ゴム混練中における加硫促進剤の熱履歴と その加硫挙動について(6)

ゴム混練中において、加硫促進剤は硫黄不在下でも熱履歴を受けると、加硫促進剤の変質が起こり加硫挙動に変化が起ることが認められた。また、熱履歴を受ける時、酸化亜鉛の有無が加硫挙動の変化に大きな影響を及ぼし、酸化亜鉛が共存下の場合は、加硫挙動の変化が小さいことが認められた(No. 313～315, 317～318)。酸化亜鉛共存下の場合において、加硫挙動の変化が小さい理由としては、加硫促進剤を酸化亜鉛と共に同時にバンパリー内に投入するため、投入口付近で飛散や溶融付着によるロスが少ないこと、また酸化亜鉛の共存がゴム中での加硫促進剤の熱安定性に有効に作用することが考えられた。今回は、酸化亜鉛の上記の効果を明らかにするため、表1の配合に基づき、表2に示す配合手順に従って、A, B, C方法で指定した加硫系薬剤(硫黄, 加硫促進剤, 酸化亜鉛)を正確に所定量配合し(冷ロール配合)、更にバンパリー高温練りで熱履歴を与え(A, B方法のみ)、その後冷ロールによって残りの加硫系薬剤を配合し、加硫促進剤が熱履歴を受けた時の酸化亜鉛の不在下(A方法)と存在下(B方法)における加硫挙動の変化を調べた(ムーニースコーチ及びキュラストメータ加硫試験)。

キュラストメータ加硫曲線図から明らかなように、A方法とB方法では、A方法(酸化亜鉛不在下の熱履歴)

の場合が加硫挙動の変化は大きいことが認められる。特に、CZ, MSA, M, DM, MZ, M-60などのチアゾール及びスルフェンアミド系促進剤では著しい変化の差異が認められる。また、チウラム及びジチオカルバミン酸亜鉛系促進剤では、ZPを除いてTS, PZ, BZではA方法とB方法による加硫挙動の変化の差異は小さいことが認められる。今回の実験データから、ゴム混練中において、加硫促進剤(特にスルフェンアミド系, チアゾール系)が熱履歴を受ける時、酸化亜鉛の共存が、ゴム中での加硫促進剤の熱安定性に有効に作用することがわかった。

2. ムーニースコーチ試験

表3 JIS K 6300に準拠 (ML₋₁)

		A	B	C
CZ	t ₅	13.2'	13.6'	17.6'
	t ₃₅	17.4'	16.4'	19.9'
MSA	t ₅	15.7'	20.3'	26.5'
	t ₃₅	19.1'	23.3'	29.7'
M	t ₅	14.1'	12.7'	11.0'
	t ₃₅	22.0'	16.9'	14.2'
DM	t ₅	14.0'	14.2'	14.7'
	t ₃₅	20.5'	18.1'	17.7'
MZ	t ₅	15.4'	12.7'	10.7'
	t ₃₅	23.7'	17.0'	13.8'
M-60	t ₅	10.7'	10.0'	8.6'
	t ₃₅	15.2'	12.3'	10.2'
TS	t ₅	23.0'	22.7'	25.7'
	t ₃₅	27.0'	27.2'	31.2'
PZ	t ₅	6.6'	8.3'	9.4'
	t ₃₅	7.8'	10.4'	11.9'
BZ	t ₅	11.7'	14.2'	15.9'
	t ₃₅	14.5'	18.2'	20.1'
ZP	t ₅	7.8'	8.5'	10.2'
	t ₃₅	10.6'	10.0'	12.4'

試験温度 CZ, MSA, M, DM, MZ, M-60は135℃
TS, PZ, BZ, ZPは125℃

実験

1. 配合

表1

SBR (1712)	137.5	} ロール配合
ステアリン酸	1	
HAF ブラック	60	
酸化亜鉛	5	} 配合手順は 表2に示す
加硫促進剤	1(表3)	
硫黄	2	

表2 配合手順

	冷ロール配合 (40～50℃)	バンパリー高温練り (130→150℃, 4分間)	冷ロール配合 (40～50℃)
A方法	加硫促進剤	→ 熱履歴 →	硫黄+酸化亜鉛
B方法	加硫促進剤+酸化亜鉛	→ 熱履歴 →	硫黄
C方法	加硫促進剤+酸化亜鉛+硫黄

キュラストメータ加硫曲線図, JSR III 型

大内新興化学工業株式会社