

クロロプレンゴムの安定化に関する研究 (第2報)

耐熱配合の検討

兼 重 洋 右
佐 貫 建 一
中 元 裕

Studies on the Stabilization of Chloroprene Rubbers Part II

Compounding for Heat Stability Improvement

Yosuke KANESHIGE

Ken-ichi SANUKI

Yutaka NAKAMOTO

Because of its excellent resistance to ozone, oil, heat-aging and mechanical abrasion, chloroprene rubbers (CR) find wide applications in automobile industries—coverings, mechanical goods and coatings. However, the recent tightening of legislative control of vehicle emissions has imposed severe service at high temperatures upon rubber products used as automobile parts. In order to improve heat stability and obtain products suitable for service up to 120°C, compounding combinations have been investigated for a variety of additives, and the optimum compound formulation which enables the products to withstand exposures at 120°C for 500 hr; 150°C for 50 hr has been presented. The results are summarized below:

1) Basic additives increased resistance to thermal and oxidative deterioration by functioning as acceptors for hydrogen chloride liberated. Ten parts of zinc oxide supplemented by 4 parts of magnesium oxide proved to be quite effective.

2) Vulcanization accelerators enhanced thermal stability by removing the unsaturated chemical structures of CR. Use of 0.5 to 1.0 phr of ethylenethiourea was found to be most effective. A combination of 1 phr of tetramethylthiourea and 0.3 phr of diethyl thiourea was also effective. Tert-Dodecyl mercaptan exhibited an excellent protective effect through the preferential replacement of allylic chlorine atoms.

3) CR containing 10 to 15 phr of vegetable oils such as rapeseed, soy bean and linseed oils showed good durability and strength at elevated temperatures. Combined use with dioctyl phthalate offered better resistance to heat and cold.

4) FEF carbon filler used with coarse thermal black was found to improve physical properties of CR much better than MT carbon black used alone.

5) CR stabilized with a combination of 1 phr of p-(poly-sulfonylamido)-diphenylamine (Aranox), 4 phr of reaction product of diphenylamine and diisobutylene (Octamine) and 1 phr of phenyl- β -naphthylamine (D) showed the best heat resistance; specimens kept at 150°C for 50 hr showed no deterioration. Those containing antidegradants 2-mercaptobenzimidazole (MB), nickel dibutyldithiocarbamate (NBC), N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (3C), or diaryl-p-phenylenediamine mixtures (TP) were somewhat inferior, while triphenyl phosphite (Chelex-P) and cadmium barium phenate (Mark-M) were inert. Trimethyldihy-

droquinoline polymer (RD) improved aging resistance, but had a higher tendency for scorching.

6) CR containing 10 phr of Kenflex resin A showed good retention of elongation with only a slight loss of cold resistance. Mixed dixylyl disulfides (RR-10), calcium oxide (CML #21), factice, and powdered zinc showed no protective effect, while di(butoxy-ethoxy-ethyl)formal (TP-90B) improved oil resistance.

1. ま え が き

クロロプレンゴム (以下CRと略称) は耐オゾン, 耐油, 耐熱老化性およびすぐれた物理特性を特徴とすることはよく知られている。これらの諸特性が要求されるゴム製品に広く使用されているが, 特に自動車部品としてエンジンまわりに多く用いられている。

近年, 種々の社会的要求もあり, 工業用ゴム部品をはじめとしてゴム製品は苛酷な条件下で使用される傾向にありそれに応じて製品に対する規格等も厳しくなり耐熱性をはじめ各種特性がこれまで以上の高性能化が必要とされてきた。特に廃ガス規制 (いわゆる日本版マスク法) が適用される自動車部品ではエンジンまわりの温度上昇はさけられず, このため耐熱性にすぐれた効果を与える配合剤を添加し実用性のある耐熱配合処法を確立する努力がはらわれるようになった。

CRの熱劣化に関する研究^{1,5)}から考えて配合面からの安定化方法としては次の4つの方法が考えられる。

- ① 塩酸捕捉剤の添加
- ② 不安定構造 (アリル位塩素) の除去
- ③ 空気との接触防止
- ④ 老化防止剤の添加

本実験では理論より実用性のある配合確立に重点をおき①~④項目について各種配合剤の添加効果, 併用効果を中心に検討した。

本報はユーザーからのCR耐熱用途開発の依頼試験の一環として120°Cでの耐熱実用配合の確立を目標にしたものである。

2. 実 験

〔1〕試 料

実験に用いたCRの特性を Table 1, 配合剤の銘柄を Table 2 に示した。耐熱性に関してはメルカプタン変性CRがイオウ変性CRよりすぐれているので本実験では汎用, 耐寒グレードのメルカプタン変性タイプを用いた。配合剤の名称については化学名を使用するのが本旨にかなっているが機能的でないので慣用的な略号, 場合によっては商品名も使用することにした。なおポピュラーな配合剤及び充てん剤については Table 2 から除いた。

Table 1 Properties of Polymer Samples

General Properties	Chloroprene Rubber		
	SKYPRENE B-10H	SKYPRENE B-11	SKYPRENE B-30
Composition	Mercaptane-modified	Mercaptane-modified	Mercaptane-modified
Specific Gravity	1.23	1.23	1.23
Crystallization	Very slow	Slow	Medium slow
Mooney Viscosity ML ₁₊₄ at 100°C	70±5	48±5	48±5

〔2〕混練法

混練りはバンバリーを用いてC.M.B.を作製し, 8"ロールでシーティングを行ない試料を作製した。

① バンバリー

容量 1.7ℓ
回転数 70~50r.p.m.
練り温度 80~90°C

② ロール

容量 8"×20"
回転数 15/17r.p.m.
練り温度 60~70°C

〔3〕加硫条件

加硫速度に依り加硫は160°C×10分, 15分或いは20分のいずれかの条件で加硫した。

〔4〕ムーニー粘度及びムーニースコーチ

J I S K 6300

〔5〕引張試験

J I S K 6301 (3号ダンベル)

〔6〕状態調節

温度: 23±1°C, 湿度: 50±5%

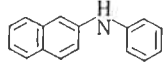
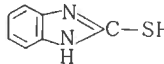
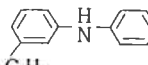
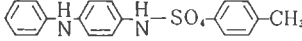
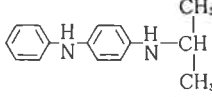
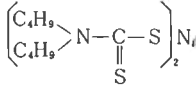
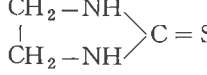
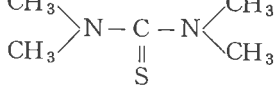
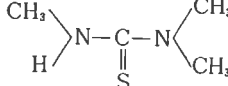
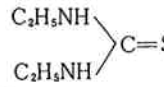
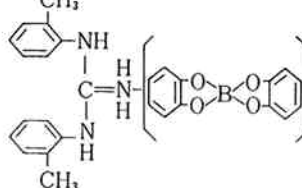
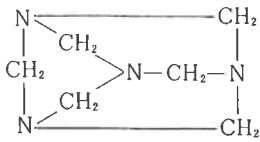
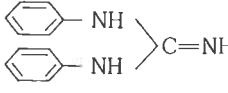
この温度, 湿度で16~23時間状態調節し, 同温同湿度で老化前後の引張試験を行なった。

〔7〕耐熱老化試験

J I S K 6301 熱老化試験温度 100~150°C

ギヤーオープン或いはテストチューブ式

Table 2 Ingredients, their Chemical Structures, and Trade Name

Name Classifications	Chemical Composition	Formula	Representative Trade Name
Antioxidants	Phenyl-β-naphthyl amine		D
	2-Mercaptobenzimidazole		MB
	Reaction product of diphenylamine and diisobutylene	 C ₄ H ₁₇	Octamine
	p-(Poly-sulfonylamido)-diphenylamine		Aranox
	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine		3C
	Nickel dibutyl dithiocarbamate		NBC
	High temperature reaction product of diphenylamine and acetone	—	BA
	Mixture of diaryl-p-phenylenediamine	—	TP
	Triazine derivative	—	Irganox 565
	Polyphenol derivative	—	Irganox 1010
Triphenyl phosphite	—	Chelex-P	
Cd-Ba phenate	—	Mark-M	
Accelerators	Ethylenethiourea (2-Mercaptoimidazoline)		# 22
	Tetramethyl thiourea		# 101
	Trimethyl thiourea		TMU
	Diethyl thiourea		EUR
	Di-o-tolyl guanidine salt of dicatchol borate		PR
	Phenol derivative	—	HR
	Hexamethylenetetramine		H
	Diphenylguanidine		D

Others (plasticizer)	Di (butoxy-ethoxy-ethyl) formal	—	TP-90B
	Kenflex resin	Condensate of dimethyl naphthalene and formaldehyde	Kenflex A
(peptizer) (processing aid)	t-Dodecyl mercaptane	—	—
	Mixed dixylyl disulfides	—	RR-10
	Microcrystalline wax (isoparaffine)	—	Suntight S
	Calucium oxide	—	CML # 21

〔8〕耐油試験

J I S K 6301 耐油試験温度 120°C

〔9〕圧縮永久ひずみ試験

J I S K 6301 試験温度 120°C

〔10〕低温衝撃脆化試験

J I S K 6301

〔11〕デマッチャ屈曲試験

J I S K 6301 試験温度 室温

〔12〕オゾン劣化試験

J I S K 6301 オゾン濃度 50±10pphm

温度 38±5°C

伸長率 20%

〔13〕目標設定値

120°C条件下でのCR耐熱配合の各物性の目標値をTable 3に示した。これらの設定値は実用性のある配合系確立を最終目標にしているため耐熱性を中心にあらゆる物性値が平均的にバランスがとれるように配慮した値である。

3. 結果と考察

〔1〕配合剤の選択

耐熱性を中心にTable 3の各物性値に有効に作用すると考えられる配合剤を選びその効果を各種の試作配合系で検討した。

Table 3 Required Properties

Physical Properties	Unit	Specification
1. <u>Uncured Compounds</u>		
1-1 Mooney Viscosity ML ₁₊₄ at 100°C	points	30~50
1-2 Mooney Scorch Time at 125°C V _m +5	min.	6~10
2. <u>Valcanizates</u>		
2-1 <u>Stress-Strain Properties</u>		
Tensile Strength (T _B)	kg/cm ²	>130
Elongation (E _B)	%	>400
Hardness (H _s)	JIS-A	50~60
Modulus of 300% Elongation (M ₃₀₀)	kg/cm ²	>80
2-2 <u>Heat Aging (200 hours at 120°C)</u> (in Geer Oven)		
Retaining of T _B	%	>70
Retaining of E _B	%	>60
Change of H _s	points	0~+15
2-3 <u>Compression Set (22 hours at 120°C)</u> 25% Compression	%	<25
2-4 <u>Oil Resistance (200 hours at 120°C)</u>		
JIS #1 Oil Retaining of T _B	%	70~130
Retaining of E _B	%	>70
Change of H _s	points	-10~+15
Coefficient of Volume Change	%	-15~+20
JIS #3 Oil Retaining of T _B	%	>45
Retaining of E _s	%	>50
Change of H _s	points	<-20
Coefficient of Volume Change	%	0~+60
2-5 <u>Ozone Resistance</u> 50 pphm, 20% strain, 70 hours at 38±3°C	crack	no crack
2-6 <u>Cold Resistance</u> Brittle Points	°C	<-40
2-7 <u>Flex Crack Resistance (Demattia flexing test)</u> Flexing Times of Crack Occasion	flexing times	>2×10 ⁵

(1) 塩酸捕捉剤

塩酸捕捉剤としてはCRの加硫系であるZnO—MgO系, ZnO—CaO系あるいはPbO系などがありこれら塩基性添加剤を配合したものは発生塩酸が認められず Acid acceptor として有効である。

加工性, 物性に及ぼす効果を考えると ZnO—MgO系で, その割合は ZnO 10部, MgO 4部が有効である。

(2) 加硫促進剤

一般にCRの架橋は1,2結合が反応点とされており⁶⁾従って加硫を十分に行なえば, 不安定なアリル位塩素が除去され耐熱性は向上するはずである。検討し

た加硫促進剤の効果を Table 4, 5, 6, 7, 8, に示す。加硫促進剤22を0.5~1.0部使用すると最も有効に作用する。促進剤101とEURを組合せることにより促進剤22に近い効果が期待できる。

またアリル位塩素と反応しやすく, しかもその反応速度が加硫剤よりおそい配合剤を添加すると加硫状態を悪化させずに耐熱性は良好にすることができ^{5),7)}。その中ではトドデシルメルカプタン(C₁₂SH)が有効である。du Pontの配合処方⁷⁾でポリマーをWからB-30におき換えた配合系での試験結果を Fig. 1 に示す。

Table 4 Effect of Accelerators 22, 101, TMU, EUR, PR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
SKYPRENE B-30	100									
MgO	4									
Stearic Acid	0.5									
Paraffin Wax	1									
Antioxidant D	2									
SRF	50									
CaCO ₃	30									
Light Processing Oil	20									
Factice	10									
ZnO	5									
ACC. 22	0.5	1.0								
ACC. 101			1.25	1.75						
ACC. TMU					0.75	1.25				
ACC. EUR							0.5	0.75		
ACC. PR										1.0
Mooney Scorch at 125°C										
V _m	26	26	26	25	26	27	27	26	17	
V _m +5 (min.)	11.8	10.7	25.0	18.8	11.7	9.7	10.5	8.8	15.0	
V _m +35 (min.)	20.1	17.1	76.4	66.1	49.8	30.6	20.1	14.0	22.6	
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)										
H _s (JIS-A)	59	61	57	58	60	60	56	58	54	
T _B (kg/cm ²)	170	164	160	164	167	170	168	170	141	
E _B (%)	440	400	420	410	420	420	470	440	520	
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	111	119	107	115	115	120	99	112	69	
Heat Aging (70 hours at 100°C)										
Change of H _s (JIS, Points)	+5	+4	+5	+4	+4	+4	+8	+6	+11	
Retaining of T _B (%)	92	98	91	95	90	97	90	95	96	
Retaining of E _B (%)	81	86	86	91	92	93	81	84	71	
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)	68	67	69	68	66	66	73	72	79	

Table 5 The Test Results of Bin Cure Aging for Various Accelerators

Sample No.		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
Accelerators (PHR)		22		101		TMU		EUR	
Aging		0.50	1.00	1.25	1.75	0.75	1.25	0.50	0.75
0	V_m	23	23	24	25	23	24	22	22
	V_m+5 (min.)	10.8	9.8	22.4	15.0	11.8	9.6	10.0	8.2
	V_m+35 (min.)	19.5	15.8	86.0	68.1	49.6	25.7	18.8	13.1
2	V_m	31	33	44	55	44	69	47	75
	V_m+5 (min.)	10.8	9.0	49.0	45.7	12.2	16.5	4.8	2.6
	V_m+35 (min.)	19.2	14.5	103.0	86.9	63.0	37.8	9.8	4.4
4	V_m	50	52	57	67	72	114	unmeasurable	
	V_m+5 (min.)	11.0	8.5	55.6	55.6	40.3	26.0		
	V_m+35 (min.)	24.0	14.9	100.8	85.0	67.8	42.7		
6	V_m	81	83	65	80	86	unmeasurable		
	V_m+5 (min.)	12.5	8.0	54.0	45.0	37.5			
	V_m+35 (min.)	25.8	14.8	93.5	72.7	57.6			
8	V_m	108	117	66	91	unmeasurable			
	V_m+5 (min.)	17.0	9.0	51.5	41.0				
	V_m+35 (min.)	27.8	17.1	83.5	64.0				
10	V_m	unmeasurable		unmeasurable					
	V_m+5 (min.)								
	V_m+35 (min.)								

Table 6 Effect of Combination with 101, EUR and PR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20
SKYPRENE B-30	100											
MgO	4											
Stearic Acid	0.5											
Paraffin Wax	1											
Antioxidant D	2											
SRF	50											
CaCO ₃	30											
Light Processing Oil	20											
Factice	10											
ZnO	5											
ACC. 22	1											
ACC. 101		0.5	0.75	1.00	0.50	0.75	1.00	0.50	0.75	1.00	1.00	
ACC. EUR		0.25	0.25	0.25	0.50	0.50	0.50	0.75	0.75	0.75		1.00
ACC. PR												
Mooney Scorch at 125°C												
V_m	22	21	21	22	21	23	23	23	23	23	23	20
V_m+5 (min.)	10.8	15.0	13.0	12.0	10.7	10.5	9.8	8.9	8.5	8.1	10.9	
V_m+35 (min.)	18.4	40.0	34.2	32.5	20.1	19.6	18.3	14.1	13.8	13.0	16.1	
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)												
Hs (JIS-A)	59	56	57	58	57	58	58	58	58	58	58	58
T _B (kg/cm ²)	160	156	162	155	152	153	153	149	147	150	157	
E _B (%)	420	440	430	400	400	400	390	390	380	380	420	
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	107	98	108	106	105	108	110	106	110	114	109	
Heat Aging (70 hours at 100°C)												
Change of Hs (JIS, Points)	+6	+6	+5	+4	+6	+5	+4	+5	+4	+4	+6	
Retaining of T _B (%)	93	93	93	94	97	93	92	95	99	95	93	
Retaining of E _B (%)	81	82	84	90	90	88	90	92	95	92	98	
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)	67	73	73	73	73	70	71	71	73	74	68	

Table 7 Effect of Combination with 101 and EUR on Bin Cure Properties of SKYPRENE B-30

Bin Cure	Sample No.	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19
Mooney Scorch at 125°C	Original V_m	22	21	21	22	21	23	23	23	23	23
	V_m+5 (min.)	10.8	15.0	13.0	12.0	10.7	10.5	9.8	8.9	8.5	8.1
	V_m+35 (min.)	18.4	40.0	34.2	32.5	20.1	19.6	18.3	14.1	13.8	13.1
3 Days at 40°C	V_m	29	35	40	42	47	53	57	63	72	77
	V_m+5 (min.)	10.7	12.0	11.0	9.7	5.3	5.4	4.7	2.8	3.2	2.4
	V_m+35 (min.)	17.7	37.7	33.8	28.0	9.3	9.3	8.3	4.3	4.6	3.9
7 Days at 40°C	V_m	39	55	66	76	105	110	122	unmeasurable		
	V_m+5 (min.)	9.9	10.7	7.5	6.0	2.4	2.5	2.8			
	V_m+35 (min.)	15.9	34.2	25.8	23.9	5.2	5.8	6.4			

Table 8 Effect of Combination with HR, H, D and EUR on Properties of SKYPRENE B-30

Item	Sample No.	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27
SKYPRENE B-30		100						
MgO		4						
Stearic Acid		0.5						
Paraffin Wax		1						
Antioxidant D		2						
SRF		50						
CaCO ₃		30						
Light Processing Oil		20						
Factice		10						
ZnO		5						
ACC. 22		0.5						
ACC. HR			1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
ACC. H			0.50	1.00				
ACC. D					0.50	1.00		
ACC. EUR							0.25	0.50
Mooney Scorch at 125°C								
V_m+5 (min.)		11.8	15.5	12.8	14.8	11.0	13.9	10.2
V_m+35 (min.)		20.1	30.0	22.4	28.1	19.4	26.3	17.6
Stress-Strain Properties (20 min. at 150°C)								
H _s (JIS-A)		59	59	58	59	59	59	59
T _B (kg/cm ²)		170	157	158	160	154	163	166
E _B (%)		440	460	450	450	440	440	450
M ₃₀₀ (kg/cm ²)		111	94	98	100	97	103	106
Heat Aging (70 hours at 100°C)								
Change of H _s (JIS, Points)		+5	+7	+8	+7	+7	+7	+7
Retaining of T _B (%)		92	96	94	88	94	91	88
Retaining of E _B (%)		81	88	82	78	84	84	80
Compression Set (70 hours at 100°C) (%)		68	73	71	72	73	73	75

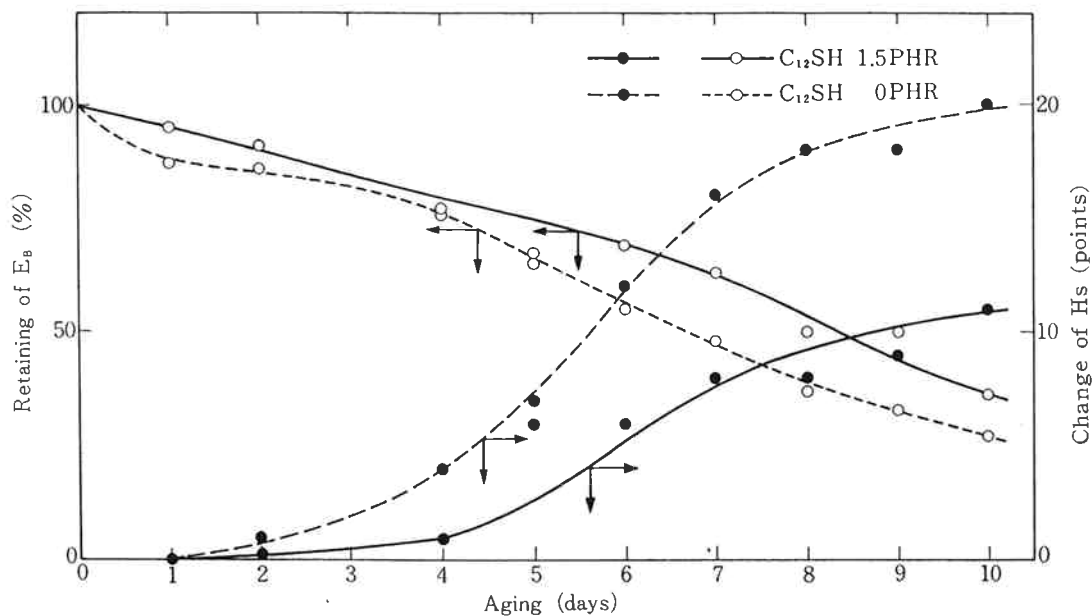


Fig. 1 Effect of tert-Dodecyl Mercaptane ($C_{12}SH$) on Heat Aging at $120^{\circ}C$

Formula: SKYPRENE B-30 100, MgO 4, Aranox 1, Octamine 4, Stearic acid 0.5, FEF Carbon 20, $CaCO_3$ 90, Rape oil 15, ZnO 15, ACC.22 1, $C_{12}SH$ 0 or 1.5

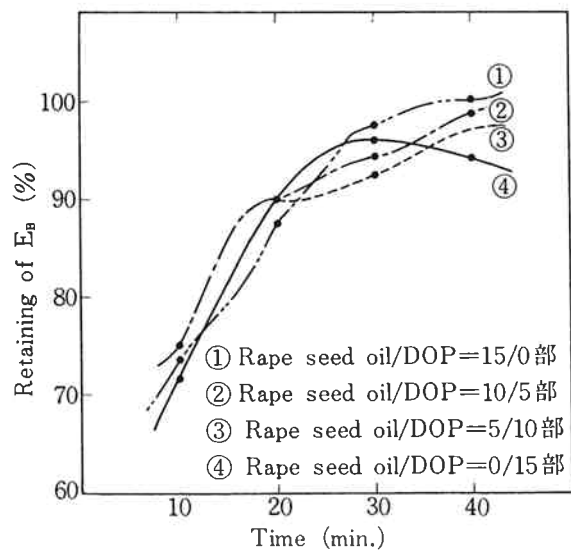


Fig. 2 Effect of Combination with Rape oil and DOP and Cure time on Retaining of Elongation at $120^{\circ}C \times 72$ Hr.

Formula of Fig. 2 and Fig. 3 is as follows:
 SKYPRENE B-30 100, MgO 4, Antioxidant D 2,
 Zinc-stearic acid 5, Paraffin wax 3,
 SRF Carbon 29, ZnO 5,
 ACC.22 0.5, Rape oil/DOP 15

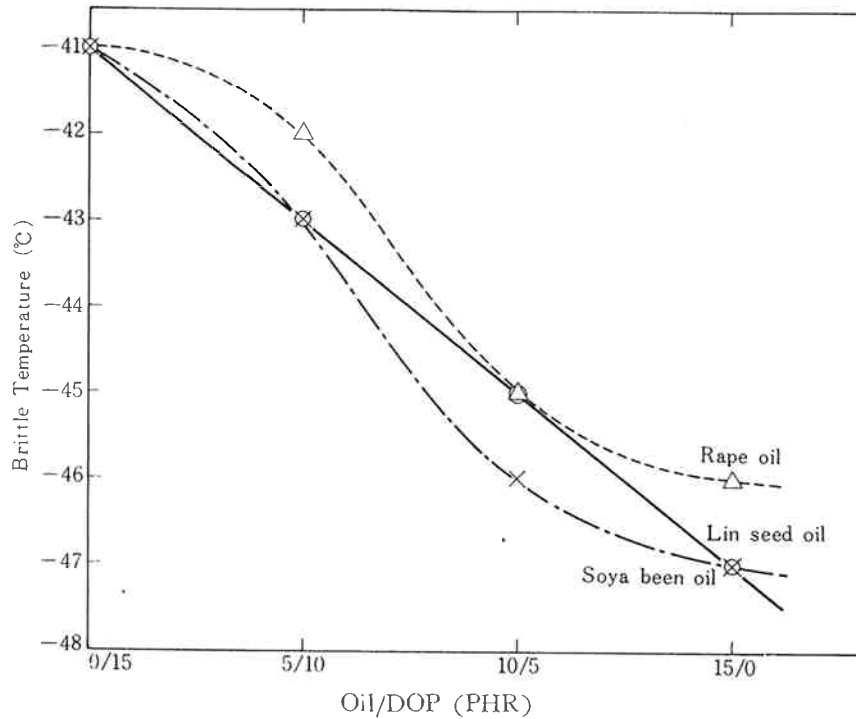


Fig. 3 Effect of Combination with Rape Oil and DOP on Brittle Temperature

(3) 軟化剤, 可塑剤

一般にゴムの耐老化性は軟化剤, 可塑剤の揮発性に依存し揮発し難いものがよいとされており, 植物油や脂肪酸エステルにその効果がみられる。植物油は加硫を遅らす傾向があるが加硫条件を適切に選べばCRの耐熱性に対し最も有効に作用する軟化剤の1つである。添加量は10~15部が良いが, 耐熱性, 耐寒性など物性を向上させるためにはDOPとの併用も好ましい。植物油+DOP=15部の耐熱, 耐寒性に及ぼす効果をFig. 2, Fig. 3に示す。加硫を十分に行えば100%近い伸び残留率を示す。植物油のうちナタネ油, アマニ油, 大豆油間に大差はみられない。

(4) 充てん剤

一般物性に一番影響を及ぼす配合剤の1つであるがTable 3に示す要求物性間のバランスをとるためにはFEFカーボンをベースに比較的粒子の粗いサーマル系カーボンの併用が有効である。同じサーマル系カーボンでもMTカーボンとFTカーボンでは物性に与える差は異なりMT単独では十分な強度は得られない。また重要な物性の1つである耐屈曲性値を考えると300%引張応力を100Kg/cm²以下に押える必要があり充てん剤使用上の制約条件となろう。Table 9, Table 10及びTable 15に試験結果の1例を示す。

(5) 老化防止剤

老化防止剤(以下老防と略称)に求める効果は広範囲で耐熱老化性, 耐オゾン性, 耐屈曲性などを包含している。老防は大別してラジカル連鎖禁止作用をもつフェノール系老防(非汚染性), 過酸化分解作用をもつイオウ化合物およびリン化合物, また両者を兼備えたものとしてアミン系老防(汚染性)およびビスフェノールチオエーテル系老防(非汚染性)などがある。ゴムへの相溶性, 揮発性にも関係してくるので種類による効果の違いはあるが熱劣化防止にはアミン系老防が良好である。CRに対する各種類の老防効果をTable 11に示す⁸⁾。ポリマータイプである老防RD(Polymerized trimethyl dihydroquinoline)はNR, SBRなどのゴムに対しては耐熱性に優れた作用をするが, チオウレア系老防と同様CRに対しては超促進剤並の作用がありコンパウンドが非常にスコッチになるので使用する上で留意したい。

120°Cでの耐熱性に有効に作用すると考えられる老防の効果をTable 12, Table 13に示す。さらに150°Cでの耐熱性及び他の物性間のバランスがとれる老防の併用効果をTable 14に示す。

熱劣化防止に対する効果を判定する上では, Hs変化, T_v残留率, 及びE_B残留率を勘案する必要がある。Aranoxは1部以上ではブルーム現象を示し

Table 9 The Test Results of Physical Properties for Various Ingredients

Item	Sample No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
SKYPRENE B-10H		100						
Stearic Acid		0.5						
t-Dodecyl Mercaptane		1.5						
Antioxidant D		1						
Octamine		4						
Aranox		1						
Suntight S		2						
Kenflex A		10						
Rape Oil		8						
ZnO		10						
ACC. 22		1						
MT Carbon		70	70	70	70	70	100	
FT Carbon								50
FEF Carbon								20
CaCO ₃		40	40	40	40	40		20
MgO		4		4	4	4	4	4
CaO (CML # 21)			5.6					
Antioxidant MB				1				
Factice					5			
RR-10						0.5		
Mooney Vis. ML ₁₊₄ at 100°C		36	34	35	40	37	38	32
Mooney Scorch at 125°C								
V _m +5 (min.)		7.8	6.5	7.8	7.1	8.6	7.9	8.5
V _m +35 (min.)		11.0	8.5	10.9	9.5	11.7	11.1	15.2
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		20min.	20min.	20min.	20min.	20min.	20min.	20min.
H _s (JIS-A)		59	57	61	56	57	60	63
T _B (kg/cm ²)		110	103	100	110	106	112	162
E _B (%)		660	830	730	590	650	510	360
M ₃₀₀ (kg/cm ²)		58	39	53	54	54	86	132
Heat Aging (in Geer Oven) (150 hours at 120°C)								
Change of H _s (Points)		+5	+10	+2	+11	+6	+6	+6
Retaining of T _B (%)		85	84	95	85	88	96	94
Retaining of E _B (%)		82	72	82	69	83	94	90
Compression Set (22 hours at 120°C) (%)		30	48	50	36	31	25	23
Cold Resistance Brittle Point (°C)		-33	-34	-33	-34	-31	-30	-33

Table 10 The Test Results of Physical Properties for Carbon Black and Softeners

Item	Sample No.	C-1	C-2	C-3	C-4
SKYPRENE B-10H		100			
MgO		4			
Stearic Acid		0.5			
Suntight S		2			
Kenflex A		10			
t-Dodecyl Mercaptane		1.5			
Antioxidant D		1			
Aranox		1			
Octamine		4			
ZnO		10			
ACC, 22		1			
FEF Carbon		25	25		
SRF Carbon		30	30		
FT Carbon				70	70
Rape Oil		10		8	
TP-90B Oil			10		8
Mooney Vis. ML ₁₊₄ at 100°C		38	30	30	27
Mooney Scorch at 125°C	V _m +5 (min.)	8.7	8.0	8.3	8.5
	V _m +35 (min.)	12.7	12.5	14.1	13.1
Stress-Strain Properties (Cure time at 160°C)		10 min.	10 min.	10 min.	10 min.
H _s	(JIS-A)	61	62	56	55
T _B	(kg/cm ²)	188	188	196	187
E _B	(%)	430	420	520	490
M ₃₀₀	(kg/cm ²)	136	141	85	88
Heat Resistance (in Geer Oven)					
(200 hours at 120°C)					
Change of H _s	(Points)	+10	+18	+7	+16
Retaining of T _B	(%)	90	94	82	95
Retaining of E _B	(%)	90	67	86	76
Oil Resistance (270 hours at 120°C)					
JIS #1 Oil	Change of H _s (Points)	+5	+8	+5	+4
	Retainnig of T _B (%)	96	88	92	83
	Retaining of E _B (%)	74	57	63	61
	Coefficient of Volume Change (%)	-5	-5	-5	-4
JIS #3 Oil	Change of H _s (Points)	-25	-19	-30	-21
	Retaining of T _B (%)	39	46	25	33
	Retaining of E _B (%)	62	57	63	53
	Coefficient of Volume Change (%)	+65	+54	+74	+58
Compression Set* (22 hours at 120°C)					
(%)		20	25	24	22
Cold Resistance Brittle Point (°C)		-38	-41	-36	-37
Flex Crack Resistance					
Flexing time of crack occasion (flexing time)		3×10 ⁴	3×10 ⁴	10×10 ⁴	4×10 ⁴

* Cure time is 15 min. at 160°C

**200 hours at 120°C