


TOYO CHEMICAL TECHNICAL REPORT

バルカー (VULCAR)
高分子多硫化物系加硫剤

 東洋化学株式会社

〒651-2128

神戸市西区玉津町今津字岡の下649番地

TEL 078-912-1651

FAX 078-913-6500

E-mail : toyo-chemical@gol.com

－ 資料の説明 － 目 次

| | | |
|-------------------------|-------|-------|
| ・ バルカーについて | ．．．．． | P 2 |
| （ 特徴 一般的性質 化学構造 ） | | |
| ・ 取り扱い上の注意 | ．．．．． | P 3 |
| ・ 硫黄加硫について | ．．．．． | P 4 |
| ・ ゴムと硫黄との結合方式 | ．．．．． | P 5 |
| ・ 硫黄のゴムに対する溶解度 | ．．．．． | P 6 |
| ・ 試験データ | ．．．．． | P 7 ～ |
| NR, SBR 配合におけるバルカーの効果 | | |
| NBR 配合におけるバルカーの効果（その 1） | | |
| NBR 配合におけるバルカーの効果（その 2） | | |
| （有機硫黄化合物との比較） | | |

バルカー (VULCAR)

高分子多硫化物系加硫剤

1. 特徴

バルカー (VULCAR) は硫黄の分散不良とブルーミングを解消するために東洋化学㈱が独自に開発した “高分子多硫化物系加硫剤” です。

硫黄加硫においては、硫黄は欠かせない加硫剤ですが硫黄および不溶性硫黄 (Su) はゴムへの相溶性が悪く、分散不良やブルーミングの原因になり商品価値を損なうばかりでなく、加硫物性を著しく低下させます。

バルカー (VULCAR) は、硫黄加硫が可能なポリマーに対し相溶性を良くするために低融点 (69～72℃) で親和性を良好にする分子構造を有しているため、分散性が良く、ブルーミングの心配がありません。従って硫黄の高配合は勿論低配合 (EV 加硫) に適した加硫剤です。

2. 一般的性質

- ・外 観 : 淡黄褐色粗粒状固体
- ・融 点 : 69.0 ～ 95.0℃
- ・比 重 : 1.9 ± 0.05
- ・灰 分 : 0.1% 以下
- ・硫黄含有量 : 81.5 ± 0.5%

3. 化学構造

- ・化学構造 : $(-M-S_n-C-)_x$
n : 1～10
M : 附加重合性モノマー
C : 触媒分解基
x : 数倍～数 10 倍

4. 取り扱い上の注意

- ・バルカーは消防法危険物：第2類（硫黄）および第4類（第3石油類）に該当はしませんが硫黄化合物であるため、これらに準じて取り扱って下さい。特に火気厳禁して下さい。
- ・バルカーは低融点（69.0℃～・・・とけ始め）の高分子多硫化系加硫剤であるためロール練りの場合、練り温度は70～80℃が最適です。
- ・その他 バルカーの取り扱い、保管方法などについては、製品安全データシート（MSDS）を参照して下さい。

硫黄加硫について

Goodyear によって硫黄によるゴムの加硫（架橋）が発見されて、約 170 年近い年月が経過されていますが、現在もゴム産業の加硫の主流は硫黄加硫である。

硫黄加硫に使用される硫黄は

- ・ 粉末硫黄 (Powdered Sulfur)
- ・ 不溶性硫黄 (Insoluble Sulfur)
- ・ コロイド硫黄(Colloidal Sulfur)
- ・ 高分子多硫化硫黄(Polysulfide)

に大別できる。

ゴム用硫黄の中で最も多く、且つ広範囲に使用されているのは、原料硫黄を粉砕した安価な粉末硫黄である。しかしゴムとの反応に寄与する粉末硫黄は分散性が悪く、混練り中に二次凝集を起こし易く、分散不良が生じ易いため最近では油処理硫黄やポリマーブレンドによる、マスターバッチタイプが多く使用されるようになってきているが根本的な解決には至っていない。

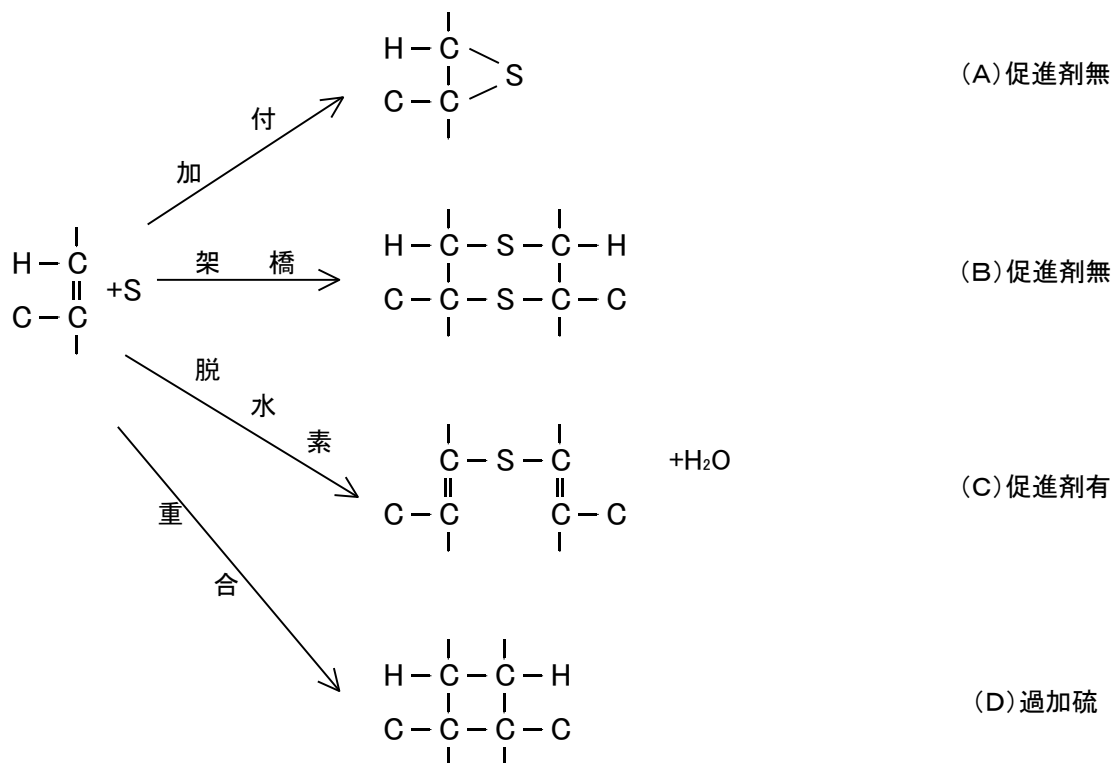
ゴムに対する結合方式は〔A〕の如き形態が考えられますが、本来硫黄は反応（架橋）に関与すると共にゴムに溶解する性質をもち〔B〕に示すとおり温度によって溶解度が異なり、高い温度ほど溶解性は高く、高温で溶解した硫黄の温度が下がると析出する。この現象をブルーミングと言い、このブルーミング現象が、ゴム製品製造上大きな問題となっております。またゴムコンパウンド貯蔵中にブルーミングやビーンスコーチを起こし易いため、これらのトラブルを解消する目的で、近年不溶性硫黄 (Insoluble Sulfur) が開発され

タイヤメーカーをはじめ工業用品メーカーでも使用されるようになってきましたが、ゴムへの分散性は必ずしも良くなく混練りに当たっては細心の注意が必要です。

また不溶性硫黄はハロゲン化類を付加して製造する関係上、ゴムとの親和性 (affinity) が悪く微粉にしても二次凝集や分散不良を起こし、かつ常温での化学平衡により約 80%以上に純度が上げ難いこと、スコーチタイムがはやく加硫温度で従来の単斜、斜方性結晶硫黄に転移するなどの問題があります。

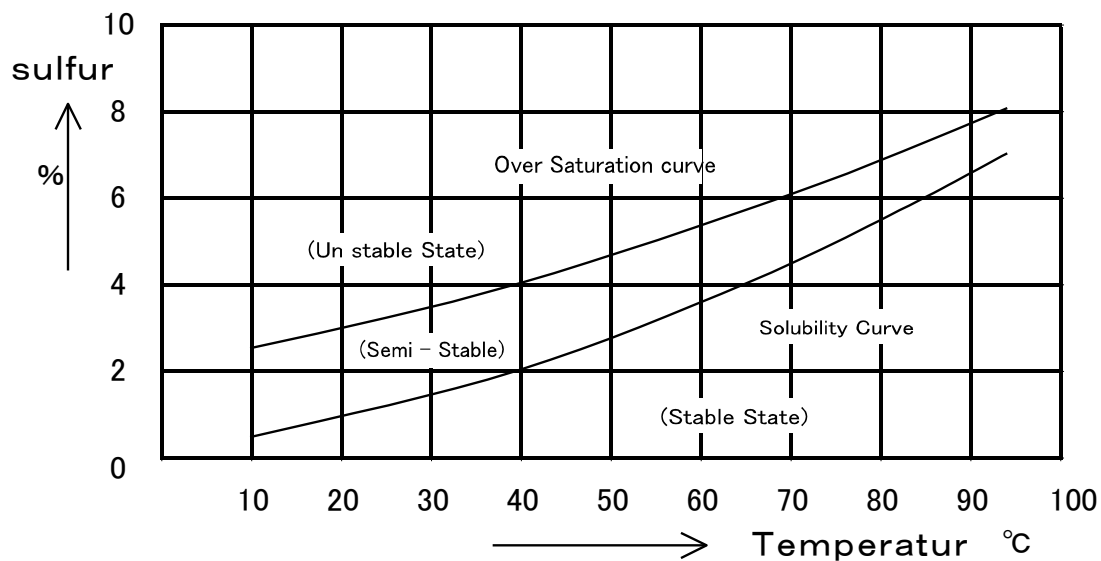
バルカー (VULCAR) はこれらの問題点を考慮して、低融点 (69.0℃～とけ始め) で、ゴムの種類に関係なく親和性に良好な基およびそのゴム加硫物に対して耐熱劣化特性を付与するなど、まったく新規に東洋化学が開発した高分子多硫化物系加硫剤であります。特に NBR、H-NBR をはじめ、Low Mooney Compound 製品など、硫黄の分散不良が原因でトラブルを起こし易い製品では顕著な効果があります。

[A] ゴムと硫黄との結合方式



ゴムへの結合硫黄量及びゴム分子中の不飽和度の変化、その他の実験結果から促進剤のない場合は (A), (B) の様に付加または架橋していると思われ促進剤混入試料の場合は、不飽和基に対し一個以上の硫黄が結合する、(C) の形に、即ち脱水素して反応すると思われる。この形に結合した場合が、抗張力は最大になる。
過加硫の場合、不飽和価は減少し硫黄なしに重合して (D) となる。

[B] 硫黄のゴムに対する溶解度



Williams の結果による (Chem.&Tech. of Rub.P241)。ゴムと硫黄のみの最適加硫では加硫直後は飴色の透明なものであるが、暫くすると黄白色の結晶が現れ、やがて全面に行きわたり、最後にはゴムの表面に黄白色の粉が出てくる。これは加硫の時にゴム中に溶解していた硫黄が過飽和になり析出したもので、**Blooming** である。硫黄のゴムに対する溶解度の温度変化に基づくものであるから、この現象は時間の経過とともに促進される

NR、SBR 配合におけるバルカーの効果

1、配 合

| | N R | | S B R | | 備 考 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|
| RSS # 3 | 100.0 | 100.0 | | | |
| SBR #1502 | | | 100.0 | 100.0 | |
| 垂 鉛 華 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | |
| 硫 黄 | 2.5 | | 2.0 | | 325Mesh |
| バルカー | | 3.0 | | 2.5 | |
| ステアリン酸 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | |
| カーボンブラック | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | SRF |
| Acc, CBS | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| 老化防止剤 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | アミン系 |

2、試 験 結 果

ムーニースコーチ

| | N R | | S B R | | 備 考 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|-----|
| 125°C (t 5) | 31' | 30.5' | 24' | 25' | |
| Δ t 35 → 5up | 4' 30" | 4' 45" | 4' 30" | 4' 50" | |

3、物 性 試 験 結 果

| | N R | | S B R | | 備 考 | |
|-----------|-----------|------|-------|------|------|--|
| 硬度(JIS) | 140°C×30' | 59 | 59 | 57 | 59 | |
| | 140°C×45' | 60 | 60 | 59 | 62 | |
| 300%Mo, | 140°C×30' | 114 | 116 | 103 | 108 | |
| | 140°C×45' | 126 | 128 | 113 | 118 | |
| 引張り強さ | 140°C×30' | 287 | 291 | 187 | 221 | |
| | 140°C×45' | 280 | 303 | 180 | 201 | |
| 引裂き強さ | 140°C×30' | 90 | 102 | 62 | 66 | |
| | 140°C×45' | 97 | 105 | 58 | 62 | |
| 伸び | 140°C×30' | 560 | 590 | 370 | 395 | |
| | 140°C×45' | 540 | 570 | 320 | 350 | |
| 反撥弾性 (%) | | 59.5 | 60.5 | 34.5 | 35.5 | |
| 発熱試験 (°C) | | 125 | 115 | 275 | 270 | |

4、老化後の物性

ギヤーオープン 100°C×24Hrs

| | | N R | | S B R | | 備考 |
|--------|-----------|-----|-----|-------|-----|----|
| 引張り強さ | 140°C×30' | 254 | 263 | 166 | 186 | |
| | 140°C×45' | 246 | 280 | 159 | 191 | |
| 伸び (%) | 140°C×30' | 440 | 470 | 270 | 285 | |
| | 140°C×45' | 430 | 465 | 265 | 280 | |

試験結果

- i) 加硫特性：全般的に加硫物性は硫黄に比べて優れる。
特に **SBR** 配合において顕著である。・・・引張り強さ、引裂き強さ、伸び etc
- ii) 発熱性に優れる。
- iii) バルカーは分散が良く、ブルーミングの心配が殆んどない。

NBR 配合におけるバルカーの効果 (その 1)

1、基本配合

| | 配合 : 1 | 配合 : 2 | 配合 : 3 |
|--------------|--------|--------|--------|
| NBR (中高ニトリル) | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| カーボンブラック | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| 亜鉛華 (2種) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ステアリン酸 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| バルカー | 2.5 | | |
| 硫黄 | | 2.0 | |
| 不溶性硫黄 | | | 2.5 |
| Acc、MBTS | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Acc、TMTD | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 可塑剤 (DOP) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 合計 | 165.5 | 165.0 | 165.5 |

2、未加硫ゴムの特性

| | 配合 : 1 | 配合 : 2 | 配合 : 3 |
|-------------------|---------|---------|---------|
| ムーニー粘度(ML1+4)100 | 43.0 | 43.0 | 45.0 |
| スコーチタイム ML125°C | 17' 25" | 18' 36" | 17' 24" |
| V min | 30 | 28 | 31 |
| O.D.R at160°C t10 | 3' 30" | 4' 00" | 3' 30" |
| O.D.R at160°C t90 | 5' 05" | 5' 00" | 5' 00" |

3、加硫ゴムの特性

| | 配合：1 | 配合：2 | 配合：3 |
|---------------|------|------|------|
| 引張り強さ (kg/cm) | 230 | 212 | 207 |
| 引裂き強さ (kg/cm) | 49 | 44 | 47 |
| E B (%) | 440 | 405 | 385 |
| H S (JIS) | 68 | 67 | 67 |

4、耐熱老化特性 試験条件=70℃×96時間 (単位=%)

| | 配合：1 | 配合：2 | 配合：3 |
|--------|------|------|------|
| 引張り変化率 | -1 | 4 | 5 |
| 硬さの変化率 | 3 | 3 | 3 |
| 伸びの変化率 | -12 | -20 | -12 |

5、圧縮永久歪 試験条件=70℃×22時間 加硫=160℃×10分 圧縮率=25%

| | 配合：1 | 配合：2 | 配合：3 |
|--|------|------|------|
| | 12% | 11% | 12% |

6、その他 :ブルーミングの状態

・未加硫生地、加硫後 共になし

※ 使用薬品 1) 硫黄=325Mesh

2) 不溶性硫黄=90%Insol, 20%Oil tread

3) Acc, MBTS TMTD=サンセラー

NBR 配合におけるバルカーの効果 (その2)

有機硫黄化合物 : ジチオジモルホリン (DTDM) との比較

1、配 合

| | 配合 : 1 | 配合 : 2 | 配合 : 3 | 配合 : 4 | 備 考 |
|------------|---------|--------|--------|--------|---------|
| NBR | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 中高ニトリル |
| 亜鉛華 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | |
| ステアリン酸 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| バルカー | 1.875 | — | 2.5 | — | |
| 硫 黄 | — | 1.5 | — | — | 325Mesh |
| 加硫剤 : DTDM | — | — | — | 1.5 | |
| Acc,CBS | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | |
| Acc,TMTD | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | |
| 老化防止剤 : CD | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | ※ : i |
| 可塑剤 : DOP | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | |
| カーボンブラック | 50.0 | 50.0 | 50.0 | 50.0 | |
| 合 計 | 167.875 | 167.5 | 168.5 | 167.5 | |

※ : i 老化防止剤 CD =4, 4 ‘— (α α’ —ジメチルベンジルジフェニルアミン)

2、加硫物性 …… 160°C×10分 加硫

| | 配合 : 1 | 配合 : 2 | 配合 : 3 | 配合 : 4 | 備 考 |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| 硬度 (JIS A) | 65 | 67 | 68 | 64 | JIS K6253 |
| 引張り強さ (Mpa) | 27.5 | 20.4 | 21.7 | 20.2 | JIS K6251 |
| 伸 び (%) | 505 | 430 | 480 | 470 | 〃 |
| Mo 100 (Mpa) | 4.5 | 3.5 | 3.8 | 3.2 | 〃 |
| Mo 300 (Mpa) 反撥弾性率 (%) | 15.8 | 13.9 | 15.3 | 12.5 | 〃 |
| ブルーム試験 | なし | なし | なし | なし | 室温・7日後 |
| 比 重 | 1.175 | 1.184 | 1.177 | 1.180 | JIS K6268 |

3、耐熱試験 …… 100°C×70Hrs

| | 配合 : 1 | 配合 : 2 | 配合 : 3 | 配合 : 4 | 備 考 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| 硬度変化 (points) | +5 | +4 | +4 | +7 | JIS K6257 |
| 引張り強さ変化率 (%) | -0.4 | -8.6 | -8.7 | +3.2 | 〃 |
| 伸び変化率 | -28.6 | -33.3 | -29.0 | -37.9 | 〃 |
| 圧縮永久歪 (%) | 35.7 | 35.6 | 35.5 | 46.2 | JIS K6262 |

試 験 結 果

1、NBR 配合における硫黄加硫では

- ・硫黄の分散性
- ・ブルーミング

などの問題が生じるため、EV 加硫や有機硫黄化合物による無硫黄加硫即ちジチオジモルホリン (DTDM) の使用が一般的である。

しかし、バルカー加硫と比較すると全般的に、加硫特性・耐熱老化性などがバルカーに比べて劣る。

2、キュラストメーターにおいては

トルク値が低く、加硫速度も遅い。

3、バルカー加硫の特徴は

加硫特性に優れ、加硫速度が速い …… 約 10%

特に引張り強さ、モジュラスが大きく、且つ伸びが良い → バルカーはポリマーへの相溶性が良く、架橋密度が上がっているものと考えられます。

NBR 配合におけるバルカーの効果

2012年5月10日

1. 配 合 : 有効加硫＝ジチオジモルホリン (DTDM) との比較

| | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| NBR (中高ニトリル) | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 酸化亜鉛 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 可塑剤 (DOP) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 加硫剤：バルカー | 2.0 | 1.0 | 0.5 | — |
| 〃 : DTDM | — | — | — | 2.0 |
| Acc, CBS | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Acc, TMTD | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| カーボンブラック (N774) | 65 | 65 | 65 | 65 |
| 合 計 | 181.5 | 180.5 | 180.0 | 181.5 |

※ 加硫剤 バルカー：東洋化学品

※ 加硫剤 DTDM (MS-R)：精工化学品

※ 加硫剤 CBS (CM-G) TMTD (TT-G)：三新化学品

2. ゴム 試 験

| | | | | | |
|----------------------|------|------|------|------|------|
| ムーニー粘度 (ML1+125℃) | 35 | | 35 | 35 | 33 |
| スコーチタイム (ML125℃) | t 5 | 18.5 | 20.5 | 25.5 | 23.3 |
| | t 35 | 24.6 | 27.5 | 30.5 | 48.6 |
| | Vm | 35 | 35 | 36 | 32 |
| O.D.R (160℃) | T10 | 3.6 | 3.8 | 4.2 | 5.8 |
| | T90 | 5.8 | 6.0 | 6.9 | 9.5 |

3. 加硫ゴムの特性

| | 配合：1 | 配合：2 | 配合：3 | 配合：4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 引張り強さ (Mpa) | 18.5 | 18.2 | 18.1 | 18.2 |
| E B (%) | 430 | 405 | 420 | 430 |
| H S (JIS) | 69 | 75 | 71 | 68 |
| 比 重 | 1.225 | 1.225 | 1.225 | 1.225 |

加硫条件：プレス加硫

※ DTDM=160°C×15min

※ バルカー=160°C×10min

耐 熱 物 性

| | | | | |
|--------------|-------|-------|-------|-------|
| 引張り強さ 残率 (%) | +0.5 | +2.0 | +4.0 | +3.8 |
| 伸び 残率 (%) | -33.8 | -34.2 | -36.5 | -33.6 |
| 硬さ 変化 | +3 | +3 | +3 | +2 |

耐熱試験=120°C×72hrs

圧縮 永久歪み

| | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| 120°C×72hrs (%) | 33.9 | 30.5 | 35.7 | 30.9 |
|-----------------|------|------|------|------|

圧縮率=25%

以上の結果から

- ・有効加硫においては、バルカーは DTDM の代替として効果がある。
- ・スコーチタイムはバルカーの添加量=2.0phr では、やや早くなる傾向にあるが、加硫物性はほぼ同等である。
- ・圧縮永久歪みは、バルカーの添加量 1.5phr が最適である。
- ・有効加硫においては、バルカーの添加量は 1.5phr 前後が望ましい。
- ・加硫系は、チアゾール系加硫促進剤 (DM、CZ、NS) とチウラム系加硫促進剤の併用に効果がある。

Technical Report

HIGH MOLECULAR POLYSULFIDE GROUP
VULCARNIZER

VULCAR

(Effect of VULCAR in NBR Compounds)



TOYO CHEMICAL CO., LTD.

649, Okanoshita, Aza-Imazu

Tamatsu-Cho, Nishi-ku, Kobe-City

Japan

TEL: (078) 912-6500

FAX: (078) 913-6500

1 、 Regarding to VULCAR

VULCAR is a high molecular polysulfide group vulcanizer, it is specially developed at properties that sulfur has poor dispersion into rubber compound and to dissolve blooming problems.

Elemental sulfur and insoluble sulfur have not only a low solubility to the rubber, particularly NBR, but also it occurs results of poor dispersion into them with the small amount of sulfur compound to NBR and high loading filler compound to EPDM.

VULCAR has the low melting point (69~72°C) and the molecule that has good chemical affinity to rubbers, there is no problem for the dispersion and the blooming.

2、 Regarding to blooming

There are curing accelerators (particularly thuram group), anti-oxidants, waxes and inorganics at the undercuring, except of sulfur, as a blooming material in rubber compounds.

All things considered are phenomena that these material penetrate between rubber molecules and crystallize on the surface.

In the case of sulfur that disperses in the rubber compound at cooling state, it shows over saturation beyond the solubility, and it penetrates through rubber molecules and blooms on the surface.

3、 Regarding to rubber goods caused blooming

If the blooming occurs on the rubber goods, the article value remarkably decrease because of over-saturating sulfur on the rubber, it is difficult of uniform curing.

So, quality of goods and the article value are down, and deterioration of rubber is accelerated.

Occurring the blooming on the rubber compound in the case of bonding important functional articles, it is reduced building tac on the surface and it is reduced the bonding and the elasticity due to the sulfide(Metal sulfide) which forms by binding the sulfur and adherants.

Partially increased the amount of sulfur on the surface, due to over cure as a result of cured good is ununiformed products and it partially causes ebonization and it shows a spot of brownblack color.

4、 Characteristics and uses

Optimum Mixing temperature is above 80°C due to low melting point which VULCAR is high molecular polysulfide group vacanizer.

Please care for milling time which is longer, because of low temperature mixing that brings to the semi-melting state of VULCAR.

Generally, it occurs about dispersion problems at the low sulfur compounding, but VULCAR acts efficiently on it in using small amount of sulfur compound.

Uses:

1、 Bonded products:

Bead wire products, belt, high-pressure hoses, rubber lining products and anti-oscillation rubbers.

2、 Light color products:

Electric wires, rubber threads, whiteside walls and rubber spreads.

3、 Heat resistant products of NBR:

Rubber rolls (for printing or spinning)

4、 Sponge products:

High loading filler compound of EPDM, and etc.

Effect of VULCAR of NBR compounds

1. Basic compounding formula

| | Compound1 | Compound2 | Compound3 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| NBR(N-230SL) | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| carbonblack(SRF) | 50.0 | 50.0 | 50.0 |
| Znic oxide | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| StearicAcid | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| VULCAR | 2.5 | - | - |
| Sulfur | - | 2.0 | - |
| Insoluble Sulfur | - | - | 2.5 |
| Acc,DM | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| Acc,TT | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| Plasticizer(DOP) | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| Total | 165.5 | 165.0 | 165.5 |

2. Properties of uncured rubber

| | Compound1 | Compound2 | Compound3 |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Mooney Viscosity | 43.0 | 43.0 | 45.0 |
| Scorch Time, ML125°C t5 | 17'15" | 18'36" | 17'24" |
| V min | 30 | 28 | 31 |
| O.D.R at 160°C t 10 | 3'30" | 4'00" | 3'30" |
| O D R. at 160°C t 90 | 5'05" | 5'00" | 5'00" |

3. Properties of cured rubber

| | Compound1 | Compound2 | Compound3 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Tensile strength | 230 | 212 | 207 |
| Tear resistance | 49 | 44 | 47 |
| E B (%) | 440 | 405 | 385 |
| H S (JIS) | 68 | 67 | 67 |

4. Heat resistance of properties after aging 70°C × 96 hours

unit(%)

| | Compound1 | Compound2 | Compound3 |
|------------------|-----------|-----------|-----------|
| Tensile ratio | -1 | 4 | 5 |
| Hardness ratio | 3 | 3 | 3 |
| Elongation ratio | -12 | -20 | -12 |

5. Permanent bent after compression

unit=(%)

70°C × 22 hours

160°C × 10 min. cure

Compression ratio=25%

| | 12 | 11 | 12 |
|--|----|----|----|

6. Additives

: Figure of Blooming

• Uncured compound

• After curing

※ Used chemicals: i) Sulfur 325 Mesh

ii) Insoluble sulfur 90% Insol. 20% Oil tread goods

iii) Acc.DM, (SANCELA)

Blooming property of normal sulfur and Vulcar

RECIPE

NBR(N-230SL) 100.
 Zinc oxide 5.
 Stearic acid 1.
 Carbon black(SRF) 50.

Accelerator DM 1.5
 Accelerator T T 0.5
Vulcanizing agent
 Vulcar 2.5. or Sulfur 2.

Curing condition :

Temperature 140°C
 Curing time changeable

Results of comparative tests with Vulcar and Sulfure are showed below Figure of 7days path test pieces after vulcanization.

