HNBR／メタアクリル酸亜鉛系の金型離型性

齋藤 孝臣・藤野 昭夫・福江 仁子
相村 義昭・尾山 元文

MOLD RELEASE PROPERTIES OF HNBR/ZINC-METHACRYLATE COMPOUND

Yoshiomi SAITO, Akio FUJINO, Kimiko FUKUE, Yoshiaki AIMURA, Motofumi OYAMA (Nippon Zeon Co, LTD, Reserch & Development Center, 1-2-1 Yako, Kawasaki-ku, Kawasaki city, 210, Japan)

The mold release properties of HNBR/zinc-methacrylate have been studied. Increasing the content of zinc-methacrylate, the adhesive strength to mold increased. Analizing the mold surface by micro-FTIR and IR-RAS, firstly, the poly- zinc-methacrylate adhered to the mold surface and subsequently, the rubber adhered to the mold.

The mold release agents on this compound were studied. The best internal release agent was Na-dodecylbenzenesulfonate and the generally-used release agents such as wax and silicone showed little effect. The particular agents were better for an external commercial mold release agent.

(Received on May 6, 1997)

Key word: HNBR, Zinc-methacrylate, Mold release properties, Na-dodecylbenzenesulfonate, Mold release agent

1. 緒 言

水素化 NBR にメタアクリル酸亜鉛を配合し過酸化合物架橋したものは従来の架橋ゴムでは得られない50～60Mpaの引張強度を示す¹⁾。この系の高強度発現に関し我々は既に、メタアクリル酸亜鉛が溶解し *in situ* で重合するためであること²⁾、また約 2 nm の一次粒子を形成したのちそれらが凝集して20～30nm の二次粒子となり、更に連結してネットワーク構造となること³⁾、そしてこれはカーボンブラックと同様な微粒子補強であること⁴⁾を報告している。

この系はこのように興味ある新規補強系であるが金属との接着性が強く、金型成形用途では難離型

性で苦勞しているのが実状である。すなわち、これまでではフッ素樹脂コーティングした金型を使用するとか、脂肪酸マグネシウムを5～10部配合することが薦められていたが前者は金型耐久性に問題があり後者は少量では効果が不十分で多量配合する必要がある物性的に問題があり、あまり実用化されていない。

今回われわれは難離型原因の解析と各種離型剤の検討により良好な離型剤系を見出したので以下に報告する。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

Zetpo1 2020: 日本ゼオン(株)製水素化 NBR で

Fig. 1 Zinc-methacrylate content vs. Adhesive strength

Fig. 2 Micro-FTIR of white precipitated substance on mold

結合ニトリル36.2%, ヨウ素価28.

ZSC 2295: 日本ゼオン(株)製の水素化 NBR とメタクリル酸亜鉛配合物で Zetpol 2020 にメタクリル酸亜鉛を硬さ (JIS A) が 95 になるように配合したもの

パーブチル P: 日本油脂(株)製で α , α , -Bis (t-butyl peroxy-m-isopropyl) benzene

各種離型剤は市販品および工業薬品である.

2.2 接着試験

試料ゴム配合物: ZSC 2295/Zetpol 2020/過酸化剤を所定の比率にロール混合して作成する.

接着試験片: SPCC-SB のクロムめっき板 (20×100×0.5mm)

離型専用金型: ゴムと接着試験片との接触面積を 10×30mm にした金型

接着試験: 離型専用金型に接着試験片をセットし, 試料ゴム配合物をあらかじめ離型専用金型の中枠の形に予備成形して挿入し, 170°C×15分プレス加硫する. 加硫後直ちにはく離強度を測定する.

2.3 測定試験機

顕微 FTIR: スペクトラテック社製, IRus/SIRM

RAS 法 IR: 上記装置のオプション

ESCA: 島津製作所製, ESCA-750

3. 結果と考察

3.1 メタクリル酸亜鉛量と離型性

ZSC 2295 を Zetpol 2020 で希釈してメタクリル酸亜鉛含有量を変えることにより, メタクリル

Fig. 3 IR-RAS of thin film on mold

ル酸亜鉛量の離型性への影響を測定した. 結果を Fig. 1 に示す. メタクリル酸亜鉛含有量の増大とともに接着強度は増大する.

3.2 金属表面付着物の分析

接着試験後の試験片に付着した白色析出物を顕微 FTIR で分析したところ Fig. 2 に示す IR 吸収を得た. 2236cm⁻¹ にニトリル基 1571cm⁻¹ にカルボン酸金属塩の吸収が認められ, この付着物は試料ゴムと判断される. この他に顕微 FTIR で検出されない白い薄膜状のものがあり, これを RAS 法 IR で測定したところ Fig. 3 の IR 吸収を得た. 2900cm⁻¹ 付近にメチレン基, 1586cm⁻¹ にカルボン酸金属塩の吸収が認められ, この付着物はポリメタクリル酸亜鉛と判断される.

これらのことからメタクリル酸亜鉛配合加硫

Table 1 Adhesive strength of mold release agents

Mold release agent (3PHR)	Adhesive strength (Kgf/cm)
Control	2.2
Wax(paraffin)	2.1
Wax(oxy-fatty acid)	4.8
Wax(ester)	3.1
Wax(alcohol)	4.9
Silicone oil	2.7
50%silicone oil	8.7
Stearic acid	0.7
Mg-stearate	0.6
Ca-stearate	0.6
Na-dodecylbenzensulfonate	0.3

物の難離型性ポリメタクリル酸亜鉛粒子が金属との親和性が強く金型表面に付着し、ゴムがそれに付着することによって判断される。

3.3 各種離型剤効果

Table 1 に各種離型剤の効果を示す。通常のゴム配合で優れた効果を示すワックス、シリコンオイル等は全く効果がなく、ステアリン酸およびその金属塩がかなり優れた離型効果を示し、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ (DBS) が更に優れた離型効果を示した。DBS 配合物と無添加配合物の加硫後の金型表面の亜鉛および硫黄の分析を行うと Fig. 4 に示すように亜鉛の表面析出が抑えられ硫黄が表面に現れていることが判明した。

これより DBS 配合物では DBS が金型との親和性が強く、ポリメタクリル酸亜鉛の表面析出を抑制し、DBS が金型表面に析出するため離型性が向上したと判断される。金属との親和性が弱く、ゴム表面にブリードすることにより離型効果を示すワックスおよびシリコンオイル系離型剤は金属との親和性の強いポリメタクリル酸亜鉛と金属との界面に析出することができないため効果を示さなかったと推定される。

3.4 DBS 変量効果

Table 2 Effect of DBS content on adhesive strength and physical properties

Compound (ZSC/HNBR/PO/DBS)	Adhesive strength Kgf/cm	Tensile strength Mpa	Elongation %	Hardness JIS A	Modulus at 300% Elongation Mpa
(60/40/4/0.0)	2.70	58	440	75	28
(60/40/4/0.5)	0.88	58	430	77	29
(60/40/4/1.0)	0.90	57	440	77	26
(60/40/4/3.0)	0.33	55	420	74	24
(60/40/4/6.0)	0.37	41	410	75	22

Fig. 4 Elemental analysis of mold & rubber surface by ESCA

Fig. 5 Effect of external release agent
Compound: ZSC/HNBR/DBS(60/40/3)

Table 2 に DBS 変量効果を示す。0.5部配合で優れた効果を示し、3部配合すると金型との接着力は著しく低下する。3部くらいまでは物性への影響も小さい。

3.5 外部離型剤効果

市販外部離型剤の評価結果を Fig 5 に示す。通常ゴムで使用する外部離型剤は効果がなく、フリリース11,23（ネオス社製フッ素系離型剤）が優れた効果を有していた。なおこのフッ素系離型剤はスルホン酸基の IR 吸収を有する。

4. 結 論

メタアクリル酸亜鉛／ゴム系の離型特性は

1. ポリメタアクリル酸亜鉛が金型表面に薄い皮膜を形成し、難離型性となる。このため金型との親和性の弱いワックスおよびシリコーン系離型剤は効果がない。

2. ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダはポリメタアクリル酸亜鉛より金型と親和性が大でゴムと金型表面の間に入り、離型性を向上させる。

3. 外部離型剤としては通常ゴムに使用される外部離型剤は効果なく、フッ素系離型剤が優れた相乗効果を示す。

結論としてメタアクリル酸亜鉛／ゴム系の離型性は内部離型剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを、外部離型剤としてフッ素系離型剤を使用すると良好に離型できる。

5. お わ り に

本報は日本ゴム協会主催年次大会（1996年5月15～17日）で発表したものである。

本研究の実施にあたり各種の助言と機器分析を実施してくれた㈱ゼオン分析センターの関口謙一、手塚 隆氏に深く感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) Saito, Y., Fujino, A. and Ikeda, A. : SAE Int. Cong. & Exp. Detroit, Michigan, 1989
- 2) 齊藤孝臣, 浅田美佐子, 西村浩一, 豊田明宣: 日ゴム協誌, **67**(12), 867(1994)
- 3) 野村顕正, 高野 仁, 豊田明宣, 齊藤孝臣: 日ゴム協誌, **66**(11), 830(1993)
- 4) Nagata, N., Sato, T., Fujii, T., Saito, Y. : *J. of Appl. Polymer Sci.: Appl. Appl. Polymer Symp.* **53**, 103(1994)

* * * * *

* *