

過酸化物加硫用共架橋剤

EPDM過酸化物加硫における 各種共架橋剤の変量試験

■ 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

良好な耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性の加硫物を得る方法として過酸化物加硫が行われている。

一般的に、過酸化物単独加硫では伸び、引張強さ、引裂強さなど機械的な性質が劣るため、通常共架橋剤が併用されている。

ここでは、EPDMの過酸化物加硫系において、共架橋剤を用いて変量試験を行ったので報告する。

2. 試験の説明

2-1. 有機過酸化物 (Organic Peroxides)

No.	略号	化学名	M. W.	外観
1	D-40	ジクミルパ ^o -オキサイド	270	白色粉末 (40%品)
2	3M-40	1,1-ビス(t-ブチルパ ^o -オキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	302	白色粉末 (40%品)

2-2. 共架橋剤 (Crosslinking Agents)

No.	略号	化学名	M. W.	外観
1	TMP	トリメチロール ^o ロハ ^o ントリメタクリレート	338	透明液体
2	EG	エチレン ^o リコールジ ^o メタクリレート	198	透明液体
3	MAAZn	ジ ^o メタクリル酸亜鉛	235	白色粉末
4	AAZn	ジアクリル酸亜鉛	207	白色粉末

3. ゴム配合 (Test Recipe)

ENB系EPDM(30素価12)		100(重量部)
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
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
亜鉛華 3号	(ZnO)	5
有機過酸化物	(Organic Peroxides)	別記
共架橋剤	(Crosslinking Agents)	別記

4. 試験結果 (Test Results)

4-1. D-40加硫系

4-1-1. TMP変量配合

項目		No.				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
D-40		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
TMP		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 170°C						
t _{S1}	(min)	1.2	0.9	0.9	0.8	0.7
t ₁₀	(min)	1.6	1.3	1.3	1.1	0.9
t ₉₀	(min)	8.7	8.0	8.0	7.6	6.3
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	7.1	6.7	6.7	6.5	5.4
トルク値	(N·m)	3.0	3.4	3.6	4.1	5.1
引張試験 (Tensile Test) : 170°Cプレス加硫						
加硫時間 (min)		16	15	15	14	12
TB	(MPa)	17.3	17.2	17.0	16.2	12.2
EB	(%)	420	350	340	300	220
M100	(MPa)	2.0	2.5	3.0	3.3	4.4
M200	(MPa)	4.7	6.4	7.4	8.2	11.0
Hs	(JIS, A)	64	66	68	72	78
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×96hrs. 熱処理						
TB	変化率 (%)	+ 2	+11	-14	-13	- 1
EB	変化率 (%)	+11	+13	- 1	- 6	- 1
M100	変化率 (%)	0	+ 4	- 6	+ 3	+ 4
M200	変化率 (%)	-10	- 9	-16	- 6	- 2
Hs	変化	+ 2	+ 2	+ 4	+ 4	+ 2
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
170°Cプレス加硫, 100°C×22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		21	20	20	19	17
CS	(%)	27	25	23	22	20

4-1-2. EG変量配合

項目		No.				
		1-1	1-6	1-7	1-8	1-9
D-40		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
EG		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 170°C						
t ₅₁	(min)	1.2	1.2	0.9	0.8	0.8
t ₁₀	(min)	1.6	1.7	1.4	1.1	1.0
t ₉₀	(min)	8.7	8.8	7.8	7.6	6.9
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	7.1	7.1	6.4	6.5	5.9
トルク値	(N·m)	3.0	3.1	3.5	3.7	4.9
引張試験 (Tensile Test) : 170°Cプレス加硫						
加硫時間 (min)		16	16	14	14	13
TB	(MPa)	17.3	17.7	18.1	17.6	15.0
EB	(%)	420	350	330	300	240
M100	(MPa)	2.0	2.4	2.7	3.1	4.0
M200	(MPa)	4.7	6.8	7.5	8.7	10.9
HS	(JIS, A)	64	66	66	68	72
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×96hrs. 熱処理						
TB	変化率 (%)	+2	-7	-11	-8	-14
EB	変化率 (%)	+11	-3	-5	+1	-6
M100	変化率 (%)	0	+4	0	0	0
M200	変化率 (%)	-10	-4	-8	-9	-28
HS	変化	+2	+2	+4	+6	+6
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
170°Cプレス加硫, 100°C×22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		21	21	19	19	18
CS	(%)	27	20	19	19	17

4-1-3. MAAZn 変量配合

項目	No.	1-1	1-10	1-11	1-12	1-13
D-40		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
MAAZn		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 170°C						
t ₅₁	(min)	1.2	0.9	0.8	0.7	0.7
t ₁₀	(min)	1.6	1.3	1.3	1.2	1.0
t ₉₀	(min)	8.7	9.2	9.3	9.1	8.7
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	7.1	7.9	8.0	7.9	6.7
トルク値	(N·m)	3.0	3.3	3.5	3.8	4.6
引張試験 (Tensile Test) : 170°C プレス加硫						
加硫時間 (min)		16	17	17	17	15
TB	(MPa)	17.3	18.7	19.1	18.0	16.7
EB	(%)	420	410	400	390	370
M100	(MPa)	2.0	2.5	2.8	3.3	4.1
M200	(MPa)	4.7	6.0	6.9	7.4	8.3
Hs	(JIS, A)	64	66	68	70	76
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 96hrs. 熱処理						
TB	変化率 (%)	+ 2	+12	+ 3	+ 7	+12
EB	変化率 (%)	+11	+ 9	+ 3	- 1	0
M100	変化率 (%)	0	+ 4	+ 3	+ 9	+10
M200	変化率 (%)	-10	0	- 1	+ 7	+10
Hs	変化	+ 2	+ 4	+ 4	+ 4	+ 4
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
170°C プレス加硫, 100°C × 22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		21	22	22	22	20
CS	(%)	27	27	29	32	32

4-1-4. AAZn 変量配合

項目		No.				
		1-1	1-14	1-15	1-16	1-17
D-40		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
AAZn		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 170°C						
t ₅₁	(min)	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7
t ₁₀	(min)	1.6	1.0	0.9	0.9	0.9
t ₉₀	(min)	8.7	8.7	8.4	7.8	6.7
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	7.1	7.7	7.5	6.9	5.8
トルク値	(N·m)	3.0	3.4	3.6	4.0	5.0
引張試験 (Tensile Test) : 170°C プレス加硫						
加硫時間 (min)		16	16	16	15	12
T _B	(MPa)	17.3	19.1	17.9	18.0	16.7
E _B	(%)	420	360	320	280	240
M ₁₀₀	(MPa)	2.0	2.7	3.2	4.0	5.4
M ₂₀₀	(MPa)	4.7	7.3	8.4	10.4	13.1
H _S	(JIS, A)	64	66	68	71	74
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 96hrs. 熱処理						
T _B	変化率 (%)	+ 2	- 4	- 2	- 3	+10
E _B	変化率 (%)	+11	+ 8	+ 4	+ 1	+ 3
M ₁₀₀	変化率 (%)	0	0	0	0	+ 5
M ₂₀₀	変化率 (%)	-10	-11	- 5	- 6	+ 4
H _S	変化	+ 2	+ 4	+ 4	+ 3	+ 2
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
170°C プレス加硫, 100°C × 22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		21	21	21	20	17
C _S	(%)	27	20	21	20	22

4-2. 3M-40

4-2-1. TMP 変量配合

項目		No.				
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
3M-40		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
TMP		-	2.5	5.0	10.0	20.0
<u>レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 150°C</u>						
t _{S1}	(min)	1.1	0.9	0.8	0.8	0.7
t ₁₀	(min)	1.4	1.1	1.0	1.0	0.9
t ₉₀	(min)	8.0	8.2	7.8	7.0	5.7
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	6.6	7.1	6.8	6.0	4.8
トルク値	(N·m)	3.2	3.4	3.8	4.3	5.6
<u>引張試験 (Tensile Test) : 150°C プレス加硫</u>						
加硫時間 (min)		15	15	15	13	10
TB	(MPa)	16.0	15.3	15.9	14.3	12.9
EB	(%)	390	300	300	250	190
M100	(MPa)	2.3	2.8	3.1	3.8	5.6
M200	(MPa)	5.3	7.0	7.9	10.1	-
HS	(JIS, A)	62	64	68	72	76
<u>熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 96hrs. 熱処理</u>						
TB	変化率 (%)	0	+9	+2	+4	+5
EB	変化率 (%)	+22	+29	+10	+13	+15
M100	変化率 (%)	-9	-14	-6	-3	-11
M200	変化率 (%)	-24	-25	-17	-13	-
HS	変化	+2	+4	+2	+2	+2
<u>圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :</u>						
150°C プレス加硫, 100°C × 22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		20	20	20	18	15
CS	(%)	24	18	17	16	12

4-2-2. EG変量配合

項目		No.				
		2-1	2-6	2-7	2-8	2-9
3M-40		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
EG		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 150°C						
t ₅₁	(min)	1.1	0.9	0.8	0.8	0.8
t ₁₀	(min)	1.4	1.3	1.1	1.0	1.0
t ₉₀	(min)	8.0	7.2	7.4	6.9	5.2
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	6.6	5.9	6.3	5.9	4.2
トルク値	(N·m)	3.2	3.2	3.4	3.9	4.5
引張試験 (Tensile Test) : 150°Cプレス加硫						
加硫時間 (min)		15	13	14	13	9
TB	(MPa)	16.0	16.5	14.8	14.8	12.2
EB	(%)	390	290	270	250	190
M100	(MPa)	2.3	3.0	3.0	3.5	4.9
M200	(MPa)	5.3	7.5	8.3	9.9	-
HS	(JIS, A)	62	64	66	68	74
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×96hrs. 熱処理						
TB	変化率 (%)	0	+7	+6	-7	-3
EB	変化率 (%)	+22	+17	+14	+8	+11
M100	変化率 (%)	-9	-13	-10	-6	-12
M200	変化率 (%)	-24	-13	-18	-16	-
HS	変化	+2	+2	+2	+4	+2
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
150°Cプレス加硫, 100°C×22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		20	18	19	18	14
CS	(%)	24	18	15	14	11

4-2-3. MAAZn 変量配合

項目		No.				
		2-1	2-10	2-11	2-12	2-13
3M-40		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
MAAZn		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 150°C						
t ₅₁	(min)	1.1	0.9	0.8	0.8	0.7
t ₁₀	(min)	1.4	1.2	1.0	1.0	0.9
t ₉₀	(min)	8.0	8.6	7.9	7.3	6.5
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	6.6	7.4	6.9	6.3	5.6
トルク値	(N·m)	3.2	3.1	3.3	3.9	4.6
引張試験 (Tensile Test) : 150°C プレス加硫						
加硫時間 (min)		15	16	15	13	12
TB	(MPa)	16.0	19.2	18.3	17.5	18.2
EB	(%)	390	390	350	320	320
M100	(MPa)	2.3	2.7	3.3	3.7	4.8
M200	(MPa)	5.3	6.5	7.9	8.8	10.5
Hs	(JIS, A)	62	64	68	70	76
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 96hrs. 熱処理						
TB	変化率 (%)	0	0	+2	+1	-9
EB	変化率 (%)	+22	+18	+10	+7	+12
M100	変化率 (%)	-9	-11	-9	-3	+6
M200	変化率 (%)	-24	-18	-12	-6	+6
Hs	変化	+2	+4	+2	+2	+4
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
150°C プレス加硫, 100°C × 22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		20	21	20	18	17
CS	(%)	24	31	33	34	37

4-2-4. AAZn 変量配合

項目		No.				
		2-1	2-14	2-15	2-16	2-17
3M-40		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
AAZn		-	2.5	5.0	10.0	20.0
レオメーター試験 (Rheometer Test) : $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm, 150°C						
t ₅₁	(min)	1.1	0.7	0.7	0.7	0.7
t ₁₀	(min)	1.4	0.9	0.9	0.9	0.9
t ₉₀	(min)	8.0	6.9	5.7	4.8	5.0
t ₉₀ - t ₁₀	(min)	6.6	6.0	4.8	3.9	4.1
トルク値	(N·m)	3.2	3.0	3.6	4.2	5.9
引張試験 (Tensile Test) : 150°C プレス加硫						
加硫時間 (min)		15	13	11	9	9
T _B	(MPa)	16.0	15.1	14.8	13.3	16.5
E _B	(%)	390	310	260	200	160
M ₁₀₀	(MPa)	2.3	3.0	3.7	5.2	9.3
M ₂₀₀	(MPa)	5.3	7.5	9.9	-	-
H _S	(JIS, A)	62	66	68	72	78
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C × 96hrs. 熱処理						
T _B	変化率 (%)	0	+ 8	+ 9	+18	- 7
E _B	変化率 (%)	+22	+18	+15	+18	+ 3
M ₁₀₀	変化率 (%)	- 9	-13	-11	- 4	- 8
M ₂₀₀	変化率 (%)	-24	-18	-16	-	-
H _S	変化	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2	+ 2
圧縮永久ひずみ試験 (Compression Set Test) :						
150°C プレス加硫, 100°C × 22hrs. 熱処理						
加硫時間 (min)		20	18	16	14	14
C _S	(%)	24	22	21	21	24

5. 考察

有機過酸化物として、D-40及び3M-40を用いて各種共架橋剤（TMP, EG, MAAZn, AAZn）の変量試験を行った。いずれの加硫系においても共架橋剤を増量していくと、

- ・スコッチタイム（ t_{s1} ）が短くなり、加硫速度が速くなる。
- ・モジュラスが高くなり、 T_B , E_B が低下する。
（ただし、MAAZnは、 T_B , E_B の変化が小さい。）
- ・TMP, EGは耐CS性がよくなるが、MAAZnはやや低下する。

等の傾向がみられた（図-1, 2参照）。

图-1. D-40加硫系

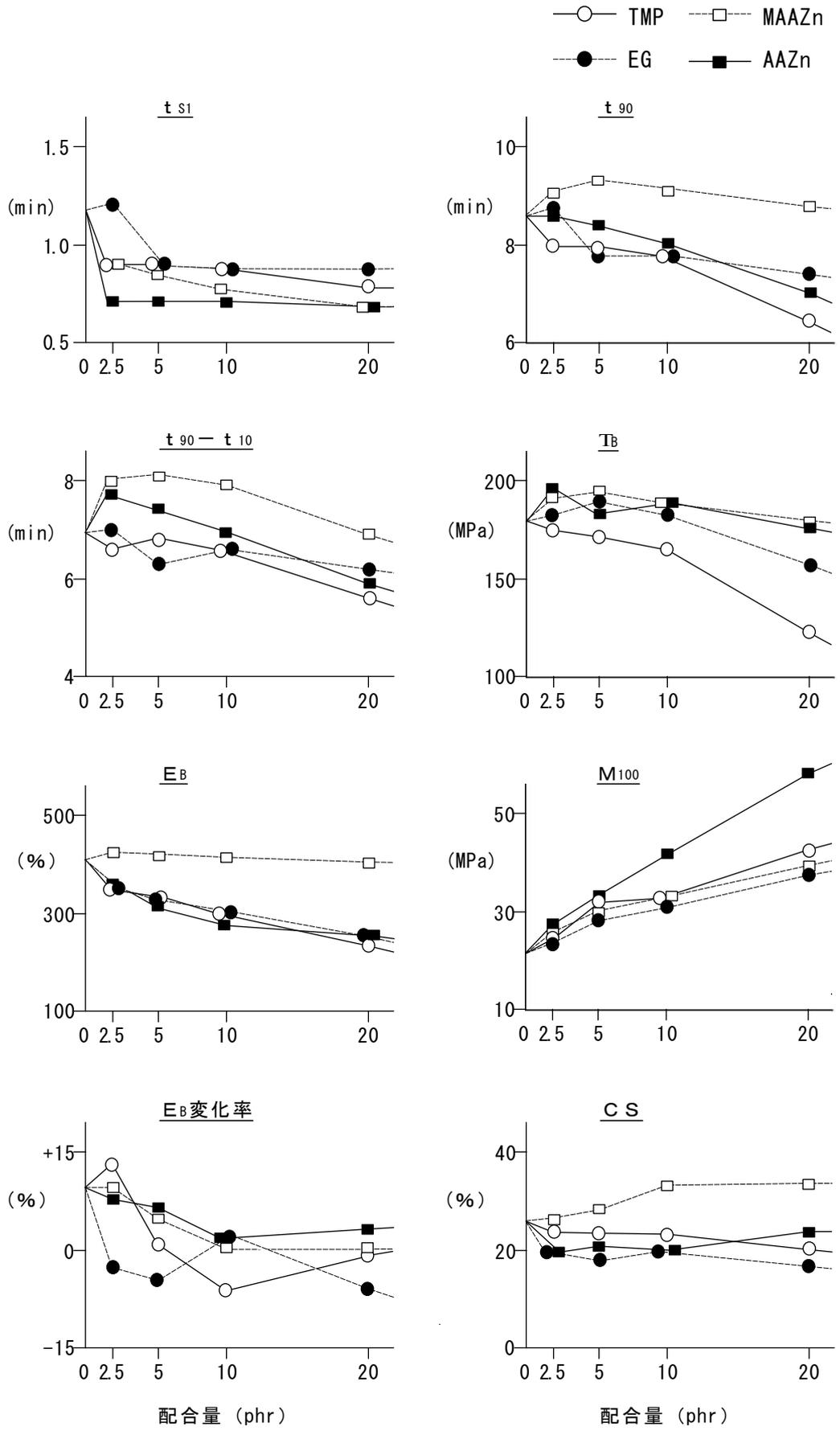


图-2. 3M-40加硫系

