

[スルフェンアミド（S A）系加硫促進剤：ゴム試験例]

**S A系加硫促進剤と二次促進剤
（T T， D）との併用効果**

■ 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

はじめに

スルフェンアミド(SA)系加硫促進剤に、二次促進剤として塩基性促進剤(D, DTなど), チウラム(TT, TSなど)あるいはジチオカルバミン酸塩類(PZ, EZなど)を併用すると、SA系促進剤を単独で使用した場合と比べて、加硫挙動が大きく変わることがある。

天然ゴム(NR)の純ゴム配合において、DZは、二次促進剤として、D, TTをごく少量併用するだけで、CMの場合と比較して、スコーチタイムが極端に短くなることが知られている(下図を参照)。これらの併用効果は、SA系促進剤の-S-N結合が、二次促進剤の存在下で早期に開裂し、これによって生成するアミンと二次促進剤自体が、加硫を活性化するためとみられている。

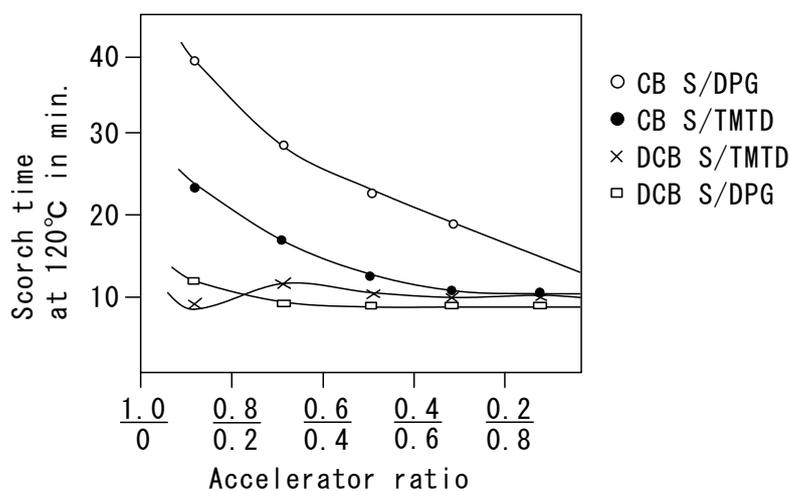
ここでは、基本配合をNRのカーボン配合として、各種SA系加硫促進剤と二次促進剤(D, TT)との併用配合における試験を行った。

(注) DZは現在、生産を中止しています。本資料は、他のスルフェンアミド系加硫促進剤のご活用のためにDZのデータのご活用をお願いします。

Compounding Formulations	
Ingredient	phr
RMA-1X	100.0
ZnO	5.0
Stearic Acid	2.0
Accelerators	as indicated below
Sulfur	2.0

Mix. No.	1	2	3	4	5	6
Accelerators (CBS/DPG, CBS/TMTD, DCBS/DPG, DCBS/TMTD)	1.0/0.0	0.9/0.1	0.8/0.2	0.7/0.3	0.6/0.4	0.5/0.5
Mix. No.	7	8	9	10	11	
Accelerators	0.4/0.6	0.3/0.7	0.2/0.8	0.1/0.9	0.0/1.0	

CBS : サンセラー CM 相当品 DCBS : サンセラー DZ (生産中止) 相当品
 DPG : サンセラー D 相当品 TMTD : サンセラー TT 相当品



Kautsch Gummi Kunstst., 36(12)1067(1983)

(1) 基本配合 (Test Recipe)

天然ゴム (RSS 1号)	(NR)	100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
HAFカーボンブラック	(Carbon Black)	50
ナフテン系プロセスオイル	(Process Oil)	5
硫黄	(Sulfur)	2.5
加硫促進剤	(Accelerator)	別記

(2) 試験結果 (Test Results)

2-1. CM/D併用系

項目		No.	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
サンセラーCM (CBS)			1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーD (DPG)			-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C									
	V _m		20.0	20.5	20.5	22.0	19.0	19.5	21.5
	t ₅	(min)	25.3	22.5	17.2	14.4	11.8	13.0	14.8
	t ₃₅	(min)	27.7	24.8	19.3	16.7	14.8	19.3	27.3
	t _{∠30}	(min)	2.4	2.3	2.1	2.3	3.0	6.3	12.5
キュラストメーター試験 (Curelaster Test) : θ = ±3°, 2mm									
150°C	t ₁₀	(min)	3.0	2.6	2.0	1.6	1.4	1.5	1.6
	t ₉₀	(min)	4.8	4.1	4.1	4.5	6.5	10.3	24.3
	t ₉₀ - t ₁₀	(min)	1.8	1.5	2.1	2.9	5.1	8.8	22.7
	トルク値	(N·m)	4.6	4.4	4.5	4.6	4.4	4.1	4.2
160°C	t ₁₀	(min)	1.8	1.5	1.1	0.8	0.8	0.8	0.8
	t ₉₀	(min)	2.6	2.5	2.3	2.3	2.8	4.1	7.3
	t ₉₀ - t ₁₀	(min)	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0	3.3	6.5
	トルク値	(N·m)	5.0	5.0	5.1	5.2	5.0	4.4	4.4

2-2. DZ/D併用系

項目		No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
サンセラーDZ			1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーD (DPG)			-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C									
	V _m		20.5	19.5	18.5	19.5	22.5	22.0	21.5
	t ₅	(min)	40.7	36.9	31.7	25.8	19.8	15.5	14.8
	t ₃₅	(min)	50.8	47.9	45.7	43.8	36.4	29.8	27.3
	t _{∠30}	(min)	10.1	11.0	14.0	18.0	16.6	14.3	12.5
キュラストメーター試験 (Curelaster Test) : θ = ±3°, 2mm									
150°C	t ₁₀	(min)	4.8	4.3	3.7	3.0	2.1	2.0	1.6
	t ₉₀	(min)	12.7	14.4	15.8	18.4	23.3	26.3	24.3
	t ₉₀ - t ₁₀	(min)	7.9	10.1	12.1	15.4	21.2	24.3	22.7
	トルク値	(N·m)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
160°C	t ₁₀	(min)	2.2	2.0	1.6	1.3	1.0	0.8	0.8
	t ₉₀	(min)	5.9	6.7	6.8	7.6	8.0	8.7	7.3
	t ₉₀ - t ₁₀	(min)	3.7	4.7	5.2	6.3	7.0	7.9	6.5
	トルク値	(N·m)	4.1	4.1	4.1	4.1	4.4	4.3	4.4

2-3. NS/D併用系

項目		No.						
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
サンセラーNS (TBBS)		1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーD (DPG)		-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C								
V _m		21.0	17.5	18.0	19.0	18.5	19.5	18.0
t ₅ (min)		30.6	24.8	18.8	15.0	12.3	12.4	13.5
t ₃₅ (min)		33.7	27.6	21.3	17.4	15.4	18.7	27.8
t _{∠30} (min)		3.1	2.8	2.5	2.4	3.1	6.3	14.3
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : $\theta = \pm 3^\circ$, 2mm								
150°C	t ₁₀ (min)	4.1	3.4	2.5	2.0	1.7	1.8	1.7
	t ₉₀ (min)	5.8	4.8	4.8	7.5	6.8	13.5	27.7
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	1.7	1.4	2.3	5.5	5.1	11.7	26.0
	トルク値 (N·m)	4.7	4.6	4.6	4.9	4.5	4.4	4.1
160°C	t ₁₀ (min)	2.1	1.7	1.3	1.0	0.8	1.0	0.8
	t ₉₀ (min)	3.2	2.8	2.6	2.7	3.2	4.8	8.6
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	1.1	1.1	1.3	1.7	2.4	3.8	7.8
	トルク値 (N·m)	4.8	4.9	5.0	4.7	4.7	4.3	4.2

2-4. NOB/D併用系

項目		No.						
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7
サンセラーNOB (MBS)		1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーD (DPG)		-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C								
V _m		18.0	19.0	17.5	18.0	20.0	20.5	18.0
t ₅ (min)		31.5	27.5	18.3	13.8	12.8	13.8	13.5
t ₃₅ (min)		36.1	32.1	21.7	17.3	16.8	21.3	27.8
t _{∠30} (min)		4.6	4.6	3.4	3.5	4.0	7.5	14.3
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : $\theta = \pm 3^\circ$, 2mm								
150°C	t ₁₀ (min)	4.2	3.6	2.4	2.1	1.8	2.0	1.7
	t ₉₀ (min)	6.7	6.8	5.9	7.1	6.8	15.0	27.7
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	2.5	3.2	3.5	5.0	5.0	13.0	26.0
	トルク値 (N·m)	4.7	4.9	4.7	4.8	4.6	4.4	4.1
160°C	t ₁₀ (min)	2.2	1.8	1.3	1.1	1.1	0.9	0.8
	t ₉₀ (min)	3.7	3.3	3.0	3.0	3.5	5.2	8.6
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	1.5	1.5	1.7	1.9	2.4	4.3	7.8
	トルク値 (N·m)	4.7	4.7	5.0	4.9	4.7	4.2	4.2

2-5. CM/TT併用系

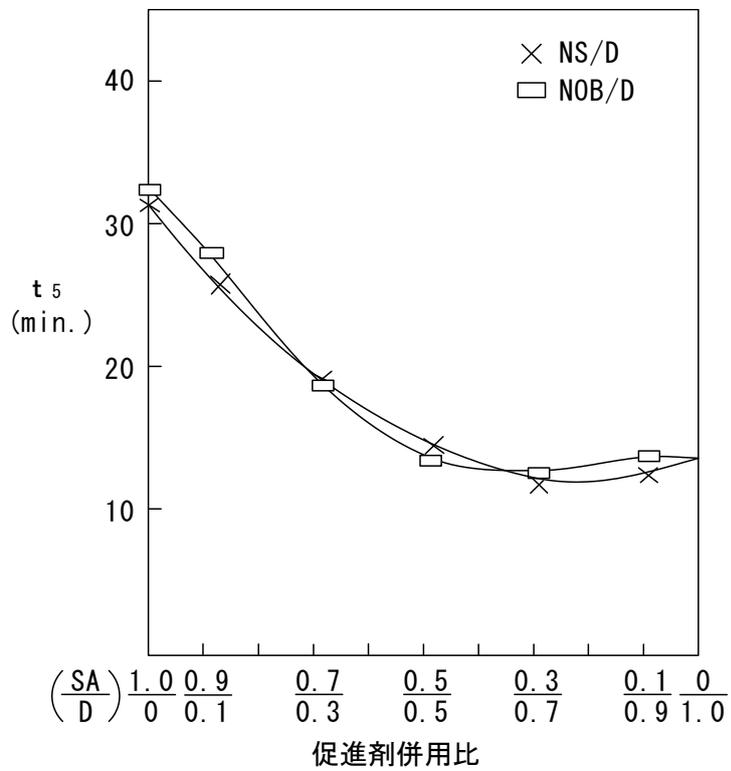
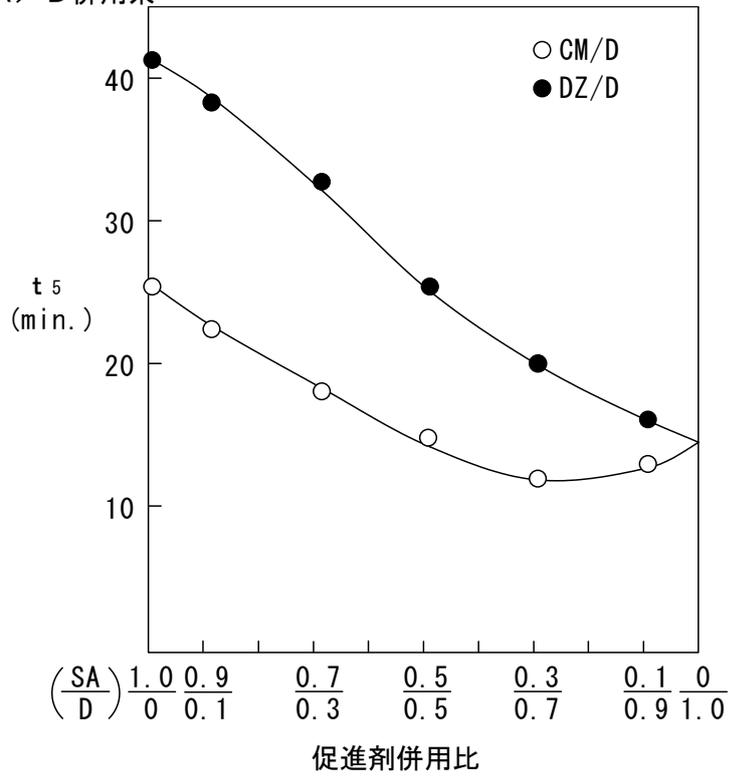
項目	No.	No.						
		5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
サンセラーCM (CBS)		1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーTT (TMTD)		-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C								
V _m		20.0	19.5	20.5	18.5	19.0	20.0	20.5
t ₅ (min)		23.6	18.5	13.8	11.4	10.2	8.8	8.8
t ₃₅ (min)		25.4	19.8	15.3	13.3	12.3	10.8	10.7
t _{Δ30} (min)		1.8	1.3	1.5	1.9	2.1	2.0	1.9
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm								
150°C	t ₁₀ (min)	3.3	2.8	2.1	1.8	1.6	1.5	1.5
	t ₉₀ (min)	5.4	3.7	2.7	2.3	2.1	2.1	2.2
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	2.1	0.9	0.6	0.5	0.5	0.6	0.7
	トルク値 (N·m)	4.2	4.5	5.0	5.2	5.5	5.4	5.5
160°C	t ₁₀ (min)	1.8	1.6	1.1	0.9	0.8	0.8	0.8
	t ₉₀ (min)	2.8	2.1	1.6	1.3	1.3	1.3	1.3
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	1.0	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5
	トルク値 (N·m)	4.4	4.9	5.3	5.6	5.3	5.6	5.4

2-6. DZ/TT併用系

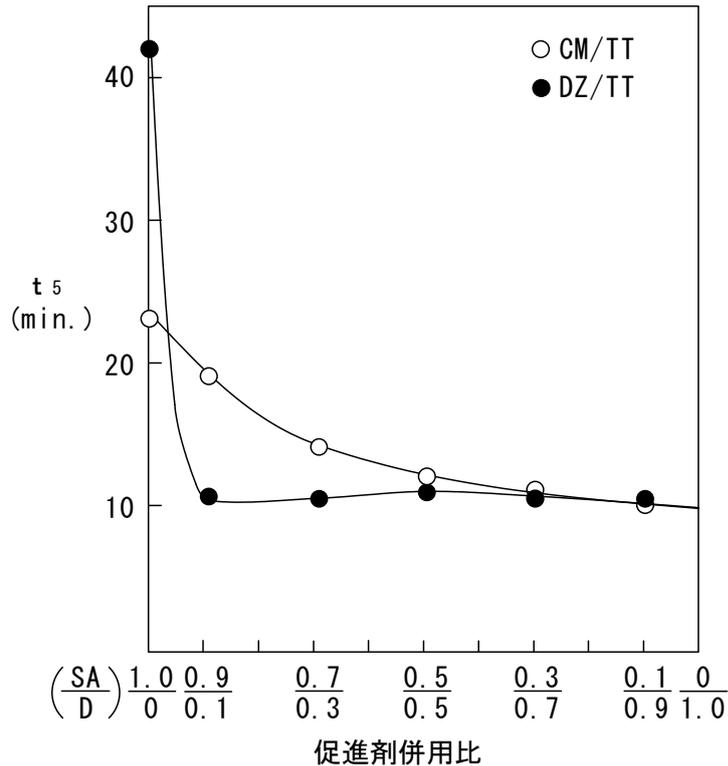
項目	No.	No.						
		6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7
サンセラーDZ		1.0	0.9	0.7	0.5	0.3	0.1	-
サンセラーTT (TMTD)		-	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 120°C								
V _m		20.5	18.5	18.0	19.0	18.0	19.0	20.5
t ₅ (min)		40.7	9.8	10.1	10.3	9.5	9.0	8.8
t ₃₅ (min)		50.8	11.8	11.3	11.8	11.3	10.8	10.7
t _{Δ30} (min)		10.1	2.0	1.2	1.5	1.8	1.8	1.9
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm								
150°C	t ₁₀ (min)	4.8	1.8	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5
	t ₉₀ (min)	13.1	3.8	2.7	2.3	2.2	2.1	2.2
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	8.3	2.0	1.1	0.8	0.7	0.6	0.7
	トルク値 (N·m)	3.8	4.5	5.0	5.0	5.1	5.1	5.5
160°C	t ₁₀ (min)	2.6	1.1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	t ₉₀ (min)	6.4	2.3	1.6	1.5	1.3	1.3	1.3
	t ₉₀ - t ₁₀ (min)	3.8	1.2	0.8	0.7	0.5	0.5	0.5
	トルク値 (N·m)	3.7	4.3	4.9	4.7	5.3	5.5	5.4

促進剤の併用比とムーニースコーチタイム (t₅) の関係

(1) SA/D併用系



(2) SA/TT併用系



(3) 考察

3-1. SA/D併用系

- (1) 文献のNR純ゴム配合で特に顕著であった、DZ/D併用系によるスコーチタイムの極端な減少効果は、今回のNRカーボン配合ではみられなかった。
すなわち、スコーチタイムにおいては、併用比を問わず、SA系促進剤の単独配合の場合と同様、DZ/D > NOB/D ≒ NS/D > CM/D (長>短) という傾向がみられた。
- (2) DZ/D併用系ではDの併用比が増すにつれてスコーチタイムが減少してゆくが、CM, NS, NOB併用系においては、併用比が SA/D ≒ 0.3/0.7 において、スコーチタイムの極少値が得られた。

3-2. SA/TT併用系

- (1) 文献と同様、DZ/TT併用系において、TTを少量併用するだけで、CM/TT併用系よりもスコーチタイムが短くなるという特異な現象がみられた。
- (2) DZ/TT併用系において、DZ/TTの併用比が 0.9/0.1~0.1/0.9 においてスコーチタイムはほぼ一定値を示すが、加硫速度 ($t_{90} - t_{10}$) は、TTの併用比が増すにつれて速くなる。