

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(5)

〔ジチオカルバミン酸亜鉛系加硫促進剤〕

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

先に(No. 313~315, 317)、インターナルミキサーでゴム混練中に、ゴム中のスルフェンアミド系、チアゾール系及びチウラム系加硫促進剤が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、ジチオカルバミン酸亜鉛系加硫促進剤のノクセラ—PZ, EZ, BZ, ZP 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 方法が熱履歴を受けない配合方法であり、C 方法及び 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。A 方法に比べて、C 方法及び D 方法では、スコータイム(表2)は短くなっており、またキュラストメータ加硫曲線(図2)からもその加硫挙動に変化が認められる。特に ZP の場合は、加硫挙動の変化が大きいことがわかる。

また、C 方法(酸化亜鉛存在下の熱履歴)と D 方法(酸化亜鉛不在下の熱履歴)の比較では、C 方法の場合が加硫挙動の変化が小さいことが認められる。この傾向は、今回のジチオカルバミン酸亜鉛系促進剤の場合に限らず、スルフェンアミド系やチアゾール系促進剤の場合で

も同様に認められている(ただし、加硫促進剤が加硫剤としても作用する場合は例外)。この理由は明らかでないが、C 方法に比べて、D 方法では加硫促進剤を単独でパンバリー内に投入するため、投入口付近で飛散ロスや溶融付着ロスが起こり、所定量の加硫促進剤が混入されなかったことが考えられる。一方、C 方法においては、加硫促進剤を酸化亜鉛と共に同時に、パンバリー内に投入するため、ロスが少ないことと、更に酸化亜鉛の共存がゴム中での加硫促進剤の熱安定性に有効に作用することが推察される。

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

パンバリー(ラボプラスチックミル 75 cc)による混練ファイルを図1に示す。

パ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	混練プロファイル (図1)	[A 方法]	[B 方法]	[C 方法]	[D 方法]
パンバリー配合	[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 硫黄	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

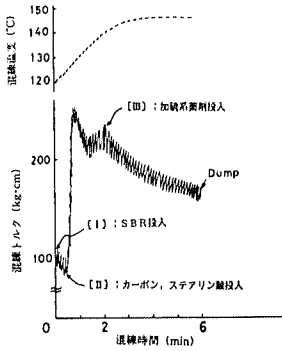


図1 混練プロファイル ラボプラストミル試験機：バンパリー 75 cc 型 70 rpm

3. ムーニースコーチ試験

表2 JIS K 6300に準拠, ML₁(125°C)

加硫促進剤		配合方法			
		[A]	[B]	[C]	[D]
PZ	V _m	43	63	47	44
	t ₅	12.6'	3.3'	8.8'	7.1'
	t ₃₅	17.2'	5.1'	12.1'	8.5'
EZ	V _m	41	63	43	42
	t ₅	13.9'	3.3'	11.7'	8.1'
	t ₃₅	18.6'	5.4'	14.9'	10.8'
BZ	V _m	39	65	42	41
	t ₅	20.2'	3.5'	17.3'	12.2'
	t ₃₅	25.8'	6.0'	21.8'	16.4'
ZP	V _m	41	67	45	43
	t ₅	14.4'	3.2'	8.8'	7.3'
	t ₃₅	18.2'	5.2'	10.3'	9.8'

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			
		[A]	[B]	[C]	[D]
PZ	M _L	0.44	0.49	0.44	0.44
	M _{HF}	2.9	2.9	2.9	2.6
	t' _{C(10)}	3.1'	1.3'	2.3'	1.8'
	t' _{C(90)}	14.5'	13.0'	13.5'	9.5'
EZ	M _L	0.44	0.49	0.44	0.44
	M _{HF}	2.6	2.5	2.6	2.3
	t' _{C(10)}	3.4'	1.5'	3.0'	2.7'
	t' _{C(90)}	15.5'	15.0'	14.5'	13.5'
BZ	M _L	0.44	0.54	0.44	0.44
	M _{HF}	2.3	2.4	2.3'	2.1
	t' _{C(10)}	5.0'	2.0'	4.2'	4.0'
	t' _{C(90)}	21.0'	16.0'	18.0'	17.0'
ZP	M _L	0.44	0.54	0.49	0.44
	M _{HF}	2.5	2.6	2.6	2.3
	t' _{C(10)}	3.4'	1.5'	2.2'	2.6'
	t' _{C(90)}	12.0'	11.5'	9.3'	14.0'

M_L, M_{HF}の単位は[N.m]

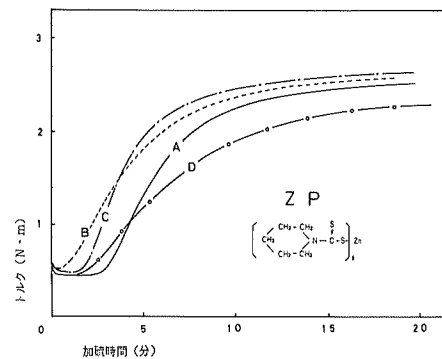
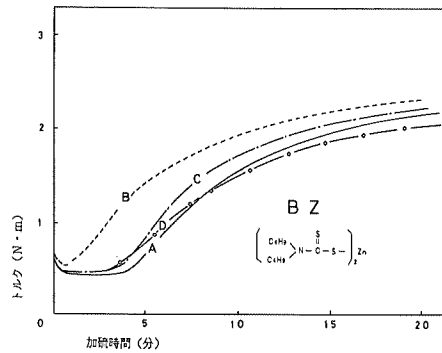
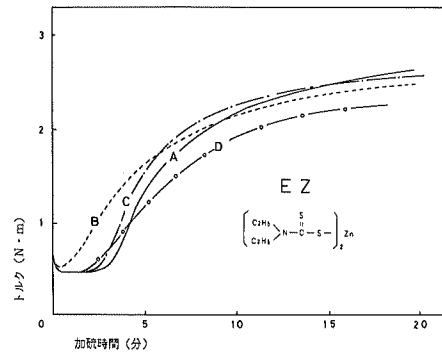
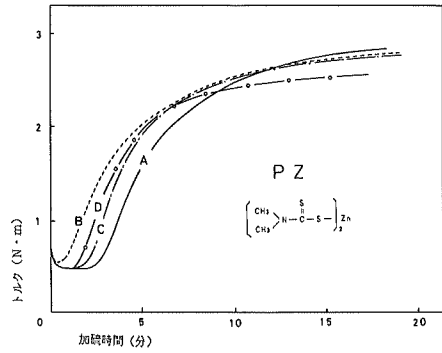


図2 キュラストメータ加硫曲線図, 150°C