

加硫温度と加硫ゴムの物性について (6)

[加硫ゴム中の加硫促進剤残渣について (2)]

今回は、前回¹⁾に引き続き、加硫温度及び加硫時間の異なる加硫ゴムの熱老化後の加硫促進剤残渣について紹介する。

法によって得られたスポッ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。

1. 実験

2. 結果

1.1 加硫ゴムの作製及び熱老化試験

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。次に、この加硫シートをオーブン中で100℃, 24, 48時間老化した。

加硫温度及び加硫時間を変えて加硫したゴムの熱老化後の加硫促進剤残渣を表2及び図1に示す。老化後の加硫促進剤残渣は、DM使用では加

1.2 加硫促進剤残渣の測定

老化前及び老化後の加硫ゴムシートを約2mm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0.1mgまで精秤した後超音波抽出液を薄層クロマトグラフ

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(計算値)wt%	MZ(0.67)			MZ(0.67)			PZ(0.34)		
120℃加硫									
加硫時間(分)	110	165	220	59	89	118	29	43	57
老化前									
残渣量(wt%)	0.51	0.47	0.45	0.14	0.14	0.12	0.17	0.14	0.12
100℃×24時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.25	0.21	0.18	0.02	0.01	0.01	0	0	0
100℃×48時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.14	0.10	0.08	0	0	0	0	0	0
140℃加硫									
加硫時間(分)	22	33	43	15	23	30	7	11	15
老化前									
残渣量(wt%)	0.50	0.46	0.47	0.12	0.12	0.12	0.14	0.12	0.11
100℃×24時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.24	0.22	0.16	0.02	0.02	0.01	0	0	0
100℃×48時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.13	0.10	0.08	0	0	0	0	0	0
160℃加硫									
加硫時間(分)	6	10	13	5	8	10	3	5	7
老化前									
残渣量(wt%)	0.50	0.42	0.42	0.12	0.11	0.11	0.13	0.08	0.08
100℃×24時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.27	0.17	0.14	0.02	0.01	0.01	0	0	0
100℃×48時間老化後 ¹⁾									
残渣量(wt%)	0.14	0.07	0.06	0	0	0	0	0	0

1) JIS K 6257に準拠, ギャー老化試験機使用

硫温度が低く(120℃)加硫時間が短い(tc(90)加硫)方が加硫促進剤残渣(MZ)が多い傾向であるが、CZ及びTT使用では、全く確認されない。次に、老化時間と加硫促進剤残渣の関係を図2に示し、老化における引張強さ(T_B)の変化率を図3に示す。老化が進むにつれて(図3)加硫促進剤残渣は著しく低下し(図2)、CZ及びTT使用では100℃で24時間の老化で加硫促進剤残渣(MZ又はPZ)はほとんど消失していることがわかる。

熱老化では、ゴム分子に結合した加硫促進剤ペンダントが著しく増加することが報告されている²⁾。したがって、加硫中に生成した加硫促進剤残渣(MZ又はPZ)は老化によりゴムに結合した加硫促進剤ペンダントや分解も起こりゴム中の加硫促進剤残渣が著しく減少したものと考えられる(図4)。また、CZ及びTT使用よりもDM使用

の方が加硫促進剤残渣が多い。これは、CZ及びTTよりもDMの方が加硫速度が遅い³⁾ため、老化によるゴムに結合した加硫促進剤ペンダントの生成速度や分解が遅いためと考えられる。

引用文献

- 1) NOC技術ノート No.461 : 日ゴム協誌, 72, 302 (1999)
- 2) 北島孫一: 合成ゴム No.2 : 7(1971)日本合成ゴム株式会社
- 3) NOC技術ノート No.457 : 日ゴム協誌, 72, 6(1999)

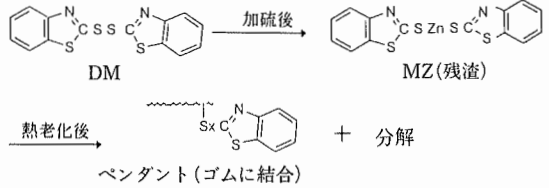


図4 DM使用における加硫後及び熱老化後の加硫促進剤残渣

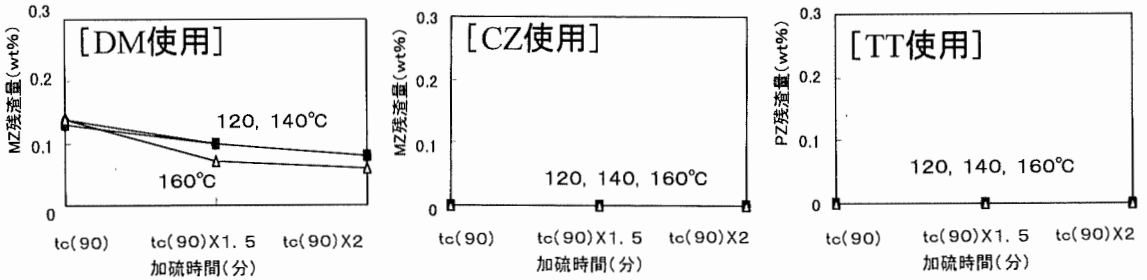


図1 加硫温度及び加硫時間の異なる加硫ゴムの熱老化後の加硫促進剤残渣の関係(100℃×48時間老化後)

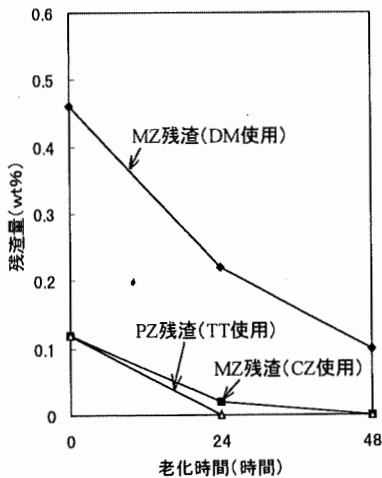


図2 老化時間と加硫促進剤残渣の関係(140℃×tc(90)×1.5倍加硫)

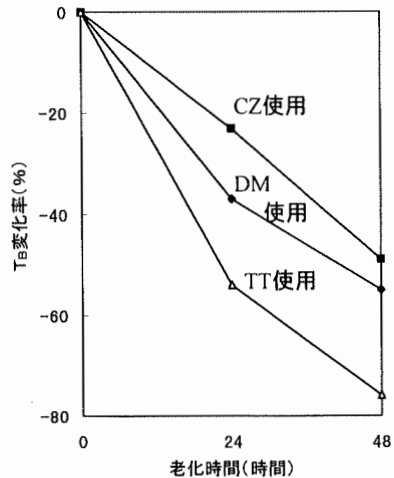


図3 老化後の引張強さ(T_B)の変化率(140℃×tc(90)×1.5倍加硫)

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