

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(8)

先に(No. 313~315, 317~318, 320), カーボンブラック配合を基準とした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紹介してきた。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、加硫促進剤の変質が起こり、加硫挙動に変化が起こることが認められた。また、加硫促進剤が硫黄不在下で、ゴム混練中に熱履歴を受ける場合、酸化亜鉛の有無がその加硫挙動に大きく影響を及ぼすことがわかった。特に、ノクセラーDMやCZなどのチアゾール系、スルフェンアミド系加硫促進剤は、酸化亜鉛の不在下で熱履歴を受けると、加硫挙動の変化が大きくなり、加硫性能の低下が認められた。また、酸化亜鉛不在下でも、熱履歴に対して比較的安定な加硫促進剤は、ノクセラーTS, PZ, EZ, BZであった。

今回は、炭酸カルシウム配合を基準としたゴム混練中における加硫促進剤(ノクセラーDM, MSA, TS, PZ)の熱履歴とその加硫挙動について紹介する。

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。熱履歴後の加硫挙動の変化を、ムーニスコーチ試験(表2)及びキュラストメータ加硫試験(表3, 図2)で示す。加硫挙動の変化の傾向は、ノクセラーDM, MSA, TSでは、先のカーボンブラック配合の場合とはほぼ同じであるが、ノクセラーPZの場合だけが大きく異なることが認められた。PZの場合、カーボンブラック配合では、C方法(酸化亜鉛の存在下)とD方法(酸化亜鉛の不在下)に加硫挙動の差は認められなかったが、今回の炭酸カルシウム配合の場合には差が認められ、C方法に比べてD方法は著しい加硫性能の

低下が認められている。この原因として、酸化亜鉛の不在下(D方法)ではノクセラーPZ(ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛塩)が、炭酸カルシウムと反応して、加硫促進に不活性なジメチルジチオカルバミン酸カルシウム塩に一部変化してしまったためと考えられる¹⁾。今回の実験データから、炭酸カルシウム配合系においても、ゴム混練中、加硫促進剤(特にジチオカルバミン酸亜鉛塩)が熱履歴を受ける時、酸化亜鉛の共存が、ゴム中でのジチオカルバミン酸亜鉛塩の安定性に有効に働くことがわかった。また、PZにおけるB方法(硫黄+PZの熱履歴)及びE方法(硫黄+PZ+ZnOの熱履歴)では、混練中で既に加硫が進行してしまい、高温混練りは不相当である。

引用文献

- 1) 高次 博: ポリマーダイジェスト, 38, No. 6, 31 (1986)

1. 配合	SBR(1712)	137.5
	ステアリン酸	1
	重質炭酸カルシウム	80
	酸化亜鉛	5
	硫黄	2
	加硫促進剤	1

2. 配合手順

インテンシブミキサー(ラボプラストミル75 cc)による混練プロファイルを図1に示す。

インテンシブミキサ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。加硫系薬剤*1の配合手順(A~E方法)については表1に示す。

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]	[E方法]
インテンシブミキサー配合	〔I〕〔II〕で投入 ----- 〔III〕で投入	SBR ステアリン酸 CaCO ₃	SBR ステアリン酸 CaCO ₃	SBR ステアリン酸 CaCO ₃	SBR ステアリン酸 CaCO ₃	SBR ステアリン酸 CaCO ₃
		ZnO	硫黄 加硫促進剤	ZnO 加硫促進剤	加硫促進剤	加硫促進剤
ロール配合		硫黄 加硫促進剤	ZnO	硫黄	硫黄 ZnO	—

*1 酸化亜鉛, 硫黄, 加硫促進剤をさす

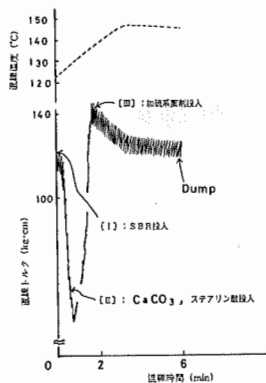


図1 混練プロファイル(インテンジミキサー)ラボプラストミル(75 cc, 70 rpm)

3. ムーニースコーチ試験

表2 JIS K 6300に準拠, ML₁

加硫促進剤	測定温度	配合方法					
		[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	
DM	135 °C	V _m	24	25	23	22	27
		t ₅	37.3'	16.5'	35.9'	34.2'	14.6'
		t ₃₅	46.4'	24.0'	44.3'	41.0'	21.8'
MSA	135 °C	V _m	23	24	24	23	24
		t ₅	54.0'	41.3'	51.1'	49.4'	51.1'
		t ₃₅	61.2'	47.6'	57.4'	55.1'	58.8'
TS	125 °C	V _m	26	27	27	26	32
		t ₅	55.7'	36.8'	49.7'	50.6'	29.9'
		t ₃₅	70.4'	48.3'	63.2'	63.5'	39.5'
PZ	125 °C	V _m	32	測定	39	33	測定
		t ₅	12.4'	不可	7.5'	9.5'	不可
		t ₃₅	15.5'	(焼け)	10.6'	11.6'	(焼け)

4. キュラストメータ加硫試験 表3 JSR III型

加硫促進剤	測定温度	配合方法					
		[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	
DM	160 °C	M _{HF}	1.3	1.2	1.2	1.3	1.3
		t' _{c(10)}	7.5'	3.6'	7.5'	6.5'	3.5'
		t' _{c(90)}	19.0'	14.0'	18.5'	16.0'	13.0'
MSA	160 °C	M _{HF}	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4
		t' _{c(10)}	10.5'	8.5'	10.0'	9.5'	10.3'
		t' _{c(90)}	18.5'	15.5'	17.5'	17.0'	18.0'
TS	150 °C	M _{HF}	1.8	1.6	1.7	1.7	1.6
		t' _{c(10)}	12.0'	9.0'	11.5'	11.6'	7.0'
		t' _{c(90)}	16.0'	13.5'	15.5'	15.5'	12.0'
PZ	150 °C	M _{HF}	1.7	測定	1.8	1.4	測定
		t' _{c(10)}	2.6'	不可	1.8'	2.3'	不可
		t' _{c(90)}	6.0'	(焼け)	6.5'	7.0'	(焼け)

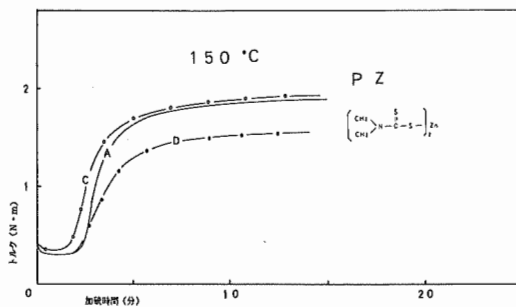
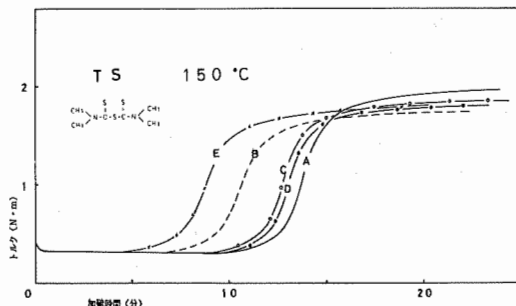
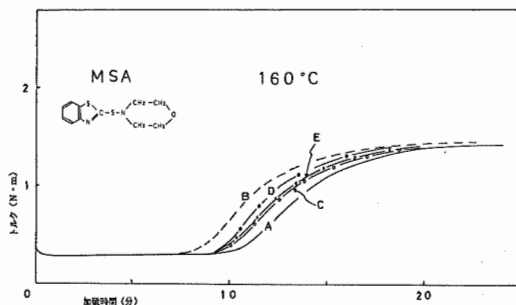
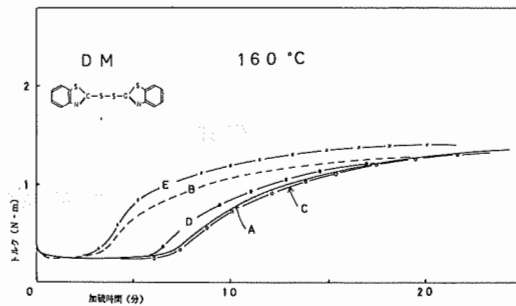


図2 キュラストメータ加硫曲線図, JSR III型

大内新興化学工業株式会社