

## 加硫時間の諸物性への影響

三新化学工業(株) 岡本智美

### 1. はじめに

タイヤや防振ゴムなどのゴム製品を製造する工程において、加硫剤や加硫促進剤等をはじめとして多数の配合剤が使用されている。その最終ゴム製品で重要となってくるのが物性であると思われる。ゴムの物性に影響を与える因子として、例えば、配合、混練条件、成形条件、加硫条件、工程外条件(保管温度や保管時間など)が挙げられる。その中で加硫条件は、加硫温度と加硫時間とで分けられ、加硫時間はt90を目安に設定されることが多い。しかし加硫時間t90を基準に考えると、そこから延長あるいは短縮することによるゴムの物性への影響は報告例が少ない。以前、弊社立島達夫がNR / CBS硫黄加硫系配合において、各々の加硫時間における物性を調べており<sup>1)</sup>、加硫時間の変更で物性にも大きな影響を与えていることが分かっている。本稿ではさらにいくつかの加硫促進剤やゴムにおいて、加硫時間の変化が諸物性にどのように影響するか検証を行ったので紹介する。

### 2. 試験概要

各種ゴム/促進剤硫黄加硫系で評価を行った。加硫時間はキュラストメーターにおける80%トルク上昇点(t80)、90%トルク上昇点(t90)、95%トルク上昇点(t95)、100%トルク上昇点(t100)、加硫戻り点の5点を条件とした(図1)。ただし、加硫戻り点に関しては、配合によって加硫戻りしにくい場合もあるため、例えば「3%加硫戻り点=t100-3」や「100%トルク上昇点(t100)プラス10分」のように試験配合ごとに設定を行った。なお全ての加硫条件において、加硫プレス後直ちに

30分以上の水冷を実施した。

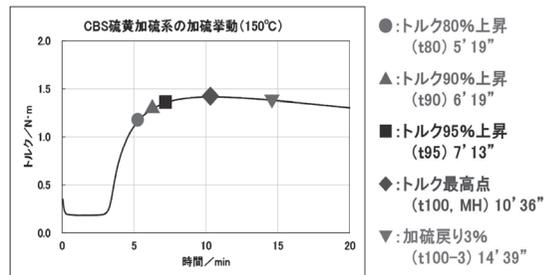


図1 加硫時間の設定方法(例:NR / CBS硫黄CV加硫系)<sup>1)</sup>  
(NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=2.5, CBS=1)

各種試験条件を表1に示す。各種試験における加硫時間は引張試験、引裂試験、耐屈曲性試験、熱老化試験は上記の法則から選定した時間で行ったが、圧縮永久ひずみ試験に関しては設定時間と設定時間に5分追加した時間の両方で試験を行った。

### 3. 試験結果

#### 3.1 NRカーボン配合

##### 3.1.1 NR / CBS硫黄加硫系配合<sup>1)</sup>

NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5の配合に硫黄とCBSをそれぞれ変量配合し評価を行った(CV加硫系, 準EV加硫系, EV加硫系)。それらの結果を図1, 図2, 図3に示す。

準EV加硫系: NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=1.5, CBS=2.0

EV加硫系: NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=0.5, CBS=3.0

加硫時間が長くなると、程度の違いはあるものの引張強度や伸びが低下し、モジュラスが向上するのはどの配合系にも共通している。引裂性や耐屈曲性においてもどの配合系でも共通して加硫時間とともに悪化の傾向を示す。耐熱老化性は、CV加硫系は加硫時間が長くなると悪化するが、準EV加硫系やEV加硫系は好転する。圧縮永久ひずみはすべての配合系で加硫時間とともに好転する。これらの結果を表2に示す。

### 3.1.2 NR / MBTS硫黄加硫系配合

NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=2.5, MBTS=1の配合での結果を図4、図5に示す。

加硫時間が長くなるとともに、引張強度と伸びが低下している。また耐熱老化性においてもある程度の時間(t95)以降急激に悪化する傾向がある。それらの結果とは逆に圧縮永久ひずみは加硫が進むと大きく好転している。

### 3.1.3 NR / TMTD硫黄加硫系配合

NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=2.5, TMTD=0.3の配合での試験を行った。その結果を図6、図7に示す。

加硫時間が長くなると、伸びがt100を境に低下し、引張強度はt90以降徐々に低下している傾向となった。逆に圧縮永久ひずみでは加硫が進むと大きく好転している。これらの結果は前項の

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	CURELASTOMETER Vを使用
引張試験	ダンベル状3号形 (JIS K 6251に準拠)
熱老化試験	ギヤーオープンで熱処理(100℃×72h) (JIS K 6251, 6257に準拠)
引裂試験	アングル形試験片 (JIS K 6252-1に準拠)
屈曲亀裂成長試験	デマツチャ式屈曲試験機を使用 (JIS K 6260に準拠)
圧縮永久歪み試験	ギヤーオープンで熱処理(100℃×24h), 圧縮率25% (JIS K 6251, 6259に準拠)

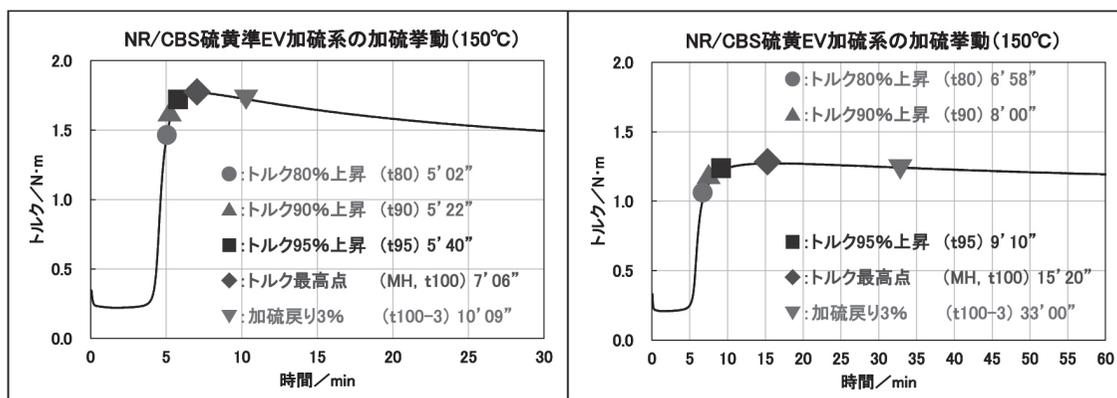


図2 加硫時間の設定条件 (NR / CBS 硫黄 準EV加硫系・EV加硫系)<sup>1)</sup>

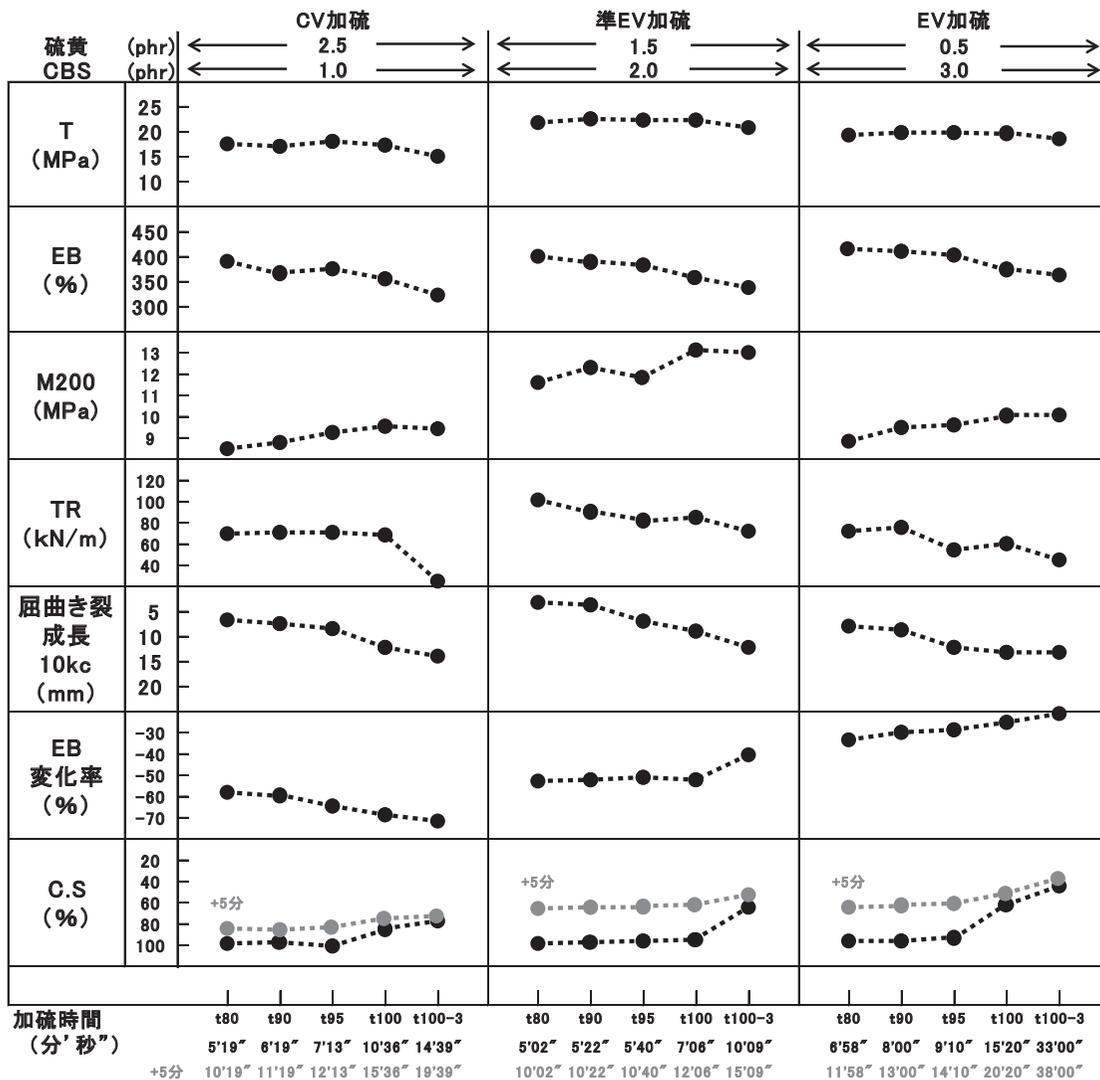


図3 NR / 各種CBS硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等(150°C)<sup>1)</sup>

表2 NR / 各種CBS硫黄加硫系における加硫時間の諸物性への影響<sup>1)</sup>

試験項目	影 響
引張強度	横ばいもしくは緩やかに低下
伸び	すべての加硫系で低下
モジュラス	すべての加硫系で向上, 中でも準EV加硫系が高い
引裂性	CV加硫はt100まで横ばい, t100-3で悪化, 他は時間とともに悪化
屈曲き裂成長	すべての加硫系で徐々に悪化する
耐熱老化性	CV加硫系で悪化, 準EV加硫系・EV加硫系で好転, EV加硫系が顕著
圧縮永久ひずみ	加硫時間が長くなるほど好転

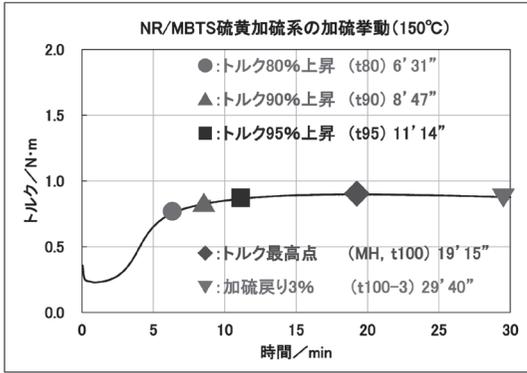


図4 加硫時間の設定条件 (NR / MBTS 硫黄加硫系)

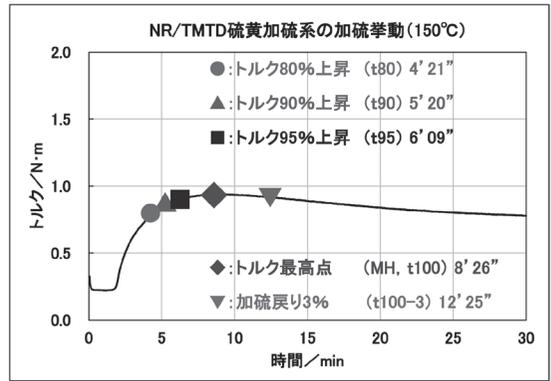


図6 加硫時間の設定条件 (NR / TMTD 硫黄加硫系)

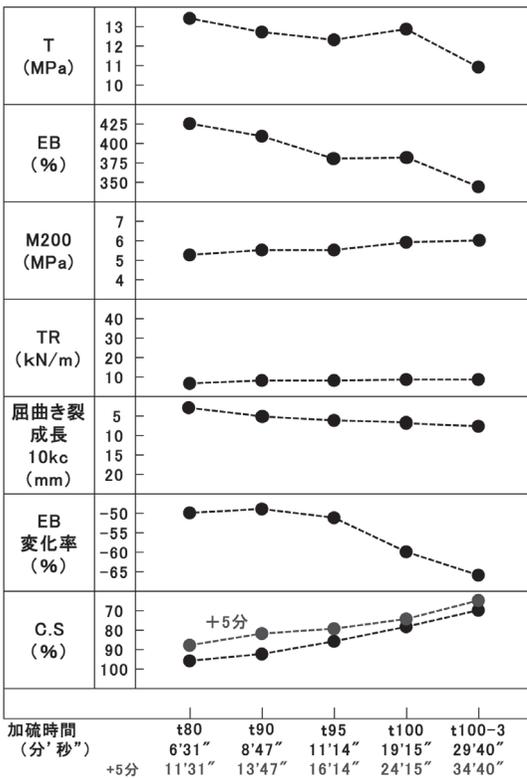


図5 NR / MBTS 硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等 (150°C)

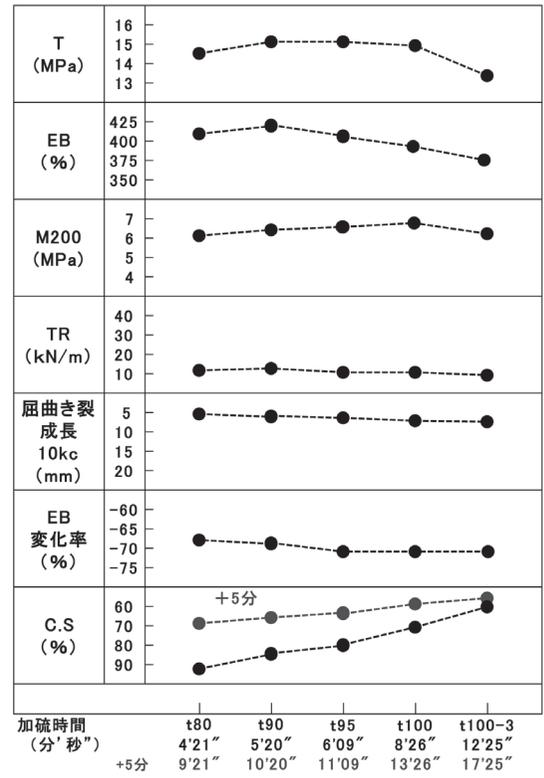


図7 NR/TMTD 硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等 (150°C)

「3.1.2 NR / MBTS 硫黄加硫系配合」とほぼ同様の結果であるが、耐熱老化性が変化しない点が大きく異なる。

同じゴムの種類でも加硫促進剤を変えることで加硫時間による物性への影響が異なってくるのがわかる。

### 3.2 NBRカーボン配合

NBRは耐油性ゴムの代表格であるが、その用途によって硫黄の量と加硫促進剤の種類および配合量が大きく異なってくる。ここではNBR（中高ニトリル）=100, SRF=65, 可塑剤=15, ステアリン酸=1, ZnO=5をベースに硫黄加硫系（硫黄=2）と少量硫黄加硫系（硫黄=0.5）の2種類の配合における試験の結果を紹介する。

#### 3.2.1 NBR硫黄加硫系

加硫系に硫黄=2, MBTS=1.5を配合したNBR硫黄加硫系配合の結果を図8、図9に示す。またNRと比べるとNBRは加硫戻りが少ないため、加硫戻り点はトルク最高点（MH, t100）に10分経過した点としている。

加硫時間が長くなるにつれ徐々に引張強度が低下し、耐屈曲性が悪化している。そして逆にモジュラスが向上し、耐熱老化性および圧縮永久ひずみが好転する傾向にある。

#### 3.2.2 NBR少量硫黄加硫系

加硫系に硫黄=0.5, MBTS=2, TMTD=2を配合

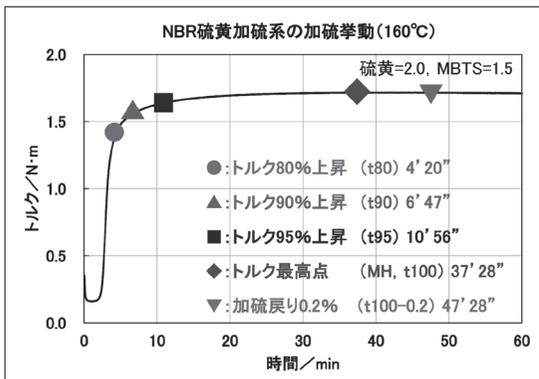


図8 加硫時間の設定条件（NBR 硫黄加硫系）

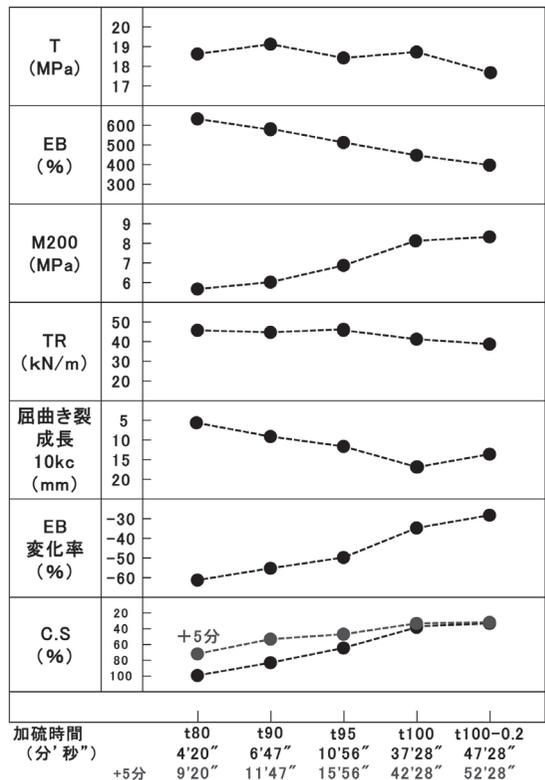


図9 NBR 硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等（160°C）

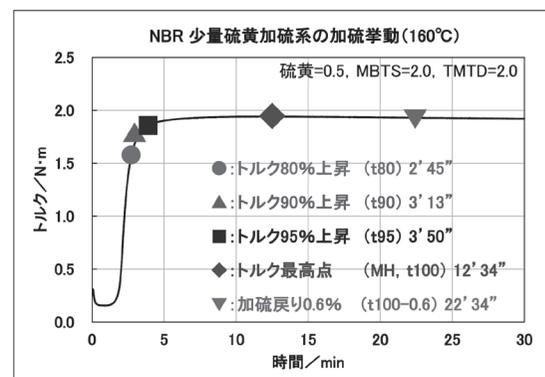


図10 加硫時間の設定条件（NBR 少量硫黄加硫系）

した少量硫黄加硫系配合での結果を図10、図11に示す。加硫戻り点は前の試験と同様トルク最高点（MH, t100）に10分経過した点としている。

この配合では加硫時間が長くなりt95に至ると引張強度が急激に低下している。また、耐屈曲性は「3.2.1 NBR 硫黄加硫系配合」と同様に悪化し

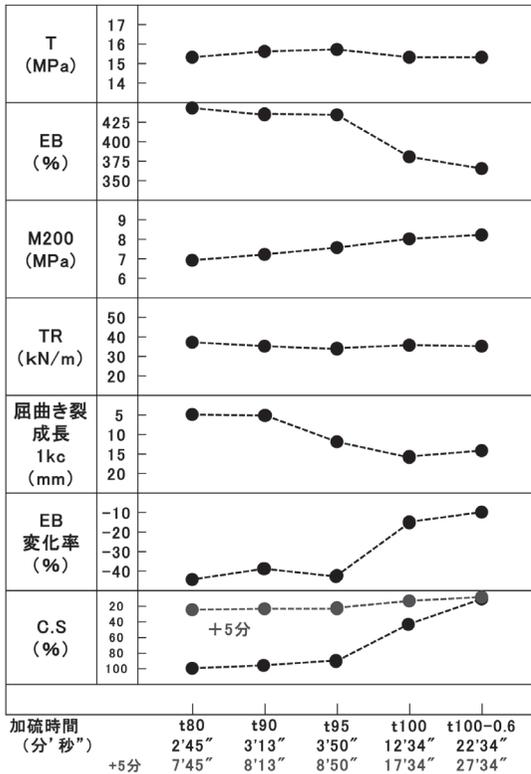


図11 NBR少量硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等 (160°C)

ている傾向がある。ただし、「3.2.1 NBR硫黄加硫系配合」では屈曲1万回(10kc)での評価だったのに対し、今回の配合では耐屈曲性が極端に悪化したため、屈曲1000回(1kc)の結果をまとめている。そして耐熱老化性と圧縮永久ひずみは加硫時間が長くなるとともに好転している。特に耐熱老化性ではt95以降顕著に向上している。

NBRカーボン配合では全体的に加硫時間が長くなるにしたがって、耐熱老化性が好転する結果となっており、これはNBRゴムの特色が現れている。また硫黄の使用量によっては全体的な物性変化の傾向は同じでも耐屈曲性のように根本的な物性値の水準が異なってくる場合もある。

### 3.3 SBRカーボン配合

SBRは合成ゴムの中で最も使用量が多く、ゴム全体としても2番目に多く使用されているゴムである。その加硫系配合はNRと類似しているが、

加硫促進剤の量をNR硫黄加硫よりも多めにすることが多い。今回の試験ではSBR/CBS硫黄加硫系配合(SBR=100, HAF=50, オイル=9, ステアリン酸=3, ZnO=5, 硫黄=2, CBS=1.5)を条件とした。その結果を図12、図13に示す。

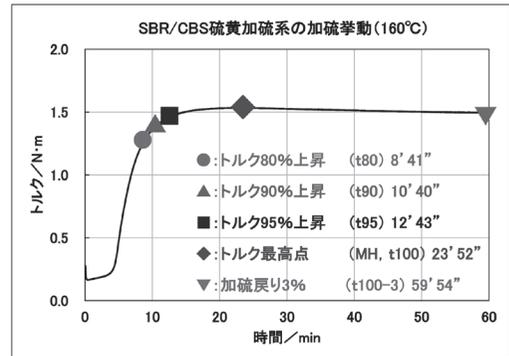


図12 加硫時間の設定条件 (SBR / CBS 硫黄加硫系)

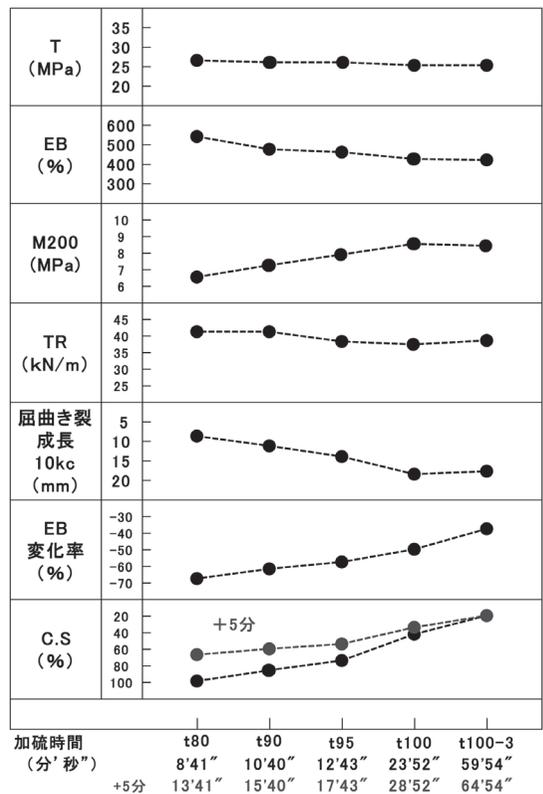


図13 SBR / CBS 硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等 (160°C)

NR 硫黄加硫と類似した配合だが、加硫時間の物性への影響は大きく異なっている。伸びや引張強度に関しては加硫時間が長くなっても大きな変化はない。モジュラスは徐々に上昇していきt100以降ではほぼ横ばいになる傾向がある。また耐屈曲性は加硫時間が長くなるとともに徐々に悪化していくが、逆に耐熱老化性や圧縮永久ひずみは好転している。

### 3.4 EPDMカーボン配合

EPDMは耐熱性や耐水性に優れ、耐酸性や耐アルカリ性、耐溶剤性にも優れている。加硫系配合においては、多量の加硫促進剤を配合する必要があり、ブルーミングをケアする必要もある。

今回の試験では加硫系に硫黄と混合促進剤を用いる。混合促進剤とは加硫促進剤メーカーなどで販売している複数の加硫促進剤を混合させたもので、今回使用するサンセラー EM-2は主にEPDM用混合促進剤として販売されている。その特徴として単独で十分な加硫性能を有しており、またEPDMの加硫で課題となっているブルーミング防止においても実績のあるものとなっている。このサンセラー EM-2を用いて、EPDM / EM-2 硫黄加硫系配合 (EPDM=100, HAF=80, オイル=50, ステアリン酸=1, ZnO=5, 硫黄=1.5, EM-2=4) で試験を行った。その結果を図14、図15に示す。

伸びではt90までは向上するもののそれ以降の加硫時間では低下し、横ばい傾向にある。耐屈曲

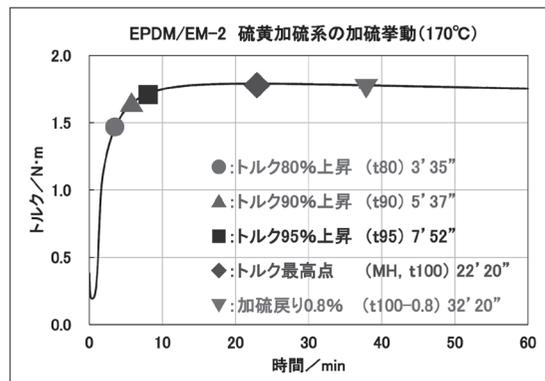


図14 加硫時間の設定条件 (EPDM / EM-2 硫黄加硫系)

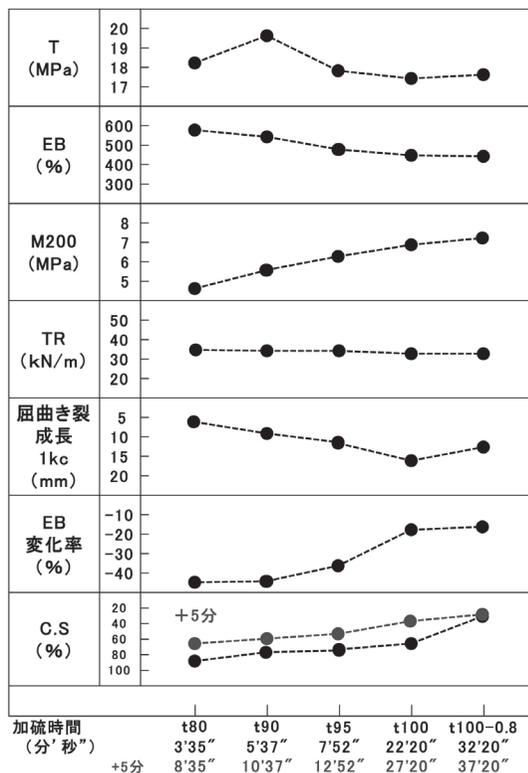


図15 EPDM / EM-2 硫黄加硫系の加硫物性・耐熱老化性等 (170°C)

性は屈曲1000回(1kc)における評価だが、加硫時間が長くなると悪化していることがわかる。そして逆に耐熱老化性と圧縮永久ひずみは加硫時間とともに好転している。

### 4. おわりに

これまで行った試験の結果をまとめたものを表3に示す。全体的に加硫時間が長くなると耐熱老化性や圧縮永久ひずみが好転する傾向があることがわかる。ただ、NRカーボン配合では耐熱老化性が悪化しているなどの例外も散見される。またNRカーボン配合、特に各種CBS硫黄加硫系以外の引裂性では加硫時間に関係なく影響はなかった。その一方で伸びや耐屈曲性は全体的に悪化している。

このように加硫時間は物性に影響を与えており、その変化はゴムの種類や加硫促進剤の種類、

表3 加硫時間の諸物性への影響

配合	引張強度	伸び	モジュラス	引裂性	耐屈曲性	耐熱老化性	C.S.	
NR	CBS(CV)	-	低下	上昇	低下	悪化	悪化	好転
	CBS(準EV)	-	低下	上昇	低下	悪化	好転	好転
	CBS(EV)	-	低下	上昇	低下	悪化	好転	好転
	MBTS	低下	低下	-	-	-	悪化	好転
	TMTD	低下	低下	-	-	-	やや悪化	好転
NBR	硫黄加硫	-	低下	上昇	-	悪化	好転	好転
	少量硫黄	-	低下	上昇	-	悪化	好転	好転
SBR	CBS	-	やや低下	上昇	-	悪化	好転	好転
EPDM	EM-2	-	やや低下	上昇	-	悪化	好転	好転

配合比でも大きく異なってくるのが今回の試験で確認できる。このことから加硫時間の変更は加硫調整としても有用ではと考えている。シチュエーションによって“どの物性に重きを置くか”、“どの程度の目標値なのか”が変わる。ゴムの種類や加硫促進剤の種類、配合比で加硫調整が行われていると考えているが、本稿で示したように加硫時間が異なると物性が変化するという認識をもって今後の開発に取り組んでいただければと思う。

【参考文献】

- 1) 立島達夫、ポリマー TECH、vol.10、p52

【著者紹介】

岡本智美

三新化学工業(株) 研究所, 博士 (生命科学)