

硫黄加硫に対する共架橋剤の添加効果

三新化学工業株式会社

立畠 達夫

1. はじめに

ゴムに対する架橋剤としては、硫黄が最も一般的に使用されている。硫黄加硫と一口に言ってもその架橋形態は、モノ、ジ、ポリのスルフィドに大別され、モノスルフィドは耐熱性に優れ、ポリスルフィドは耐久性に優れるなど、各架橋形態によってそれぞれ特徴を有する。しかしながら、それぞれの特徴はその架橋構造に起因するため、例えば耐熱性と耐久性を高いレベルで両立することは難しく、どちらかの特性で妥協をせざるを得ない状況はしばしば生じると思われる。

今回、硫黄加硫のそうした基本特性に対する改質の試みとして、一般に過酸化剤架橋に使用されている各種共架橋剤を硫黄加硫配合系に添加し、その効果について確認したので報告する。

2. 評価サンプルおよび試験条件

表 - 1 に評価に今回の試験に使用したサンプルを記す。また、表 - 2 , 表 - 3 にそれぞれ基本ゴム配合, 各種試験条件を記す。

表 - 1 サンプルの説明

商 品 名	化 学 名
サンセラーDM	ジベンゾチアジルジスルフィド
サンエステルEG	エチレングリコールジメタクリレート
サンエステルTMP	トリメチロールプロパントリメタクリレート
サンエステルSK-13	メタクリル酸マグネシウム
サンエステルSK-30	メタクリル酸亜鉛
サンセラーAP	含硫黄フェノール化合物
サンフェルBM	N, N' - フェニレンビスマレイミド

表 - 2 基本ゴム配合

N R	1 0 0 (重量部)
H A F カーボンブラック	7 5
ナフテン系プロセスオイル	1 5
ステアリン酸	2
亜鉛華	5
サンセラーDM	1
硫黄	別記
共架橋剤	別記

表 - 3 試験項目および条件

試 験 項 目	試 験 条 件
キュラストメーター試験 引張試験 熱老化試験	CURELASTOMETER Vを使用(140) ダンベル状3号形(JIS K 6251に準拠) ギヤーオープンで熱処理(100 × 24 h) (JIS K 6251, 6257に準拠)
圧縮永久歪み試験	ギヤーオープンで熱処理(100 × 24 h), 圧縮率25% (JIS K 6262に準拠)
屈曲亀裂成長試験 老化屈曲亀裂成長試験	(JIS K 6260に準拠) ギヤーオープンで熱処理(100 × 24 h) (JIS K 6260に準拠)

3 . 試験結果

3 - 1 . 共架橋剤の添加効果

促進剤DM = 1 . 0部, 硫黄 = 2 . 5部に固定し、各種共架橋剤を变量添加した。
図 - 1 に各種共架橋剤を添加して得られた加硫曲線を示す。また、図 - 2 に物性の結果を示す。

加硫特性については、

- ・ E G・T M Pは添加してもほとんど挙動に変化がない。
- ・ S K - 1 3・S K - 3 0・A P・B Mは添加量に応じてトルクが上昇する。中でも、S K - 3 0・B Mはトルクの上昇が大きい。

などの傾向が見られる。

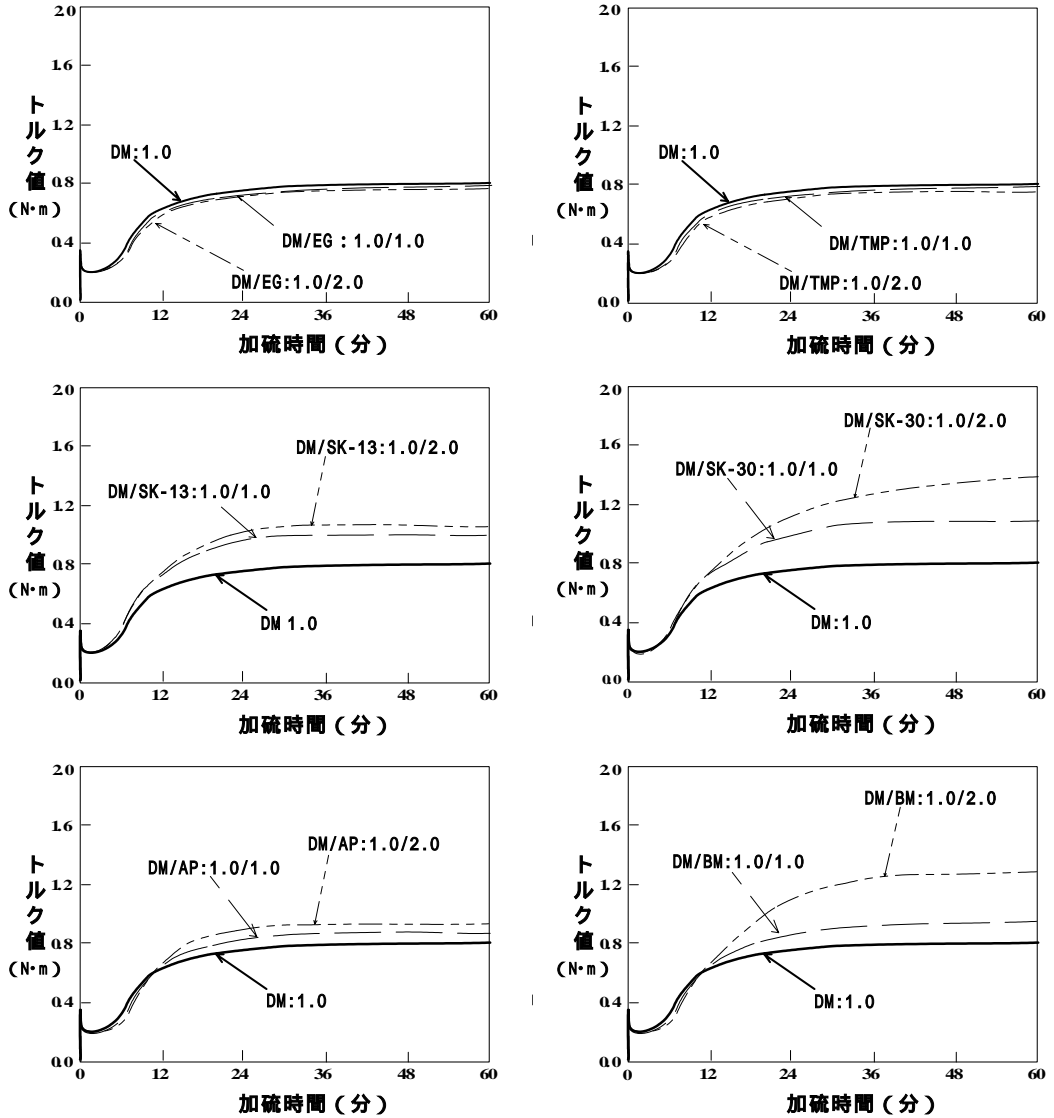


図 - 1 共架橋剤の添加効果（加硫挙動）

また物性については

- ・ EGは添加効果が見られず、添加量が多いとわずかに軟化する。
- ・ TMPはEGと同様の傾向だが、耐熱老化性は多少改善される。
- ・ SK - 13・SK - 30は、モジュラスの向上，耐熱性・耐圧縮永久歪み性の向上，耐屈曲性の低下が見られる。いずれの結果もSK - 30の方が添加による傾向が大きい。
- ・ APは、物性等にはあまり大きな影響はないが、熱処理後の耐屈曲性に優れる。
- ・ BMは、耐熱性・耐圧縮永久歪み性は向上するが、耐屈曲性は大幅に低下する。

などの傾向が見られる。各種結果については、図 - 2 を参照していただきたい。

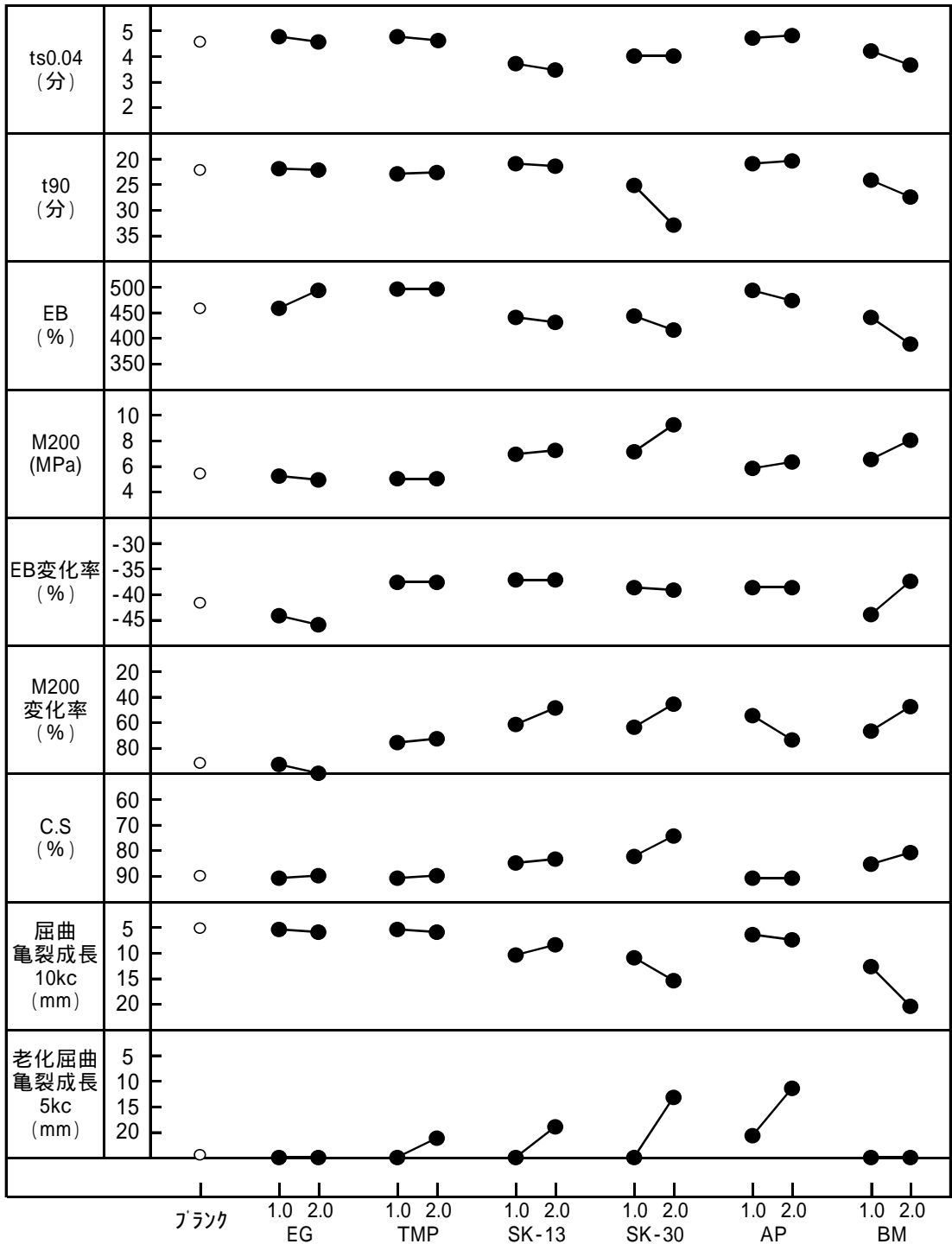


図 - 2 共架橋剤の添加効果 (各種試験結果)

3 - 2 . 硫黄の変量試験

SK - 13・SK - 30・AP・BMは、添加することによってトルクやモジュラスなどの基本ゴム物性が上昇した。ここでは逆に、共架橋剤の添加量を固定し硫黄の添加量を変量(減量)して物性の調整を行い、その他の特性についての傾向を調べた。得られた加硫特性を図 - 3 に、各種物性試験の結果を図 - 4 に示す。

加硫特性については、いずれの共架橋剤系においても硫黄の減量と共にトルクが低下している。硫黄の配合量を固定して共架橋剤を変量したときに添加効果の大きかったSK - 30やBMが、硫黄の変量による影響も大きく現れている。また、加硫の平坦性が損なわれる分t₉₀は長くなる傾向が強くなっている。

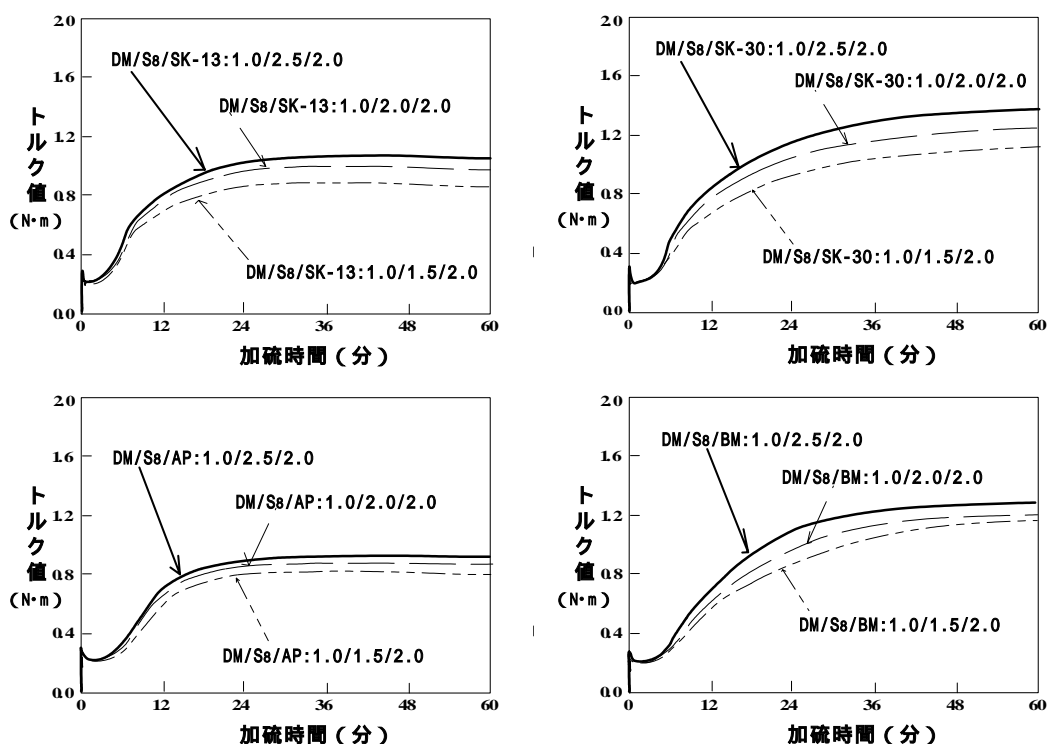


図 - 3 共架橋剤配合系における硫黄の変量効果(加硫挙動)

また、物性における各配合系の硫黄の減量効果は、

- ・ SK - 13・SK - 30は耐熱老化性，熱処理後の耐屈曲性が改善される。
- ・ APは熱老化後の伸びが改善される。
- ・ BMは、全体的に硫黄の配合量による大きな影響はないが、熱処理後の耐屈曲性に多少の改善効果が見られる。

などの傾向が見られる。その他の試験結果については図 - 4 を参照していただきたい。

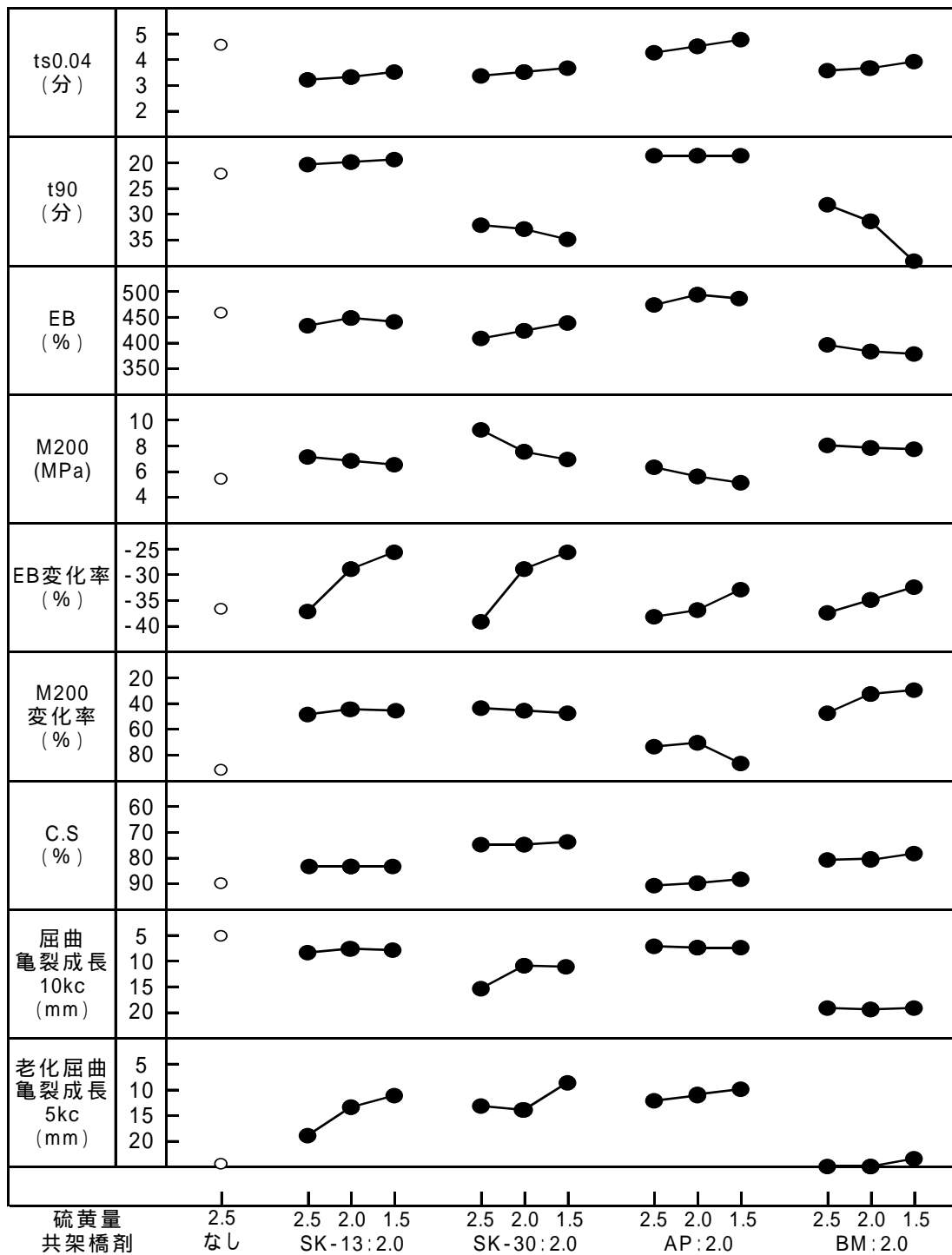


図 - 4 共架橋剤配合系における硫黄の変量効果 (各種試験結果)

4. 考察

硫黄 / DM加硫系において各種共架橋剤を添加することによって得られる効果をまとめると以下ようになる。

- ・ E Gは加硫に対し添加効果は見られないが、若干ゴムが軟化する。
- ・ T M PはE G同様ほとんど添加効果はないが、耐熱老化性は若干アップする。
- ・ S K - 1 3は、モジュラス向上、耐熱性・耐圧縮永久歪み性の向上、耐屈曲性の低下が見られる。併せて硫黄を減量することで耐熱性の更なる向上と熱処理後の耐屈曲性に改善が見られる。
- ・ S K - 3 0は、S K - 1 3以上にモジュラス向上、耐熱性・耐圧縮永久歪み性の向上さらに硫黄の減量による耐熱性・熱処理後の耐屈曲性の向上が得られるが、加硫時間が長くなる傾向も見られる。
- ・ A Pは、他の物性をあまり大きく変えることなく熱処理後の耐屈曲性が向上する。この傾向は、硫黄の減量によってさらに大きくなる。
- ・ B Mは、耐熱性・耐圧縮永久歪み性は向上するが、耐屈曲性は大幅に低下する。熱処理後の耐屈曲性については、硫黄の減量によって改善される。また、S K - 3 0同様、加硫時間が長くなる傾向が見られる。

5. おわりに

今回、硫黄加硫に対してP O架橋用の共架橋剤を添加し、加硫特性および物性に対する改質効果を確認した。今回の結果以外にも、薬品の組み合わせや条件によってこれまでとは異なる効果を作り出すことは可能と考えられる。

様々な用途・要望に対し配合系を検討していく中で、今回の試験結果が参考になれば幸いである。