高温高速加硫技術

西 沢 仁

High Temperature and Efficient Vulcanization Technology

Hitoshi NISHIZAWA (Nishizawa Institute of Technology 245-7 Kamiidacho, Izumiku, Yokohama, 245-0018, Japan)

In rubber industry the productivity improvements are the most important key technology and must be studied more eagerly concerning these material compounding and processing technology. High temperature and efficient vulcanization technologies have been applied in continuous vulcanization process and injection molding process. I introduce the continuous vulcanization technology, mainly Catenary Continuous Vulcanization(CCV), Vertical Continuous Vulcanization(VCV), Liquid Curing Medium Vulcanization(LCM) and curing systems especially about the characteristics and advantages of these technologies to improve the productivity.

Key Words : CCV, VCV, LCM, EV Cure

1. は じ め に

ゴム工業における生産性向上技術は、多品種少量生産が多く比較的付加価値の高いゴム製品においては低コスト高性能を目指す上で最も重要なキーテクノロジーである。

ゴム製品の加硫としては、プレス成形加硫、射出成形加硫が最も多く使用されているが、生産性の高いと言われる連続加硫は電線、ケーブル、ホース、長尺異形品、シート等を使用されている特徴的な加硫技術である。最近、押出後に連続的に加硫管に入って加硫される連続加硫方式と、射出成形に加え、プレス成形においても高温加硫が適用されている。ここで言う高温加硫の一般的な定義はないが170℃以上、又は200℃以上を指すことが多い。

高温加硫は、生産効率が上がるが高温であるがために加工中のスコーチ管理、加硫戻り、架橋鎖の切断による物性の低下、厚肉製品の内部、外部での加硫のアンバランス、表面層の加硫戻り等の課題がある。今回は、高温高速加硫方式の問題点と対策について考察したい。

2. 高温高速加硫技術

2.1 連続加硫技術

連続加硫方式の基本方式は、押出されたゴムを高温水蒸気、高温空気或いは高温無機塩が満たされた加硫管、加硫槽の中に連続的に導入し、一般には200℃以上の温度で加硫、冷却し、製品として引取る加硫方式(Catenary Continuous Vulcanization (CCV), Vertical Continuous Vul-

canization (VCV), Liquid Curing Medium Vulcanization (LCM), Pressure Liquid Curing Medium Vulcanization (PLCM), Fluid Bed Vulcanization (FB)等)である。シリコンゴムの場合は架橋剤の適正な選択により常圧加熱空気浴中(Hot Air Vulcanization (HAV))での加硫、高周波加硫(Ultra High Frequency Vulcanization (UHF))とHAVとの併用方式も使用されている。

その後電線、ケーブルでは架橋ポリエチレン絶縁ケーブルの連続架橋方式が進歩してきて高温不活性ガス(5～6気圧)中での架橋、高圧加圧ヘッド方式、誘導加熱補助方式等により乾式架橋、多層同時押出技術が進歩してきている。代表的なゴムの連続加硫方式としてカタナリー連続加硫装置(CCV)、垂直連続加硫装置(VCV)、液体加硫装置(LCM)、加圧液体加硫装置(PLCM)、その他を表1¹⁾、図1～図4^{2,3)}に示す。

連続加硫における進歩として特に架橋ポリエチレンで問題となる加硫管内での加硫初期での熔融、軟化による変形、偏肉対策が上げられる。これは加硫管入り口付近での温度制御機構である。最も代表的な例としてNEXTROM社で

西沢 仁；西沢技術研究所(〒245-0018 横浜市泉区上飯田町245-7)。1956年新潟大学工学部応用化学科卒業。同年、昭和電線電纜㈱入社、1998年同社退社。現在に至る。専門は、ゴム・エラストマー物性、成形加工性、防振、制振、免震技術、材料設計、高分子難燃化技術。日本ゴム協会技術委員会幹事、マテリアルライフ学会理事等、難燃材料研究会会長。

行われている例を図5^{4,5)}に示すが、EHT方式と呼ばれる冷却循環方式を取り入れ導体に被覆される絶縁体の溶融状態を制御して重力による変形を防止している(図6)^{4,5)}。ゴムのCCV、VCVでは熱媒体として水蒸気が未だ使用されているが、架橋ポリエチレンの場合は、水トリー(電圧と水分共存の状態で木の枝状に進展する破壊現象を言う)の防止と電気特性の向上を考慮して、350℃前後の不活性ガス(窒素ガス)を使用して5 kg/cm²程度の加圧下で架橋が行われる。

更に架橋ポリエチレンの場合、架橋促進のためにヘッド部での誘導加熱による温度上昇、高圧加圧ヘッドによる温度上昇方式も開発されている。ゴム材料の場合はシェアーヘッド押出方式を利用した高速せん断回転によるヘッド部での迅速温度上昇方式が採用される場合もある(図7)⁶⁾。

その他連続加硫の進歩に貢献しているのが押出設備、技術の進歩である。CCV、VCVにおいてはまずスクリー構造の進歩がある。スクリー構造は、図8に示すように大きく分けてフルフライト、バリヤー、ミキシングの3種類に分類される。連続加硫において望まれる性能は迅速な可塑化と小さな温度変動である。これにはバリヤー、ミキシング構造が適している。ゴムでも架橋ポリエチレンでも

表1 連続加硫の種類と特徴

種類	基本方式	特徴
CCV (カテナリー型) VCV(垂直型)	ゴム、架橋ポリエチレンを押出機で押出すと同時に加硫管に導入し高温で連続的に加硫(架橋)する	熱媒体(ゴムは蒸気、加熱空気、架橋ポリエチレンは加熱窒素ガス)加圧(蒸気は15 kg/cm ² 、窒素ガスは約5 kg/cm ²)
LCM, (溶融塩加硫) PLCM (加圧タイプ)	真空押出後、高温の無機溶融塩中に通しながら加硫冷却する 発泡し易いため圧力タイプもあり	乾式で熱伝達良 発泡し易い 無機塩は危険物1類
UHF (高周波加硫)	UHF(2580 MHz)による誘電損失を利用した発熱により加硫。通常HAVと併用する	ベント脱泡が必要 誘電損失の大きな配合
FB (流動床加硫) PFB (加圧タイプ)	加熱ガラスビーズにより空気、窒素ガスを吹付けて加硫。真空押出しが必須であるが加圧タイプもあり	ガラスビーズの深さで圧力調整 熱効率是比较的高い
ロート加硫	回転加熱ドラムでのエンドレスベルトによるゴムの圧着により加硫	バンド圧力、5～20 kg/cm ² 加圧面と背面の温度差大 加圧面の摩擦によるずれ バンド継ぎ目の厚さ不均一
放射線架橋 (電子線架橋)	電子線によるシート、チューブ、細物電線、タイヤ用ゴムシートの照射	電子線透過厚さの限界 (500 keVで約1 mm)
HAV	空気浴加硫 (シリコンゴム)	発泡し易い(架橋剤指定) 低熱効率

図1 Troester社のCCV装置

図2 Troester社のVCV装置

LCM 加硫ライン

PLCM 加硫ライン

図3 LCM加硫方式(一般、加圧式)

図4 その他連続加硫方式

図6 EHT方式によるケーブル絶縁体内の温度分布と溶融、架橋状態(NEXTROM社技術資料)

同じであり広範囲の粘性流動特性の材料の押出に適用できる。絞り比, L/D , 圧縮比(CR), 供給部, 圧縮部, 軽量部各部の構成比, 溝深さ等スクリーウの基本構造の検討と共にこの3種類のスクリーウ構造の選択が重要である。混練り効果を上げることがスクリーウ内のゴム材料の温度のばらつきを小さくすることが出来ることを再認識しておくことが重要である。

LCM, FB, HAV-UHFにおける押出しでは真空押出しによる巻込みエアー, 揮発分の除去に真空押出用スクリーウが活躍している。特にスクリーウ長さ方向の圧力分布が真空引き箇所までゼロに戻るため2段階の圧力分布を示すので, プレーカープレート, ヘッド部における圧力制御が難

しくなる。

連続加硫における温調ダイ, スクリュー温調も重要な技術である。スクリュー温調は, 通常の押出作業では行われないが, 連続加硫のように高温押出しではヤケの安定性, 押出量の安定性に効果が高い。ダイの温調はダイとニップル間のコンパウンドスペースでのゴムの流れを安定化してヤケ, 目やに(ダイ先端に蓄積する析出物)の原因を低減する効果が有り, 外観の向上にも貢献する。適正アングル($2\alpha = 75^\circ\text{C}$)の範囲も拡大される。温調ダイの製作, 取付けには工夫が必要になる。連続加硫における押出量の安定性は重要であり, フィードの安定性とプレーカープレートでの金網の詰まりによる変動には充分な注意が必要であ

図8 押出機用スクリー基本構造と連続加硫用スクリー ーバリアー、ミキシング構造ー

り、加硫管内での外径測定とフィードバック制御が要求される。高温、高速連続加硫での加硫管から冷却管へのシール部での押出速度(線速)の変動を防止する機構に種々の工夫がなされている。その一例を図9に示す。

LCMによる連続加硫は、亜硝酸塩を主体とする無機塩を加熱溶解して押出ゴムをその中に浸せきして加硫するため圧力は低く発泡し易い。最大の問題はいかにしてベント押出による効果的な脱泡を行うかである。揮発分、水分の少ない配合と混練り、脱水剤としての酸化カルシウムの配合、効果的な真空引き、押出時の巻き込みエアーの低減のためのフィードの安定化によるスクリー内での材料枯渇現象の回避、スクリー構造、プレーカプレートとメッシュの適正選択による揮発分の除去が重要な技術となる。現場での管理として熱媒体の無機塩付着繊維、紙等の消防法に準拠した火災対策、冷却水の排水処理が要求される。

HAV-UHFラインについては、HAVはLCMに類似した注意が必要になるがUHFについては発熱性を考慮した配合設計と配合剤の分散、ホットスポットの回避、照射時間管理がポイントになる。

ベント押出しが必須なLCM, FB, HAV, UHFにおいて共通して問題となるのは、真空引時に逃出する加硫剤、老化防止剤、加工助剤等である。逃出する量はそれほど多くはないが時には加硫の遅れに繋がる場合がある。分解温度の高い揮発性の低い有機配合剤の選択、予め揮発量を検証して相当量だけ過剰に配合する等の対策が取られる。

高温高速加硫における肉厚製品の加硫度の不均一性対策には、肉厚と熱伝導度を考慮した適正な線速の設定が重要である。線速が加硫戻り現象とバランスが取れないと、表面層の加硫戻りが起こり製品表面の粘着、物性低下に繋がり易い。また、後述する耐熱性加硫系、加硫の速いポリマー構造、配合剤の選択も必要になる。

ゴム材料の連続加硫における熱媒体としてはCCV, VCVの場合は未だ水蒸気が使われるが、架橋ポリエチレ

図9 連続加硫(VCV)における線速変動防止装置(特開2002-109979)

上図は、上部(1)の架橋管から入ったケーブル(50)を、下部に設置する牽引機(22)によってケーブル先端部(5)が孔開度可変バックリング(12)に達する時に引張力と逆方向の反力を相互に調整して、バックリング室(19)で起こる圧力低下による線速の変動を防止する装置

その他主要部は、次の通り。
(2)加圧加熱部、(3)冷却水、(4)加圧冷却部、(10)孔開度調整バックリング装置、(15)端末バックリング、(15)端末バックリング等

ンでは不活性ガスの窒素ガスが使われる。水蒸気の場合は通常 15 kg/cm^2 前後の圧力(約 205°C)で行われるが不活性ガスではかなり低い 5 kg/cm^2 程度の圧力が一般的である。水蒸気の場合には水分の影響を受ける場合があり、充てん剤の表面処理、加水分解性の配合剤の回避、揮発性加工助剤の回避等の配慮がなされる。厳しい電気特性を要求される場合は水蒸気の浸透による電気特性の低下を防ぐ必要があり、場合によっては加硫後乾燥を行うこともある。

2.2 金型成形加硫技術

最近ではプレス成形加硫、射出成形加硫においても高温高

速加硫条件が採用される。加硫方式としては電熱、誘導加熱、高周波加熱、せん断発熱を利用している。その代表例を図10⁷⁾、図11⁸⁾に示す。

高温射出成形加硫の場合は特に射出部の先端のノズルから射出される前の計量部における滞留、温度制御によるスコーチの防止が重要になり、材料の逆流防止機構を設けた先入れ先出し構造、ノズル先端の滞留防止構造、優れた温

調制御等の工夫がなされている(図12)。

金型から見た高温加硫における課題としては、スコーチ防止のための金型構造として温調金型、ランナーレス金型が挙げられる。温調金型は、スプルーからランナーを通過ゲートまでのゴムを冷却してスコーチを防止する。断熱板を設けて加熱板からの熱を遮断しながらゴムの温度上昇を抑える。冷却媒体の冷却路の設置位置、長さ、内径等が

高周波加熱方式

上部から下部へ射出されるゴムが誘電体パイプ内を通過する時に高周波を付加され急速な加熱が起こる

(松田製作所技術資料)

誘導加熱方式

上図に示す射出成形ノズル部の先端に設置された誘導加熱コイル(15)にノズル部(12)を通過するゴムが急速に加熱される

(特開 2005-334483)

図10 射出成形機における高温高速加硫方式

(12) 射出成形機、(16) 射出ノズル

(18) 射出ポット、(32) 射出金型

(36) 上型、(38) 下型、(42) スプルー

(44) ランナー、(46) ゲート

(48) 製品キャビティ(49) 平板状溝

(50) 分岐流入路、(50a) オリフィス

リング状ゴム製品射出成形法

射出成形機の射出ポット(14)内のゴムを溶融しノズル(16)から金型(32)へ射出する際、ゲート(46)の材料流れを下型(38)側に形成した平板状溝(49)で、キャビティ(48)の両端に分流させる。ゲートの製品キャビティと接続される所定のオリフィス(50a)でせん断発熱を与えながら製品キャビティに注入する。

(特開 2005-279949)

せん断速度と発熱の関係

$$\Delta T = 2 \cdot L \cdot \eta \cdot \gamma / J \cdot \rho \cdot C \cdot R$$

η — 材料粘度, C — 比熱

γ — せん断速度

高せん断発熱を利用した射出成形

射出成形機のプランジャー部において高圧、高せん断速度を付加してせん断発熱を与え、高速加硫を行う。

(木村洋治; 日本ゴム協会成形加工分科会講演資料(2006))

図11 射出成形機における高せん断速度、高射出圧による温度上昇を利用した高温高速加硫方式

- (10) 射出成形機、(11) ノズル孔
(12) 計量空間、(13) シリンダー
(14) プランジャー、(15) 供給機
(16) 押出機、(17) 金型キャビティ
(18) 先端、(19) テーパー部

射出計量部の内部空間の噛合精度をあげて
射出後ゴムの滞留、残存をなくしてヤケの
発生をなくした構造

計量部滞留防止を考慮した射出成形機

(特開 2008-87374)

- (31) 金属ケース、(33) 射出ノズル
(34) 射出ポット、(35) 側部投入口
(36) プランジャー、(37) 先端部
(S) 隙間

計量部内部構造を滞留、残留ゴム
を少なくした射出成形機

滞留防止計量部を有する射出成形機

(特開 2004-048069)

図12 射出成形機高温加硫における計量部の滞留、ヤケ防止構造

図13 完全ランナーレス金型構造(世紀株技術資料)

工夫される。ランナーレス金型は射出成形機のノズル、スプルーからランナーを設けずに直接ゲートに直結する構造でゴムのヤケがないので高温加硫には適している。金型メーカーが発表している一例を図13⁹⁾に示すが、ゴムがゲートから注入されるとランナーブッシュが後退して高温の金型から遮断され、ゴムのヤケを防ぐ工夫がなされている。

3. 高温高速加硫用ゴム材料の配合設計

3.1 配合設計のコンセプト

高温高速加硫用ゴムは、加硫温度が高いために基本的に

加硫速度が速いことと、耐熱性が優れていることが要求される。特にポリマーの選択、加硫系の選択が重要である。ポリマーの選択は各種ゴム材料について評価されている耐熱許容温度(表2)を参考に選択する必要があるが、次に述べる加硫系(架橋系)の選択及び金属酸化物、耐熱性老化防止剤、耐熱性加工助剤の選択が重要な要因となる。

3.2 加硫系の設定

高温高速加硫系の加硫特性としては、図14に示すような加硫曲線のスコーチタイムが長く適正加硫時間が短く、平坦効果に優れたものが適していることはよく知られている。この三つのバランスが取れていることが重要である。

まずスコーチタイムであるが、CCVの例を取って我々が実験を行った例を表3に示す。205℃でのCCV加硫で約10時間以上連続作業可能であるスコーチタイムは、ヘッド部でスコーチを起こさない120℃での限界値を求めると12～14分になる。加硫中のヘッドのダイス先端温度を測定すると190～195℃迄上昇しているがゴムが常に流動しているためにヤケが起こらないものと考えられる。

高温高速加硫には硫黄一促進剤系と過酸化物+共架橋剤系が使われている。加硫系の課題は、スコーチ安定性、加硫速度、架橋度の低下(加硫戻り等)、厚さ方向の加硫度の均一性である。硫黄一促進剤加硫系は通常加硫系、セミEV加硫系、EV加硫系が使われ(表4)、耐熱性老化防止剤と混練加工時の安定剤を併用した耐熱性配合が適してい

表2 各種ゴム材料の耐熱許容温度

耐熱許容温度/℃	ゴム材料の種類	グレード別耐熱性
60	NR	
70	SBR, IR, BR	
80	NBR, CR, IIR, NBR/PVC	NBRはBR量多いほど低下 IIRは低不飽和度ほど耐熱性向上 DVD導入過酸化物架橋IIRは耐熱性良好 CRは非硫黄変性タイプ>硫黄変性タイプ
90	EPDM(硫黄加硫)	ENB>1,4HD>DCPD(酸素吸収) ENB>DCPD>1,4HD(機械強度) DCPD>ENB>1,4HD(応力緩和) 二重結合含有量の増加により低下 E/P比が高いと耐熱性向上 触媒残渣量の増加で耐熱加水分解性低下
100	EPDM(過酸化物架橋)	過酸化物架橋>硫黄加硫
105~110	CSM, 塩素化PE, ECO ハロゲン化IIR	塩素化PE, 過酸化物架橋>硫黄加硫
120~130	超耐熱EPDM, 水添NBR ACM	超耐熱EPDMは過酸化物架橋+耐熱老防
150	Q(湿熱)	Qは湿熱, 乾熱で耐熱性が大幅に変わる
180	Q(乾熱)	
200~220	フルオロシリコン フッ素ゴム	

注1) 約20年間連続使用可能最高温度で評価(アレニウス寿命推定実験により推定)

2) ゴム耐熱性ランク FKM>VMQ>ACM>AEM>EPDM>CO/ECO=CM>CSM
>CR>IIR>=NBR/PVC>SBR>NR

3) 高温高速加硫では耐熱性に優れたグレードの選択が重要

図14 高温高速加硫に望まれる加硫曲線

る。

硫黄—促進剤加硫で加硫温度が上昇したり、加硫時間が長くなったりするとモノスルフィド結合が増加するが架橋密度は低下する。これは分子内架橋、ペンダントが増えているためである。これが熱老化性に影響して強度を低下していく。これらを改良するための耐熱性架橋剤として1,6-ビス(*N,N'*-ジベンジルチオカルバモイルジチオ)ヘキサン、HTSが出てきている(図15)¹⁰⁻¹²⁾。これらは、架橋形態がS-S結合よりもC-C結合の方が耐熱解離エネルギーが高く安定していることを利用して架橋点をC-C結合としたもの

表3 高温高速加硫系の加硫, スコーチ特性(例)

特性値	CCV加硫	射出成形加硫
適正加硫条件 ¹⁾ (熱伝導度を考慮)	205℃ 約20秒	200℃ 2~3分
スコーチタイム ²⁾ ML 120℃, 5点上昇	12~14分 (連続10時間以上作業)	6~7分
加硫戻り	小さい	小さい
流動特性 ³⁾	高流動性(低粘性) 低応力緩和(ダイ膨張) 低圧力損失	高流動性(低粘性) 適正緩和特性(金型 内圧力上昇特性) 低圧力損失

1) 適正加硫時間は製品肉厚, 形状によって異なる。

2) スコーチタイムは, 連続10時間以上ヘッド部でヤケを発生しない
で押出可能な条件としている。

3) 連続加硫押出作業時の流動特性は, 粘性が低く限りなく流動性の高い
ゴム材料が望まれるが, 加硫管内でのダレ落ち, 変形に耐える緩和
特性は必要となる。

表4 高温高速加硫に適した硫黄—促進剤系の特徴

加硫系, 特性	通常加硫系	セミEV加硫系	EV加硫系
加硫剤配合			
硫黄/phr	2.0~3.0	1.0~1.7	0.4~0.8
促進剤/phr	1.2~1.4	1.2~2.5	2.0~5.0
硫黄/促進剤比	1.5~2.0	0.7~1.5	0.4~0.1
架橋形態			
-Sx-, -S2-(%)	95	50	20
-S-(%)	5	50	80
環状-S-	高	中間	低
特性			
低温結晶化抵抗	高	中間	低
耐熱性	低	中間	高
加硫戻り	低	中間	高
屈曲抵抗	高	中間	低
圧縮永久ひずみ/%, (70℃, 22h)	20	15	10

注) 1) 加硫条件と架橋形態

加硫温度の上昇と共にモノスルフィド結合が増加(耐熱性向上,
耐疲労性低下)

加硫時間が長くなるとモノスルフィド結合が増加

2) 低硫黄, 高促進剤, 高金属酸化物系EV加硫系を基本配合と
した高温高速加硫系

スルフェニアミド系, チウラム系+低硫黄+高酸化亜鉛配合

3) 高熱伝導度, 低発生ガス(加硫剤分解生成ガス)配合とベント
押出作業

であり, Hybrid Crosslinkと呼ばれていることはよく知られている。

EPDMの場合架橋速度の速いENBタイプを選択すると架橋度の低下を抑えることが出来るとの指摘もある。

通常, ジエン系ゴムの加硫促進剤としてスルフェニアミドが代表的な高温高速加硫系である。BBSは加硫が速く, CBS, OBSもよく使われるが, 二次加硫促進剤としてDPG, TMTM, TMTD, DOTGを使用すると良い。酸化亜鉛の増量は加硫速度を促進する。メルカプタン変性のクロロプレンにはMBTS-ETU(エチレンチオウレア)系, 塩素化ブチルにはチアジアゾール誘導体の加硫速度が速い。

図15 高温高速加硫での加硫密度の低下対策用架橋剤

耐熱性付与剤は、6 QDI(*N*-(1,3-ジメチルブチル)-*N'*-フェニル-*p*-キノリンジイミン)が優れており、硫黄加硫時にゴム分子と結合して耐熱性、耐抽出性を向上させる¹³⁾。CSM用としては特にNiBDCの効果が高い。

過酸化物架橋系は、高温高速加硫系として特にEPDMに使われる。半減期による架橋速度の設定が容易であり、スコーチ安定性、耐熱性が優れている。架橋剤分解ガス量がやや多く発泡し易い。適正添加量を越えると耐熱劣化に影響することが指摘されている。過酸化物架橋の特徴と効果的な使用方法について表5に示す。

4. あ と が き

今回は生産性向上を目指す高温高速加硫技術の中の連続加硫技術、金型加硫技術と加硫系についてまとめてみた。その他記述の足りない点があると思うが紙面の都合で省略させて頂いた。お許し頂きたい。

References

- 1) Nishizawa, H.: Dai 136-kai Gomu Gijutsu Symposium Text, Nippon Gomu Kyokai (2007)
- 2) Troester Co. Ltd.: CCV, VCV Technical Report (2000)
- 3) “Kakyo Setsubi Handbook”, Taiseisha Ed., Taiseisha, Tokyo (1983)
- 4) NEXTROM Co. Ltd.: CCV, VCV Technical Report (2000)
- 5) Nishizawa, H.: Seikeikakou, **13**, No4, P-217 (2001)
- 6) Mitsuba Mfg. Co. Ltd.: Shear Head Extruder Report (1999)
- 7) Matsuda Seisakusho Co. Ltd.: Injection Molding Equipment Catalog (2000)
- 8) Kimura, Y.: Nippon Gomu Kyokai Kanagata Kenkyu Bunkakai Siryo, Nippon Gomu Kyokai (2005)
- 9) Seiki Co. Ltd.: Technical Report (2002)
- 10) Mouri, H.: Dai 40-kai Nippon Gomu Kyokai Kaki Kouza Text, 73 (2003)
- 11) Datta, H. N.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **171**, 1073 (1998)
- 12) White, J.R.; De, S. K. Eds.: “Rubber Technologist’s Handbook”, Smithers Rapra Technology, London (2001)
- 13) Dick, J. S.: “Rubber Compounding”, Hanser, Munich (2004)

日本語表記参考文献

- 1) 西沢仁：第136回ゴム技術シンポジウムテキスト，日本ゴム協会（2007）
- 2) Troester 社：CCV，VCV技術資料（2000）
- 3) 架橋設備ハンドブック，大成社編大成社，東京（1983）
- 4) NEXTROM社：CCV，VCV技術資料（2000）
- 5) 西沢仁：成形加工，**13**，217（2001）
- 6) 三葉製作所：シャーヘッド押出機技術資料（1999）
- 7) 松田製作所：射出成形機技術カタログ（2000）
- 8) 木村洋治：日本ゴム協会金型研究分科会資料，日本ゴム協会（2006）
- 9) 世紀製作所技術資料（2002）
- 10) 毛利浩：第40回日本ゴム協会夏期講座テキスト，73（2003）

表5 代表的な高温高速架橋用過酸化物の特徴と使用方法

化合物名	1,1-Bis (<i>tert</i> -butylperoxy) -3,3,5-trimethylcyclohexane	Dicumyl peroxide	2,5-dimethyl -2,5-bis (<i>tert</i> -butylperoxy) hexane
分子量	302	270	290
架橋形態	- C - C -	- C - C -	- C - C -
架橋時の分解生成物	未確認	アセトフェノン，メタン，クミルアルコール，水	未確認
1分間半減期温度/℃	148	171	179
10時間半減期温度/℃	90	117	118
架橋温度，時間	148℃，5～10分	171℃，5～10分	179℃，5～10分
ロール加工温度上限	90℃	117℃	118℃
適正添加量/phr	3.02	2.8～3.2 不足－加硫不足 過剰－耐熱劣化低下	1.45
架橋物の臭気	殆どなし	大	殆どなし
共架橋剤	アクリル酸亜鉛 TAIC，TAC， TMPT，QO等	同一	同一
特徴	耐熱性 化審法の第一種監視化学物質であり，現在国内での生産・輸入はゼロ	耐熱性，スコーチ安定性，金型成形時の発泡に注意	耐熱性，スコーチ安定性