

クロロプレングム用遅延剤

特にチウラムおよびスルフェンアミド化合物について

末 永 忠 行
岸 昭 雄
原 田 幸 彦

Retarder for Chloroprene Rubber Especially on Thiuram and Sulfenamide Compounds

Tadamichi Suwenaga
Akio Kishi
Yukihiko Harada

It would be ideal if the scorch time can be controlled as desired. For this purpose, retarders are often used. It has been said that sodium acetate has retarding effect for CR since long time ago. Here we tried to select the best one from the following chemicals: sodium acetate, mercaptobenzothiazole (MBT), dibenzothiazole disulfide (MBTS), cyclohexylbenzothiazole sulfenamide (CBS), tetramethylthiuram disulfide (TMTD), and tetraethylthiuram disulfide (TETD).

It was found that the sodium acetate was cure repressive rather than being a so-called "retarder"; consequently giving long scorch time, but not tight cure. On the other hand, MBT and MBTS are less effective as a retarder. The TMTD is liable to bloom out on the vulcanizate surfaces, and besides that, it is liable to lower down the fundamental physical properties such as compression set, oil resistance, etc., with 2.0 phr. The TETD has almost the same effect and byeffects as TMTD, but it does not bloom out even with 2.0 phr. So, it can be said that TETD is the best next to CBS among the retarders which gives prolonged scorch time, but it does not bloom out and it does not make worse remarkably the fundamental properties of CR vulcanizates such as compression set, heat aging, oil resistance, etc., with 2.0 phr or less.

However, the appearance of a retarder is hoped, that has the most prolonged scorch time together with the maximum cure rate, and at the same time harmless to the fundamental properties of CR vulcanizates.

1. はじめに

ゴムが製品になるまでに加工および加硫工程を経るのは言うまでもないことであるが、双方の工程に共通していることは、程度の差はあるにしても、発熱または加熱をともなり一種の熱間作業であるという点である。加硫工程は架橋反応を進行させるための加熱であり架橋反応そのものを目的とする。一方、加工工程で架橋反応が進行すれば早期加硫であり、スコーチであり、一瞬のうちに原資材を無価値化する。それゆえ、成形加工は架橋反応

が開始するまでの誘導期間を巧みに利用して熱間作業していることになる。この誘導期の目安として普通スコーチタイムがとられている。

当然のこととして業種、成形法、個々の立地条件の特殊性、さらに季節、気温、湿度などの要因によって要求されるスコーチタイム（誘導期間）は異なる^{1,2)}。もっともスコーチタイムを長くすれば加工上安全ではあるが必然的に加硫時間を長くし能率を低下する。

一方、促進剤を選び、量を調節するだけであらゆる要求に応え得るほど大幅、かつ多様にスコーチタイム、加

硫速度が調節できるものであれば、遅延剤の存在理由もまたない。しかし、実際にはごく限られた種類の促進剤しかなく、特定の促進剤によるスコーチタイムを修正、調整することが行なわれ、そのために遅延剤が使用される。

クロロプレンゴム（以下CRと略称する）に卓効をしめず遅延剤がなく、必要に迫られ他種ゴムで促進剤として使用されている、チウラム、チアゾール、スルフェンアミド系化合物が使用され、また場合によってはやむを得ずイオウ加硫にたよっている。

CRのすぐれた特性、耐熱性、その他はCR本来の性質によることは勿論であるが、イオウを使用しないところの金属加硫に負うところ大であるから、イオウまたはイオウを遊離する化合物を促進剤ないし遅延剤として使用しないのが理想である。

また古く、酢酸ナトリウムがCRの遅延剤であると信じられていたむきもあるので、これら各種化合物について、遅延効果、それにともなう加硫速度の低下、さらに加硫物の物性に現われる副次作用について検討することにした。

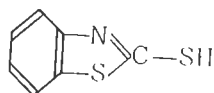
2. 実験法

[1] 原料ゴム

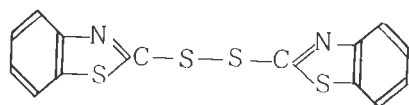
- (1) SKYPRENE B-30
- (2) SKYPRENE R-22

[2] 遅延剤

- (1) 酢酸ナトリウム, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- (2) チアゾール系化合物
 - 1) Mercaptobenzothiazole (MBT, M)

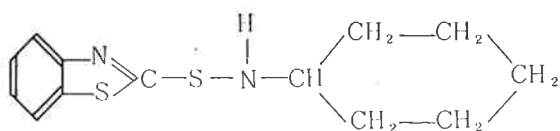


- 2) Dibenzothiazole disulfide (MBTS, DM)



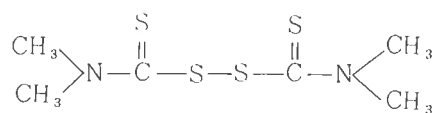
- (3) スルフェンアミド化合物

Cyclohexylbenzothiazyl sulfenamide (CBS, CZ, CM)

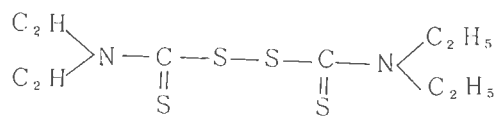


- (4) チウラム系化合物

- 1) Tetramethylthiuram disulfide (TMTD, TT)



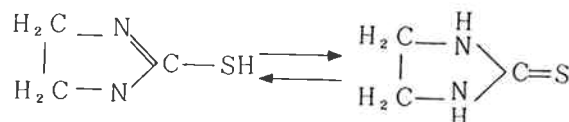
- 2) Tetraethylthiuram disulfide (TETD, TET)



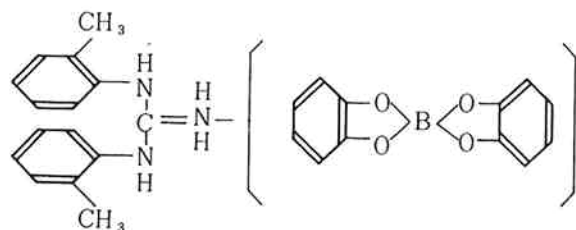
なお、TSとして知られている Tetramethylthiuram monosulfide はCRに対し0.3~0.5PHRの配合でブルームを起こすことがあるので対象外とした。

[3] 促進剤

- 1) Ethylenethiourea (促進剤22, NA-22)



- 2) Di-o-tolyl guanidine salt dicatechol borate (Permalux, PR)



[4] 用語

本稿は機能的であることを旨とし、慣用的な略号、場合によっては商品名も使用することにした。

[5] 配合

	I	II
SKYPRENE B-30	100(PHR)	—
R-22	—	100(PHR)
MgO	4	4
老防D	2	2
ステアリン酸	1	1
SRF カーボンブラック	29	29
ZnO	5	5
促進剤22	0.5	—
遅延剤	変種, 変量	変種, 変量

* 促進剤については比較のための標準をしめすもので、目的に応じて変種、または変量する。

[6] ムーニー粘度およびスコーチタイム**

JISK 6300 (電熱加熱方式)

[7] レオメーター

東洋精機製 (MODEL-II)

振動数: 3 c.p.m.

振 幅: ±3°

温 度: 指定加硫温度

[8] 加硫条件

150°C, 所定時間

[9] 物性試験 JIS K6301

条件その他

(1) 引張試験

恒温: 23±1°C, 恒湿: 55±5%に16~32時間保
って後同温, 同湿でテスト。

(2) 老化試験

テストチューブ式, 120°C, 72時間

(3) 耐油試験

ASTM 3号油, 100°C, 70時間

(4) 圧縮永久歪

100°C, 70時間

** スコーチタイムの測定精度

JIS規格ではスコーチタイムを測定するとき試料を125±1°Cの温度範囲で加温することを規定している。しかし、現行の電熱方式によるムーニー粘度計では年中を通して±1.5°C範囲に収めることは相当難しく、普通の場合±2°Cをみるのが妥当であろう。このような加温時の温度変動がスコーチタイムにどのように影響するか次に考察しておく。

スコーチによる粘度上昇は架橋化反応により次の速度式に従うものとする。

$$\frac{d\nu}{ds} = k(\nu_\alpha - \nu) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 ν : 時間Sにおける網目数

ν_α : 極限の網目数

k: 速度恒数

(1)式は従って次の積分形となる。

$$\ln \frac{\nu_\alpha - \nu}{\nu_\alpha - \nu_0} = kS \dots\dots\dots(2)$$

一方、スコーチタイム、例えば t_5 は予熱時間 P_0 と架橋反応の進行する有効加熱時間Sから成ると考えられるから、(3)式を得る。

$$t_5 = P_0 + S \dots\dots\dots(3)$$

(1)式の反応恒数kについては、Arrheniusの式が成立つ。

$$k = e^{-E/RT} \dots\dots\dots(4)$$

A: 恒数

E: 活性エネルギー (=22600 cal/mol)³⁾

R: ガス恒数 (=1.987 cal/mol·deg)

T: 絶対温度K° (=273+ θ)

いま規定温度125°Cで t_5 分加温したとき、網目数 ν_{125} を形成し、ために可塑性が低下し、ムーニー粘度計のロータにかかるトルクが5ポイント相当上昇したとする。また規定温度125°Cから偏寄する一定温度 θ で t_5' 分加温し網目数 ν_θ を形成したとする。

$$\nu_{125} = \nu_\theta \dots\dots\dots(5)$$

(5)式が成立するとき、 t_5' は他ならぬ見掛上の、換言すれば規定温度から偏寄していることにより起る誤差について補正のしていないスコーチタイムとなる。かかる条件下では、(5)式と(2)式から次の結果を得る。

$$\ln \frac{\nu_\alpha - \nu_{125}}{\nu_\alpha - \nu_\theta} = \ln \frac{\nu_\alpha - \nu_\theta}{\nu_\alpha - \nu_\theta} = \text{一定} \dots\dots\dots(6)$$

すなわち、(2)式の右辺は一定となる。(4)式と(2)式、それに個々の値を代入して

$$e^{-E/R(273+\theta)} \cdot S_\theta = e^{-E/R(273+125)} \cdot S_{125} \dots\dots\dots(7)$$

$$\therefore S_{125} = e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{273+\theta} - \frac{1}{273+125})} \cdot S_\theta \left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots(7)' \\ \text{or } S_\theta = e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{398} - \frac{1}{273+\theta})} \cdot S_{125} \end{array} \right\}$$

(7)'式右辺の $e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{273+\theta} - \frac{1}{398})}$ が規定温度125°Cより外れた温度 θ で測定したときの補正項になり(3)式は次のごとく表わされる。

$$t_5 = P_0 + S_\theta \cdot e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{273+\theta} - \frac{1}{398})} \dots\dots\dots(8)$$

$$t_5' = P_0 + S_{125} \cdot e^{-\frac{E}{R}(\frac{1}{398} - \frac{1}{273+\theta})} \dots\dots\dots(9)$$

普通この補正は行わないので、逆にこの補正相当分だけの誤差を含む。

CRの標準配合(1)において t_5 は8分前後であり、本稿のように、これより長いスコーチタイムを扱うとき、予熱中の架橋化反応は度外視できるであろう。経験的に(3)式の予熱相当時間 $P_0 \approx 4$ 分とするのは妥当と考えられる。そのとき、規定温度からの偏寄により、どれだけ測定誤差を生ずるかを(9)式から求めTable 1にかかげる。

Table 1の計算結果はスコーチタイムが長くなるほど測定値のバラツキが大きくなり、再現性に乏しくなるといふ経験事実と合致する。

(同様のことはプレス加硫の場合も計算でき150±1°Cで±6%の、±2°Cで±12%のバラツキを生ずる。)

Table 1 Scorch Time (t_5) Measurement Deviations Derived from Temperature Fluctuations

Temperature θ	Correction factor N*	t_5 (min)						
		6	8	10	15	20	25	30
125° ± 0°C	±0	±0	±0	±0	±0	±0	±0	±0
±1°	±0.08	±10"	±20"	±30"	±50"	±1'20"	±1'50"	±2'10"
±2°	±0.15	±20"	±40"	±1'00"	±1'40"	±2'30"	±3'10"	±4'00"
±3°	±0.23	±30"	±1'00"	±1'30"	±2'40"	±3'50"	±4'50"	±6'00"
±4°	±0.32	±40"	±1'20"	±2'00"	±3'40"	±5'10"	±6'50"	±8'20"

$$N^* = 1 - e^{-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{398} - \frac{1}{273 + \theta} \right)}$$

Table 2 Retarding Effect of Sodium Acetate on Scorch Time (Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Accelerator	CH ₃ COONa ·3H ₂ O	t_5	t_{10}	t_{35}	Vm	
NA-22	0.25	0	9'15"	12'29"	18'30"	41
		0.5	12'00"	15'45"	26'19"	44
		1.0	11'40"	16'15"	31'30"	49
	0.50	0	7'12"	8'45"	13'15"	43
		0.5	8'30"	10'47"	17'22"	46
		1.0	8'23"	10'50"	19'12"	46
	1.00	0	7'20"	8'30"	11'30"	41
		0.5	7'15"	8'31"	12'15"	44
		1.0	7'40"	9'37"	14'50"	46
Permalux	0.50	0	13'53"	16'10"	21'25"	33
		0.5	44'15"	—	—	39
		1.0	42'12"	—	—	41
	1.00	0	7'58"	8'52"	10'33"	34
		0.5	20'42"	28'42"	48'45"	38
		1.0	30'45"	44'40"	—	38
	1.50	0	6'55"	7'27"	8'42"	32
		0.5	20'42"	26'20"	38'15"	35
		1.0	16'05"	20'45"	32'00"	38

以上のごとく、スコーチタイムをもって正確な加工安全性の目安、また本稿のように遅延効果の目安としようとするときは、蒸気加熱方式を採用し、JIS 規定の通り±1°C以内に収めることがのぞましく、また必要でもあるという点に留意しておきたい。

3. 結果と考察

[1] 酢酸ナトリウム

酢酸ナトリウムはCRの遅延剤であると信じられてきたむきがある。非イオウ変性、イオウ変性CRのおのおの

についてその効果を追試、確認することにつとめた。

(1) 非イオウ変性 CR B-30

促進剤 NA-22, および PR と酢酸ナトリウムの組合せについてスコーチタイムの測定結果を Table 2 にかかげる。

それらをさらにレオメーターにかけ加硫曲線(線図省略)を求めたところ、その大部分は満足な加硫物は得られないと判定された。加硫可能とみられる組合せについてはプレス加硫を行ない、引張試験を行なった。参考までに T_B の値を Table 3 にかかげておく。いずれも加硫遅れが甚だしく、遅延剤としてよりも加硫抑制剤として作用するとみるのがむしろ妥当である。

(2) イオウ変性 CR R-22

酢酸ナトリウムと促進剤の組合せを Table 4 にかかげる。

周知のごとくイオウ変性 CR は促進剤を使用しなくとも十分タイトな加硫物を得る。その場合(配合Ⅱ)スコーチタイム(t_5)も20~30分と相当長い。例えば Table 4 で PR 0.5 部 / $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.5部の組合せは単に PR 0.5 部のときより t_5 を相当遅延させてはいるものの、もとの t_5 (配合Ⅱ)と比較すると同等あるいはそれより短いのであるから実際上の意味は失われる。なお、酢酸ナトリウムの添加量をましていくと、 t_5 はある値を越えると再び短くなり V_m は増加し可塑性は低下する。その原因については不明であるが、異なる条件下で再三繰返し同一結果を得た。

本稿の背景には酢酸ナトリウムについて膨大な試験が繰返されているが、そのいずれも否定的結果に終わることをつけ加えておきたい。

[2] チアゾール系化合物

チアゾール系化合物 M, DM をスルフェンアミド系化

合物 CZ と比較テストしたが M, DM は CZ に較べて顕著な効果はみとめられず、以後の検討項目から外すことにした。

[3] チウラム系化合物 TT, TET とスルフェンアミド系化合物 CZ

(1) ムーニー粘度

標準配合に各々 0.5, 2.0, 8.0 部遅延剤を添加したときのムーニー粘度を Table 5 にかかげる。

チウラム系化合物は CR に対し、しゃく解効果をしめすと信じられているむきもあるが、その前にそれ自体の持つ可塑化効果について認識しておくことが肝要である。

(2) スコーチタイム

CZ, TT, TET の遅延効果を Table 6 に示す。

CZ がもっとも遅延効果にすぐれ、ついで、TET, TT の順である。また CZ は増量すると徐々に効果を増すのに対し、TT は 0.5 部以上ましてもほとんど効果はみられない。TET には若干の増量効果がみとめられる。

なお、Table 6 にしめす諸数値に対し特に信頼度を高めるため、添加部数 0.5, 2.0, 8.0 部については各遅延剤とも 9~10回測定を繰返し、妥当性のある測定値をのせた。さらに遅延剤が貯蔵中変質することも考えられるので新に入荷した薬品も試料に供した。同時に 70°C で 2日, 5日と促進劣化して遅延効果を確認したが異状はなかった。

前述したように加熱温度のバラツキが測定値のバラツキをもたらすのであるが、そのほかに種々の要因のあることはもち論である。その一つとして練り生地的一定温度条件下における経過時間もバラツキの要因になると考えられる。

その点、Table 6 にかかげる値は混練後室温 20°~27°C で 16~32時間保管した試料について測定したものである。

Table 3 Tensile Strength T_B (kg/cm^2) of CR Vulcanizates Compounded with $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as Retarder (Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Accelerator		$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Curing Time				
			15	20	30	45	60
NA-22	0.25	0	230	218	233	228	234
		0.5	170	183	218	217	235
		1.0	130	149	187	200	217
Permalux	1.50	0	260	252	246	251	247
		0.5	174	193	209	232	208
		1.0	110	125	144	188	198

Table 4 Retarding Effect of CH₃COONa·3H₂O on Scorch Time (Polymer Matrix: Skyprene R-22)

Accelerator		CH ₃ COONa·3H ₂ O	t ₅	t ₁₀	t ₃₅	V _m
None		0	19'30"	24'30"	37'45"	33
		0.5	21'20"	25'30"	39'53"	38
		1.0	18'15"	22'30"	35'00"	41
		2.0	14'45"	19'00"	31'54"	44
NA-22	0.5	0	9'09"	11'00"	15'56"	36
		0.5	10'25"	12'26"	17'18"	41
		1.0	11'40"	13'36"	18'47"	42
		2.0	9'18"	11'09"	16'42"	44
	1.0	0	7'27"	9'00"	12'24"	28
		0.5	9'43"	11'05"	14'15"	38
		1.0	10'40"	12'12"	15'39"	42
		2.0	8'36"	10'09"	13'56"	41
Permalux	0.5	0	8'37"	10'00"	12'52"	35
		0.5	16'15"	19'53"	31'48"	38
		1.0	15'40"	18'18"	27'30"	42
		2.0	14'05"	16'15"	23'45"	45
	1.0	0	7'46"	8'32"	10'00"	34
		0.5	12'30"	14'48"	21'21"	37
		1.0	12'34"	14'33"	20'16"	38
		2.0	11'15"	13'00"	17'45"	40
	1.5	0	8'18"	9'00"	10'21"	34
		0.5	12'07"	14'00"	20'18"	36
		1.0	11'38"	13'10"	17'30"	39
		2.0	9'30"	11'10"	15'23"	39

Table 5 Softening Effect of Retarder on Mooney Viscosity M_{L1+4} (100°C)

Acc.	PHR	0.0	0.5	2.0	8.0
CBS		60	56	54	43
TMTD		60	58	57	52
TETD		60	58	56	43

(3) 遅延剤のブルーム

ブルーム現象は遅延剤を使用する上に一つの制約を与える。ブルームの状況を Table 7 にかかげる。

前述のように TS は0.5部でもブルームするので対象外としたが TT も2.0部でブルームが起きる。TET, CZ は2.0部では大丈夫であるが8.0部も添加すると、ブルームを起こす。また加硫がタイトであるほどブルームは起き易くなる。TT と TET のブルームの差異に注目すれば TBT (Tetrabutyl thiuram monosulfide) や Dipentamethylene thiuram disulfide (Robac P. T. D) はもっとブルームが起きにくいという予測が成立つ。

(4) CZ, TT, TET を遅延剤として使用したときの加硫物特性

1) Hs

Table 6 Scorch Time Prolongation by Retarder, CBS(CZ), TMTD(TT), and TETD(TET)
(Polymer Matrix: Skyprene B-30)

t_5		0.0	0.5	1.0	2.0	5.0	8.0
Acc.	PHR						
CBS		8'20"	14'00"	16'30"	16'45"	17'00"	19'15"
TMTD		8'20"	13'45"	13'45"	14'07"	13'30"	15'15"
TETD		8'20"	13'10"	14'30"	13'33"	16'20"	15'25"
t_{10}							
CBS		9'45"	17'00"	19'25"	20'15"	21'30"	23'20"
TMTD		9'45"	16'30"	16'10"	16'45"	15'15"	18'05"
TETD		9'45"	16'50"	17'10"	17'15"	18'20"	18'20"
t_{35}							
CBS		13'15"	21'20"	25'55"	28'00"	29'55"	32'45"
TMTD		13'15"	21'45"	22'30"	23'00"	44'00"	47'00"
TETD		13'15"	22'48"	24'40"	26'45"	41'00"	52'47"
V_m							
CBS		48	37	36	36	29	28
TMTD		48	39	37	38	30	30
TETD		48	41	38	35	31	24

Table 7 Blooming of Retarder on CR Vulcanizates (Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Acc.	PHR	0.5	2.0	8.0
CBS		none	none	strong
TMTD		none	weak~ medium	strong
TETD		none	none	medium

CZ, TT, TET の順にそれぞれ Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 のグラフでしめす。一般に添加部数が多いほどかたさが低いのはそれ自体のもつ可塑化効果と加硫遅れという二つの要因によると考えられる。

2) T_B (kg/cm^2)

Hs 同様 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 にグラフでしめす。遅延剤の添加量を増すほど加硫遅れは顕著となるが CZ 8.0部は特に遅れが大きい。

3) E_B (%)

E_B について Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9 に示す。

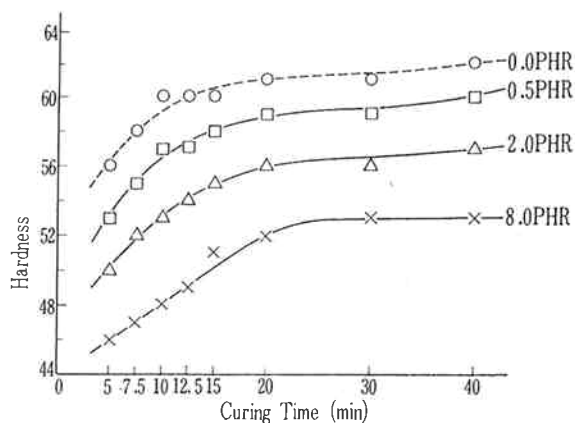


Fig. 1 JIS(A) Hardness vs. Curing Time on CBS(CZ)

4) M_{300} (kg/cm^2)

M_{300} について Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に示す。CZ, TT, TET とともに必ず M_{300} を低下させている。その点加硫抑制的である。

(5) CZ, TT, TET を遅延剤として使用したときの耐熱老化性

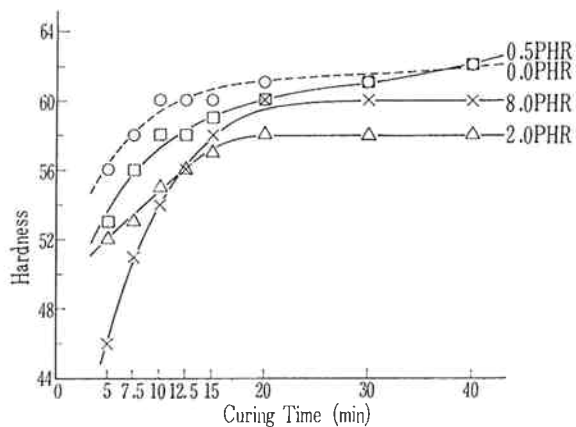


Fig. 2 JIS(A) Hardness vs. Curing Time on TMTD(TT)

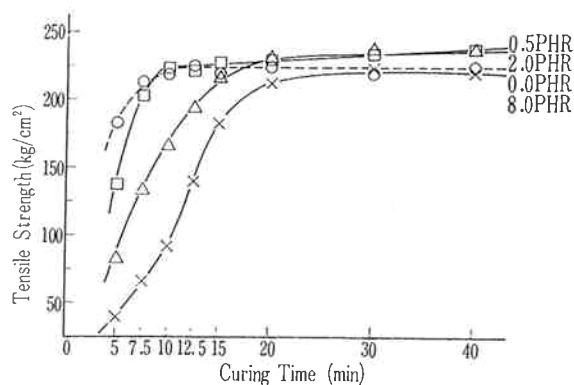


Fig. 5 Tensile Strength vs. Curing Time on TMTD(TT)

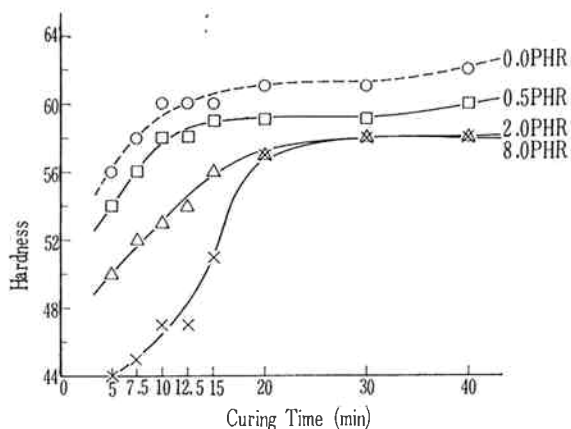


Fig. 3 JIS(A) Hardness vs. Curing Time on TETD(TET)

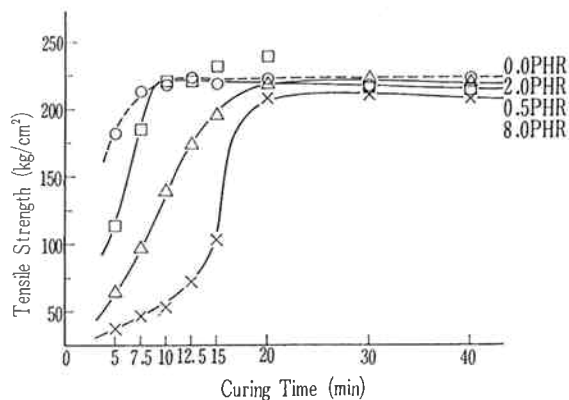


Fig. 6 Tensile Strength vs. Curing Time on TETD(TET)

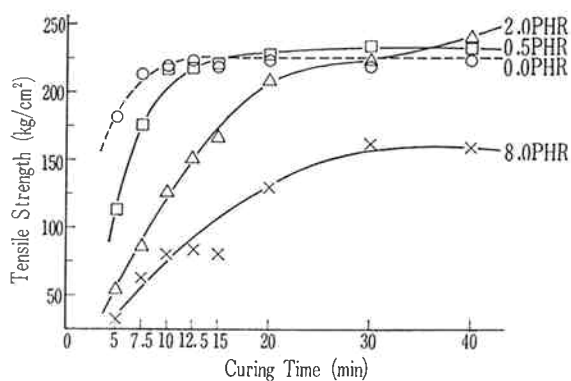


Fig. 4 Tensile Strength vs. Curing Time on CBS(CZ)

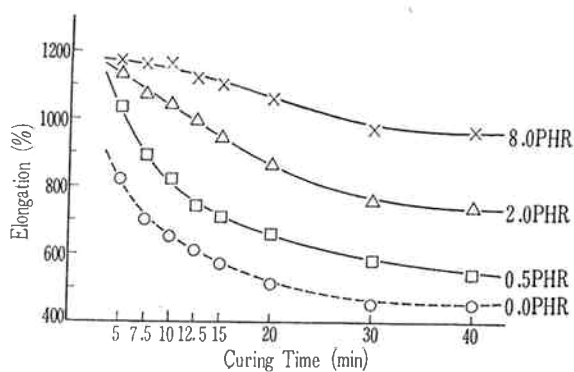


Fig. 7 Elongation vs. Curing Time on CBS(CZ)

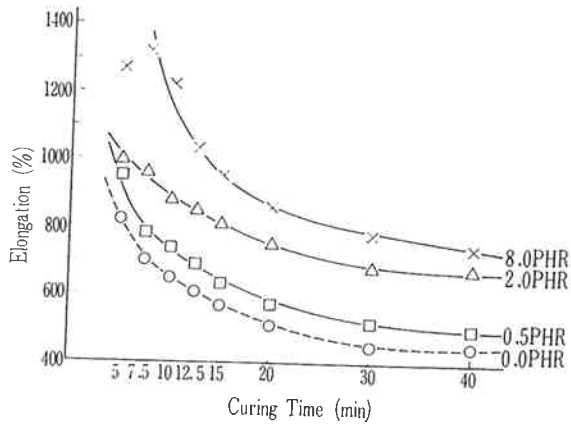


Fig. 8 Elongation vs. Curing Time on TMTD (TT)

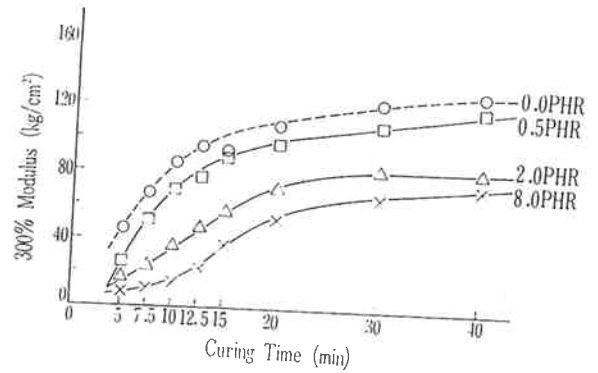


Fig. 11 300% Modulus vs. Curing Time on TMTD(TT)

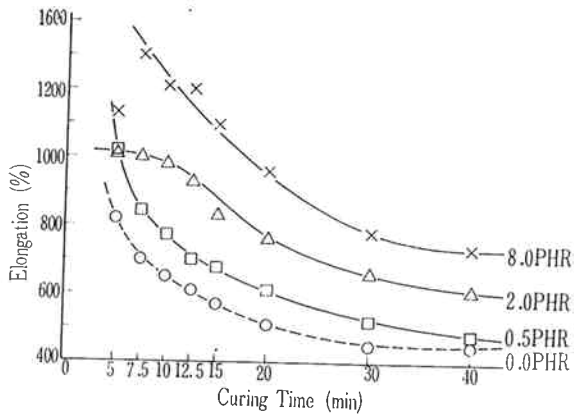


Fig. 9 Elongation vs. Curing Time on TETD (TET)

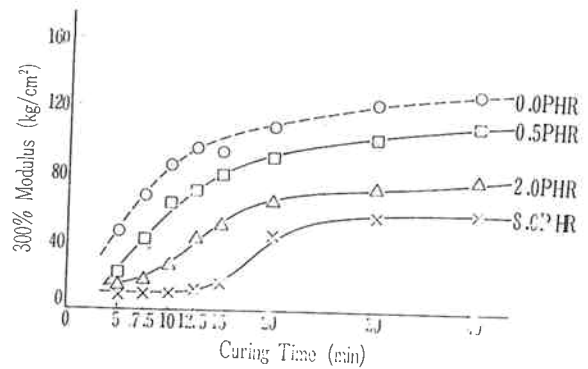


Fig. 12 300% Modulus vs. Curing Time on TETD(TET)

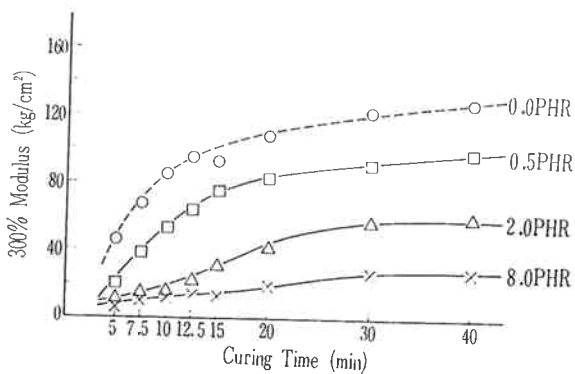


Fig. 10 300% Modulus vs. Curing Time on CBS(CZ)

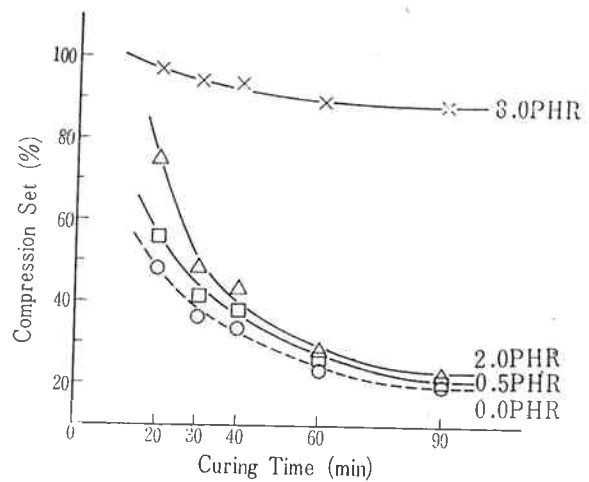


Fig. 13 Compression Set vs. Curing Time on CBS(CZ)

Table 8 JIS(A) Hardness Changing by Heat Aging (Test Tube Method 120°C×72Hr, Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Acc.	C.T.		10	20	30	40
	PHR					
CBS	0.0		6	5	5	4
	0.5		8	6	6	5
	2.0		8	7	6	5
	8.0		10	7	5	5
TMTD	0.0		6	5	5	4
	0.5		7	5	4	3
	2.0		6	4	4	4
	8.0		5	3	2	1
TETD	0.0		6	5	5	4
	0.5		6	7	6	5
	2.0		7	4	3	3
	8.0		9	-1	-2	-2

Table 10 Elongation Retention(%) by Heat Aging (Test Tube Method 120°C×72Hr, Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Acc.	C.T.		10	20	30	40
	PHR					
CBS	0.0		79	85	97	94
	0.5		74	89	87	93
	2.0		70	82	87	86
	8.0		86	83	91	90
TMTD	0.0		79	85	97	94
	0.5		69	83	92	93
	2.0		71	84	92	93
	8.0		52	82	84	85
TETD	0.0		79	85	97	94
	0.5		74	88	91	98
	2.0		76	86	94	99
	8.0		70	88	93	88

Table 9 Tensile Strength Retention(%) by Heat Aging (Test Tube Method 120°C×72Hr, Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Acc.	C.T.		10	20	30	40
	PHR					
CBS	0.0		96	97	100	93
	0.5		99	98	93	94
	2.0		157	104	93	87
	8.0		206	102	98	94
TMTD	0.0		96	97	100	93
	0.5		96	88	93	91
	2.0		113	86	91	91
	8.0		156	91	88	87
TETD	0.0		96	97	100	93
	0.5		103	101	101	105
	2.0		159	96	95	97
	8.0		362	99	91	86

Table 11 300% Modulus Changing(%) by Heat Aging (Test Tube Method 120°C×72Hr, Polymer Matrix: Skyprene B-30)

Acc.	C.T.		10	20	30	40
	PHR					
CBS	0.0		49	35	13	13
	0.5		115	55	41	32
	2.0		358	113	57	52
	8.0		293	156	95	84
TMTD	0.0		49	35	13	13
	0.5		80	28	15	11
	2.0		173	30	17	20
	8.0		389	43	29	17
TETD	0.0		49	35	13	13
	0.5		80	39	23	20
	2.0		257	54	36	24
	8.0		563	40	22	21

120°, 72時間テストチューブ式老化試験の結果についてかたさ変化を Table 8 に, T_B 残留率を Table 9 に, E_B 残留率を Table 10 に, M_{300} 変化率を Table 11 に示す。CZ, TT, TET 間に大差はみとめられず, 老化に対する影響はともに同程度とみなしてよい。

(6) CZ, TT, TET を遅延剤として使用したときの
圧縮永久ひずみ

CZ, TT, TET についてそれぞれ Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15 のグラフにしめす。

CZ は2.0部まで標準配合に準じてよい値をしめすのに対し TT は0.5部を越えると急にひずみを大きくする。同様なことが TET についても言える。

(7) CZ, TT, TET を遅延剤として使用したときの耐油性

ASTM No. 3 油に対する測定値を, Fig. 16, Fig. 17, Fig. 18 に示す。

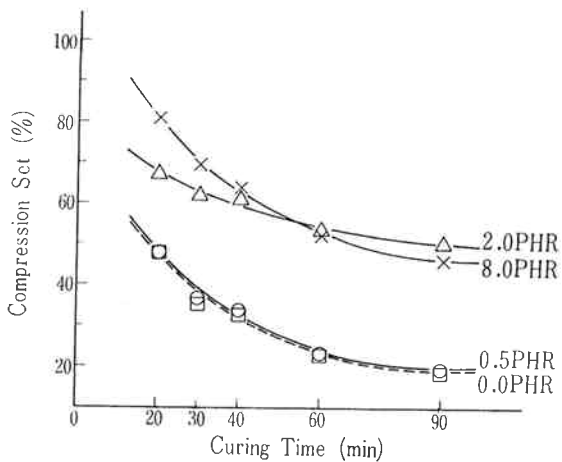


Fig. 14 Compression Set vs. Curing Time on TMTD(TT)

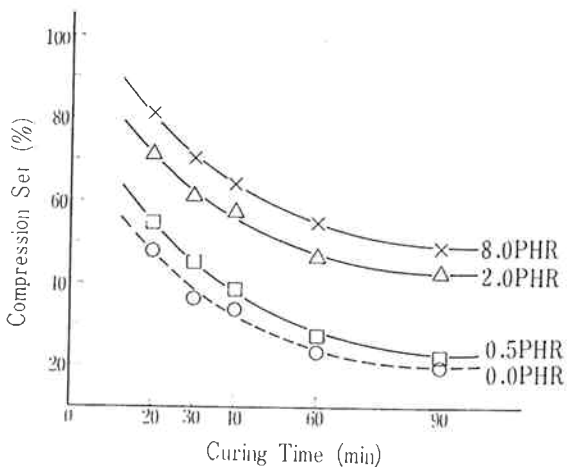


Fig. 15 Compression Set vs. Curing Time on TETD(TET)

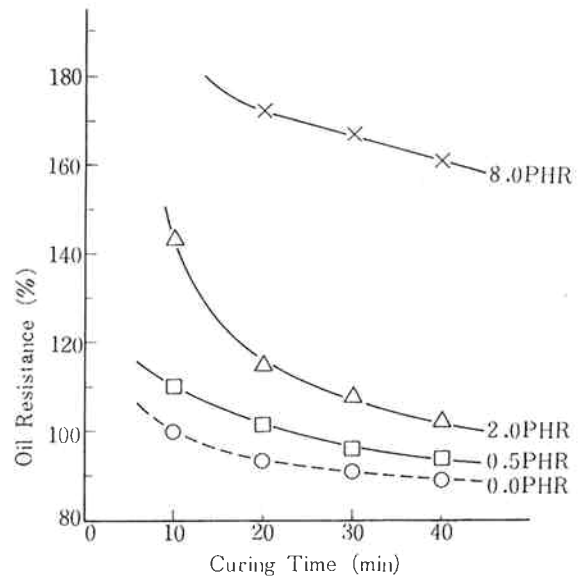


Fig. 16 Oil Resistance vs. Curing Time on CBS(CZ)

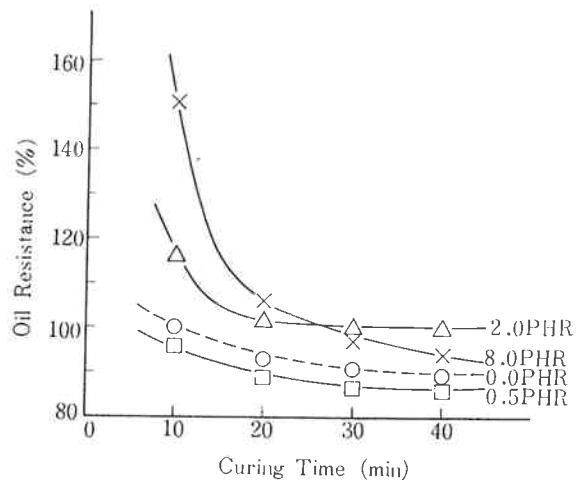


Fig. 17 Oil Resistance vs. Curing Time on TMTD(TT)

CZ は2.0部まで, TT, TET は8.0部まで添加しても加硫時間を十分とり遅延効果による加硫遅れを補えば, 標準配合に準じた耐油性となる。

(8) 各物性値の相互関連

CZ, TT, TET を添加することによって起こる個々の物性値に対する影響は先にみてきた通りである。全体の関連性においてこれを見るため Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21 に円形座標にしめす。一律に同一加硫時間の値をしめすと, 加硫速度の影響が大きく現われるので, 引張強さ (T_B) が標準配合のそれとほぼ同等になる加硫時間をもって物性値をしめすことにした。それら加硫時間は次の通りである。なお, 15分, 25分と端数になる加硫時間は