資 料

工学的用途のための天然ゴム配合

Dr J. F. Smith^{*1}

(訳) 松 木 勇^{*2}

1. は じ め に

天然ゴム配合の歴史的発展と原理を概観し、最近のMRPRAによる3つの開発を説明する。

それは(1)可溶性EVシステム、(2)可溶性亜鉛セッケン活性化剤及び(3)脱タンパク天然ゴムである。

これらによってクリーブ及び各種の動的性質が著しく改善される。

2. 加硫の一般的様相

未加硫の天然ゴムは高温では粘性で、約15℃以下の温度で貯蔵すると結晶化してやや硬い丈夫な材料になる。また素練りして分子量を下げた後、初めて加工できるので、そうすると20℃でもはっきり粘性になる。

加硫工程は全く経験的に発見されたもので、それにより型加硫配合物はずっと広い温度範囲で利用できる安定した弾性、レジリエントな材料になる。これは最初は硫黄によって行われ、現在でもなお硫黄とその化合物は実用的に最も重要な天然ゴム加硫剤である。

加硫ゴムの弾性安定性は、高分子量だが本質的に線型のゴム分子間に、化学的架橋がそう入されて三次元の網目が形成されることによる(図1)。低温結晶化に対する抵抗の増大は、ゴム分子の拡散的配列に干渉する架橋の介入と¹⁾、またゴムの鎖に沿って他の硫黄を含む化学構造がそう入され、それが本来非常に規則的な天然ゴムの分子構造を乱すことの両者による。

同時にまた加硫天然ゴムの優れた強さは、主としてゴムが伸長時に結晶する能力によるものである²⁾。そのために過度の架橋と過度の化学的改修はこの点に有害で、したがってまた強さの性質を損う。ゴム技術者の手腕は多くの事物についてと同じく、最良の折衷に到達することにある。

元素硫黄だけを用いる天然ゴム加硫はゴム工業の本当の出発の道標となるものではあるが、重大な欠点があった。まず第一に加硫が非常に遅く(表1)、現在の生産性要求には全く適合しないだろう。またゴムの剛さは加硫時間の増加につれて急激なピークに高まり、次いで急速に低下する。このことは他の性質も同じであった(もどり)。ピーク値においても剛さは使用したゴムのタイプとバッチに臨界的に依存していた。

硫黄だけで加硫したゴムは、大気中の酸素との反応のために“老化”又は“変敗”する傾向が非常に強い。この点は酸化防止剤と現代的加硫システムを使ってうんと改良することができる。不幸にして日常生活に使われる多くの製品は可能な最良のものよりなおはるかに劣って

図1 硫黄加硫天然ゴムの構造図式

^{*1} Malaysian Rubber Producers Research Association
Brickendonbury, Hertford SG 13. 8 NP, England.

^{*2} マレーシアゴムビューロー
(〒105 港区浜松町2-4-1, 世界貿易センタービル1213号)

表1 天然ゴムの加硫の発展

年次	配 合	140℃での 加硫時間
1840	ゴム 100	6 時間
	硫黄 8	
1850	ゴム 100	4 時間
	硫黄 8	
	酸化金属 5	
1906	ゴム 100	2 時間
	硫黄 6	
	酸化亜鉛 5	
	加硫促進剤 CA 2	
1921	ゴム 100	20 分
	酸化亜鉛 5	
	硫黄 3	
	加硫促進剤 MBT 1	
	ステアリン酸 1	
1920年代	初期の耐熱システム (非常にスコーチし易い, 例えば TMT)	15 分
1940年代	遅効性システム	30 分
1950年代	EV システム (低硫黄/高促進剤)	60 分
1969	可溶性 EV システム	60 分
1970	可溶性亜鉛セッケン	

注：140℃での加硫時間は近年の開発では長くなっているが、スコーチ安全性ともどり抵抗の向上により高温でごく短時間の加硫ができる（例えば 180℃で 1—2 分）。

いる。その結果、一部の工学技術者は、優良なゴム部品が実にどれほど長もちするかを認識しないことになる。ほんの一例をあげれば、いま使用されている天然ゴムの橋りょうベアリングは、橋に使われているコンクリートより長持ちしそうに思われる⁸⁾。

長年の間に一連の配合技術開発によって加硫速度は累進的に早まり（表1）、1930年代後期には混合又は加工中の“スコーチ”又は早期加硫の問題が重大な制約要因となるという状態にたち至った。早い加硫と“安全”な加工という相矛盾する要求は“遅効性”促進剤の導入によって満たされ、これは現在、広く使われている。

ゴムの加硫に要する硫黄の量もこの期間中に累進的に減少し、ゴム100部当り約8部から2.5部ないしそれ以下にもなった。この結果加硫物中の硫黄の大部分が架橋に使われて、弾性的に無効なゴムの鎖の改修（主として環式硫化物として）に浪費されないものができた（図1）。そのために強さの性質が著しく改善され⁹⁾、また加硫もどりの問題も同様であったが、しかし低温における結晶硬化に対する抵抗が、普通はがまんできる程度だが、若干低下することは避けられなかった⁹⁾。硫黄所要量の低

下に伴って老化抵抗も著しく改善され⁹⁾、この点はますます効果の高い酸化防止剤がこの期間に導入されたことによって更に強く向上した。

硫黄レベルを 1 phr ないしそれ以下に減らすことにより、老化性能はなおいっそう改善されよう。この“有効”（硫黄利用の意味で）加硫システムはまた過加硫の場合とその後の使用中ともに熱だけに対して非常に安定であることがわかった⁷⁾。これは架橋が主として化学的に安定なモノ及びジスルフィド構造からなっていることによるもので、これに対して元素硫黄 2.5部ないしそれ以上を使用する“在来”加硫物では熱的に不安定で化学変化を起こしやすいためにポリスルフィド架橋が形成されて大きな割合を占める。

有効方式加硫物の第1世代のある性質はむしろ期待外れであった⁸⁾。第一に強さの性質が劣り、ある場合には全くだめであることがわかった。一つにはこれはポリスルフィド架橋が比較的少ないためであったが、それが強さを改善する機構は充分には理解されていない。その後配合剤の分散不良による不均質な加硫も若干の有効方式加硫物における強さの低下に大きな役割を果たしていることがわかり⁹⁾、この点に注意すればうんと改善することができる。

第二にゆるく関連する一連の“動的”性質は見込みほどよくなかった¹⁰⁾。これには反発弾性（及び密接に関連する動的“ロス係数”）、広い温度範囲における圧縮残留ひずみ、一次及び二次クリープ、“作業軟化”、“動的：静的”剛さ比、及び動的内部発熱があった。これらの性質のほとんどすべてはゴムに可溶の加硫剤の使用により改善することができるが、これもやはり後段で説明する。

この節を終わる前にたぶん無硫黄加硫システム、そして特に過酸化化物（普通はジクミルペルオキシド）加硫に言及すべきであろう。多年にわたってこれらいくつかの新奇の加硫システムが考案されたが、おそらく過酸化化物加硫を例外として天然ゴムにはめったに使われていない。過酸化化物加硫の主な長所は高度のもどり抵抗、良好な耐老化性及び低い弾性ヒステリシスである。これらの点はいまや本文で説明する最新の硫黄システムでも達成できるので、困難な加工（すなわち遅滞作用がなく、金型が汚れ、また金型を開く時に不快な蒸気が出る）及び低温で結晶しやすいという不利とバランスにかけてみると、総じて過酸化化物加硫を利用する根拠は強くないといえよう。

将来は無硫黄システムがもっと重要になる かもしれ

ず、MRPRA でも新しいシステムを探索中である¹¹⁾。

これにはいわゆる“ウレタン”架橋システムと、Saret 500のような助剤を使用する遅滞作用ペルオキシド加硫が含まれる。

3. 実 用 配 合 物

加硫ゴムは基本的には架橋された弾性ポリマーと定義されるが、実用配合物はいろいろの配合成分を含有する。

硫黄と加硫促進剤の外に、加硫の活性化を更に助成し、またより再現性の良い加硫特性を持たせるために、酸化亜鉛と脂肪酸（伝統的にステアリン酸）を加える。遅効作用とその後の加硫速度の最も便利な組み合わせを実現するために、しばしば二次加硫促進剤が使われる。

酸化防止剤は長年の間に改良されてほとんど必ず使われるが、現在に至るまでゴム（とそれに接触する物）を汚染する最も効果的な酸化防止剤（普通は芳香族アミン）と、効果は劣るが非汚染性のフェノール系酸化防止剤のどちらかを選ばねばならない。

適量のある種の酸化防止剤（置換 α -フェニレンジアミン）はまた、ゴムが変形されて露出面に引張りひずみを持つ場合に、大気中のオゾンによるひび割れに対して加硫ゴムを保護する。これはまた部品の適切な設計によって避けられることが多い¹²⁾¹³⁾。またある種のワックスも表面へのブルーミングによりゴムをオゾンひび割れから保護することができるが、普通は限られた時間と温度の範囲内で“静的”変形の場合だけに有効である¹⁴⁾。

充てん剤は大ていの実用加硫物において重要ないろいろの役割を持つ¹⁵⁾。まず第一に充てん剤は、さもないれば強さの性質を犠牲にしないで可能であるだろうよりも、より広い範囲の硬さ（引張強さ）をもたせるために使われる。第二に補強性充てん剤によってある種の強さの性質（特に摩耗抵抗）を改善することができる。各種のカーボンブラックは最も一般的に使われる補強性充てん剤に数えられ、なおゴムを日光に対して保護するというおまけの効用がある。工学的用途においては大きな重要性を持たないが、安価なフィラー（例えばクレー、ホワイチング）が時には配合コスト引下げのために使用される。このような“増量剤”的フィラーは通常他の大部分の性質を低下させる。フィラーはまた配合物の“気難かしさ”を減らす（成型又は押出し中の弾性回復を少なくする）ことにより加工しやすくする。フィラー使用にはこれらの利点と並んでいろいろの不利があり、それはクリープの悪化、レジリエンスの低下、弾性の性質がひ

ずみ（及びひずみ履歴）に支配されることなどである。フィラーの最もよい種類と用量の選択はいまなお極めて経験的な技術である。

最後に各種の“加工助剤”が時として配合される。鉱物油から化学的しゃく解剤までいろいろあり、混合の際にゴムのブレイクダウンを促進する。

4. 最 近 の 開 発

最近 MRPRA で硫黄加硫物の性質をよくする3方面での相補う開発がなされている。

それは次のものである：

- (1) ゴムに可溶の加硫剤⁹⁾
- (2) ゴムに可溶の亜鉛セッケン¹⁶⁾
- (3) 脱タンパク天然ゴム¹⁷⁾

4.1 ゴムに可溶の加硫剤

ゴム配合物の成分にはゴム中に全く溶けないもの（例えばフィラー）から完全に混合されるもの（例えばプロセス油）まである。大ていの加硫成分は正常な配合物貯蔵温度より混合温度においてゴムにずっとよく溶ける。それゆえに、もし室温可溶性が不十分であれば、貯蔵中に再結晶が起こって粗い分散ができるだろう。このためにゴムに局部的に過架橋のため弱い部分ができることがある。この影響はまず高温強さの性質の著しい低下として現れるが、もし程度がひどいと室温でも明らかになる⁸⁾。こうした影響は明らかに変動的であるが、EVシステムにおいて特にひどいことがある。しかしながら、可溶性促進剤を注意深く選び硫黄量を低くすれば、こういう影響を避けることができる⁹⁾。

4.2 ゴム可溶の亜鉛セッケン

亜鉛セッケンは硫黄システムで加硫特性をよくするために不可欠である。普通それは遊離の酸の酸化亜鉛の一部との反応により配合中で形成される。ステアリン酸が最もよく使われる酸で、このようにしてステアリン酸亜鉛を作る。ステアリン酸亜鉛（及び他の大多数の亜鉛セッケン）はゴム中で非常に不溶で、非常に小さな球晶又はミセルとして析出している。ゴムの中で正常に生成される亜鉛セッケンの微細なサスペンションはフィラーのように作用してゴムを若干剛くする（図2）が、粒子の形とサイズの変異によりその程度はさまざまである。これは引張応力のばらつきの重要な原因で、もし不溶の亜鉛セッケンを除くことができればクリープと残留ひずみも改善できよう。

有枝又は脂環式のカルボキシル酸の亜鉛セッケンはステアリン酸よりずっとゴムによく溶けて、ステアリン酸

の代わりにこれらを使えばクリープ、セット及び引張応力の再現性をうんと改善することができる。実際にはこれらの酸であらかじめ亜鉛セッケンを作って使うほうが便利ことが多い。これらの酸自体が非常に流動性の液体で、普通のゴム用機械で混合しにくいからである。これらのゴム可溶亜鉛セッケンの使用によるクリープ及び応力緩和抵抗の改善は全くめざましく（図3）、その再現性についても同様である（表2）。

4.3 脱タンパクゴム

各種ポリマーの吸水性には大きな開きがある。水が吸収されるのは次の原因による。(i)ポリマー自体の構造、(ii)基本ポリマーに含まれる非ゴム成分、(iii)配合成分。天然ゴムにおいてはポリマー構造の親水性は全く低いもので、その結果天然ゴムはこの点で最も不感性のポリマー

の一つである。しかしながら、現在の商業グレード品は親水性を持つ少量の非ゴム成分（プロテイン、無機塩、ポリオールなど）を含んでいる。これらの非ゴム成分を除去すればゴムの感水性は極めて低いレベルまで下げることができる。実際問題としてはこれを安価な処理法で、また調製、貯蔵及び加工中の過度の酸化を防止する自然の酸化防止剤をあまり失わないで行うことであった。適当な方法が既に開発され¹⁷⁾、“コスト/効率”の点で更に改良される見込みである。この脱タンパク天然ゴムの新グレードはマレーシアで試験的数量を DPNR-

図2 ゴムに可溶の亜鉛セッケン（2-エチルヘキサノン酸亜鉛＝ZEH；●）と比較した不溶性亜鉛セッケン（ラウリン酸亜鉛＝ZL；▲）の可溶性 EV 配合物（硫黄 0.5 phr, 140℃で90分加硫）の引張応力に及ぼす影響。ZEH量はラウリン酸の化学的相当量として示す。

応力緩和率 (%/log t)

図3 亜鉛セッケンのゴム可溶性及び加硫システムが天然ゴム加硫物（SMR 5-CV）の一次応力緩和率に及ぼす影響。

CONV.ZS＝在来加硫物（S：2.5/CBS：0.6），活性化剤はステアリン酸亜鉛。

CONV.ZEN＝同上に 2-エチルヘキサノン酸亜鉛。

SEV.ZS＝可溶 EV システムにステアリン酸亜鉛（S：0.7）。

SEV.ZEN＝可溶 EV と ZEN（S：0.7）。

すべてのゴムの引張応力は 0.73 MN/m²（M_{R100}）に合う。

活性化剤の用量はステアリン酸（phr）の化学的相当量で示す。

表2 引張応力の精度

加硫システム	セッケン	ゴム	最初の95%限界	18か月間の変化
在来硫黄/CBS	ZnSt	RSS	±13%	+3%
可溶 EV	ZnSt	RSS	±4%	±3%
可溶 EV	ZEH	DPNR	±2%	0%

N の名称で生産中である。

その他の配合成分は、強い親水性のフィラーを用いなく限り、通常天然ゴム加硫物の水分吸収の大きい要因とはならない。

ゴムの水分吸収は次のようないろいろの結果を招く。
すなわち：

- (1) スコーチの遅延が、著しくしかし可逆的に低下する⁸⁾。
- (2) 長期間接触すると加硫剤に非可逆的な変化が生ずる¹⁰⁾。
- (3) 架橋度に影響があるが、それぞれの配合に応じて増大又は減少する¹⁰⁾。
- (4) 加硫物の引張応力は測定時の吸水度に支配され、もし変化がテストのときに起これば、クリープ又は応力緩和として現われるだろう¹⁸⁾。
- (5) 電気的性質が悪くなる。

DPNR-N の使用による改善をスコーチ遅延について図4に図示する。DPNR-Nの代表的な分析結果を表3に示す。

図4 配合物貯蔵中の相対湿度が配合物のスコーチ時間に及ぼす影響 (可溶性 EV システム, RSS1 と DPNR)。

5. 応力緩和とクリープ

応力緩和は定常変形における応力の経時的減少、またクリープは定常負荷における変形の経時的増加と定義することができる。二つの現象は荷重-変形カーブの傾きをつうじて密接に関連している。

5.1 一次応力緩和 (クリープ)

これは短い時間において優位を占める過程である。その率は通常時間の10倍当たりの応力 (又はひずみ) の変化の%として表される。

一次クリープの分子的基础はなお若干不明であるが、在来の天然ゴム加硫物では主として不溶の亜鉛セッケン

図5 天然ゴム加硫物の一次応力緩和率に及ぼす架橋度の影響。100%伸張緩和引張応力(M_{R100})を加硫剤量(硫黄:促進剤比は一定)を変えて変化させ、架橋度の指標として利用する。
CONV.ZL.RSS1 = RSS1にラウリン酸 2 phr を用いた在来加硫物。
SEV.ZEH.DPNR = DPNR に ZEH: 2 phr の可溶 EV 加硫物。

表3 DPNR-N の分析 (パイロット生産品値)

	ごみ (%)	灰分 (%)	窒素 (%)	遊離脂肪酸 (%) (ステアリン酸に換算)	アセトン抽出物 (%)	色 L.U.	ムーニー粘度 100°C	PRI
平均 ($\bar{x}$)	0.006	0.026	0.056	1.42	3.22	6.8	63.8	59
標準偏差 (σ)	0.001	0.010	0.007	0.10	0.26	0.8	1.6	3.6
$\bar{x}+3\sigma$	0.010	0.056	0.076	1.72	4.00	8.6	68.6	70
$\bar{x}-3\sigma$	0.002	0.000	0.036	1.12	2.44	3.8	59.0	48

の存在による。それゆえにその代わりに可溶性亜鉛セッケンを使うと一次クリープ及び応力緩和が大幅に低下する(図3)。可溶性EVシステムと脱タンパク天然ゴム(DPNR)の使用は、いずれも更に相当の改善をもたらす(図5)。

天然ゴムの在来グレード品の在来配合物でもクリープの点で比較的良好である(例えばWRT級CRと比べて)が、この開発は金属ばねに対して天然ゴムの競争上の立場をうんと向上させる。フィラーは一次クリープに悪影響があり、容認できる限りこわさを最低に保つべき

である(図7)。

5.2 二次応力緩和(クリープ)

これは長い時間(又は高温)に起こる。その率は通常単位時間当たり応力(又はひずみ)の変化%として表される。

二次クリープは主として化学変化を起こしやすい架橋又はゴム分子の酸化開裂による。それはEVシステム又は過酸化化物加硫システム及び良好な酸化防止剤を使って最低限度にすることが出来る(図6)。在来システムによる過加硫もまたポリスルフィド型架橋の割合を減らす点で役に立つ。

図6 各種加硫物の応力緩和への温度の影響(引張りの1分間後の)約100°C以上での在来システムの応力緩和の非常に著しい増大は、二次応力緩和のためである。これはまた在来加硫物で支配的なポリスルフィド(-Sx-)架橋の交換に大きな原因がある。より長い期間では二次応力緩和の開始はより低い温度に移るだろう。

CONV=在来加硫のDPNR; S:2.6/CBS:0.6, ステアリン酸:1 phr, HMFブラック:35 phr, 140°Cで30分加硫。

SEV=可溶性EV加硫のDPNR; S:0.84, ZEH:0.5 phr, HMFブラック:35 phr, 140°Cで90分加硫。

どちらも酸化防止剤 BLE 25:1.5 phr。

表4 非ゴム成分量の異なる天然ゴムの加硫物の引張応力に及ぼす水分の影響

原料ゴム	非ゴム成分	引張応力変化*
全固形分ゴム	非常に高い	15%
RSS 1	普通	5%
DPNR	非常に低い	1%

* 相対湿度10%と80%で加硫物を平衡させた場合の引張応力の変化%。

図7 天然ゴム(SMR 5-CV)の各種加硫物の一次応力緩和率へのカーボンブラック(Magecol 888)量の影響。

CONV=在来加硫(S:2.5/CBS:0.5)ステアリン酸:2 phr, 140°Cで35分加硫。

SEV=可溶性EV, ZEH:2 phr, 140°Cで120分加硫。

表5 各種加硫物の熱サイクル的応力緩和

ゴム	加硫システム*1	熱サイクル的 応力緩和*2
RSS	在来	14%
RSS	SEV(+ZSt)	12%
RSS	SEV(+ZEH)	8%
DPNR	SEV(+ZSt)	6%
DPNR	SEV(+ZEH)	1%

*1 HMFブラック:35 phrの加硫物。

*2 20°→60°→20°Cのサイクルで生じた応力緩和の増加分。

5.3 水分が誘発する緩和影響

水分は少なくとも二つの別個の影響を持ち、それは可逆的な引張応力の低下及び一次クリープ率の促進である。両方とも DPNR を使うと大幅に軽減される(表4)。

5.4 熱サイクル的クリープ

変形中に熱サイクルを受けるゴムは、熱サイクルの最高温度における等温値の総計より大きいクリープを示す¹⁰⁾。この影響は DPNR、可溶性亜鉛セッケン及び可溶 EV システムを使うことによりほとんど除去することができる(表5)。

6. む す び

更に配合を改良するための研究が続けられている。しかし既に現在でもクリープ及び動的性質の著しい改善が達成されていることは明らかである。これまでにこれらの開発を検討した工業ユーザーの反応は熱烈なものであったといつてよからう。

配合の選択については次の原則が確立されている。

- (1) 可溶性 EV システムの使用は、こわさの精度を含むたいの性質の高温性能を改善する。しかしながらその加硫物ははじめの強さの性質、特に摩耗抵抗において少し劣っているだろう。それはまた低温で結晶する傾向がいくらか強いだろう。
- (2) 可溶性亜鉛セッケンの使用は一次クリープ及び応力緩和をうんと低下させる。硬さを少し低下させる以外は悪い影響はない。それはまたこわさの精度を改善する。フィラーの用量が多いとこれらの改善を相殺しがちである。
- (3) 脱タンパク天然ゴムは加工上及び最終のいくつかの性質への水分吸収の影響を著しく低減する。それはまた多くの動的性質を改善し、一次クリープをいっそう引下げる。
- (4) 特定用途のための諸性質の最良のバランスを達成するために、従来にもまして設計者は配合技術者に相談すべきである。いまでは配合タイプの選択範囲は以前よりずっと広がっているからである。

筆者は MRPR 及び RRIM のあらゆる分野にわたる技術者、科学者の長年にわたる助言と援助に感謝する。特に MRPR でわたしの課で研究の大部分を担当されたスタッフ諸君(現在は D. J. Elliot, L. T. Gibbon, Chan Boon Lye, M. Holley, P. M. Lewis, A. Moran の諸氏と Miss Ng Kha Chan)に感謝する。

[付 録]

基本配合: 本文では主に次の2種の加硫物を引用して

いる。その基本配合は次のとおりで、これと異なる場合は本文で指摘してある。

	在来システム	完全可溶 EV システム
ゴム	100	100
酸化亜鉛	5	5
ステアリン酸	3	0
2-エチルヘキサノン酸亜鉛	0	2
硫 黄	2.5	0.8
加硫促進剤 MOR	0.5	0.80
加硫促進剤 TBTD	0	0.80
酸化防止剤	2	2
カーボンブラック	不 定	不 定

参 考 文 献

- 1) Gent, A. N.: *J. Polym. Sci.*, **18**, 321, (1955); Russell, E. W. *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 539, (1951); Bekkedahl, N. and Wood, L. A.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 381, (1941)
- 2) Treloar, L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity*, p. 279. Oxford Univ. Press (London), 2nd Edition, 1958; Gee, G.: *J. Polym. Sci.*, **2**, 451, (1947). Mullins, L.: *Proc. NRPR Jubilee Conf. Maclaren (London)*, 1965, P. 215.; Aleksandrov, A. P. and Lazurkin, J. S.: *Rubber Chem. Technol.*, **19**, 42, (1946). Flory, P. J., Rabjohn, N. and Schaffer, M. C.: *J. Polym. Sci.*, **4**, 435, (1949)
- 3) Derham, C. J.: NRPR unpublished results.
- 4) Bateman, L. (Ed.): *Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, Maclaren (London), 1963, P. 254, Ref. 2 above.
- 5) Bristow, G. M. and Tiller, R. F.: *Kautschuk Gummi*, **23**, 55, (1970); *Natural Rubber Technical Information Sheets*, Nos. 67 and 76.
- 6) Bell, C. L. M. and Cunneen, J. I.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2201, (1967) NRPR. Efficient vulcanization (EV) systems for natural rubber. Parts 5 and 6, *Natural Rubber Technical Information Sheets*, Nos. 118 and 119; Skinner, T. D. and Watson, A. A.: *Rubber Age*, **99**, (11) 76, (1967)
- 7) Russell, R. M. Skinner, T. D. and Watson, A. A.: *Rubber Age*, **99**, (12) 69, (1967)
- 8) Elliott, D. J., Skinner, T. D. and Smith, J. F.: *Compounding of natural rubber for engineering applications*, *NR Technology Rubber Developments Supplement*, 1970, Part 3, No. 13
- 9) Smith, J. F.: Improvements in the compounding of elastomers, *Br. Pat.*, 1971, 1255, 355
- 10) Smith, J. F.: Unpublished
- 11) Baker, C. S. L., Barnard, D. Porter, M. R.:

- Rubber Chem. Technol.*, **43**, 501, (1970)
- 12) Derham, C. J., Southern, E., Thomas, A. G.: Some factors affecting the life of rubber articles in service, *NR Technology, Rubber Developments Supplement*, 1970, Part 2, No. 7
 - 13) Lindley, P. B.: Paper this conference
 - 14) Lewis, P. M.: Protecting natural rubber against ozone cracking, *NR Technology, Rubber Developments Supplement*, Part 1, No. 1, (1972)
 - 15) Mullins, L.: Chemistry and Physics of Rubberlike Substances, p. 301, Ed. Bateman, L. Maclaren (London), 1963
 - 16) Smith, J. F.: *Br. Pat. Application*. No. 7513/71
 - 17) NRPR.: Treatment of rubber, *Br. Pat. Application*, No. 37575/71
 - 18) Derham, C. J.: The effect of moisture on the creep and stress relaxation of natural and synthetic general purpose rubbers, *Proc. International Rubb. Conf.*, 1972 (Brighton)
 - 19) Derham, C. J.: In course of publication.

H900557

常温加硫のシリコンガasketの自動製造

RTV gasket gets automation boost

一般の自動車エンジンには、価格にして80ドルに達するガasketが使用されているが、種類としてはRTV（常温加硫）シリコンガasketが優れている。米国のDow Corning社はこの分野での有力メーカーであるが、この会社の場合、材料であるSilastic 732 RTVは航空機用装置のシール用に開発されたものであり、自動車における使用条件はより厳しい。

始動モータブランジャのカバーに用いるのが1例であるが、そこでは温度が $-65 \sim +450^{\circ}\text{F}$ と広範囲にわたり変化するがRTV材では材質劣化を生じない。コルク材ガasketではこの温度変化に耐えられず、また押しつけると永久変形を生ずる。始動モータブランジャのカバーにSilastic 732 RTV材を用いた場合は、カバーの取りはずしの際に新しいガasket材を追加する必要がない。もしRTV材にひびを生じた場合には、便利な3オンスチューブからの数滴の液状RTV材を塗ればよい。

RTVガasketは自動的な製造装置によって多量生産されており、たとえばFord社にある装置は、現在運

転中の装置の中では最も大きいものの一つである。Arcade Machine & Tool社が製造したこの装置は、RTV材を450-lb, 55-galドラムからポンプでくむ。この供給量は約5日間分で、1日8時間勤務2シフト制として12万5千個の生産能力がある。

特徴としては光学的トレーサ技術を採用し、各種のガasketのパターンに応じて型板を変えるようにしたことである。機械的制御では、この交換に多くの費用と時間を要するうえ、光学的トレーサ方式のように迅速にツールを移動させることができないなどの欠点がある。光学的トレーサ方法では、熟練者でなくとも交換が容易にでき、型の製作も黒色の構造紙に接合剤を吹きかけ、これを切り出し白い厚紙に張ることで簡単に製作できる。型板はまた部品やプリントから直接作ることもできる。このようにできた型を追跡する光学的トレーサで制御されながらガンからRTV材が出て、ガasketを形成、製作するようになっている。写真6

MILLER P C

E259A Tooling Prod **41** [1] 76-78 (75)

〔日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」より転載許可第165号〕

☆

☆

☆