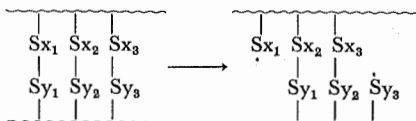


有効加硫方式(4)

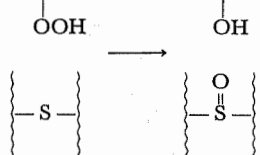
有効加硫方式の場合の橋かけは前にのべたように熱安定性のすぐれたモノスルファイド結合であり、その橋かけ結合の強さのパラメーターとして、 $-C-C-$ 結合が 62.7 Kcal/mol、 $-C-S-C-$ 結合が 54.5 Kcal/mol、 $-S-S-$ 結合が 27.5 Kcal/mol の値が出されている³⁾。

またその物性値(引張強さ)と網目間鎖濃度(1/Mc)は図1に示す通りで²⁾、これから前回のNOC技術ノートNo. 174の結果の通り、硫黄加硫促進剤による加硫物の引張強さはTT無硫黄加硫物に比して、大きな引張強さを示すことがわかる。また硫黄橋かけ構造は酸化に対して次の二つの現象が起ると考えられる³⁾。

- (i) 硫黄橋かけ点の再配置、この場合瞬間的に橋かけ点の切断し、ラジカルが出来るが、これが再配置する。モデル的に書くとき次のようになる。



- (ii) 酸化防止効果の役目を果たす。例えば



つぎに有効加硫方式と通常の硫黄加硫の諸特性を分りやすく図2、図3に示す(数値は前回NOC技術ノートNo. 174参照)。

また一方、一般の硫黄促進剤配合物では加硫温度が高温になればなる程えられた加硫ゴムの引張強さが低下する。

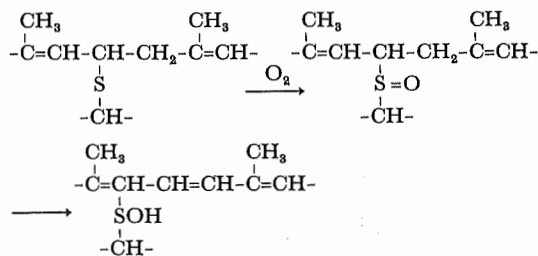
樹脂加硫、ペルオキシド加硫、GMF加硫では高温加硫を行ってもあまり引張強さの変化が見られない³⁾。

この理由として

- (i) 加硫剤の一部がゴム分子切断に作用する。
 (ii) 加硫剤の一部が橋かけ点に反応し、橋かけ点を崩壊さす。
 (iii) 橋かけ構造が熱的に不安定である。

さらに TMTD-ZnO 系加硫天然ゴムの橋かけ構造はモノスルフィド結合として知られ、耐熱性であることは周知の通りであるが、生成し

たジメチルジチオカルバミン酸亜鉛を加硫ゴム中より抽出すると耐熱性が非常に低下し、通常の硫黄加硫ゴムのそれと変わらない。このことはモノスルフィド橋かけであっても絶対的に安定でなく、条件によってはつぎの様に橋かけ点が酸化崩壊する可能性がある⁴⁾。



(尚図中の加硫促進剤のノクセラーは繁雑をさけるため省略した。)

参考文献

- 1) L. Bateman: The Chemistry and Physics of Rubberlike Substances., p. 730 (1963)
- 2) A. Y. Coran: Rubber Chem. Technol., **37**, 679 (1964)
- 3) 山下晋三: 日ゴム協誌, **40**, No. 10, 881 (1967)
- 4) 山下晋三: 日ゴム協誌, **43**, No. 9, 682 (1970)
 : 日ゴム協誌, **42**, 661 (1969)
 J. I. Cunneen: Rubber Chem. Technol., **41**, 182 (1968)

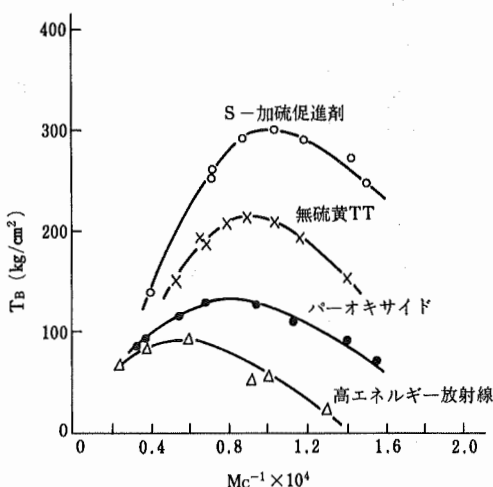


図1 各種加硫剤を用いたときのNR加硫ゴムにおける引張強さ(T_B)と網目間鎖濃度(I/Mc)との関係

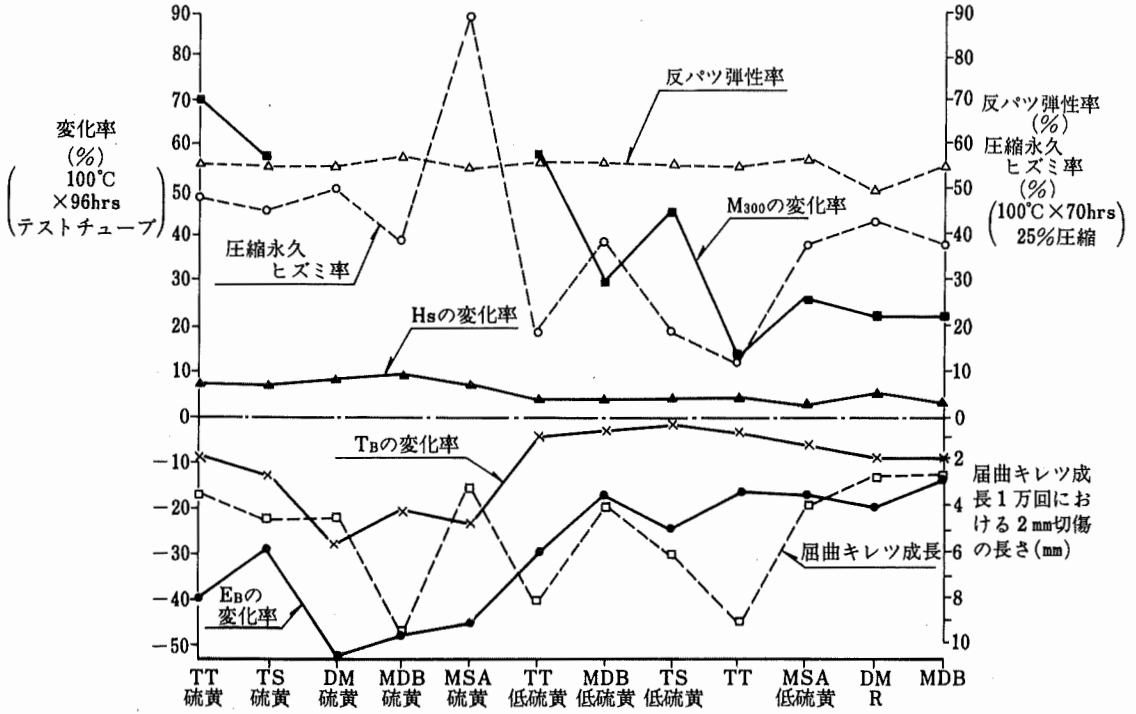


図2 引張特性の老化後の変化率

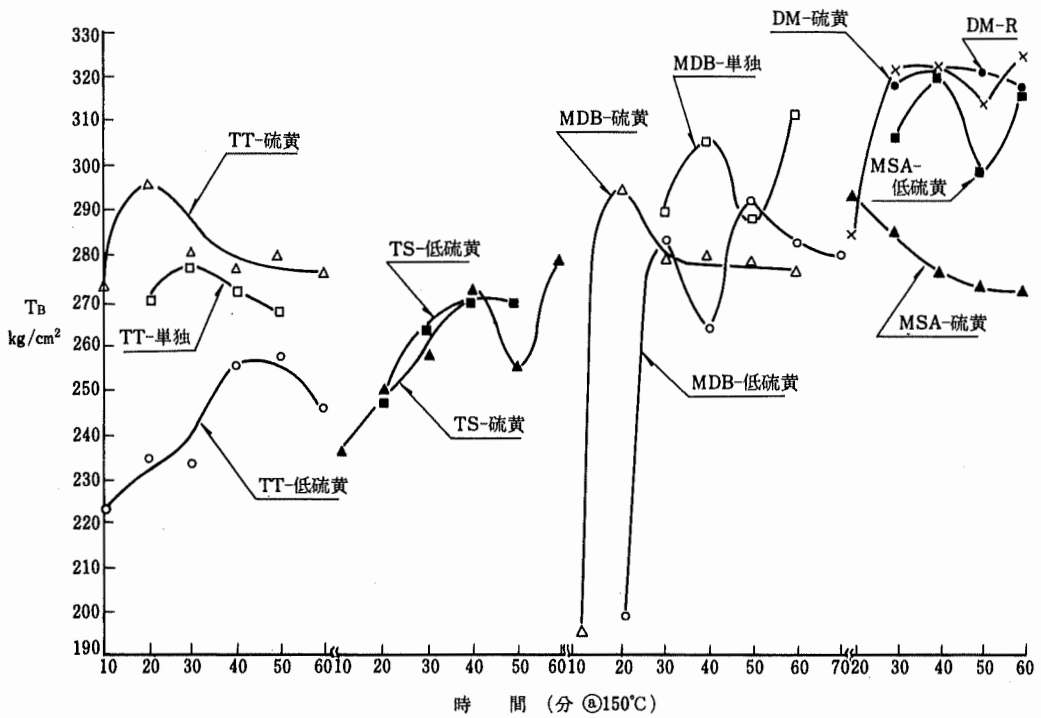


図3 加硫曲線 (引張強さ)