低温加硫について (4)

通常の加硫温度(140~160℃)では加硫できない場合(例えば、軟化点の低い材料にゴムコーティングをし、加硫を行う場合など)、低温で加硫を行う必要があり、また省エネルギーによるコスト低減から、低温短時間加硫系が望まれている。

低温加硫については、過去に NOC 技術ノートでも紹介してきた¹⁾。また、NR 及び IR の低温加硫系(100~110℃)として、2-メルカプトベンゾチアゾールとアミノ基に脂肪族又はシクロヘキシルラジカルを持つトリス(オルガノアミド)ホスフェートを併用した加硫系なども紹介されている²⁾。

今回から、低温短時間加硫系(NR 硫黄加硫、100℃)として推奨できるチアゾール系、チウラム又はジチオカルバメート系及び加硫活性剤の三者併用加硫系について紹介する。

実験 1 では、ノクセラー-M+ノクセラー-TT の組合せに更に加硫活性剤のノックマスター-EGS を併用した場合の加硫挙動(キュラストメータ100℃、ムーニースコーチ70℃)を表 1 及び図 1 に示した。ノックマスター-EGS を 2~3 phr 併用することによって、著しく加硫が促進され、低温短時間加硫が可能となることがわかる。

実験 2 では、チアゾール系(ノクセラー-M)、チウラム又はジチオカルバメート系(ノクセラー-TT・PPD・PZ・TTCU・TTFE・TTTE)及び加硫活性剤(ノックマスター-EGS・トリエタノールアミン)の三者を併用した場合の加硫挙動(レオメータ100℃、キュラストメータ100℃、90℃)を表 2 及び図 2 に示した。実験結果から、試料 No. 1 の M (1 phr) + TT (0.5 phr) + EGS (2 phr) の三者併用が、加硫速度 [$t'_{c(90)}$] が速く、かつトルク(架橋密度、 M_{HF})も大きく、また加硫誘導時間 [$t'_{c(10)}$] も長く、熱履歴を受ける加工工程でも耐スコーチ性が良好であることが予想できる。

ムーニースコーチ試験、練り生地の貯蔵安定性(23±2℃貯蔵)、加硫物(100℃、15分加硫)の引張試験については、次回に紹介する。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート: No. 166, No. 171, No. 172
- 2) ラバーダイジェスト: 28, No. 1(1976)29

実験 1. 加硫活性剤ノックマスター-EGS の併用効果

(ノクセラー-M+ノクセラー-TT に併用)

1.1 配合^{*1}

NR(RSS #1)	100
ステアリン酸	3
酸化亜鉛	5
HAF ブラック	40
加硫系	表 1 中に示す

^{*1} 加硫系配合はロールを使用し、配合ゴム温度は50℃以下で行った。

1.2 実験結果

試料 No.		表 1					
加硫系		1	2	3	4	5	6
硫黄		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
M		1	1	1	1	1	2
TT		0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3
EGS		—	1	2	3	3	3

ムーニースコーチ試験 ^{*2} , ML ₁ (70℃)							
V _m	—	36	35	35	33	32	
t ₅	—	31'	14.5"	14.5"	18.5"	17'	
t ₄₃₀	—	11'	5'	4.5'	4'	4'	

キュラストメータ試験 ^{*2} (JSR-II 型), 100℃							
M _{HF} [N·m]	31.4	35.3	38.2	37.2	35.3	36.3	
t' _{c(10)}	22'	7.5'	3.5'	2.5'	3'	2'	
t' _{c(90)}	37'	14'	9'	9'	12'	13'	

^{*2} 加硫系配合直後の配合ゴムを使用して行った。

図 1 キュラストメータ加硫曲線, 100℃(JSR-II 型)

実験 2. チアゾール系 (M), 加硫活性剤 (EGS, TEA) 及び各種ジチオカルバメート系加硫促進剤の併用例

2.1 配合 実験 1.1 と同じ条件で行った。加硫系は表 2 中に示す。

2.2 実験結果

表 2

加硫系	試料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
硫 黄		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ノ ク セ ラ ー M		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ノックマスター EGS		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
TEA (トリエタノールアミン)													
ノ ク セ ラ ー TT		0.5						0.5					
” PPD			0.5						0.5				
” PZ				0.5						0.5			
” TTCU					0.5						0.5		
” TTFE						0.5						0.5	
” TTTE							0.5						0.5
レオメータ試験*3 (モンサント ODR-100)													
M_{HF} [N·m]		4.7	4.4	4.5	4.3	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	3.3	4.5	4.5
100°C $t'_{c(10)}$		4'	2.5'	2.5'	8'	2.5'	3'	2.5'	2.5'	2.5'	7.5'	2.5'	2.5'
$t'_{c(90)}$		14'	17'	15'	26'	11.5'	15'	12'	18'	16'	28'	15'	16'
キュラストメータ試験*3 (JSR-II型)													
M_{HF} [N·m]		38.5	34.6	36.5	34.6	37.5	36.5	37.0	36.5	36.5	30.7	36.0	35.9
100°C $t'_{c(10)}$		3.5'	1.5'	1.5'	5.5'	1.5	2'	2'	1.5'	1.5	6.5'	1.5'	1.5
$t'_{c(90)}$		9'	11'	9.5'	19.5'	8.5'	11'	9'	13'	10.5'	24'	11'	12'
90°C M_{HF} [N·m]		36.0	33.7	32.5	24.4	34.3	33.7	34.7	32.3	32.7	24.0	33.4	31.5
90°C $t'_{c(10)}$		7'	3'	4'	12'	3.5'	4'	3.5'	3'	3'	15'	3.5'	3'
$t'_{c(90)}$		20'	23'	22'	38'	19'	21'	18'	21'	21'	47'	22'	21'

*3 レオメータ及びキュラストメータ測定は、加硫系配合直後の配合ゴムを使用した。

ムーニースコーチ試験、練り生地貯蔵安定性、引張試験については次回に紹介する。

図 2 レオメータ加硫曲線, 100°C (モンサント ODR-100)

大内新興化学工業株式会社