

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(4)

〔チウラム系加硫促進剤〕

ゴム混練中において、硫黄不在下でも加硫促進剤は熱履歴を受けると、変質、分解などが起こり、加硫挙動に変化が起ることが考えられる。

先に(No. 313~315)、スルフェンアミド系加硫促進剤(ノクセラー CZ, NS, MSA, DZ)、チアゾール系加硫促進剤(ノクセラー M, MZ, DM, M-60, MDB, 64)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。スルフェンアミド系加硫促進剤では、ゴム混練中(硫黄不在下)に熱履歴を受けると、加硫挙動に変化が認められたが、チアゾール系加硫促進剤ではスルフェン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。

今回はチウラム系加硫促進剤のノクセラー TT, TET, TS, TRA について紹介する。混練配合手順については先と同様に行ない、A 方法から D 方法で実施した(図 1, 表 1)。A 方法が二段法による配合方法であり、C 及び D 方法は硫黄不在下において、チウラム系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。

C 方法において、酸化亜鉛と共存下で加硫剤にもなるノクセラー TT, TET, TRA ではバンバリー混練中にスコーチしてしまい、ダンプ後、TT 及び TRA 配合ゴムコンパウンドはロール巻き付き不能な状態であった。一方、加硫剤としての能力を持たないノクセラー TS では、スコーチタイムの短縮が認められる(表 2, 図 2)が、

まだ十分な加工安全性を有しており、C 方法による配合も可能であることがうかがい知れる。また、D 方法においても、ノクセラー TT, TET, TRA では加硫挙動に大きな変化が認められる(図 2)。この原因としては、硫黄及び酸化亜鉛の不在下(D 方法)でもゴム混練中に熱履歴を受けることにより、加硫促進剤の変質、分解が起こるためと考える。また、更に D 方法では加硫促進剤をバンバリー内に投入する際に、投入口付近に溶融附着して、所定量の加硫促進剤が混入されなかったことも多少なりとも原因していると思われる。

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 に示す)	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]
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
	[III] で投入	ZnO	ZnO 硫黄	ZnO 加硫促進剤	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

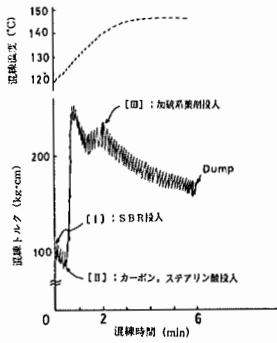


図1 混練プロファイル
ラボプラストミル
試験機：マンパリ
-75 cc 型 70 rpm

3. ムーニースコーチ試験

表2 JIS K 6300に準拠, ML⁻¹(125°C)

加硫促進剤	配合方法	配合方法			
		[A]	[2]	[C]	[D]
TT	V _m	41	49	—	40
	t ₅	13.0'	8.1'	—	10.3'
	t ₃₅	18.6'	11.7'	—	12.4'
TET	V _m	39	44	56	39
	t ₅	21.8'	12.7'	6.7'	13.4'
	t ₃₅	28.6'	18.8'	10.8'	18.0'
TS	V _m	40	48	41	38
	t ₅	37.9'	15.9'	27.2'	29.8'
	t ₃₅	47.5'	27.8'	34.6'	35.7'
TRA	V _m	43	51	—	51
	t ₅	7.0'	5.2'	—	11.3'
	t ₃₅	9.5'	7.2'	—	24.8'

4. キュラストメータ加硫試験

表3 JSR III型 (150°C)

加硫促進剤	配合方法	配合方法			
		[A]	[B]	[C]	[D]
TT	M _L	0.49	0.55	—	0.47
	M _{HF}	3.9	3.8	—	3.0
	t' _{C(10)}	3.2'	2.6'	—	2.6'
	t' _{C(90)}	11.5'	11.7'	—	10.0'
TET	M _L	0.49	0.52	0.58	0.47
	M _{HF}	3.3	3.4	3.3	2.6
	t' _{C(10)}	4.4'	3.1'	2.3'	4.2'
	t' _{C(90)}	11.8'	13.9'	11.0'	16.6'
TS	M _L	0.50	0.55	0.56	0.49
	M _{HF}	3.7	3.7	3.5	3.3
	t' _{C(10)}	8.7'	6.3'	7.1'	7.2'
	t' _{C(90)}	10.6'	15.6'	15.1'	14.4'
TRA	M _L	0.51	0.55	—	0.56
	M _{HF}	3.4	3.2	—	2.2
	t' _{C(10)}	2.2'	1.6'	—	5.0'
	t' _{C(90)}	10.8'	10.6'	—	26.5'

M_L, M_{HF}の単位は [N・m]

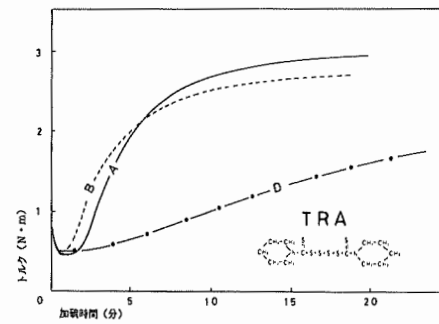
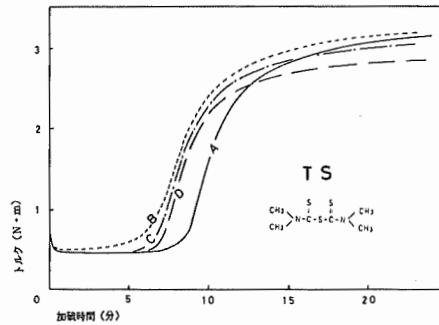
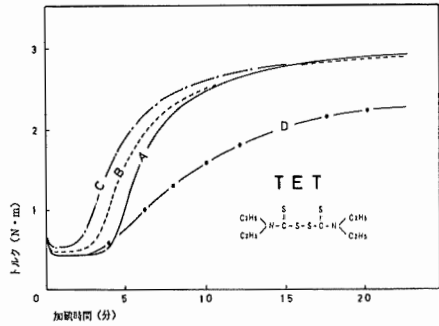
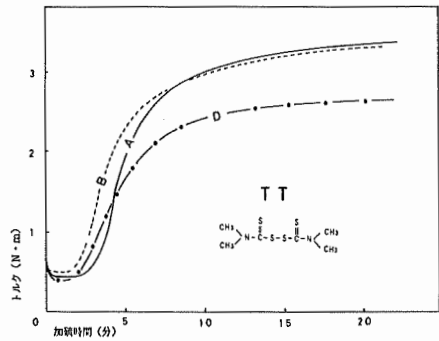


図2 キュラストメータ加硫曲線図, 150°C