

## ゴム混練中における加硫促進剤の熱履歴と その加硫挙動について(1)

〔スルフェンアミド系加硫促進剤〕

現在、ゴムの混練りは生産性の向上からオープンロールに代わって、バンバリーやニーダーなどのインターナルミキサーが主流になっている。インターナルミキサーによるゴムの混練りでは、通常ゴム温度は100°C以上の高温になるため、加硫系薬剤(硫黄、加硫促進剤など)の配合は、ゴムコンパウンドをミキサーから一旦排出し、十分冷却した後に、再びミキサー又はロールで配合する方法(二段法)が一般に行われている。生産性を上げるために、一段法で加硫系薬剤をすべて配合することが望まれているが、スコーチの危険性から困難な場合が多い。しかし、数種類の加硫促進剤を再練りに配合するのは煩わしいため、加硫促進剤は一段の段階で配合し、そのゴムコンパウンドを排出後冷却し、硫黄だけを再練りに配合する方法もまれに行われている。この方法は、硫黄及び加硫促進剤を同時に一段の段階で配合する場合に比べてスコーチの危険性は減るが、硫黄不在下でも加硫促進剤は熱履歴を受けるため、加硫挙動に変化が起こることが知られている<sup>1)2)</sup>。

今回は、スルフェンアミド系加硫促進剤(ノクセラール CZ, NS, MSA, DZ)について、インターナルミキサーでゴム混練中に、熱履歴を受けた場合の加硫挙動の変化について紹介する。

配合手順については図1及び表1に示し、A方法からE方法で実施した。A方法が二段法、E方法が一段法を想定した配合方法であり、C及びD方法は硫黄不在下

において、加硫促進剤がゴム中で熱履歴を受けた場合の配合方法である。二段法(A方法)に比べて、一段法(E方法)で配合したものは、スコーチタイムが短くなっているのは当然であるが、C及びD方法においてもスコーチタイムはかなり短くなっており(表2)、キュラストメータ加硫曲線図(図2)にも変化が認められる。スルフェンアミド系促進剤では、ゴム混練中、硫黄不在下でも苛酷な熱履歴を受けることにより、変質、分解が起き、本来の加硫性能を損う恐れがあるため、インターナルミキサー配合においては十分注意を払う必要がある。

### 引用文献

- 1) 今瀬一郎:日ゴム協誌, 42(4), 265 (1969)
- 2) 占部誠亮:ポリマーダイジェスト, 33(5), 39 (1981)

### 実 験

1. 配合	SBR(1712)	137.5
	ステアリン酸	1
	HAF ブラック	60
	酸化亜鉛	5
	硫黄	2
	加硫促進剤	1

#### 2. 配合手順

バンバリー(ラボプラストミル 75 cc)による混練プロフィールを図1に示す。

バンバリーからダンプしたゴムコンパウンド(約145°C)を室温まで冷却し、その後残りの加硫系薬剤\*1をロ

表1

配合方法	混練プロフィール(図1)	[A方法]	[B方法]	[C方法]	[D方法]	[E方法]
バンバリー配合	[I] [II] で投入	SBR ステアリン酸 HAF	SBR ステアリン酸 HAF	SBR ステアリン酸 HAF	SBR ステアリン酸 HAF	SBR ステアリン酸 HAF
	[III] で投入	ZnO	ZnO 硫黄	ZnO 加硫促進剤	加硫促進剤	ZnO 硫黄 加硫促進剤
ロール配合		硫黄 加硫促進剤	加硫促進剤	硫黄	硫黄 ZnO	—

\*1. 酸化亜鉛, 硫黄, 加硫促進剤をさす

ール (50~60°Cロール温度) で配合した。

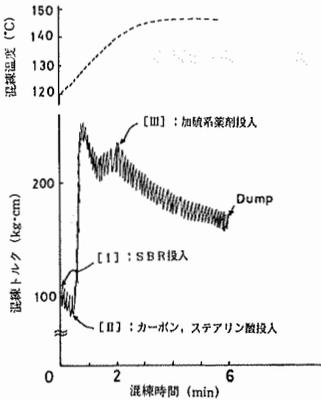


図1 混練プロファイル ラボプラストミル試験機：パンパリー 75 cc 型 70 rpm

3. ムーニースコーチ試験

表2 JIS K 6300に準拠, ML<sub>-1</sub>(135°C)

加硫促進剤	配合方法	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]
CZ	V <sub>m</sub>	36	41	36	34	41
	t <sub>5</sub>	26.7'	21.0'	20.0'	14.1'	9.2'
	t <sub>35</sub>	30.9'	26.4'	24.4'	20.6'	13.2'
NS	V <sub>m</sub>	34	41	36	34	41
	t <sub>5</sub>	32.0'	21.9'	22.2'	16.3'	13.6'
	t <sub>35</sub>	38.4'	29.2'	26.8'	20.5'	20.0'
MAS	V <sub>m</sub>	34	41	35	34	41
	t <sub>5</sub>	35.6'	23.0'	27.8'	17.1'	20.3'
	t <sub>35</sub>	40.1'	31.3'	32.0'	21.0'	26.3'
DZ	V <sub>m</sub>	37	47	37	35	48
	t <sub>5</sub>	30.7'	16.9'	27.5'	18.5'	13.0'
	t <sub>35</sub>	43.5'	32.8'	39.9'	28.5'	27.3'

4. キュラストメータ加硫試験

表3 JSR III型 (160°C)

加硫促進剤	配合方法	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]
CZ	M <sub>HF</sub> (N·m)	2.3	2.2	2.2	1.9	2.0
	t' <sub>C(10)</sub>	5.7'	4.8'	4.0'	3.5'	2.4'
	t' <sub>C(90)</sub>	13.6'	12.4'	12.8'	13.0'	11.1'
NS	M <sub>HF</sub> (N·m)	2.3	2.3	2.4	2.0	2.2
	t' <sub>C(10)</sub>	7.4'	5.6'	4.8'	3.5'	3.5'
	t' <sub>C(90)</sub>	15.4'	13.4'	14.5'	16.2'	13.1'
MSA	M <sub>HF</sub> (N·m)	2.4	2.4	2.3	2.0	2.3
	t' <sub>C(10)</sub>	6.3'	4.9'	5.7'	3.9'	4.1'
	t' <sub>C(90)</sub>	15.5'	15.9'	15.0'	15.2'	13.4'
DZ	M <sub>HF</sub> (N·m)	2.1	1.9	2.1	2.0	2.0
	t' <sub>C(10)</sub>	3.9'	6.0'	7.7'	5.4'	5.3'
	t' <sub>C(90)</sub>	22.6'	26.4'	26.5'	24.0'	29.5'

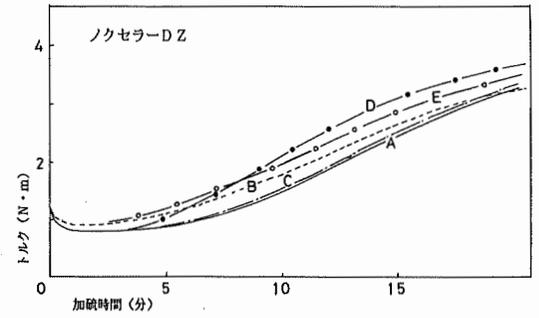
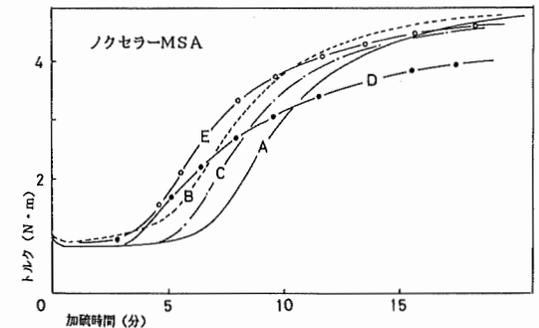
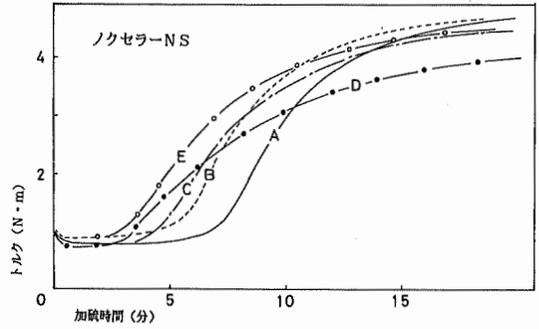
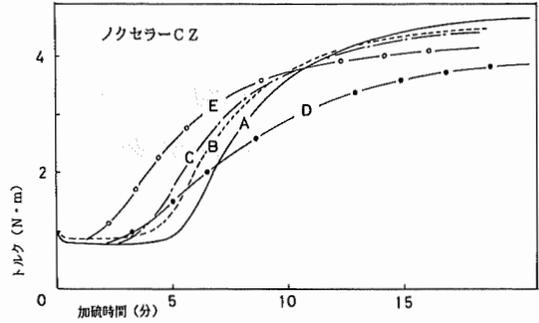


図2 キュラストメータ加硫曲線図, 160°C

大内新興化学工業株式会社