

## 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(3)

### 〔チアゾール系加硫促進剤〕

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時に配合するのは煩らわしいため、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、硫黄だけを再練り時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、変質、分解などが起こり加硫挙動に変化が起こることが考えられる。

先に(No. 313, 314)スルフェニアミド系加硫促進剤のノクセラー **CZ, NS, MSA, DZ** 及びチアゾール系加硫促進剤の **M, MZ, DM, M-60** 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した。

今回は、更にチアゾール系加硫促進剤のノクセラー **MDB, 64**、そして **DM+D, DM+H** 併用の場合について紹介する。

配合手順については先と同様であり、A方法からE

方法で実施した(図1, 表1)。

E方法(一段法)で配合したゴムコンパウンドは、ミキサー中でスコーチしてしまい、**DM+D, DM+H**の場合では著しいスコーチが起こりゴムコンパウンドのムーニースコッチ測定は不可能であった。一方、C方法で配合したゴムコンパウンドでは、**MDB**の場合にスコーチタイムの短縮がみられるが、**64, DM+D, DM+H**の場合では加硫挙動(ムーニースコッチ試験, キュラストメータ加硫試験)に大きな変化は認められない。チアゾール系加硫促進剤の場合は、ゴム混練中に熱履歴(硫黄不在下において)を受けても、スルフェニアミド系加硫促進剤の場合の様に大きな加硫挙動の変化は認められない。

### 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	表2, 表3中に示す

### 2. 配合手順

バンバリー(ラボプラストミル75cc)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をロール(50~60°Cロール温度)で配合した。

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 硫黄	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

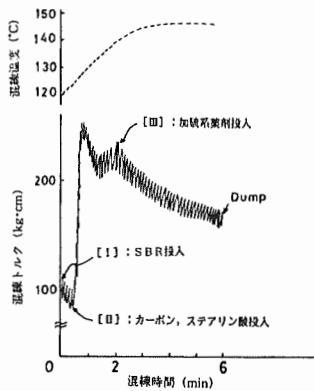


図1 混練プロファイル ラボプラストミル試験  
機：バンパリー 75 cc 型 70 rpm

3.  $\Delta$ -ニースコーチ試験 JIS K 6300に準拠,  $M_L-1$  ( $135^\circ\text{C}$ )

表2

加硫促進剤	配合方法					
	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	
MDB (1)	$V_m$	37	42	38	36	68
	$t_5$	16.6'	11.3'	13.0'	11.0'	4.0'
	$t_{35}$	22.5'	17.3'	18.0'	15.5'	6.9'
64 (1)	$V_m$	36	48	38	35	87
	$t_5$	13.6'	5.5'	14.4'	20.0'	3.1'
	$t_{35}$	18.6'	10.3'	18.6'	25.7'	6.2'
DM (1) +	$V_m$	36	40	36	33	測定不可
	$t_5$	14.7'	10.5'	13.9'	11.6'	
	$t_{35}$	17.8'	13.8'	16.8'	14.9'	
DM (1) +	$V_m$	37	42	37	34	測定不可
	$t_5$	16.6'	11.1'	14.7'	14.0'	
	$t_{35}$	20.0'	15.1'	18.4'	17.7'	

4. キュラストメータ加硫試験 JSR III型 ( $160^\circ\text{C}$ )

表3

加硫促進剤	配合方法					
	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	
MDB (1)	$M_L$	0.45	0.51	0.45	0.45	0.62
	$M_{HF}$	2.9	2.9	2.8	2.5	2.8
	$t_C(10)$	4.2'	3.4'	3.4'	2.9'	1.6'
	$t_C(90)$	12.3'	10.8'	11.5'	14.0'	9.5'
64 (1)	$M_L$	0.45	0.51	0.51	0.45	0.68
	$M_{HF}$	2.9	2.9	2.8	2.5	2.7
	$t_C(10)$	3.8'	2.5'	4.0'	5.3'	1.8'
	$t_C(90)$	11.0'	9.5'	11.5'	13.3'	11.0'
DM (1) +	$M_L$	0.45	0.45	0.45	0.40	1.8
	$M_{HF}$	2.9	2.8	2.7	2.5	2.9
	$t_C(10)$	2.9'	2.4'	3.1'	2.3'	0.4'
	$t_C(90)$	8.0'	7.2'	8.5'	9.0'	6.0'
DM (1) +	$M_L$	0.45	0.51	0.45	0.40	0.96
	$M_{HF}$	3.1	3.1	3.0	2.7	2.8
	$t_C(10)$	3.7'	3.0'	3.4'	3.0'	1.1'
	$t_C(90)$	12.3'	12.0'	12.2'	10.5'	9.5'

$M_L, M_{HF}$  の単位は [N·m]

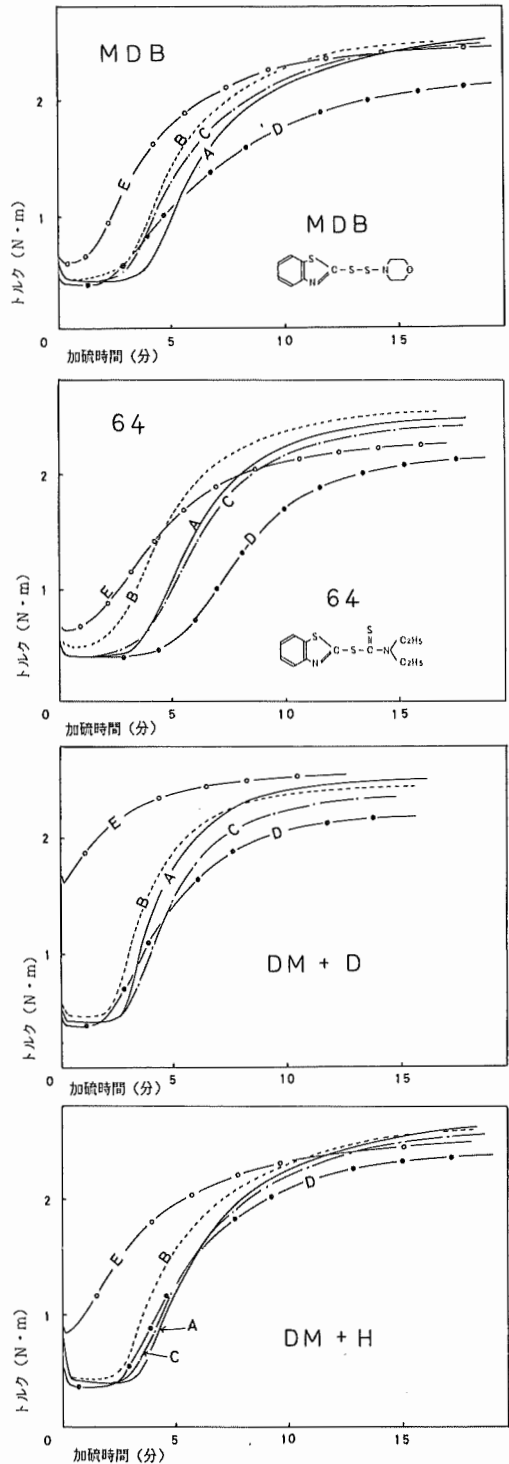


図2 キュラストメータ加硫曲線図 ( $160^\circ\text{C}$ )

大内新興化学工業株式会社