

CR / NBR系における加硫促進剤の影響

三新化学工業株式会社

立畠 達夫

1. はじめに

前報において、CR (CR - W) とSBRのポリマーブレンドにおける、加硫系配合剤の変量試験の報告を行った。¹⁾

今回は、ハロゲン系ポリマーとジエン系ポリマーのブレンドにおける加硫系配合剤の影響(2)として、CRにおいてリターダーとして作用するTTやCMを多量に配合するNBR耐熱配合と、CRのブレンドをベースとして各加硫促進剤の変量試験を行ったので報告する。

2. 試験条件

試験を行ったゴム配合を図 - 1 に、各種試験条件を表 - 1 に示す。ポリマーは、非硫黄変性CR (CR - W) と中高ニトリルタイプのNBRを使用し、図 - 1 に示す配合 (CR / NBR = 25 / 75 ~ 75 / 25) で試験を行った。また、加硫時間はキュラストメーター試験で得られた結果から適正加硫時間を算出した。

表 - 1 各種試験条件

試験項目	試験条件
キュラストメーター試験 引張試験	CURELASTOMETER Vを使用(160) ダンベル状3号形(JIS K 6251に準拠) 加硫時間は適正加硫を算出し決定(160)
熱老化試験	ギヤーオープンで熱処理(100 × 72 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 × 72 h), 圧縮率25% (JIS K 6262に準拠)

* 適正加硫時間(分): $t_{90} \times 2 - t_{10}$

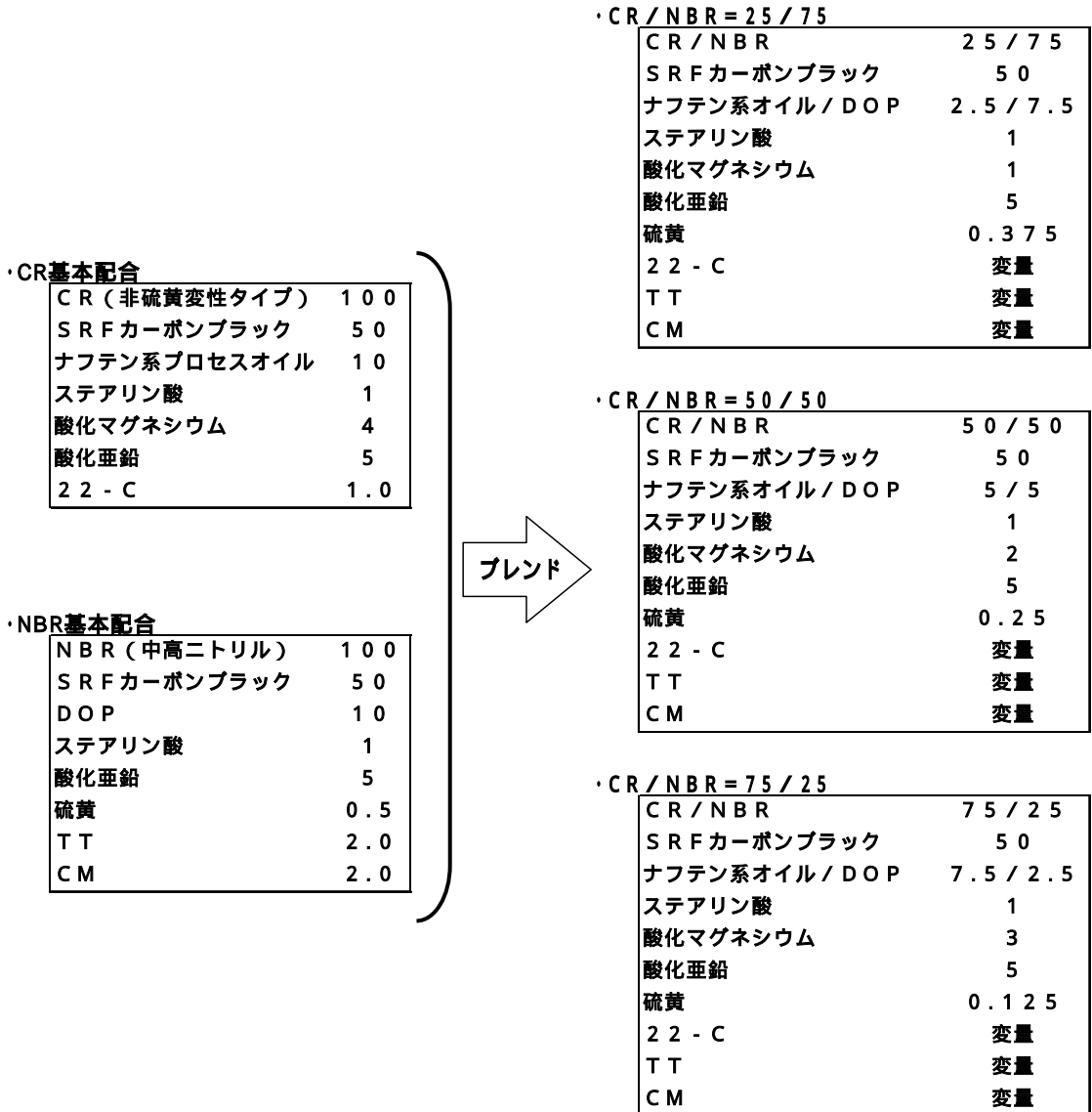


図 - 1 試験配合 (各ブレンド比における配合)

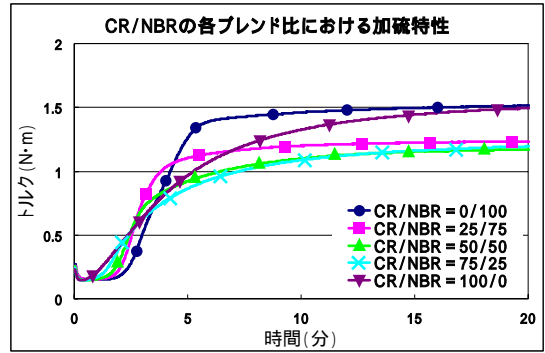
3. 試験結果

3-1. CR/NBRブレンド系における加硫特性

ポリマーブレンド系における加硫促進剤の変量試験に先立ち、CR基本配合とNBR基本配合のブレンドによる加硫特性を調べた。図 - 2 に結果を示す。ブレンドを行った系は、CR単独・NBR単独のいずれの場合に比べてもトルクは低下する。また、CR/NBR = 25/75の配合系では加硫の立ち上がり後に速やかに加硫するが、

CR/NBR = 50 ~ 75 / 50 ~ 25 と、CR の比率が高くなるにつれて加硫の立ち上がり後、終点までの時間 ($t_{90} - t_{10}$) が長くなってきている。

図 - 2 CR/NBR の各ブレンド比における加硫特性



3 - 2 . CR/NBR = 25 / 75 配合系

CR/NBR = 25 / 75 , 22 - C / TT / CM = 0 . 25 部 / 1 . 5 部 / 1 . 5 部をベースとして、それぞれの加硫促進剤の変量試験を行った。図 - 3 に得られた加硫特性を、また図 - 4 に物性を示す。

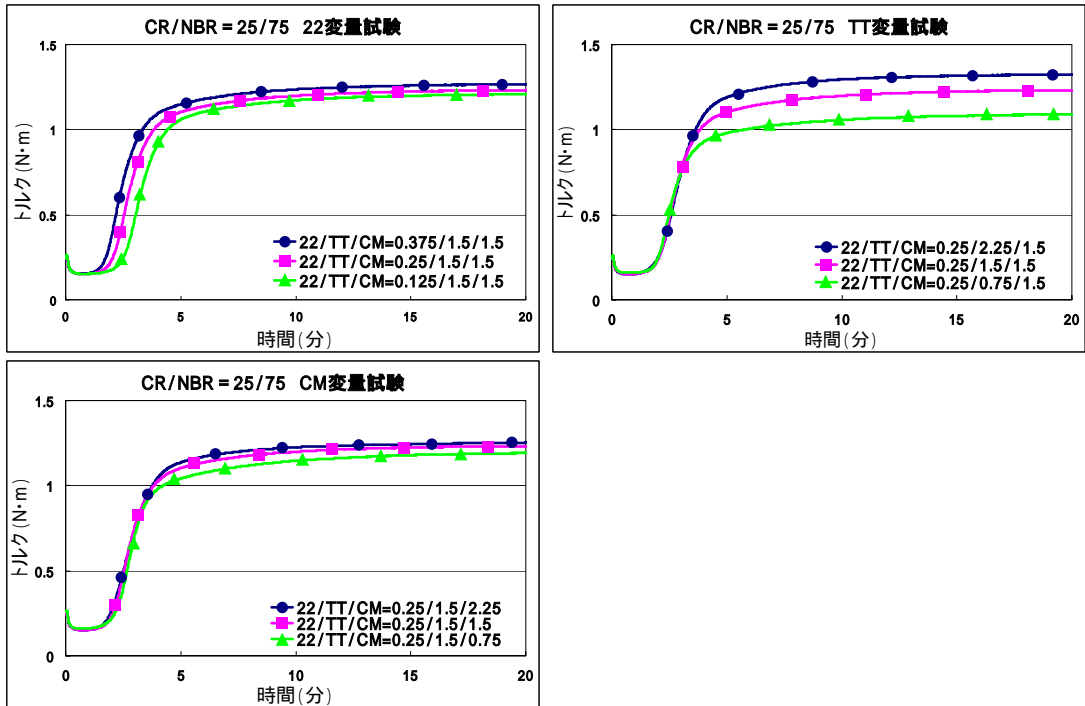


図 - 3 CR/NBR = 25 / 75 配合系
加硫促進剤の変量試験 (加硫特性)

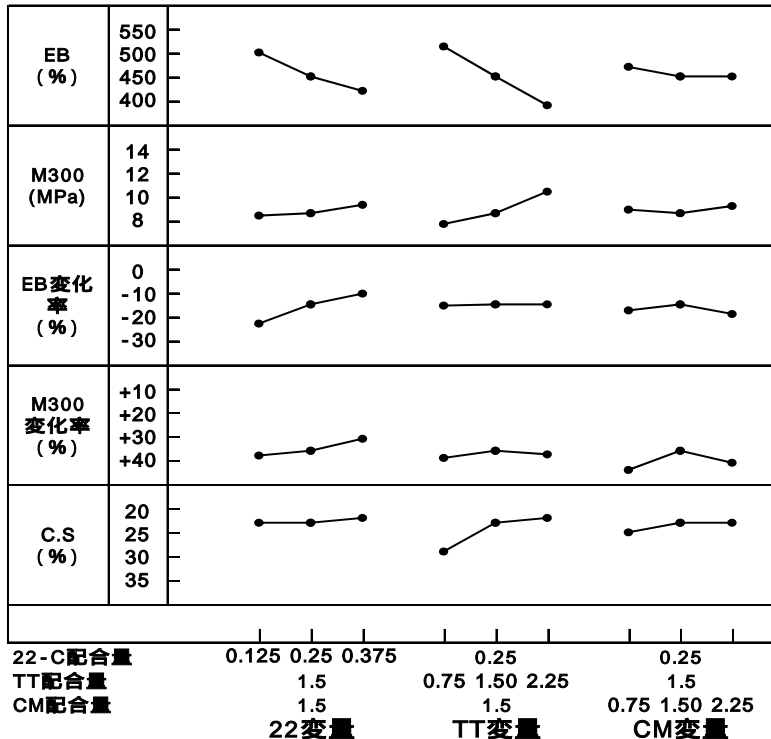


図 - 4 CR / NBR = 25 / 75 配合系

加硫促進剤の変量試験（加硫物性・耐熱性）

各加硫促進剤の変量については、以下の傾向が見られた。

- ・ 22 - Cの増量によって、加硫の立ち上がりが若干速くなりトルクも上昇する。加硫物性は増量とともにモジュラスは変化しないが伸びが低下する傾向がある。耐熱性は、伸びの変化率に若干の改善が見られる。
- ・ TTの増量によって、加硫の立ち上がりは変わらないがトルクは大きく上昇する。加硫物性は、TTの増量によって伸びの低下・モジュラスの向上が大きく現れる。耐熱性は、耐C.S性が向上する以外は特に変化は見られない。
- ・ CMもTT同様、増量による加硫の立ち上がりの変化はなくトルクのみ上昇するが、TTほどの増量効果は見られない。加硫物性・耐熱性等は増量による変化が少ない。

3 - 3 . CR / NBR = 50 / 50 配合系

CR / NBR = 50 / 50 , 22 - C / TT / CM = 0 . 5 部 / 1 . 0 部 / 1 . 0 部をベースとして、それぞれの加硫促進剤の変量試験を行った。図 - 5 に得られた加硫特性を、また図 - 6 に物性を示す。

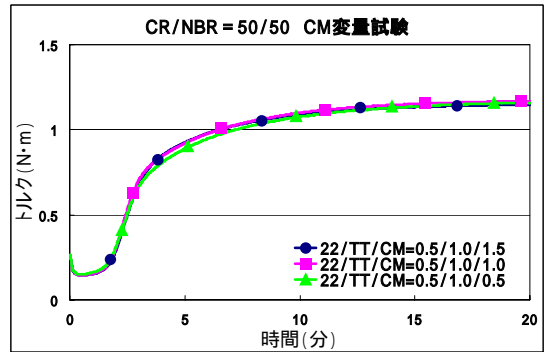
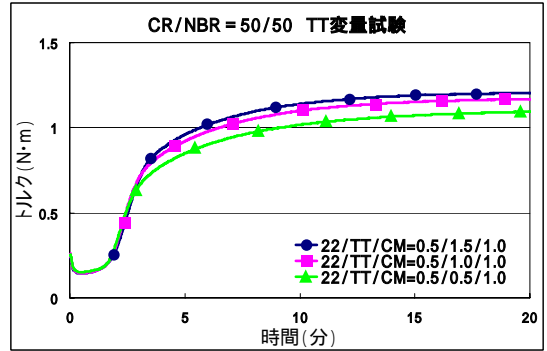
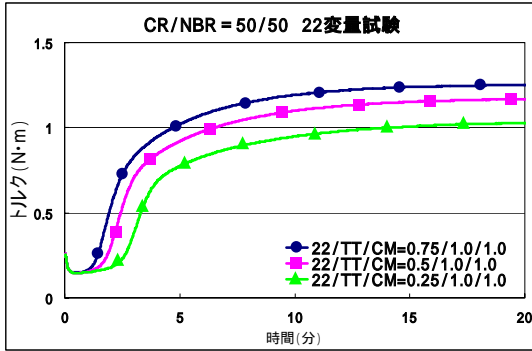


図 - 5 CR / NBR = 50 / 50 配合系
加硫促進剤の変量試験（加硫特性）

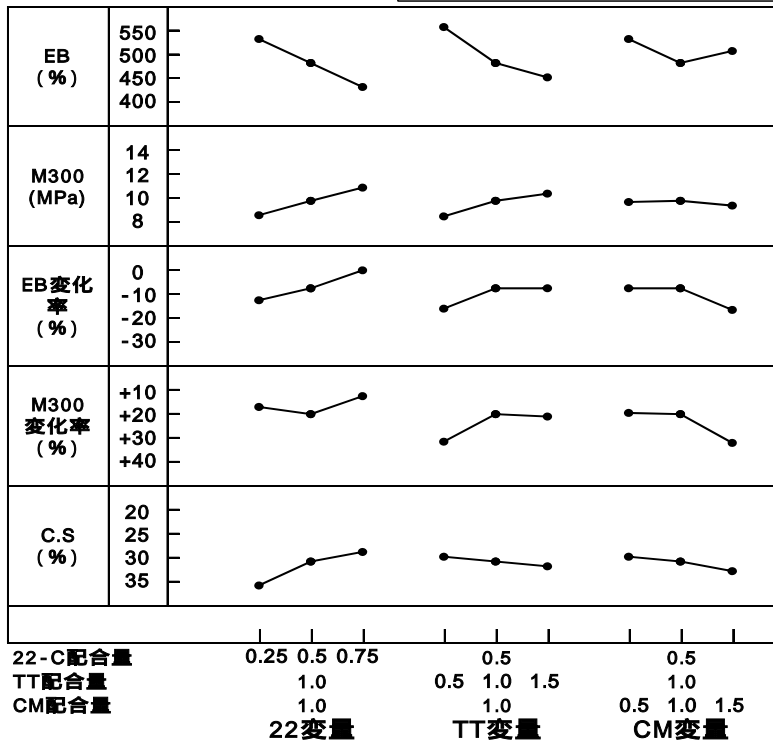


図 - 6 CR / NBR = 50 / 50 配合系
加硫促進剤の変量試験（加硫物性・耐熱性）

各加硫促進剤の変量については、以下の傾向が見られた。

- ・ CR / NBR = 25 / 75 の時に比べ、22 - C の増量による加硫の立ち上がりへの影響が大きくなりトルクも大きく上昇する。加硫物性は増量とともにモジュラスが向上し伸びの低下が大きくなる。耐熱性等は、増量に応じて概ね改善される。
- ・ TT の増量によって、加硫の立ち上がりには変化がなくトルクのみが少し上昇する。加硫物性は、TT の増量によって伸びの低下・モジュラスの向上が見られるが CR / NBR = 25 / 75 の時より傾向は少ない。耐熱性は、EB 保持率やモジュラス保持率に多少の向上が認められる反面、耐 C . S 性は多少悪化する。
- ・ CM は、増量による加硫特性への影響はほとんど認められない。加硫物性も変量による変化は少ないが、伸びは極小値が認められる。耐熱性等は増量によって概ね悪化する。

3 - 4 . CR / NBR = 75 / 25 配合系

CR / NBR = 75 / 25 , 22 - C / TT / CM = 0 . 75 部 / 0 . 5 部 / 0 . 5 部をベースとして、それぞれの加硫促進剤の変量試験を行った。図 - 7 に得られた加硫特性を、また図 - 8 に物性を示す。

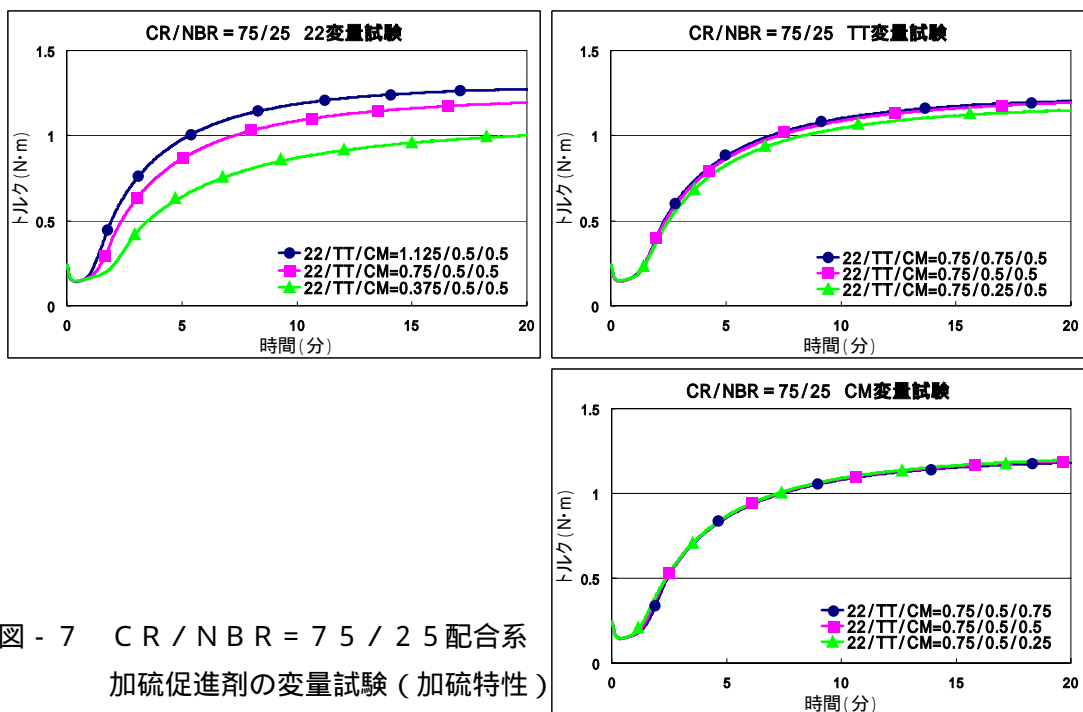


図 - 7 CR / NBR = 75 / 25 配合系
加硫促進剤の変量試験 (加硫特性)

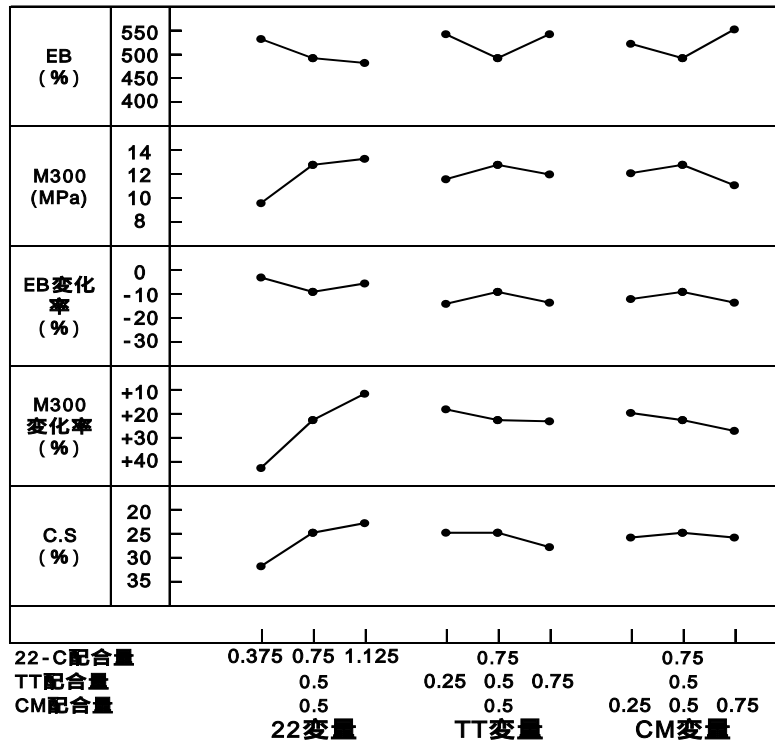


図 - 8 CR / NBR = 75 / 25 配合系

加硫促進剤の変量試験（加硫物性・耐熱性）

各加硫促進剤の変量については、以下の傾向が見られた。

- ・ CR / NBR = 50 / 50 に比べると、22 - Cの増量による加硫の立ち上がりへの影響は少ないが、立ち上がり後の挙動には大きく影響し、配合量に応じてトルクが大きく上昇する。加硫物性は増量によるモジュラスの向上は大きくなるが、伸びの低下はCR / NBR = 50 / 50の時より小さい。耐熱性等は、増量に応じてモジュラス保持率や耐C . S性が大きく改善される。
- ・ TTの増量による加硫特性への影響はほとんどなくなる。加硫物性は、伸び・モジュラスの両物性で極小値・極大値が認められた。耐熱性等は、全体的に増量に応じて悪くなる傾向を示すが、加硫特性同様、大きな変化は認められない。
- ・ CMもTT同様、増量による加硫特性への影響はほとんど認められない。加硫物性もTTと同様に極小値・極大値の存在が認められる。耐熱性等は増量によって一部悪化する。

4. 考察

それぞれの加硫促進剤の変量効果をまとめると以下のようになる。

- 22 - Cの変量効果

22 - Cの添加量に応じて、加硫の立ち上がりが速くなりゴム強度も向上していき、その傾向はCRの比率が大きくなるにつれて強くなる。耐熱性等はいずれのブレンド比でも、増量に応じて改善される傾向にある。

- TTの変量効果

CR / NBR = 25 / 75の時にはTTの増量は物性向上に寄与するが、CR / NBR = 50 ~ 75 / 50 ~ 25になってくると物性への効果は薄れ、耐熱性に一部悪化の傾向がある。さらに、CRの比率が高い時 (CR / NBR = 75 / 25) には各物性値に極大値・極小値が認められるが、これはTTのNBRに対する加硫促進剤としての作用とCRに対するリターダーとしての作用がともに働いているためと考えられる。

- CMの変量効果

すべてのブレンド比において、CMの増量による目立った効果は認められない。強いて言えば、CRの比率が増してくるにつれてCMの増量による耐熱性等の悪化が認められる。

- ポリマーのブレンド比の影響

NBRが75%の時には、NBR用の加硫促進剤であるTTの方が、CR用の加硫促進剤である22 - Cよりも変量効果が高い。しかし、CRが50%以上になると22 - Cの方が明らかに変量効果大きい。

以上から、NBRの比率が高い時にはジエン系ポリマー用加硫促進剤のTTなどの変量で加硫調整を行い、CRの比率が半分以上の時には、CR用加硫促進剤の22 - Cで調整するのが好ましいと結論づけられる。

5. おわりに

前報に引き続き、ポリマーブレンドのひとつの検討事例として今回の試験を試みた。年々厳しさを増すゴムの性能向上の要求に際し、今回の試験がお役に立てれば幸いである。

参考資料

1) CR/SBR系における加硫促進剤の影響 ,ゴム会報(中国ゴム技術研究会) 26, 45(2007)