

**EPDM用加硫促進剤
耐圧縮永久ひずみ配合の検討**

■ 製造元 三新化学工業株式会社

■ 発売元 三新商事株式会社

<http://www.sanshin-ci.co.jp/>

本社営業所 山口県柳井市南町四丁目1番41号(〒742-8576)

TEL(0820)23-7111 FAX(0820)23-7117

東京営業所 東京都千代田区岩本町一丁目8番1号 テラサキ第5ビル9F(〒101-0032)

TEL(03)5823-5501 FAX(03)5823-5504

大阪営業所 大阪市中央区高麗橋四丁目5番2号 高麗橋ウエストビル5F(〒541-0043)

TEL(06)6223-1911 FAX(06)6223-1915

■ 代理店

1. はじめに

EPDMの硫黄加硫系において、耐圧縮永久ひずみ性を向上させるには、加硫初期の状態からできるだけモノスルフィド結合を多く有する架橋構造にさせる必要がある。

通常の硫黄加硫によって得られるゴムの架橋構造は、主としてポリスルフィド結合 ($Ka-S_x-Ka$: Ka :ゴム分子, $x > 1$) であるが、この解離エネルギーはモノスルフィド結合 ($Ka-S-Ka$) に比べて低いため、耐熱性が劣るとされている。

モノスルフィド結合を多くした耐圧縮永久ひずみ性の良い加硫系としては、下表のような低硫黄加硫 ないし 無硫黄加硫系が提唱されているが、今回は、下表以外の配合系についても試験を行ってみた。

硫黄加硫系の圧縮永久ひずみ

配合 (Test Recipe) ... EPDM:100, ステアリン酸 (Stearic Acid):1, 亜鉛華 (ZnO):5,

FEF ブラック (Carbon Black):100, プロセスオイル (Process Oil):40

	硫黄加硫			低硫黄加硫			無硫黄加硫		
硫黄 (Sulfur)	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-
加硫促進剤 TT (TMTD)	1.5	-	-	-	-	-	2.0	-	1.2
〃 TS (TMTM)	-	1.5	-	-	-	-	-	-	-
カドミウム・ジエチルジチオカルバマート	-	-	1.5	3.75	3.75	1.0	-	2.0	-
4,4'-ジチオジモルホリン	-	-	-	-	-	-	2.0	2.0	1.2
加硫促進剤 M (MBT)	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
〃 DM (MBTS)	-	-	0.5	-	0.5	1.5	-	-	-
加硫物性 (160°C × 30min.)									
引張強さ (MPa)	16.6	15.3	15.6	14.8	14.7	14.7	15.0	13.7	13.1
伸び (%)	280	280	280	550	680	500	680	480	500
硬さ (JIS, A)	77	76	76	72	74	73	75	75	75
圧縮永久ひずみ (160°C × 30min.)									
70°C × 22h (%)	10.4	11.0	13.8	14.2	12.2	17.4	11.4	12.0	12.8
100°C × 70h (%)	53.2	52.1	57.6	32.9	28.7	46.1	24.1	20.7	28.7

[沖田泰介：合成ゴム加工技術全書 7, エチレンプロピレンゴム, P29(1972)]

2. 硫黄供与体(サルファー・ドナー)について

硫黄供与体		1分子から放出される活性硫黄数 (推定数)	活性硫黄の比率 (W/W %)
商品名	M. W.		
サンフェルR	236.4	2	27.1
サンセラーTRA (DPTT)	384.7	3	25.0
サンセラーTT (TMTD)	240.4	1	13.3
サンセラーTET (TETD)	296.5	1	10.8

3. ゴム試験

基本配合 (Test Recipe)

ENB系EPDM (よう素価 12)	(EPDM)	100	(重量部)
HAFカーボンブラック	(Carbon Black)	70	
ナフテン系プロセスオイル	(Process Oil)	20	
亜鉛華	(ZnO)	5	
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1	
加硫系配合剤	(Compounding Ingredient)	別記	

項目	No.	普通～低硫黄加硫系			無硫黄加硫系			
		1	2	3	4	5	6	
普通硫黄 (Sulfur)		1.0	1.0	0.5	-	-	-	
[硫黄供与体]								
サンフェルR		-	1.0	-	2.0	-	-	
サンセラーTRA (DPTT)		-	-	-	-	2.0	3.0	
サンセラーTT (TMTD)		-	0.5	2.0	2.0	2.0	-	
サンセラーTET (TETD)		-	-	2.0	-	-	-	
[加硫促進剤 (Accelerator)]								
サンセラーM (MBT)		0.5	0.5	-	-	-	0.5	
サンセラーCM (CBS)		-	-	2.0	-	-	-	
サンセラーTS (TMTM)		1.5	-	-	-	-	1.5	
サンセラーBZ (ZnBDC)		-	2.0	-	-	-	-	
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V _m		38.0	34.5	33.9	34.0	38.0	38.5	
t ₅	(min)	13.6	6.1	15.6	23.6	10.7	9.6	
t ₃₅	(min)	23.2	10.3	24.3	46.7	18.3	17.7	
t _{∠30}	(min)	9.6	4.2	8.7	23.1	7.6	8.1	
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t ₁₀	(min)	2.0	1.2	2.3	3.2	1.3	1.6	
t ₉₀	(min)	6.3	5.1	4.3	7.0	3.1	3.5	
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	4.3	2.9	2.0	3.8	1.8	1.9	
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
加硫時間 (min)								
TB	(MPa)	10	17.1	17.3	15.4	13.5	15.9	16.5
		15	17.6	18.0	15.6	15.5	16.2	16.6
		20	17.6	16.5	15.5	15.6	16.1	16.5
EB	(%)	10	520	460	620	710	590	600
		15	480	430	590	600	570	570
		20	460	400	580	560	560	530
M200	(MPa)	10	7.2	7.7	5.5	4.3	5.4	5.9
		15	8.0	8.2	5.9	5.6	5.8	6.7
		20	8.3	8.9	5.7	6.2	6.0	6.6
M300	(MPa)	10	11.1	12.3	8.1	6.2	8.3	9.0
		15	12.2	13.3	8.5	8.0	8.7	9.8
		20	12.8	14.0	8.8	8.7	9.4	10.1
Hs	(JIS, A)	10	67	66	63	60	63	65
		15	67	67	64	63	64	66
		20	68	67	64	63	65	66
圧縮永久ひずみ性試験 (Compression Set Test) :								
160°C×30min. プレス加硫, 100°C×24hrs. 熱処理								
CS	(%)		41	34	41	28	33	41

4. 考察

- (1) Rを用いた加硫系 (No. 2, 4) が、優れた耐圧縮永久ひずみ性を示した。
- (2) RとTRAとは、ほぼ同量の活性硫黄を放出するが、No. 4 と No. 5 の比較から、Rの方が圧縮永久ひずみについては効果が大きいといえる。
- (3) ただし、今回試験した加硫系は、いずれもブルーミングを生ずること、また、加硫速度が遅いこと、などの問題がある。