

有効加硫方式 (3)

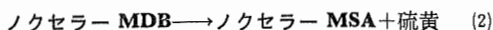
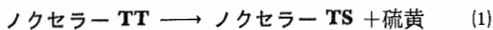
有効加硫方式についてはすでに以前に発表した¹⁾が、近着の報文²⁾にも一部報告されており、それによっても表1の様に、通常の硫黄加硫促進剤加硫物にくらべて、その加硫物は130°Cのオープン老化の場合、伸びの残率は極めて大きく、すぐれた耐熱性を示している。

表1 通常加硫方式と有効加硫方式の比較 (SBR 配合)

	通常加硫方式	有効加硫方式
硫黄	1.75	バルノックR 相当品 1.5
ノクセラー NS 相当品	1.20	ノクセラー NS 相当品 1.5
ノクラック 224 相当品	2.0	ノクセラー TT 相当品 0.5
ムーニースコー チタイム t ₅ 135°C	29	30
M ₃₀₀ (kg/cm ²)	150	150
E _B (%)	440	430
E _B 残率 (%)		
130°Cオープン老化		
4時間	70	82
8 "	51	80
16 "	41	70
24 "	38	66

そこでさきに行なった実験結果¹⁾を見なおす意味で、さらに補足説明をつけ加えてみた。

有効加硫方式では放出硫黄も含めて、硫黄の配合量が重要な意味を持つので、下記のような分解、硫黄放出様式をもとにして表2の硫黄と加硫促進剤の配合量を考えしてみた。



配合No. 1 は通常のノクセラー TT, 硫黄配合である。配合No. 2 および No. 3 は(1)式から、両配合の硫黄量を理論的に同一になる様に硫黄およびノクセラー TT の配合量をきめたものである。

[硫黄の理論量に関して硫黄 (0.13) + ノクセラー TT (3.0) = ノクセラー TT (4.0)]

配合No. 4 の硫黄, ノクセラー TS の配合量は(1)式か

ら配合No. 1 の硫黄, ノクセラー TT 配合量と同一にし、配合 No. 5 は配合 No. 2 および No. 3 と硫黄量が同じになるように、硫黄とノクセラー TS の配合量をきめた。

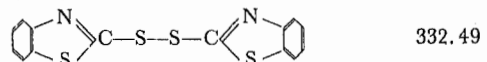
配合 No. 6, No. 7, No. 8 はいずれもノクセラー MDB を用いた加硫系で、配合 No. 6 は通常の硫黄, 加硫促進剤配合である。配合 No. 7, No. 8 は硫黄量が同一になるように(2)式から理論的に配合量をきめた。

[硫黄の理論量に関して硫黄 (0.11) + ノクセラー MDB (3.0) = ノクセラー MDB (4.0)]

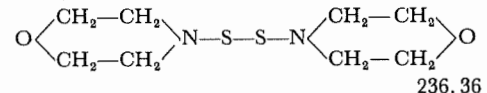
配合 No. 9 はノクセラー MSA を用いた通常の硫黄配合で、配合 No. 10 は(2)式にもとづいて配合 No. 8 と硫黄量を同一にしたものである。

配合No. 11はノクセラー DM, バルノックRの配合量を下記の構造式, 分子量の関係から、配合 No. 8 のノクセラー MDB 4.0 phr 配合と同一にした。

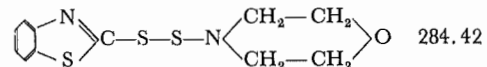
ノクセラー DM 分子量



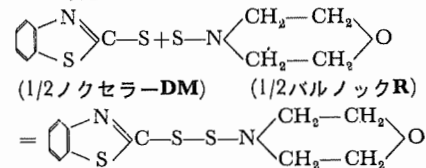
バルノック R



ノクセラー MDB



上記の者が構造式の -S-S- 結合の中心から開裂したとして考えると



ノクセラー MDB

配合 No. 12 は通常のノクセラー DM, 硫黄配合である。上記の中、有効加硫方式といえるものは、配合 No. 2, No. 3, No. 5, No. 7, No. 8, No. 10, No. 11 で、それ以外の配合 No. 1, No. 4, No. 6, No. 9, No. 12 は比較対照の通常の硫黄加硫方式である。

以上の結果をまとめると、つぎのようになる。

- (1) ノクセラー **TT**, ノクセラー **TS** の有効加硫はそれぞれの硫黄加硫より、概してスコーチの立上り (t_0) が早い、ノクセラー **MDB**, ノクセラー **MSA** の有効加硫はそれぞれの硫黄加硫よりスコーチの立上り (t_0) はずっとおそい。
- (2) 適正加硫時間は当然のことながらノクセラー **TT** ノクセラー **TS** 配合系が早い。
- (3) 加硫物の引張特性のうち、 T_B はノクセラー **DM** + 硫黄系、ノクセラー **DM** + パルノック **R** 系が大き、ノクセラー **TT** 無硫黄系がもっとも小さい。

- ④ 耐老化性については、 T_B , E_B の変化率は有効加硫方式が特に小さい。
- ⑤ 耐屈曲性については (カットグロス法) 配合 No. 2 のノクセラー **TT** の低硫黄系, 配合 No. 3 のノクセラー **TT** の無硫黄系, 配合 No. 6 のノクセラー **MDB** の硫黄系が特に悪い様である。

参 考 文 献

- 1) NOC 技術ノート No. 95, 96,
- 2) D. G. Lloyd: Kautschuk Gummi, Kunststoffe, 27, 477 (1974)

表 2 有効加硫方式と通常の硫黄加硫の諸特性

配合番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SBR 1500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
亜鉛華	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
HAF ブラック	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
硫黄	2.0	0.13	—	2.0	0.5	2.0	0.11	—	2.0	0.45	—	2.0
ノクセラー TT	0.25	3.0	4.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ノクセラー TS	—	—	—	0.25	3.5	—	—	—	—	—	—	—
ノクセラー MDB	—	—	—	—	—	1.0	3.0	4.0	—	—	—	—
ノクセラー MSA	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	3.55	—	—
ノクセラー DM	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.3	1.5
パルノック R	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7	—
ムーニースコーチ, t_0	28'20"	13'00"	9'52"	58'00"	37'40"	55'20"	100'00"	47'45"	105'55"	138'00"	39'30"	33'20"
ML-1 $t_{0.3}$	43'15"	16'58"	13'53"	83'30"	53'28"	73'28"	125'45"	49'00"	127'33"	173'51"	81'21"	58'16"
@120°C $t_{0.30}$	14'55"	3'58"	4'01"	25'30"	15'48"	18'08"	25'45"	31'15"	21'38"	35'51"	41'51"	24'55"
引張特性	加硫時間	プレス加硫温度 = 150°C										
E_B (%)	10 (分)	690	440	—	830	—	830	(20)870	—	—	—	—
	20	550	460	500	520	560	510	(30)630	—	540	—	740
	30	510	430	500	470	540	460	(40)590	720	400	710	630
	40	490	450	500	480	550	420	(50)610	620	400	650	610
	50	500	460	480	440	530	400	(60)610	570	400	580	610
T_B (kg/cm ²)	10	273	223	—	236	—	196	(20)198	—	—	—	—
	20	296	234	270	250	247	295	(30)283	—	293	—	285
	30	280	233	278	258	263	279	(40)263	290	285	306	318
	40	277	255	272	272	270	280	(50)292	306	270	320	321
	50	280	257	268	255	269	279	(60)283	288	273	298	321
M_{800} (kg/cm ²)	10	91	137	—	68	—	59	(20)55	—	—	—	—
	20	132	136	129	125	110	160	(30)112	—	125	—	84
	30	139	147	131	140	116	186	(40)114	81	172	93	121
	40	152	147	136	152	121	181	(50)115	116	184	111	125
	50	147	153	137	158	122	199	(60)107	116	186	117	118
H_S	10	61	65	—	58	—	60	(20)59	—	—	—	—
	20	63	64	63	64	60	62	(30)62	—	65	—	60
	30	65	65	66	66	62	66	(40)62	60	68	68	63
	40	67	65	66	66	63	68	(50)64	63	68	64	63
	50	67	67	67	67	62	67	(60)63	63	68	64	65
老化試験 100°C×96hrs (テストチューブ)	E_B (%)	-40	-30	-16	-31	-25	-46	-17	-14	-48	-17	-20
	T_B (%)	-9	-4	-3	-12	-1	-20	-3	-9	-23	-6	-9
	M_{800} (%)	+70	+58	+14	+57	+46	—	+30	+22	—	+26	+22
カタサの変化	+7	+4	+4	+7	+4	+9	+4	+3	+7	+3	+5	+8
反バツ弾性率 (%)	56	57	56	56	56	57	56	56	55	57	55	55
圧縮永久ヒズミ率 ¹⁾ (%)	48.1	18.3	13.0	44.5	17.6	38.6	38.6	37.7	87.7	37.6	43.1	50.3
屈曲キレツ試験 ²⁾ (mm)	3.62	8.22	9.02	4.47	6.22	9.52	3.78	3.60	3.12	3.78	2.65	4.42
加硫時間@ 150°C (分)	20	20	20	30	30	40	40	40	50	50	40	40

各試験何れも JISK 6300 または 6301 に準拠。測定時室温 22 ± 1°C, ただし屈曲キレツ試験のみ ASTM D813-59 に準拠。

- 1) 圧縮の割合: 25%, 熱処理条件: 100°C×70時間,
- 2) 最初のカット: 2mm, 屈曲回数: 1万回。

大内新興化学工業株式会社