

## NBRの低硫黄加硫系の検討 直交配列L<sub>16</sub>による試験

■ 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

NBRカーボンブラック配合の低硫黄加硫系について、各配合剤の種類及び配合量が、加硫挙動にどのように影響しているかをみるために、実験計画法の直交配列L<sub>16</sub>で検討を行った。

## 2. 試験方法

### (1) 基本配合 (Test Recipe)

NBR 1042		100 (重量部)
SRF-L Sカーボンブラック	(Carbon Black)	65
DOP	(Plasticizer)	15
ステアリン酸	(Stearic Acid)	1
老化防止剤 BA <sup>1)</sup>	(Antioxidants)	2.0
老化防止剤 MB <sup>2)</sup>	(Antioxidants)	1.0
亜鉛華	(ZnO)	変量 (別記)
硫黄 (200メッシュ)	(Sulfur)	"
加硫促進剤 (チウラム系) <sup>3)</sup>	(Accelerator)	"
加硫促進剤 (チアゾール系) <sup>4)</sup>	(Accelerator)	"

1)ジフェニルアミンとアセトとの高温反応物

2)2-メルカプトベンゾイミダゾール

3)チウラム系 : TT, TS, TT/TS\*, TT/TET\* (\*併用比:1/1)

4)チアゾール系:DM, CM, NS, NOB

### (2) 直交配列L<sub>16</sub>における因子及び水準

因子		水準			
A	チウラムの種類	A1 (TT)	A2 (TS)	A3 (TT/TS)	A4 (TT/TET)
B	チアゾールの種類	B1 (DM)	B2 (CM)	B3 (NS)	B4 (NOB)
C	チウラムの配合量 (phr)	C1 (1.0)	C2 (1.5)	C3 (2.0)	C4 (2.5)
D	チアゾールの配合量 (phr)	D1 (1.0)	D2 (1.5)	D3 (2.0)	D4 (2.5)
E	亜鉛華の配合量 (phr)	E1 (3.0)	E2 (5.0)		
F	硫黄の配合量 (phr)	F1 (0.3)	F2 (0.5)		

(3) 因子のわりつけ

因子	L 16							A	B	C	D	E	F	試験順
	A	B	C	D	E	F	誤差	珞弘の種類	珞ヅ-ルの種類	珞弘の配合量 (phr)	珞ヅ-ルの配合量 (phr)	ZnOの配合量 (phr)	硫黄の配合量 (phr)	
列	1	4	5	7	6	11	13							
行	2	8	10	9										
	3	12	15	14										
1	1	1	1	1	1	1	-	TT	DM	1.0	1.0	3.0	0.3	15
2	1	2	2	2	1	2	-	TT	CM	1.5	1.5	3.0	0.5	4
3	1	3	3	3	2	1	-	TT	NS	2.0	2.0	5.0	0.3	3
4	1	4	4	4	2	2	-	TT	NOB	2.5	2.5	5.0	0.5	7
5	2	1	2	3	2	2	-	TS	DM	1.5	2.0	5.0	0.5	5
6	2	2	1	4	2	1	-	TS	CM	1.0	2.5	5.0	0.3	11
7	2	3	4	1	1	2	-	TS	NS	2.5	1.0	3.0	0.5	16
8	2	4	3	2	1	1	-	TS	NOB	2.0	1.5	3.0	0.3	8
9	3	1	3	4	1	2	-	TT/TS	DM	2.0	2.5	3.0	0.5	6
10	3	2	4	3	1	1	-	TT/TS	CM	2.5	2.0	3.0	0.3	9
11	3	3	1	2	2	2	-	TT/TS	NS	1.0	1.5	5.0	0.5	12
12	3	4	2	1	2	1	-	TT/TS	NOB	1.5	1.0	5.0	0.3	1
13	4	1	4	2	2	1	-	TT/TET	DM	2.5	1.5	5.0	0.3	13
14	4	2	3	1	2	2	-	TT/TET	CM	2.0	1.0	5.0	0.5	14
15	4	3	2	4	1	1	-	TT/TET	NS	1.5	2.5	3.0	0.3	10
16	4	4	1	3	1	2	-	TT/TET	NOB	1.0	2.0	3.0	0.5	2

### 3. 試験結果 (Test Results)

項目	No.	1	2	3	4	5	6	7	8
亜鉛華 (ZnO)		3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
硫黄 (Sulfur)		0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3
チウラム系 (Thiurams)		1.0 (TT)	1.5 (TT)	2.0 (TT)	2.5 (TT)	1.5 (TS)	1.0 (TS)	2.5 (TS)	2.0 (TS)
チアゾール系 (Thiazoles)		1.0 (DM)	1.5 (CM)	2.0 (NS)	2.5 (NOB)	2.0 (DM)	2.5 (CM)	1.0 (NS)	1.5 (NOB)
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : M L 1, 125°C									
V <sub>m</sub>		30.5	32.5	30.0	30.0	29.0	28.0	29.0	27.0
t <sub>5</sub> (min)		9.2	5.7	12.2	8.8	13.0	19.0	15.2	31.0
t <sub>Δ30</sub> (min)		1.5	1.2	6.1	4.9	3.9	6.6	9.9	26.7
レオメーター試験 (Rheometer Test) : θ = ±1°, 100cpm, 160°C									
t <sub>S1</sub> (min)		1.8	1.4	2.5	1.9	2.2	2.9	3.1	5.0
t <sub>10</sub> (min)		2.1	1.6	3.1	2.5	2.8	3.2	3.7	5.1
t <sub>90</sub> (min)		6.5	4.2	8.6	6.8	8.7	7.6	11.3	12.8
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub> (min)		4.4	2.6	5.5	4.3	5.9	4.4	7.6	7.7
トルク値 (N·m)		2.3	3.1	2.9	3.3	2.5	2.0	2.2	1.6
引張試験 (Tensile Test) : 160°Cプレス加硫									
加硫時間 (min)		10	10	10	10	10	10	15	15
T <sub>B</sub> (MPa)		11.4	12.5	10.9	9.9	10.2	10.4	8.9	7.8
E <sub>B</sub> (%)		660	490	480	320	590	760	560	810
M <sub>200</sub> (MPa)		2.5	4.2	3.6	5.4	2.6	1.9	2.5	1.5
M <sub>300</sub> (MPa)		4.5	7.1	6.4	9.1	4.7	3.3	4.5	2.5
H <sub>S</sub> (JIS, A)		56	60	58	62	56	56	56	50
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×70hrs. 熱処理									
T <sub>B</sub> 変化率 (%)		+ 25	+ 27	+ 34	+ 39	+ 38	+ 40	+ 53	+ 71
E <sub>B</sub> 変化率 (%)		- 36	- 33	- 33	- 27	- 32	- 38	- 38	- 38
M <sub>200</sub> 変化率 (%)		+112	+ 98	+116	+100	+119	+168	+165	+200
H <sub>S</sub> 変化		+ 10	+ 8	+ 10	+ 8	+ 10	+ 10	+ 12	+ 16
圧縮永久ひずみ性試験 (Compression Set Test) : 160°Cプレス加硫, 120°C×70hrs. 熱処理									
加硫時間 (min)		15	15	15	15	15	15	20	20
C <sub>S</sub> (%)		40	28	32	24	40	54	43	58
ブルーム性試験* : (Blooming Test)									
r. t×9month		2	1	1	1	1	1	5	2

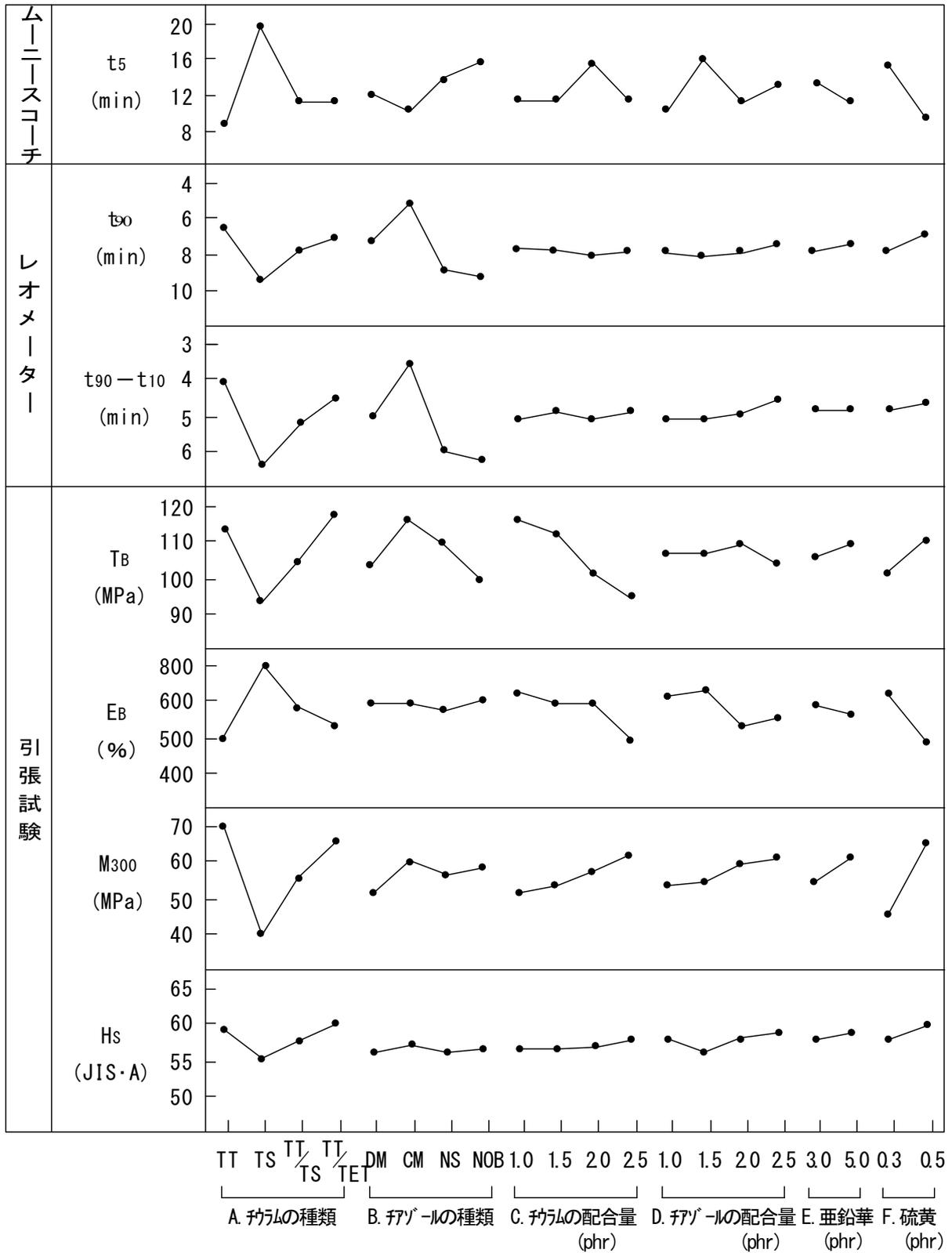
\*ブルーム性の評価 : 1 ← → 5  
(良好) (激しいブルームング)

項目 \ No.	9	10	11	12	13	14	15	16
亜鉛華 (ZnO)	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
硫黄 (Sulfur)	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5
チウラム系 (Thiurams)	2.0 TT/TS	2.5 TT/TS	1.0 TT/TS	1.5 TT/TS	2.5 TT/TET	2.0 TT/TET	1.5 TT/TET	1.0 TT/TET
チアゾール系 (Thiazoles)	2.5 (DM)	2.0 (CM)	1.5 (NS)	1.0 (NOB)	1.5 (DM)	1.0 (CM)	2.5 (NS)	2.0 (NOB)
ムーニスコーチ試験 (Mooney Scorch Test) : ML1, 125°C								
V <sub>m</sub>	29.0	28.5	30.0	32.0	30.0	33.0	28.0	31.0
t <sub>5</sub> (min)	10.6	10.7	9.4	11.8	12.8	5.4	16.8	8.6
t <sub>Δ30</sub> (min)	5.1	3.0	2.5	4.9	6.3	1.2	6.8	3.5
レオメーター試験 (Rheometer Test) : θ = ±1°, 100cpm, 160°C								
t <sub>S1</sub> (min)	2.1	2.1	2.2	2.6	2.3	1.3	3.2	2.1
t <sub>10</sub> (min)	2.7	2.4	2.5	3.1	2.9	1.5	3.7	2.6
t <sub>90</sub> (min)	7.5	6.1	8.8	9.9	7.5	4.2	8.2	8.0
t <sub>90</sub> - t <sub>10</sub> (min)	4.8	3.7	6.3	6.8	4.6	2.7	4.5	5.4
トルク値 (N·m)	2.8	2.6	2.6	2.2	2.7	3.1	2.4	2.9
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	10
T <sub>B</sub> (MPa)	10.3	10.2	11.9	10.0	10.2	12.4	11.5	12.0
E <sub>B</sub> (%)	500	540	550	660	520	460	580	500
M <sub>200</sub> (MPa)	3.5	3.1	3.3	2.4	3.2	4.5	2.8	3.7
M <sub>300</sub> (MPa)	6.1	5.4	5.9	4.1	5.6	7.6	5.2	6.6
H <sub>S</sub> (JIS, A)	58	56	56	56	58	62	56	60
熱老化試験 (Heat Aging Test) : 120°C×70hrs. 熱処理								
T <sub>B</sub> 変化率 (%)	+ 35	+ 42	+ 26	+ 40	+ 41	+ 20	+ 26	+ 25
E <sub>B</sub> 変化率 (%)	- 32	- 33	- 38	- 36	- 29	- 36	- 37	- 34
M <sub>200</sub> 変化率 (%)	+ 97	+119	+121	+138	+100	+ 96	+134	+108
H <sub>S</sub> 変化	+ 10	+ 12	+ 12	+ 10	+ 10	+ 7	+ 12	+ 8
圧縮永久ひずみ性試験 (Compression Set Test) : 160°Cプレス加硫, 120°C×70hrs. 熱処理								
加硫時間 (min)	15	15	15	15	15	15	15	15
C <sub>S</sub> (%)	33	30	39	45	33	24	42	35
ブルーム性試験* : (Blooming Test)								
r. t×9month	3	3	1	1	1	1	1	1

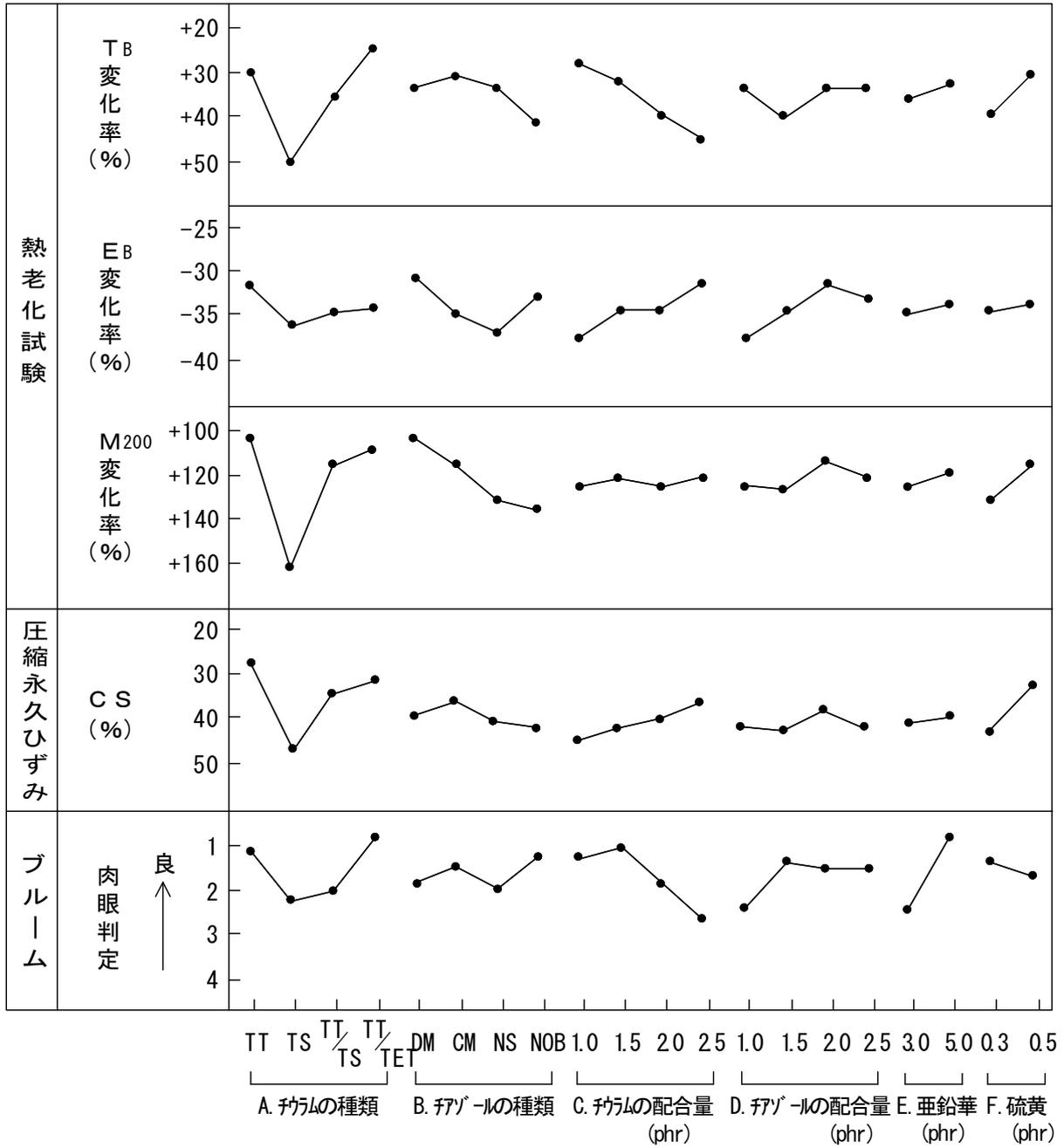
\* ブルーミング性の評価 : 1 ←————→ 5  
(良好) (激しいブルーミング)

## 4. データの解析

総合要因効果図 (1)



総合要因効果図 (2)



## 5. 考察

### 1) チウラムの種類と配合量

- ・ T T は、加硫特性、物性、耐熱性ともに優れているが、スコーチタイムは最も短い。
- ・ T S は、スコーチタイムが長い、加硫速度の遅れが大きく、物性及び耐熱性が他の系と比べて一番劣る。
- ・ T T / T S 併用にすると、上記の問題はある程度改善できるが、いずれの特性においても、T T / T E T 併用より劣る。
- ・ T T / T E T 併用にすると、T T とほぼ同等の物性で、スコーチタイムを延長することができる。
- ・ チウラムの配合量を増加すると、モジュラス、耐圧縮永久ひずみ性が向上するが、2.0phr 以上にすると、耐ブルーム性が低下してゆくの注意が必要がある。
- ・ スコーチタイム 及び 加硫速度に対しては、あまり変量効果はない。

### 2) チアゾールの種類と配合量

- ・ チアゾールの種類は、加硫速度に大きく影響しており、C M が最も速く、次いで D M の順となり、N S あるいは N O B の場合は、加硫速度がかなり遅くなる。
- ・ また、他の特性も C M が最も優れているが、耐熱老化性は D M の方が良い。
- ・ チアゾールの配合量は、耐熱性、加硫物性の点から、2.0phr 程度が良いと思われる。

### 3) 亜鉛華の配合量

- ・ 3.0phr の方がスコーチタイムが長い、他の特性では、通常の配合量である 5.0phr よりも、すべての点で劣っている。

### 4) 硫黄の配合量

- ・ 0.3phr の方がスコーチタイムが長い、他の特性では、0.5phr の方がいずれも優れている。