

加硫温度と加硫ゴムの物性について (5)

[加硫ゴム中の加硫促進剤残渣について]

硫黄加硫において、使用される DM, CZ などのチアゾール又はスルフェンアミド系加硫促進剤や、チウラム系加硫促進剤の TT は、加硫反応後、加硫ゴム中に、それぞれ、DM 及び CZ は MZ に、TT は PZ に変化し、残渣として残り、また、ゴム分子に結合したペンダントを形成することが知られている(図 1)¹⁾²⁾。

これらの加硫促進剤残渣は、耐老化性やブルーミングに影響を与えることが考えられる。今回は、前回³⁾に引き続き、加硫温度及び加硫時間の異なる加硫ゴム中の加硫促進剤残渣について紹介する。

1. 実験

1.1 加硫ゴムの調整

表 1 の配合に基づき、加硫促進剤(DM, CZ, TT), 加硫温度(120, 140, 160℃), 加硫時間(tc(90), tc(90)の 1.5 倍, tc(90)の 2 倍)を変えた条件で加硫した。

1.2 加硫促進剤残渣の測定

加硫ゴムシートを約 2 mm 角に切断し、フリーザーミル(スペック社製)で冷凍粉碎した。粉碎した試料を 0.1 mg まで精秤した後超音波抽出機で 1 時間室温にてアセトン抽出した。この抽出液を薄層クロマトグラフ法によって得られたスポット

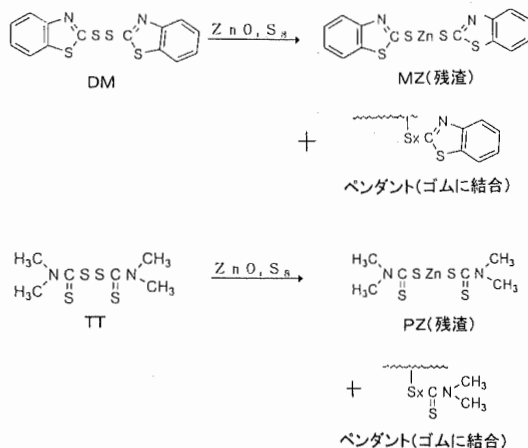
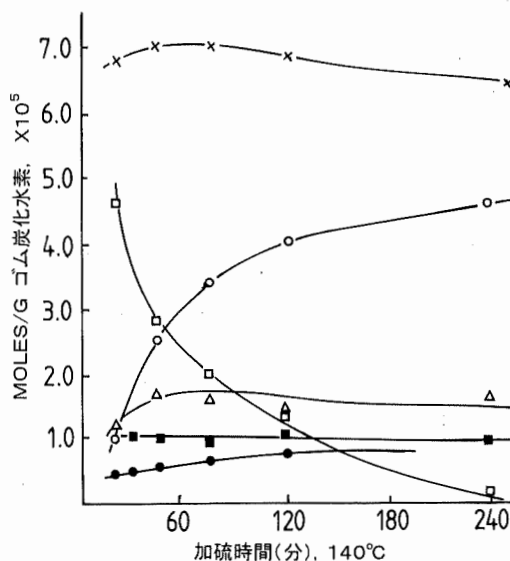


図 1 加硫ゴム中の加硫促進剤分解残渣¹⁾²⁾

トを島津製作所製クロマトスキャナー(CS-930 型)によって定量し加硫促進剤残渣(MZ または PZ)をもとめた。

2. 結果

加硫温度及び加硫時間を変えて加硫した加硫ゴム中の加硫促進剤残渣を表 2 に示し、加硫温度及び加硫時間の関係を図 2 に示す。加硫温度による影響は、低い加硫温度(120℃)の方が加硫促進剤残渣が多い傾向を示す(図 2)。加硫時間による影響は、加硫時間が短い方(tc(90)加硫)が加硫促進剤残渣が多い傾向を示す(図 2)。以上の結果から、加硫温度と加硫時間と加硫ゴム中の加硫促進剤残渣との関係は、加硫温度が低く加硫時間が短い方が加硫促進剤残渣が多い傾向を示した。



(x) 全架橋, (o) Monosulfide 架橋
 (△) disulfide 架橋, (□) polysulfide 架橋
 (■) 全ペンダント基, (●) Monosulfide ペンダント基

図 3²⁾⁴⁾ 加硫系 RSS #1(100), 硫黄(1.5), CZ(2.37), ZnO(5.0), ラウリン酸(1.0)の 140℃における加硫時間に対する架橋のタイプ、及びペンダント促進剤基の分布の関係

加硫促進剤は、加硫中、酸化亜鉛及び硫黄と反応して、ゴム分子に結合したペンダントを形成する²⁴⁾。ペンダントの量は、加硫時間が長くなるに従ってモノサルファイド型ペンダントが増加し、安定化すると考えられる(図3)²⁴⁾。したがって、加硫温度が高く、または、加硫時間が長くなるに従って、ゴム分子に結合した加硫促進剤ペンダントの量が増加したために加硫促進剤残渣(MZ, PZ)が減少したものと考えられる。次回、熱老化における加硫促進剤残渣について紹介する。

引用文献

1) 河岡 豊：『加硫と加硫調整』p74, p99(1983)日刊

- 工業新聞社
 2) 北島孫一：合成ゴム No. 2 : 13, 7 (1971) 日本合成ゴム株式会社
 3) NOC技術ノート No. 460 : 日ゴム協誌, 72, 236 (1999)
 4) D.S. Campbell (Structural characterization of Vulcanizates, X I. J.A.P.S. vol.14. 1970, p.p.1409-1417)

表1 配合

NR(RSS #1)	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
HAF ブラック	40
硫黄	1.5
加硫促進剤	表2

表2 加硫促進剤残渣量(wt%)

加硫促進剤	DM(1phr)			CZ(1phr)			TT(0.5phr)		
	tc(90)	tc(90)×1.5	tc(90)×2	tc(90)	tc(90)×1.5	tc(90)×2	tc(90)	tc(90)×1.5	tc(90)×2
加硫促進剤残渣	MZ			MZ			PZ		
120°C加硫									
加硫時間(分)	110	165	220	59	89	118	29	43	57
残渣量(wt%)	0.51	0.47	0.45	0.14	0.14	0.12	0.17	0.14	0.12
140°C加硫									
加硫時間(分)	22	33	43	15	23	30	7	11	15
残渣量(wt%)	0.50	0.46	0.46	0.12	0.12	0.12	0.14	0.12	0.11
160°C加硫									
加硫時間(分)	6	10	13	5	8	10	3	5	7
残渣量(wt%)	0.50	0.42	0.42	0.12	0.11	0.11	0.13	0.08	0.08

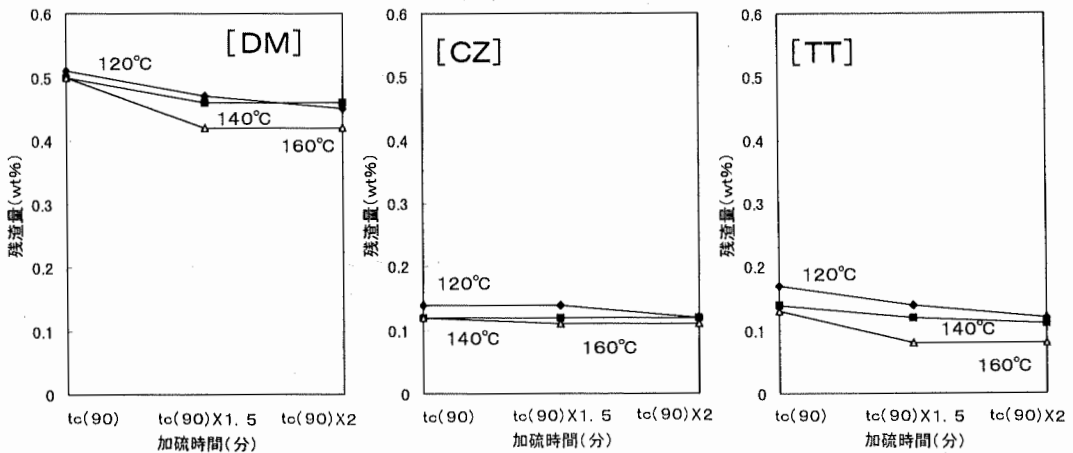


図2 加硫温度及び加硫時間と加硫促進剤残渣の関係

ここに記載した内容は、細心の注意を払って行った試験に基づくものでありますが、結果をすべ

て確実に保証するものではありません。

大内新興化学工業株式会社