

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 |

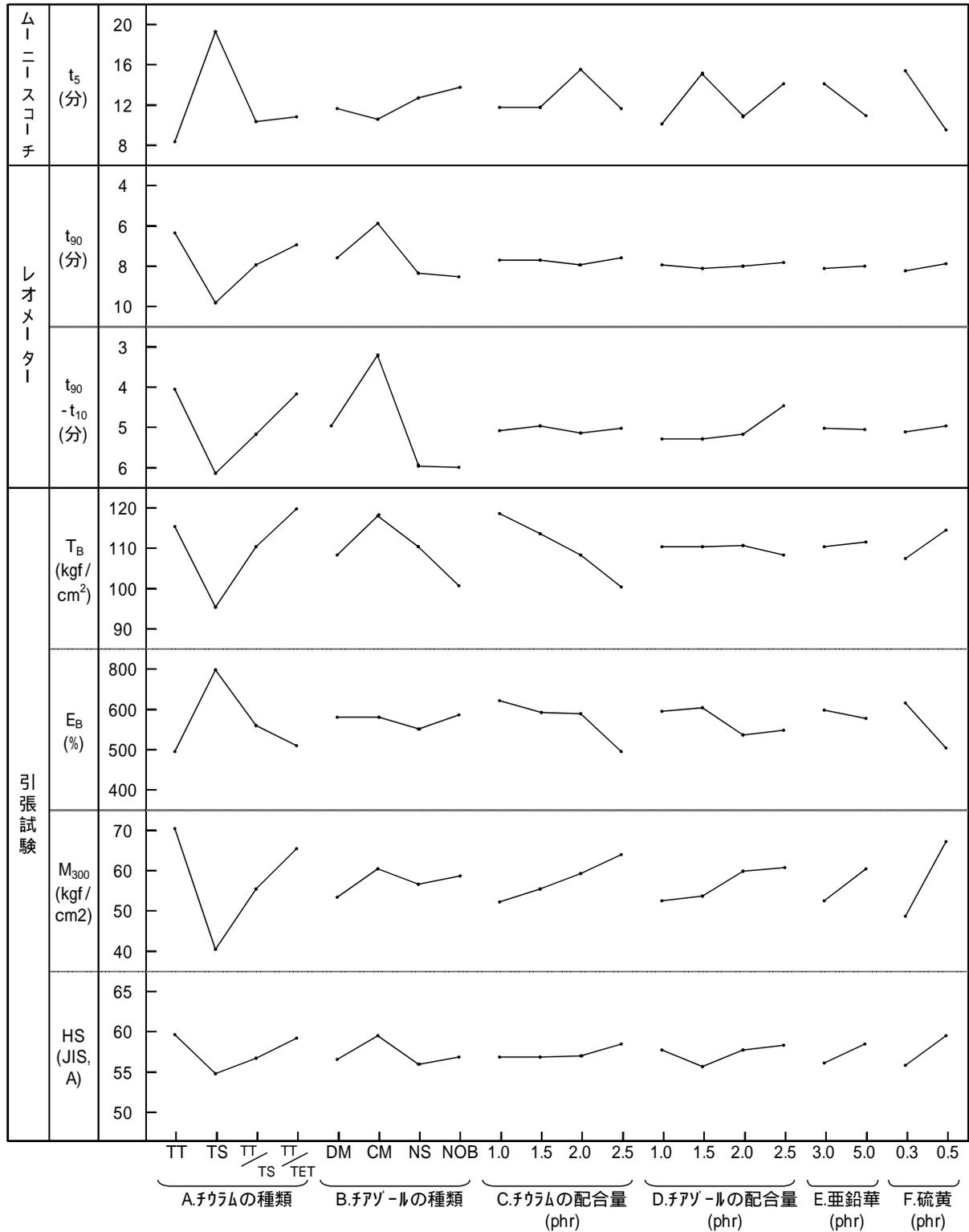
ブルーム性の評価 : 1 ←————→ 5
(良好) (激しいブルーム)

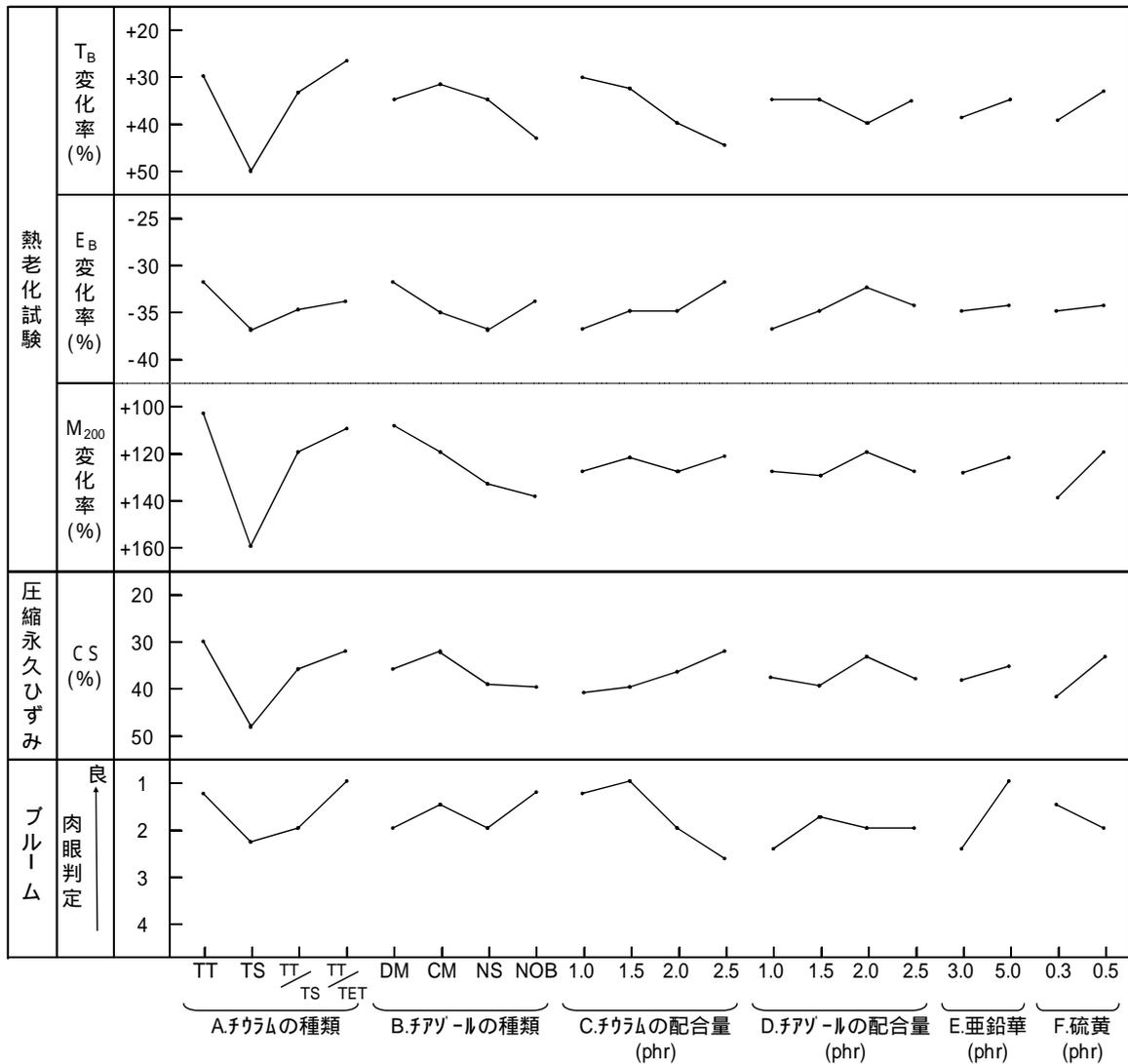
データの解析は、パソコン(JUSE - QCAS: 日本科学技術研究所)を用いて行ったが、全体的な結果を、

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)