

共架橋剤・硬化剤  
サンエステルSK-13, SK-30  
(San-Ester SK-13, SK-30)

ジエン系ゴムの硫黄加硫系における効果

■ 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 大阪府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

メタクリル酸あるいはアクリル酸の金属塩（Al, Zn, Ca, Mgなど）が、過酸化物加硫における共架橋剤 および 硬化剤として有効であることは、よく知られています。

ここでは、メタクリル酸の金属塩である サンエステル SK-13（Mg塩）および サンエステル SK-30（Zn塩）を用いて、従来あまり検討されていなかった、各種ジエン系ゴムの硫黄加硫系における効果を検討しました。

（注）サンエステルSK-13は現在、生産を中止しています。ご参考までにSK-13のデータのご活用をお願いします。

## 2. 一般的性質

商 品 名	サンエステルSK-13	サンエステルSK-30
化学名 および 構造式 (M.W.)	Magnesium Methacrylate $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-\text{Mg} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$ (194.39)	Zinc Methacrylate $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-\text{Zn} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2$ (235.45)
性状		
外 観	白色粉末	白色粉末
加熱減量	0.5%以下	0.5%以下
ふるい残分(149 $\mu$ )	0.0%以下	0.5%以下
金属含有量	15.0%以下	26.0~28.0%

### 3. ゴム試験例

#### 3-1. NR配合

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

天然ゴム (RSS 1号)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
FEFカーボンブラック	(Carbon Black)	30
ナフテン系プロセスオイル	(Process Oil)	5
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンエステル SK-13, 30	(San-Ester SK-13, 30)	別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		9.0	8.0	8.0	7.0	8.0	7.0	7.0
t <sub>5</sub>	(min)	18.6	18.6	19.7	22.3	20.2	21.3	21.1
t <sub>35</sub>	(min)	26.6	24.9	25.9	28.8	26.9	27.3	27.3
t <sub>Δ30</sub>	(min)	8.0	6.3	6.2	6.5	6.7	6.0	6.2
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 145°C								
t <sub>10</sub>	(min)	5.8	5.8	6.0	6.5	6.3	6.6	6.5
t <sub>90</sub>	(min)	9.3	8.9	10.8	14.4	11.3	12.1	13.1
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	3.5	3.1	4.8	7.9	5.0	5.5	6.6
トルク値	(N·m)	2.2	2.2	2.2	2.0	2.3	2.5	2.7
引張試験 (Tensile Test) : 145°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	10	10	12	15	15	15	15
TB	(MPa)	21.7	22.5	23.6	25.0	23.9	23.3	24.5
EB	(%)	740	730	740	730	720	710	720
M200	(MPa)	1.8	2.0	2.0	2.4	2.1	2.2	2.1
M300	(MPa)	3.6	4.1	4.1	4.9	4.5	4.3	4.3
Hs	(JIS, A)	44	45	47	51	46	45	46
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
TB変化率	(%)	-92	-93	-92	-91	-92	-90	-88
EB変化率	(%)	-90	-91	-89	-85	-89	-86	-79
Hs変化		+5	+7	+5	+3	+6	+6	+6

### 3-2. SBR配合 [ 1 ]

#### CM加硫系

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	3
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)	9
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーCM	(Accelerator CBS)	1.5
サンエステル SK-13,30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		36.0	34.5	32.0	32.0	36.0	34.0	34.0
t <sub>5</sub>	(min)	35.6	40.0	40.2	48.8	37.6	35.7	39.0
t <sub>35</sub>	(min)	43.5	48.3	51.0	62.7	44.2	43.4	48.7
t <sub>∠30</sub>	(min)	7.9	8.3	10.8	13.9	6.6	7.7	9.7
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	5.3	5.8	5.7	6.1	5.3	5.0	5.4
t <sub>90</sub>	(min)	10.1	11.5	12.3	14.0	10.8	11.0	13.4
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	4.8	5.7	6.6	7.9	5.5	6.0	8.0
トルク値	(N·m)	2.8	2.9	2.6	2.2	3.2	3.3	3.7
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	15	15	15	15	15	15	15
TB	(MPa)	24.1	24.1	25.1	23.7	24.2	21.6	23.7
EB	(%)	430	450	500	550	420	390	430
M200	(MPa)	2.1	2.2	1.9	1.7	2.4	2.2	2.1
M300	(MPa)	6.4	6.5	5.3	4.1	7.1	7.1	6.6
Hs	(JIS, A)	63	63	62	58	64	64	64
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
TB変化率	(%)	-64	-65	-62	-57	-63	-61	-50
EB変化率	(%)	-81	-83	-81	-80	-81	-79	-77
Hs変化		+15	+15	+16	+16	+14	+15	+15

### 3-3. SBR配合 [2]

#### DM/TT加硫系

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	3
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)	9
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13,30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		35.5	35.5	33.5	34.0	36.0	35.0	35.0
t <sub>5</sub>	(min)	17.8	17.6	17.8	18.7	17.5	17.8	17.7
t <sub>35</sub>	(min)	23.1	23.0	23.3	24.2	22.8	23.2	22.7
t <sub>Δ30</sub>	(min)	5.3	5.4	5.5	5.5	5.3	5.4	5.0
キュラストメーター試験 (Curelometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
t <sub>90</sub>	(min)	6.3	6.8	7.1	7.0	6.3	7.3	8.2
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	4.0	4.5	4.8	4.7	4.0	5.0	5.9
トルク値	(N·m)	4.2	3.9	3.6	3.0	4.5	4.7	4.9
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	10	10	10	10	10	10	10
TB	(MPa)	18.9	20.3	18.9	19.4	19.3	19.8	19.8
EB	(%)	280	310	320	330	290	300	300
M200	(MPa)	2.9	2.8	2.7	2.2	2.9	2.6	3.1
M300	(MPa)	10.3	9.6	8.9	7.9	10.4	9.6	9.3
Hs	(JIS, A)	68	68	66	66	66	68	68
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×72hrs. 熱処理								
TB 変化率	(%)	-49	-57	-51	-54	-53	-52	-55
EB 変化率	(%)	-68	-75	-70	-70	-72	-71	-71
Hs 変化		+9	+9	+10	+8	+12	+9	+10

### 3-4. SBR配合 [3]

#### DM / TT / 低硫黄加硫系

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

SBR 1502		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	3
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)	9
硫黄	(Sulfur)	0.5
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	2
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	2
サンエステル SK-13, 30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7
サンエステルSK-13		-	1.0	2.5	5.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	1.0	2.5	5.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		35.0	34.0	35.0	37.0	34.5	34.0	33.5
t <sub>5</sub>	(min)	14.0	14.7	14.7	12.8	12.7	11.4	10.2
t <sub>35</sub>	(min)	20.0	21.3	21.3	19.7	18.0	16.3	14.6
t <sub>Δ30</sub>	(min)	6.0	6.6	6.6	6.9	5.3	4.9	4.4
キュラストメーター試験 (Curelometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	2.0	1.9	2.0	2.0	2.0	1.8	1.7
t <sub>90</sub>	(min)	4.8	5.6	5.3	5.7	7.9	9.0	11.6
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	2.8	3.7	3.3	3.7	5.9	7.2	9.9
トルク値	(N·m)	3.9	3.5	2.8	3.4	4.0	4.6	5.2
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	10	10	10	10	10	10	10
TB	(MPa)	22.0	18.9	20.6	20.1	21.1	23.3	22.1
EB	(%)	370	350	400	400	380	420	430
M200	(MPa)	8.3	7.7	6.4	6.6	7.6	7.4	6.8
M300	(MPa)	16.5	15.5	13.5	13.1	15.2	14.4	13.7
Hs	(JIS, A)	65	65	64	68	65	65	65
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
TB 変化率	(%)	-30	-14	-22	-30	-40	-32	-38
EB 変化率	(%)	-46	-34	-42	-44	-50	-53	-50
Hs 変化		+ 6	+ 5	+ 3	+ 2	+ 6	+ 6	+ 6

### 3-5. NBR配合 [ 1 ]

#### DM / TT加硫系

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
SRFカーボンブラック	(Carbon Black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13, 30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
サンエステルSK-13		-	0.5	1.0	2.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		27.0	28.0	28.0	27.0	25.5	25.0	25.5
t <sub>5</sub>	(min)	10.2	10.7	11.2	11.2	13.6	16.0	19.3
t <sub>35</sub>	(min)	11.4	12.1	12.5	12.8	15.4	18.4	22.6
t <sub>Δ30</sub>	(min)	1.2	1.4	1.3	1.6	1.8	2.4	3.3
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	1.4	1.4	1.3	1.2	1.5	1.7	2.0
t <sub>90</sub>	(min)	1.9	2.6	2.6	3.3	3.8	3.6	5.2
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	0.5	1.2	1.3	2.1	2.3	1.9	3.2
トルク値	(N·m)	3.7	4.0	4.3	4.5	3.5	4.3	4.9
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	5	5	5	5	5	5	5
TB	(MPa)	14.3	14.5	13.9	13.5	14.0	13.6	13.6
EB	(%)	380	380	370	360	360	340	320
M100	(MPa)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	2.7	2.7
M200	(MPa)	6.6	6.6	6.6	6.5	6.8	7.0	7.4
Hs	(JIS, A)	63	64	65	66	65	65	65
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
TB 変化率	(%)	-56	-53	-50	-43	-47	-45	-45
EB 変化率	(%)	-86	-86	-84	-83	-83	-81	-81
Hs 変化		+16	+15	+14	+14	+14	+14	+15

### 3-6. NBR配合 [2]

#### DM / TT / 低硫黄加硫系

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
SRFカーボンブラック	(Carbon Black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	0.5
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	2
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	2
サンエステル SK-13, 30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	No.						
		6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7
サンエステルSK-13		-	1.0	2.5	5.0	-	-	-
サンエステルSK-30		-	-	-	-	1.0	2.5	5.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		25.0	26.0	28.0	30.5	24.5	24.5	25.0
t <sub>5</sub>	(min)	15.3	15.7	16.0	16.0	19.1	18.7	15.6
t <sub>35</sub>	(min)	19.9	19.8	20.4	20.9	24.8	25.6	22.4
t <sub>Δ30</sub>	(min)	4.6	4.1	4.4	4.9	5.7	6.9	6.8
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	2.0	2.1	2.1	1.9	2.3	2.4	2.4
t <sub>90</sub>	(min)	5.4	4.9	5.4	4.9	4.3	5.0	6.3
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	3.4	2.8	3.3	3.0	2.0	2.6	3.9
トルク値	(N·m)	2.9	3.4	4.0	4.4	3.2	3.7	4.2
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	10	10	10	10	10	10	10
TB	(MPa)	11.5	12.0	11.3	11.3	11.5	11.4	12.1
EB	(%)	370	390	370	390	380	370	390
M200	(MPa)	4.8	5.1	5.0	5.1	5.2	4.6	4.7
M300	(MPa)	9.0	9.0	9.0	8.7	9.2	8.7	8.5
Hs	(JIS, A)	62	64	65	67	62	62	62
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 72hrs. 熱処理								
TB 変化率	(%)	+7	+10	+18	+19	+13	+22	+26
EB 変化率	(%)	-42	-41	-33	-35	-42	-34	-30
Hs 変化		+8	+6	+7	+7	+8	+8	+8

### 3-7. NBR配合 [3]

#### ホワイトカーボン配合

##### (1) 基本配合 (Test Recipe)

NBR 1042 (中高ニトリル)		100 (重量部)
亜鉛華	(ZnO)	5
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
ニップシール VN3	(Silica)	65
DOP	(Plasticizer)	15
硫黄	(Sulfur)	2
サンセラーDM	(Accelerator MBTS)	1.5
サンセラーTT	(Accelerator TMTD)	0.5
サンエステル SK-13, 30		別記

##### (2) 試験結果 (Test Results)

項目	No.	7-1 7-2 7-3 7-4 7-5 7-6 7-7						
		サンエステルSK-13	-	0.5	1.0	2.0	-	-
サンエステルSK-30	-	-	-	-	-	0.5	1.0	2.0
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>		70.0	64.0	60.0	58.0	62.0	59.0	58.0
t <sub>5</sub>	(min)	36.9	46.8	45.4	40.5	49.7	51.6	53.0
t <sub>35</sub>	(min)	40.6	52.0	50.7	46.3	56.3	59.8	62.6
t <sub>Δ30</sub>	(min)	3.7	5.2	5.3	5.8	6.6	8.2	9.6
キュラストメーター試験 (Curelastometer Test) : θ = ±3°, 2mm, 160°C								
t <sub>10</sub>	(min)	4.2	4.8	4.7	4.8	5.1	5.3	5.6
t <sub>90</sub>	(min)	5.5	6.5	6.4	6.3	7.2	8.0	9.2
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub>	(min)	1.3	1.7	1.7	1.5	2.1	2.7	3.6
トルク値	(N·m)	5.7	5.7	5.6	6.0	5.3	5.1	4.9
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫								
	加硫時間(min)	5.5	6.5	6.4	6.3	7.2	8.0	9.2
TB	(MPa)	15.5	20.7	18.1	22.0	19.8	19.3	21.2
EB	(%)	580	550	610	550	620	680	600
M200	(MPa)	3.0	4.4	3.6	5.3	4.2	3.5	4.3
M300	(MPa)	5.5	8.3	6.6	10.0	7.6	6.5	8.1
Hs	(JIS, A)	78	83	83	82	80	82	81
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×72hrs. 熱処理								
TB 変化率	(%)	-44	-54	-54	-60	-54	-54	-60
EB 変化率	(%)	-90	-87	-90	-87	-89	-90	-89
Hs 変化		+14	+9	+9	+10	+12	+10	+11

## 4. 考察

サンエステル SK-13, SK-30は、ポリマーの種類によって効果が異なるだけでなく、配合系の違いによっても、それぞれ特異な効果を示すことがわかった。

特に、NBR/ホワイトカーボン配合系において、サンエステル SK-13, SK-30は、ともにスコーチを防止する効果 および 加硫物性 (TB, モジュラス, Hs) を大巾に向上させる効果を有する (ゴム試験例 3-7)。

また、他のポリマーにおいても、配合系によっては、別表のようにそれぞれ特異な効果を示した。

◇サンエステルSK-13の効果

No.	配合系	スコーチ防止効果	加硫速度のアップ	加硫物性の改善	耐熱老化性の改善
1	NR/DM	○	×	○	—
2	SBR/CM	○	×	×	—
3	SBR/DM/TT	—	×	×	—
4	SBR/DM/TT/低硫黄	—	×	—	△
5	NBR/DM/TT	—	×	—	△
6	NBR/DM/TT/低硫黄	—	△	△	—
7	NBR/ホワイトカーボン	◎	—	◎	—

◇サンエステルSK-30の効果

No.	配合系	スコーチ防止効果	加硫速度のアップ	加硫物性の改善	耐熱老化性の改善
1	NR/DM	○	×	○	—
2	SBR/CM	△	×	—	—
3	SBR/DM/TT	—	×	—	—
4	SBR/DM/TT/低硫黄	×	×	×	—
5	NBR/DM/TT	○	×	△	△
6	NBR/DM/TT/低硫黄	○	△	—	—
7	NBR/ホワイトカーボン	◎	×	◎	—

評価

- ◎： 特に優れた効果あり
  - ： 効果あり
  - △： やや効果あり
  - ： 影響なし
  - ×
- ×： やや悪影響を及ぼす