

NBRにおける低イオウ加硫系の検討(2)
〔カーボンブラック配合〕

三新化学工業株式会社
池上 茂樹 森田 雅和

1 はじめに

ゴム会報第7号において、NBRのホワイトカーボンでの低イオウ加硫系について、いくつかの試験を行い、種々の考察を試みた。¹⁾

今回は、NBRにおける低イオウ加硫系の検討(2)として、カーボンブラック配合での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L₁₆で検討を行ったので報告する。

2 試験方法

表-1に本試験のゴム配合、表-2に試験項目及び条件を示す。

加硫促進剤の基本配合型は、チウラム/チアゾール(スルフェンアミドを含む)併用系とし、チウラム同士の併用(併用比:1/1)も2水準とった。

表-3に直交配列L₁₆における因子及び水準、表-4に因子のわりつけを示す。

表-1 ゴム配合

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

1) ジフェニルアミンとアセトンとの高温反応物

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

表 - 2 試験項目および条件

試験項目	試験条件
ムーニースコーチ試験	ML ₁ , 125 (JIS K6300 に準拠)
レオメーター試験	モンサントレオメーター100Sを使用, 160 オシレーティング角 4 ± 1°, 100cpm
引張試験	160 プレス加硫 (以下, JIS K6301 に準拠)
熱老化試験	160 プレス加硫 120 × 70 時間ギヤーオープンにて熱老化
圧縮永久ひずみ性試験	160 プレス加硫, 圧縮率 25% 120 × 70 時間ギヤーオープンにて熱老化
ブルーム性試験	室温 × 9 か月間放置後, 肉眼判定

表 - 3 直交配列 L₁₆ における因子及び水準

因子	水準				
A チウラムの種類	A ₁ (TT)	A ₂ (TS)	A ₃ (TT/TS)	A ₄ (TT/TET)	
B チアゾールの種類	B ₁ (DM)	B ₂ (CM)	B ₃ (NS)	B ₄ (NOB)	
C チウラムの配合量(phr)	C ₁ (1.0)	C ₂ (1.5)	C ₃ (2.0)	C ₄ (2.5)	
D チアゾールの配合量(phr)	D ₁ (1.0)	D ₂ (1.5)	D ₃ (2.0)	D ₄ (2.5)	
E 亜鉛華の配合量(phr)	E ₁ (3.0)	E ₂ (5.0)			
F 硫黄の配合量(phr)	F ₁ (0.3)	F ₂ (0.5)			

表 - 4 因子のわりつけ

因子 行 \ 列	L ₁₅							A	B	C	D	E	F	試験 順
	A	B	C	D	E	F	誤差	チウム の種類	チアル の種類	チウムの 配合量 (phr)	チアル の配合 量(phr)	ZnOの 配合量 (phr)	硫黄の 配合量 (phr)	
	1,2,3	4,8,12	5,10,15	7,9,14	6	11	13							
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

試験結果（生データ）を表 - 5 に示す。

表 - 5 試験結果

項目 \ No.	1	2	3	4	5	6	7	8
亜鉛華	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
硫黄	0.3	0.5	0.3	0.5	0.5	0.3	0.5	0.3
チウラム系	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	1.0 (DM)	1.5 (CM)	2.0 (NS)	2.5 (NOB)	2.0 (DM)	2.5 (CM)	1.0 (NS)	1.5 (NOB)
<u>ムーニースコーチ試験：ML₁, 125</u>								
Vm	30.5	32.5	30.0	30.0	29.0	28.0	29.0	27.0
t ₅ (分)	9.2	5.7	12.2	8.8	13.0	19.0	15.2	31.0
t ₃₀ (分)	1.5	1.2	6.1	4.9	3.9	6.6	9.9	26.7
<u>レオメーター試験：± 1°, 100cpm, 160</u>								
t ₅₁ (分)	1.8	1.4	2.5	1.9	2.2	2.9	3.1	5.0
t ₁₀ (分)	2.1	1.6	3.1	2.5	2.8	3.2	3.7	5.1
t ₉₀ (分)	6.5	4.2	8.6	6.8	8.7	7.6	11.3	12.8
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	4.4	2.6	5.5	4.3	5.9	4.4	7.6	7.7
トルク値(kgf-cm)	23.8	31.4	29.8	34.0	25.2	20.5	22.7	16.0
<u>引張試験：160 プレス加硫</u>								
プレス加硫時間(分)	10	10	10	10	10	10	15	15
T _B (kgf/cm ²)	116	128	111	101	104	106	91	80
E _B (%)	660	490	480	320	590	760	560	810
M ₂₀₀ (kgf/cm ²)	26	43	37	55	27	19	26	15
M ₃₀₀ (kgf/cm ²)	46	72	65	93	48	34	46	25
H _S (JIS,A)	56	60	58	62	56	56	56	50
<u>熱老化試験：120 × 70 時間熱処理</u>								
T _B 変化率(%)	+25	+27	+34	+39	+38	+40	+53	+71
E _B 変化率(%)	-36	-33	-33	-27	-32	-38	-38	-38
M ₂₀₀ 変化率(%)	+112	+98	+116	+100	+119	+168	+165	+200
H _S 変化	+10	+8	+10	+8	+10	+10	+12	+16
<u>圧縮永久ひずみ試験：160 プレス加硫, 120 × 70 時間熱処理</u>								
加硫時間(分)	15	15	15	15	15	15	20	20
CS(%)	40	28	32	24	40	54	43	58
<u>ブルーム性試験</u>								
室温×9ヶ月後	2	1	1	1	1	1	5	2

項目 \ No.	9	10	11	12	13	14	15	16
亜鉛華	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
硫黄	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.5	0.3	0.5
チウラム系	20. (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	2.5 (DM)	2.0 (CM)	1.5 (NS)	1.0 (NOB)	1.5 (DM)	1.0 (CM)	2.5 (NS)	2.0 (NOB)
<u>ムーニースコーチ試験：ML₁, 125</u>								
V _m	29.0	28.5	30.0	32.0	30.0	33.0	28.0	31.0
t ₅ (分)	10.6	10.7	9.4	11.8	12.8	5.4	16.8	8.6
t ₃₀ (分)	5.1	3.0	2.5	4.9	6.3	1.2	6.8	3.5
<u>レオメーター試験：= ± 1°, 100cpm, 160</u>								
t _{s1} (分)	2.1	2.1	2.2	2.6	2.3	1.3	3.2	2.1
t ₁₀ (分)	2.7	2.4	2.5	3.1	2.9	1.5	3.7	2.6
t ₉₀ (分)	7.5	6.1	8.8	9.9	7.5	4.2	8.2	8.0
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	4.8	3.7	6.3	6.8	4.6	2.7	4.5	5.4
トルク値(kgf-cm)	28.5	26.1	26.4	22.6	27.1	31.7	24.4	29.8
<u>引張試験：160 プレス加硫</u>								
プレス加硫時間(分)	10	10	10	10	10	10	10	10
T _B (kgf/cm ²)	105	104	121	102	104	127	117	122
E _B (%)	500	540	550	660	520	460	580	500
M ₂₀₀ (kgf/cm ²)	36	32	34	24	33	46	29	38
M ₃₀₀ (kgf/cm ²)	62	55	60	42	57	78	53	67
H _S (JIS,A)	58	56	56	56	58	62	56	60
<u>熱老化試験：120 × 70 時間熱処理</u>								
T _B 変化率(%)	+35	+42	+26	+40	+41	+20	+26	+25
E _B 変化率(%)	-32	-33	-38	-36	-29	-36	-37	-34
M ₂₀₀ 変化率(%)	+97	+119	+121	+138	+100	+96	+134	+108
H _S 変化	+10	+12	+12	+10	+10	+7	+12	+8
<u>圧縮永久ひずみ試験：160 プレス加硫, 120 × 70 時間熱処理</u>								
加硫時間(分)	15	15	15	15	15	15	15	15
C S (%)	33	30	39	45	33	24	42	35
<u>ブルーム性試験</u>								
室温×9ヶ月後	3	3	1	1	1	1	1	1

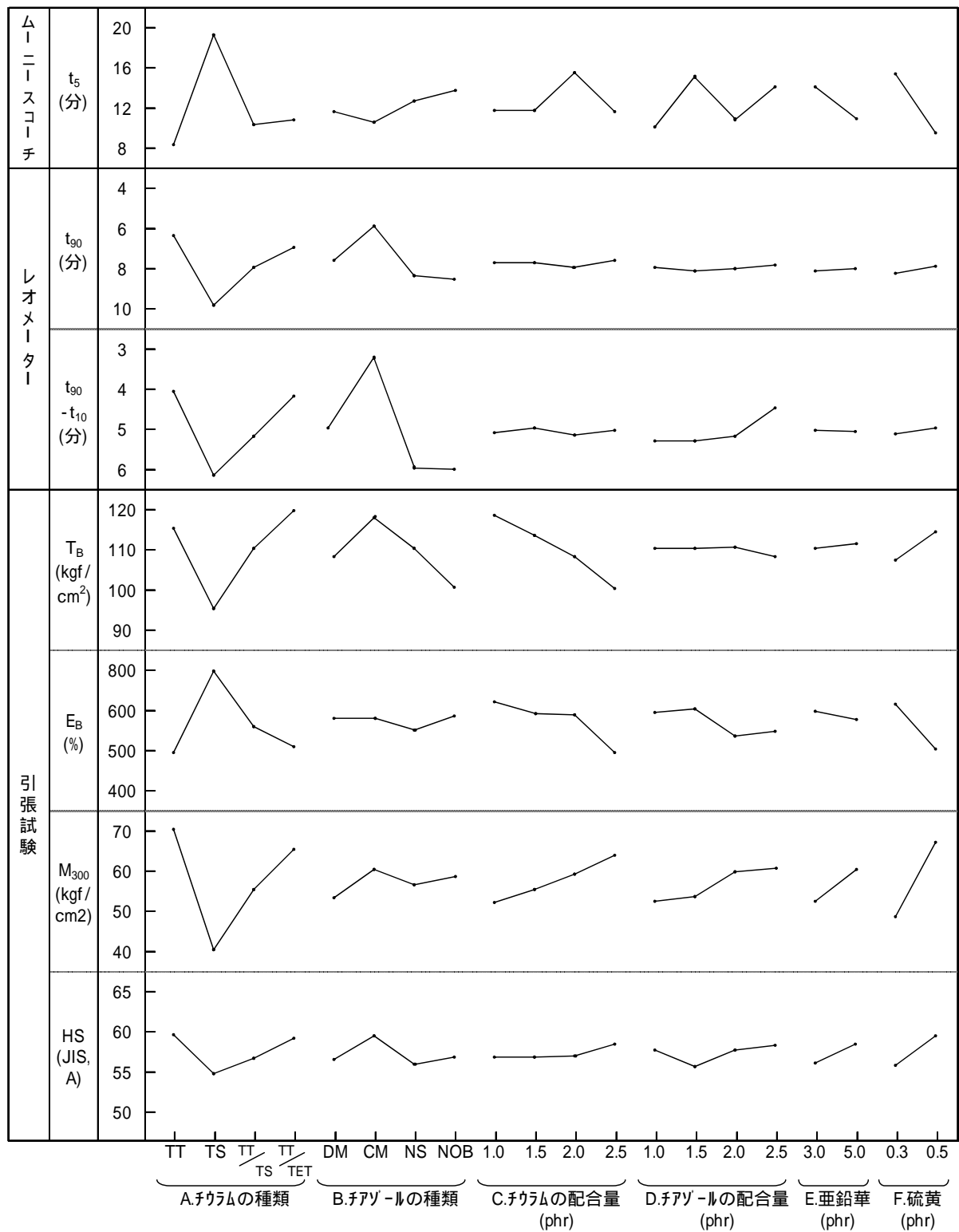
ブルーム性の評価 : 1 ←————→ 5
(良好) (激しいブルーム)

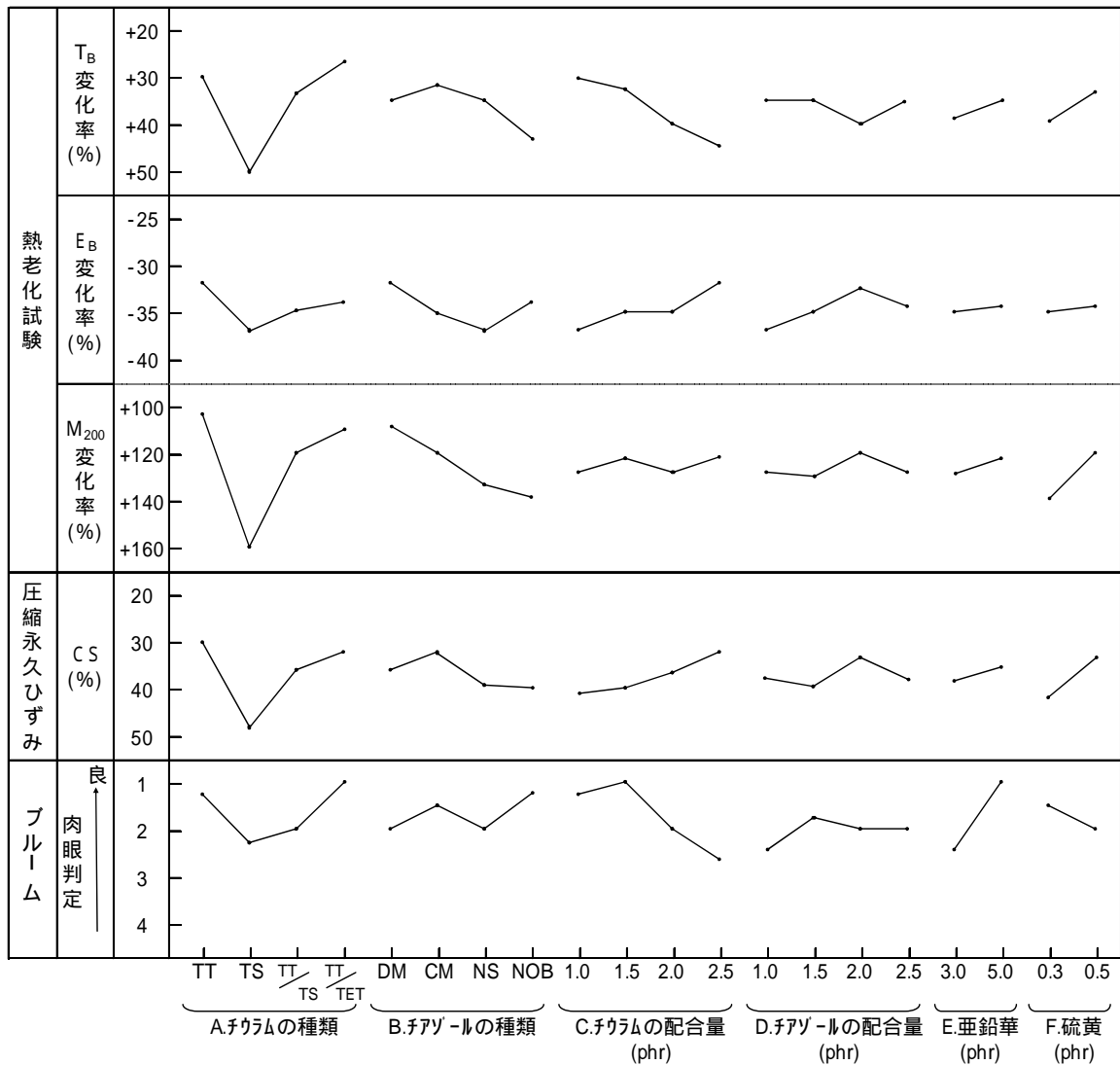
データの解析は、パソコン(JUSE - QCAS: 日本科学技術研究所)を用いて行ったが、全体的な結果を、

より解り易くするために、総合要因効果図として図 - 1 に示した。

図 - 1 の折れ線グラフにおいては、縦軸で上になる数値ほど好ましいものとなるように作成した。

図 - 1 総合要因効果図





4 考察

(1) チウラムの種類と配合量

- ・ TT 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。
- ・ TS は、スコーチタイムは長いが、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。TT / TS 併用にすると、こ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、TT / TET 併用より劣る。
- ・ TT / TET 併用は、TT とはほぼ同等の特性で、スコーチタイムを延長することができるため、好ましい促進剤系と思われる。
- ・ 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、2.0 phr 以上になると、耐ブルー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、CMが最も速く、次いでDMの順となり、NSあるいはNOBの場合は、加硫速度がかなり遅くなる。
- ・他の特性もCMが最も優れているが、耐熱老化性はDM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ですが、他の特性では、通常の配合量である5.0phrの方がいずれも優れている。

(4) 硫黄の配合量

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

参 考 資 料

- 1) 中国ゴム技術研究会 ゴム会報 第7号(1988)