノクラック AW	(4+3+2)	43	11.3'	57.2'	37	9.1'	25.7'
2. " + " + "	(4+3+1)	40	12.4'	86.2'	37	11.2'	37.4'
3. " + " + "	(4+2+2)	44	12.0'	59.0'	36	9.5'	31.5'
4. " + " + "	(4+3+2)	35	13.8'	84.0'	30	12.5'	33.7'
5. MgO + PER + ノクセラール TRA	(4+3+2)	39	12.4'	31.5'	33	9.4'	16.8'

### 実験

1. 配合 クロロス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(表中に示す), ロール配合

### 3. レオメータ試験

表2. モンサント ODR-100, 160°C

加硫系 phr	M <sub>HF</sub> (N·m)	t' <sub>c(10)</sub>	t' <sub>c(90)</sub>
1. Ca(OH) <sub>2</sub> (4) + PM (3) + AW (2)	4.6	3.1'	14.2'
2. " (4) + " (3) + " (1)	4.3	4.0'	16.6'
3. " (4) + " (2) + " (2)	3.7	2.8'	10.2'
4. " (4) + " (3) + AW-D (2)	4.4	3.8'	14.8'
5. MgO (4) + PER (3) + TRA (2)	4.8	2.2'	10.0'

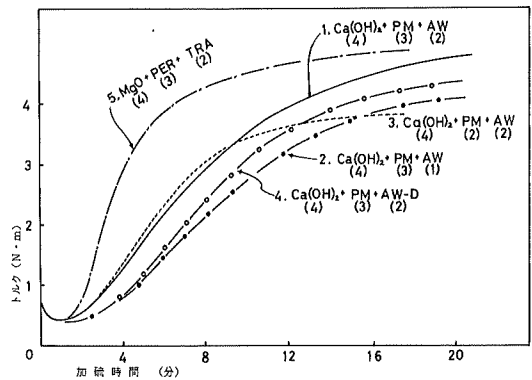


図1 レオメータ加硫曲線

4. 未加硫ゴムコンパウンドの貯蔵安定性試験

評価方法：オープンロール（40～70℃）で混練した未加硫コンパウンド（表1）を、40℃の恒温槽に貯蔵し、その後ムーニービスコメーター及びレオメータ加硫試験機（モンサント ODR-100）で評価

表 3

	加硫系 (phr)	貯蔵日 数(日)	ムーニースコーチ試験, 125℃			レオメータ試験, 160℃			
			V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>35</sub>	M <sub>L</sub> (N·m)	M <sub>H</sub> (N·m)	t' <sub>c(10)</sub>	t' <sub>c(90)</sub>
1.	Ca(OH) <sub>2</sub> (4) + PM (3) + AW (2)	0	36	9.0'	23.7'	0.45	4.6	3.1'	14.2'
		7	36	11.3'	26.1'	0.56	4.7	4.0'	16.0'
2.	" (4) + " (3) + " (1)	0	35	12.2'	32.7'	0.40	4.3	4.0'	16.6'
		7	42	13.0'	37.3'	0.50	4.6	4.8'	19.6'
3.	" (4) + " (2) + " (2)	0	36	9.1'	24.7'	0.45	3.5	3.0'	10.1'
		7	42	11.5'	25.6'	0.54	3.4	3.7'	12.6'
4.	" (4) + " (3) + AW-D (2)	0	30	13.5'	31.0'	0.34	4.4	3.8'	14.8'
		7	37	13.1'	32.9'	0.40	4.6	4.1'	16.5'
5.	MgO (4) + PER (3) + TRA (2)	0	37	9.3'	16.0'	0.45	5.1	2.2'	10.0'
		7	45	9.7'	17.4'	0.51	5.1	2.1'	9.8'

5. 加硫物引張試験及び圧縮永久ひずみ試験 JIS K 6301に準拠

引張試験：160℃, 20分プレス加硫物 圧縮永久ひずみ試験：100℃, 70 h(25%圧縮), 160℃, 25分プレス加硫物

表 4

加硫系 (phr)	引張試験				H <sub>s</sub> (JISA)	圧縮永久ひずみ試験 (%)
	T <sub>B</sub> (MPa)	E <sub>B</sub> (%)	M <sub>100</sub> M <sub>200</sub> (MPa)	H <sub>s</sub>		
1. Ca(OH) <sub>2</sub> (4) + PM (3) + AW (2)	21.4	210	8.6 20.4	77	18	
2. " (4) + " (3) + " (1)	19.2	210	8.2 18.6	77	18	
3. " (4) + " (2) + " (2)	20.0	270	6.8 15.3	75	24	
4. " (4) + " (3) + AW-D (2)	20.1	210	8.8 18.9	77	16	
5. MgO (4) + PER (3) + TRA (2)	24.6	240	7.4 20.1	74	70	

6. 耐油試験 JIS K 6301準拠

160℃, 20分プレス加硫物  
体積変化率：120℃, 70h 浸漬(JIS No. 1 油, No. 3 油)

表 5

加硫系 (phr)	体積変化率 (%)	
	No. 1 油	No. 3 油
1. Ca(OH) <sub>2</sub> (4) + PM (3) + AW (2)	2	49
2. " (4) + " (3) + " (1)	2	52
3. " (4) + " (2) + " (2)	2	54
4. " (4) + " (3) + AW-D (2)	2	48
5. MgO (4) + PER (3) + TRA (2)	2	62

7. 熱老化試験 JIS K 6301に準拠

160℃, 20分プレス加硫物  
老化温度150℃, 試験管加熱老化試験機

表 6

加硫系phr	老化 日数 (日)	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>	M <sub>100</sub>	H <sub>s</sub>
		変化率 (%) (変化)			
1. Ca(OH) <sub>2</sub> (4) + PM (3) + AW (2)	0	21.4	210	8.6	77
	3	-5	-30	+24	+4
	6	-19	-55	-	+7
2. " (4) + " (3) + " (1)	0	19.2	210	8.2	77
	3	-4	-20	+25	+5
	6	-23	-45	+61	+8
3. " (4) + " (2) + " (2)	0	20.0	270	6.8	75
	3	-10	-36	+53	+6
	6	-26	-64	-	+9
4. " (4) + " (3) + AW-D (2)	0	20.1	210	8.8	77
	3	-5	-38	+45	+5
	6	-30	-62	-	+8
5. MgO (4) + PER (3) + TRA (2)	0	24.6	240	7.4	74
	3	-15	-41	+99	+11
	6	-30	-73	-	+14

老化時間 O(h)は初期物性を示し, 単位は T<sub>B</sub>, M<sub>100</sub>が(MPa), E<sub>B</sub>が(%)を示す。