

## クロロブレンゴムの高温、高速加硫（第1報）

末 永 忠 行  
岸 昭 雄  
原 田 幸 彦

### A Rapid Vulcanization of Chloroprene Rubber at High Curing Temperature. Part I

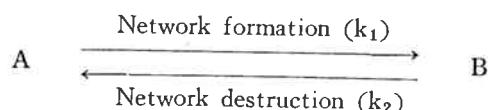
Tadamichi Suwenaga  
Akio Kishi  
Yukihiko Harada

At ordinary curing temperatures of ca. 120° to 160°C, the degree of vulcanization determined with ASTM 2 mm sheet is proportional to curing time. Above ca. 180°C, however, vulcanization proceeds so rapidly in unsteady state that curing time no longer can be used as a measure to know the extent of vulcanization, and it should be replaced by cure intensity defined by the equation below:

$$I_0 = \int_0^\theta e^{-E/RT} d\theta$$

where,  $I_0$  denotes cure intensity;  $\theta$ , time; E, activation energy; R, gas constant; and T, temperature(°K).

For a rapid vulcanization of chloroprene rubber at high curing temperature, it is convenient to assume that with increasing temperature equilibrium between the network formation ( $k_1$ ) and the network destruction processes ( $k_2$ ) is shifted in favor of the latter, rendering effective cross-linking density to decrease.



The vulcanizates obtained at high cure temperature and high cure intensity showed comparatively low values for hardness (Hs), tensile strength (TB), and 300% modulus (M 300), while their elongation (EB) and oil swelling ( $\Delta V$ ) remained to be high in accord with low effective cross-linking density. Those cured at higher temperatures exhibited more remarkable change in physical properties during heat-aging test at 120°C, suggesting the resumption of the network formation ( $k_1 > k_2$ ).

For molding purpose, the high-temperature vulcanizates are less sticky and easily removable from the mold, although their products tend to be somewhat fragile.

#### 1. はじめに

ゴム工業において加硫時間を短縮し、作業能率をあげようとする努力がなされている。

このばあい、超促進剤を使用し、標準 (150 °C) に近

い温度で短時間加硫するか、標準的な促進剤（たとえばエチレンチオユリア）を使用して 180° または 200°C をこえる高温度で短時間加硫するか二通りの方法がある。超促進剤を使用するばあい、加工安全性の面で当然制約をうける。さらに促進剤、超促進剤は加硫時間を単

に促進、または超促進するだけにとどまらず、それぞれの性質および特異性を加硫物に付与するのが普通であるから、数値的明確さをもって加硫物相互の等価性は論じ難い。

一方、温度を異にして加硫をおこなうときは $10^{\circ}$ 則をもって加硫度を概算するように、根底において等価加硫の概念がある。

本稿の第一の目的は高温、高速加硫したとき、加硫の等価性がどこまで成立し、またどのように偏寄するかをつまびらかにせんとするものである。もっともそのようなこころみはかつてなされており、本稿もまたそれに負うところ大である<sup>1), 2), 3), 4), 5)</sup>。同時に、(本稿がそうであるように) ことなる時期に、別の条件下で、ことなる観点から、補完され、一層完全なものに進歩発展すべきものであるとかんがえる。

## 2. 実験法

### [1] 原料ゴム

SKYPRENE B-30

### [2] 配合

SKYPRENE B-30	100
MgO	4
老防D	2
ステアリン酸	1
カーボンS R F	29
ZnO	5
促進剤	0.5
22	

### [3] 加硫条件

#### (1) 加熱

- 1)  $120^{\circ}\text{C}$  (蒸気加熱), 1時間20分, 2時間40分  
4時間00分, 5時間20分  
6時間40分, 8時間00分
- 2)  $150^{\circ}\text{C}$  (蒸気加熱), 10分, 20分, 30分, 40分,  
50分, 60分
- 3)  $180^{\circ}\text{C}$  (電熱加熱), 30秒, 45秒, 60秒, 70秒,  
150秒, 225秒, 300秒, 375  
秒, 450秒
- 4)  $210^{\circ}\text{C}$  (電熱加熱), 15秒, 20秒, 25秒, 30秒,  
40秒, 50秒, 60秒, 120秒,  
180秒, 300秒
- 5)  $240^{\circ}\text{C}$  (電熱加熱), 10秒, 15秒, 20秒, 30秒,  
40秒, 50秒, 60秒, 180秒,  
300秒
- 270°C (電熱加熱), 5秒, 10秒, 20秒, 40秒,  
50秒, 60秒, 180秒, 300秒

### (2) 冷却

とくにことわらぬかぎり加硫後ただちに水冷する。

### [4] 物性テスト (JISK 6301)

#### (1) 引張試験

恒温:  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ , 恒湿:  $55 \pm 5\%$  [16~32

時間たもってのち同条件でテスト。

#### (2) 老化試験

テストチューブ式,  $120^{\circ}\text{C}$ , 72時間。

#### (3) 耐油試験

ASTM 3号油,  $100^{\circ}\text{C}$ , 70時間。

## 3. 結果と考察

### [1] 練りゴムの基礎的性質

練りゴム  $ML = 58$  (生ゴム  $ML = 45$ ),  
 $t_5 = 7' 30''$ 。

### [2] 伝熱計算

#### (1) 伝熱方程式と伝熱線図

定常または非定常の熱伝導はフーリエの方程式(1)をとくことによってえられる。

$$\frac{1}{\rho C_p} \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( k_x \cdot \frac{\partial t}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_y \cdot \frac{\partial t}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_z \cdot \frac{\partial t}{\partial z} \right) \right] = \frac{\partial t}{\partial \theta} \quad (1)$$

しかし、実際目的のためにはすでにとめられている線図を利用するのがよい。ここでは ASTM 2 mm 板 ( $150 \times 150 \times 2\text{mm}$ ) に限定し、側面からの熱伝導は無視できるとして、シート中心面の温度を問題にするので Hottel<sup>6)</sup> の線図を利用する。

#### (2) 伝熱計算にしようする記号

$c_p$ : 比熱 [cal/g.  $\text{C}^{\circ}$ ]

$h$ : 热伝達係数 [cal/cm<sup>2</sup>. sec.  $\text{C}^{\circ}$ ]

$k$ : 热伝導度 [cal/cm<sup>2</sup>. sec.  $\text{C}^{\circ}/\text{cm}$ ]

$k_x, k_y, k_z$ : 直角座標 x, y, z 方向の热伝導度

$r$ : 中心からの距離 [cm]

$r_m$ : 平板中心部からの垂直距離 [cm]

$t$ : 物体内部の温度 [ $\text{C}^{\circ}$ ]

$t_a$ : 周囲の温度 [ $\text{C}^{\circ}$ ]

$t_b$ : 初期の温度 [ $\text{C}^{\circ}$ ]

$\theta$ : 加熱または冷却の時間 [ $\text{C}^{\circ}$ ]

$\rho$ : 比重 [g/cm<sup>3</sup>]

$$X = \frac{K\theta}{\rho c_p r_m^2} \quad (2)$$

$$Y = \frac{t_a - t}{t_a - t_b} \quad (3)$$

$$m = \frac{k}{h \cdot r_m} \quad (4)$$

$$n = \frac{r}{r_m} \quad (5)$$

### (3) 加熱計算にひつような物性値

$c_p = 0.45$  (加硫または未加硫ゴム) とする

h: つぎのあたいを採用する \*

- 1) ゴム／金型:  $\infty$
  - 2) ゴム／冷却水: 0.0407
  - 3) ゴム／静止空気: 0.000833

$$k (= k_x = k_y = k_z) = 3.8 \times 10^{-4} \text{ とする。}$$

$$r_m = 0, 1$$

$t_a$  : 加熱時は金型温度となる。冷却時は空冷、水冷  
と  $\Delta t = 25^{\circ}\text{C}$  とする

$t_b$ : 未加硫ゴムについては  $25^{\circ}\text{C}$ , そのほかのばあいは加硫物を金型からとりだすときの温度になる。

$\theta$  : 加熱および冷却時間となりかならずしも一定してない。

$\rho = 1.4$  とする。

\*hについて報告されている値を単位換算してしますとつぎのとおりである

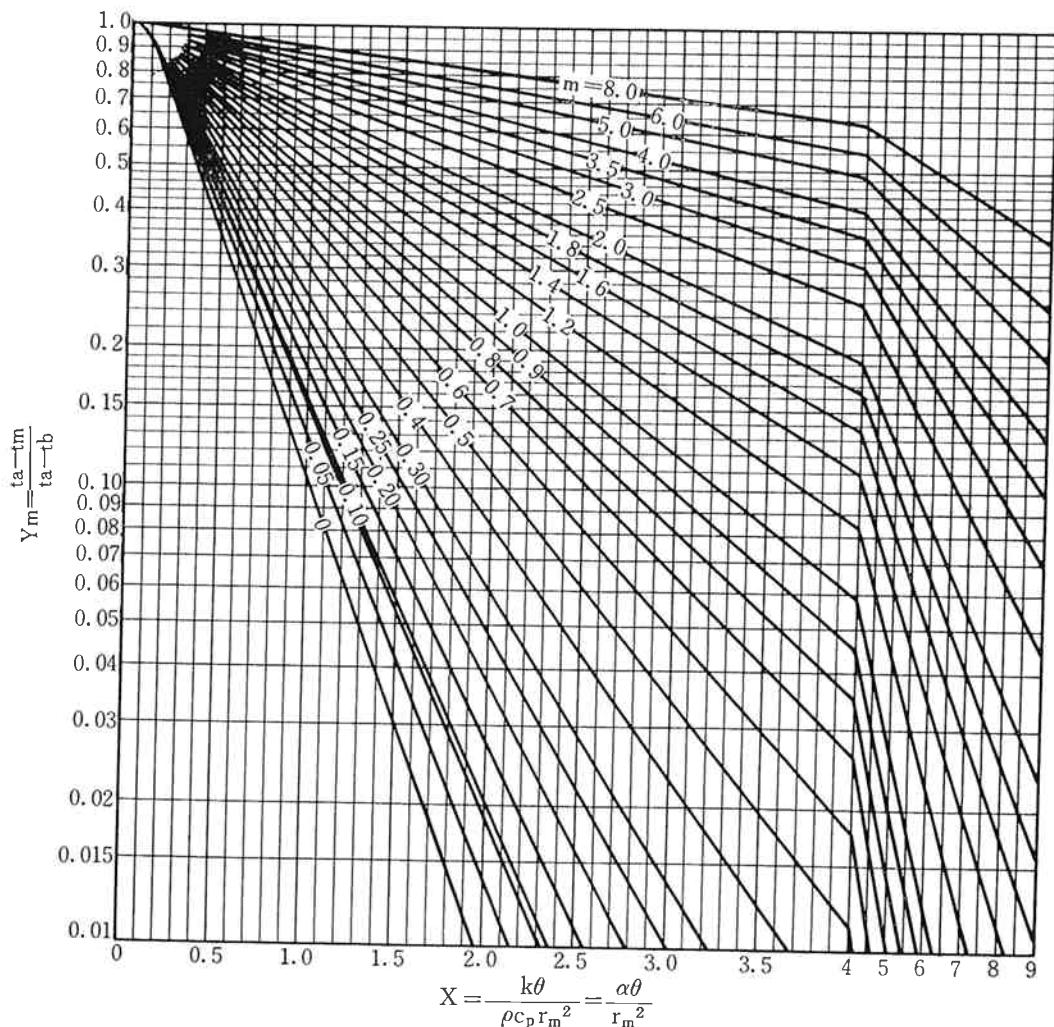
静止空気 <sup>1)</sup>	$0.8334 \times 10^{-4} \sim 8.334 \times 10^{-4}$	$\left( \frac{\text{cal}}{\text{cm}^2 \text{sec } \text{C}^\circ} \right)$
運動してい る空気 <sup>1)</sup>	$2.778 \times 10^{-4} \sim 1.389 \times 10^{-2}$	//
空気 <sup>6)</sup>	$0.2712 \times 10^{-4} \sim 1.0848 \times 10^3$	//
水 <sup>6)</sup>	$0.678 \times 10^{-2} \sim 0.4068$	//

#### (4) 2 mmシートの温度計算

以上、2), 3) によって Hottel 線図(参考までに Fig. 1 にこれをしめす)を利用するための準備がととのった。金型内の未加硫ゴムが加熱され温度上昇するときの様子、さらに加硫物を取り出し、ただちに水冷するときと、空冷したときの様子を計算しよよう。

### 1) 金型による加熱のばあい

$$X = \frac{K\theta}{\rho c_p r_m^2} = \frac{3.8 \times 10^{-4} \times \theta}{1.4 \times 0.45 \times 0.1^2} = 6.03 \times 10^2 \times \theta \dots \dots \dots (6)$$



**Fig. 1** Hottel Chart for Large Slab, for Evaluation of Midplane Temperature  $t_m$ .

$\theta$ に個々の値を代入してXをもとめ,  $m=0$ とのかんけいにおいて Hottel 線図からYをもとめ, さらに温度をもとめたものを Table 1 にしめす。

2) 冷却 (その 1, 水冷)

$$m = \frac{3.8 \times 10^{-4}}{0.1 \times 0.0407} \doteq 0.09$$

Xについては(6)式がそのままあてはまるとしているので,  $m=0.09\doteq0.1$ とのかんけいにおいて線図からそれぞれの温度がもとまる。それを Table 2 にしめす。

なお, 加熱, 冷却のかたいをあわせてグラフでしめすと Fig. 2 のようになる。さだめられた加硫温度にたつするまでの時間はすべておなじであることがわかる。

Table 1 Calculated Midplane Temperature of Sheet 150 by 150 by 2 mm versus Elapsed Time as Heated by Mould.

$\theta$ (sec)	X	Y	t (120°C)	t (150°C)	t (180°C)	t (210°C)	t (210°C)	t (270°C)
0	0	1.000	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
5	$3.02 \times 10^{-1}$	0.600	63.0	75.0	87.0	99.0	111.0	123.0
10	$6.03 \times 10^{-1}$	0.280	93.4	115.0	136.6	158.2	179.8	201.4
15	$9.04 \times 10^{-1}$	0.135	107.2	133.0	159.1	185.0	211.0	236.9
20	1.21	0.065	113.8	142.0	169.9	198.0	226.0	254.1
25	1.51	0.030	117.2	146.3	175.4	204.4	232.8	262.6
30	1.81	0.015	118.6	148.2	177.7	207.2	236.8	266.3
35	2.11	$\doteq 0$	120.0	150.0	180.0	210.0	240.0	270.0

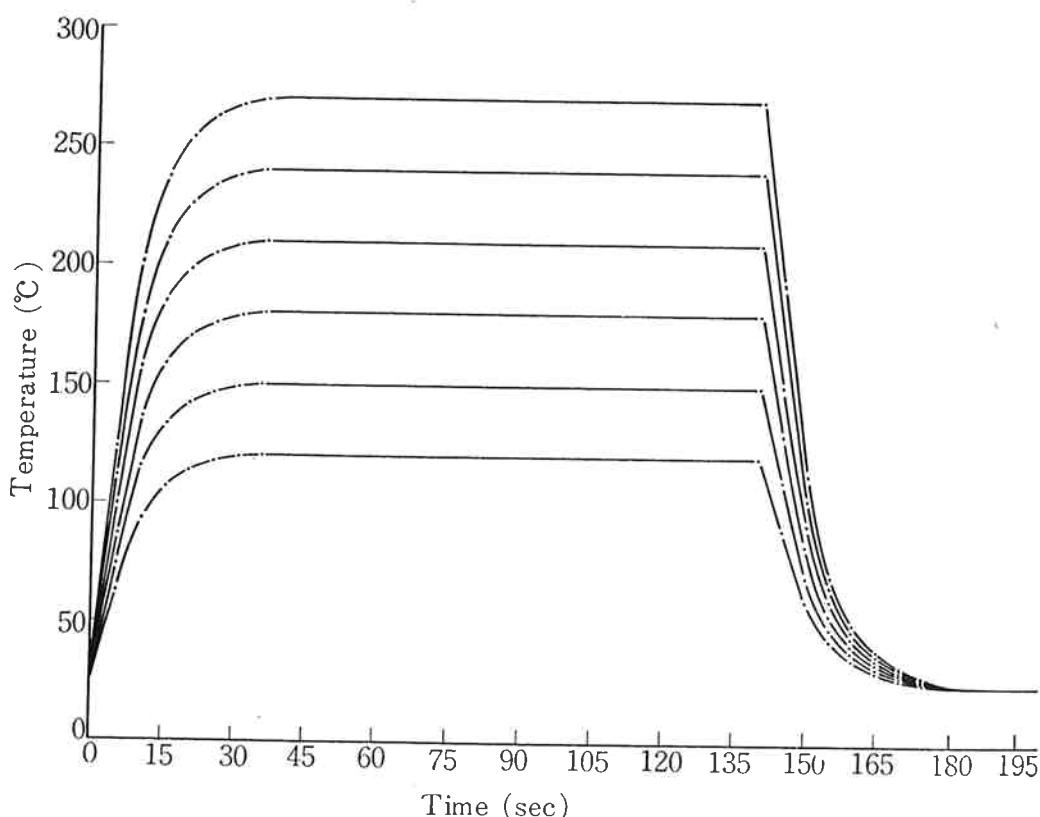


Fig. 2 Diagram of Midplane Temperatures of Rubber Sheet 150 by 150 by 2 mm versus Time as Mould Cured at Various Temp. and Water Cooled.

**Table 2** Calculated Midplane Temperature of Sheet 150 by 150 by 2mm versus Time as Cooled in Water or Static Air.

## 3) 冷却(その2, 空冷)

$$m = \frac{3.8 \times 10^{-4}}{0.1 \times 0.0008333} = 4.56$$

またXについては(6)式がそのまま適用できる。

Hottel線図においてXとmのかんけいからYをもとめ、さらにそれぞれの温度をもとめたものをTable 2にしめす。空冷のばあい、水冷にくらべて常温にたっするまでの時間が約10倍ながくなる。これが加硫度にどのように影響するかについてはあとでみる。

## (5) 冷却過程にともなう加硫

プレス加硫のばあい、所定の圧力を型にかけたときをもって加硫時間の始点とし、反対にこの圧力をとりさったときをもって加硫の終点としている。もっともこれは便宜上のことで実際はもすこしこみいっている。いま、それをFig. 3の模式図を参考にしながらせつめいしてゆきたい。

金型が所定の圧力をうける( $\theta_1$ )までに、( $\theta_0$ )で金型に入れたゴム生地は金型により予熱されている。はんたに、所定金型圧にたっしても所定加硫温度にはたっしていす、しばらくまつてはほぼ所定の温度にたっする( $\theta_2$ )。いっぽう加硫が終了したとして金型圧をとり

さった( $\theta_3$ )あとも自己の保有している熱によって加硫反応はつづいている。金型から加硫物をとりだし水中に投入して( $\theta_4$ )冷却をはやくするものであるが、冷却の過程においてなお加硫はすすむ。。しかし、さいごには常温にたっし( $\theta_5$ )、もはや加硫反応はもんだいではなくなる。

ふつうの加硫温度、時間においてはいじょうのこととはほとんどもんだいにならないが、高温高速加硫になると昇温、冷却過程の加硫反応がむしできなくなるばかりか、非定常的な昇温、冷却( $\theta_4 < \theta_2$ のばあい)のみをもって加硫反応をおえることがおおくなる。

いま、加硫温度180°Cいじょう、したがって電熱プレスによるときの、 $\theta_1 - \theta_0$ (ゴム生地を金型にいれ、金型をプレスにかけて所定圧にたっするまでの時間)と、 $\theta_4 - \theta_3$ (プレス圧をさり、金型をプレスからとりだし、さらに金型から加硫ゴムをとりだし水中に投入するまでの時間)の実測例をTable 3にかかげる。このデータを参考にしながら、つぎの計算基準をおく。

<i> ( $\theta_1 - \theta_0$ )での予熱はむしする。

<ii> ( $\theta_4 - \theta_3$ )での加熱は加硫温度のままで温度いかはなかつたものとする。

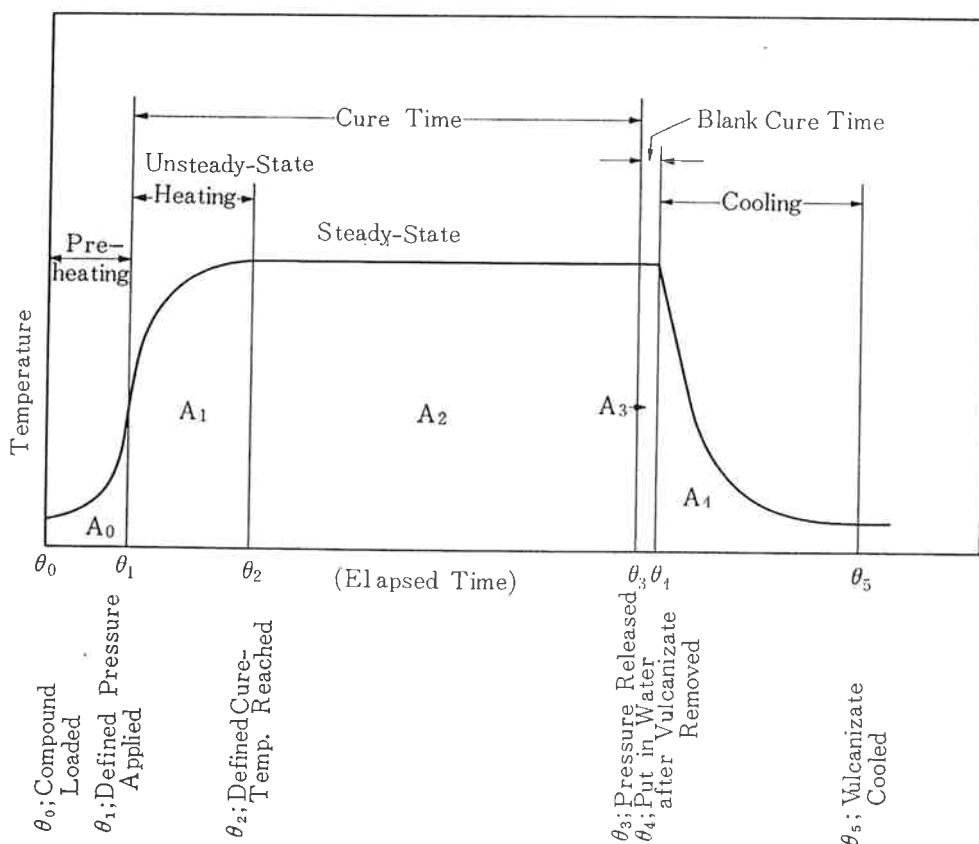


Fig. 3 Schematic Diagram of the Midplane Temp. versus Elapsed Time in Rubber Sheet on a Cure Cycle.

**Table 3** Elapsed Time ( $\theta_1 - \theta_0$ ) from the Moment as Compound Loaded to the Defined Pressure Applied, and the One ( $\theta_4 - \theta_3$ ) from the Pressure Released to the Moment as Vulcanizate Put in Water on Press Cure Operation.

No.	Curing Temperature							
	180°C		210°C		240°C		270°C	
	$\theta_1 - \theta_0$	$\theta_4 - \theta_3$						
1	12 sec.	15 sec.	10 sec.	9 sec.	10 sec.	8 sec.	11 sec.	7 sec.
2	12	8	9	9	8	7	12	10
3	9	9	10	10	9	7	12	9
4	10	9	10	10	10	7	12	8
5	8	9	10	10	11	8	11	8
6	9	9	11	10	14	9	13	8
7	10	10	10	9	10	8	11	8
8	10	15	11	9	10	8	11	8
9	8	8	10	10	11	10	11	9
10	—	—	10	10	—	—	—	—
Ave.	10	10	10	10	10	8	11	8

<iii>  $\theta_4 - \theta_3 = 10$  秒とする。そのためふつういわれている加硫時間より 10秒 かんながくなる。たとえば 25秒 加硫したものは実質上 35秒 加硫したものとしてとりあつかう。ただし“加硫時間”(Cure Time)という用語は従来の慣習にしたがう。

<iv> シート内部が加硫温度にたっするまえに金型からとりだすと、シート表面はあきらかに金型温度にたっしているので、シート断面の温度分布は表面でたかく、内部でひくい凹形をなしている。そのため冷却をはじめたとき、一部の熱は内部にむかってながれ、ほかは表面にむかってながれる。そのため、内部温度はすこしたかくなるはずだがこれはむしる。

### [3] 加硫度

#### (1) 加硫度の定義

加硫速度は次式(7)であらわされるものとする<sup>3)</sup>。

$$\frac{d\nu}{d\theta} = k(\nu_{\infty} - \nu) \quad (7)$$

$\nu_{\infty}$ : 極限の網目数 [mol/g]

$\nu$ : 時間  $\theta$  後の網目数 [mol/g]

$k$ : 速度恒数 [1/sec]

また、 $k$ についてはよくしられている Arrhenius の式がある。

$$k = A e^{-E/RT} \quad (8)$$

$A$ : 恒数

$E$ : 活性化エネルギー (= 22600 cal/mol)<sup>7)</sup>

R: ガス恒数 (= 1.987 cal/mol·deg)

T: 絶対温度 (°K)

(7), (8)式のかんけから、温度 T, 時間  $\theta$  のあいだにおこなわれる加硫反応のもっとも一般的な表示はつきのごとくなる。

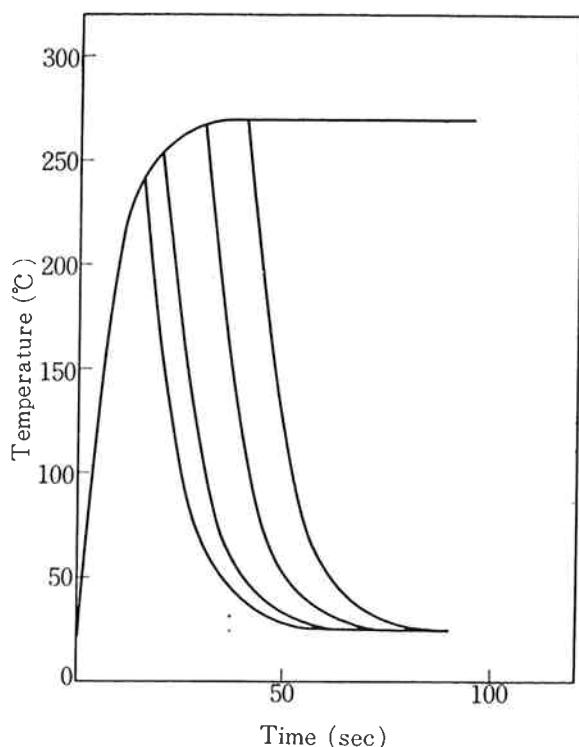
$$I = \int_0^{\theta} \frac{d\nu}{\nu_{\infty} - \nu} = A \int_0^{\theta} e^{-E/RT} d\theta \quad (9)$$

$$I_0 = I/A \quad (10)$$

ここでは、(10)式をもって加硫度と定義する。温度 Tについて前節でもとめたように、昇温、冷却の過程では非定常的、いいかえれば時間 ( $\theta$ ) の推移とともに変化する関数  $T=f(\theta)$  となる。縦軸に  $e^{-E/RTf(\theta)}$ 、横軸に  $\theta$  をとると、 $\theta$  にたいし  $e^{-E/RTf(\theta)}$  のえがく曲線の面積がもとめる加硫度である。

#### (2) 加硫度の数値計算

(9)式は純解析的には積分できないので、近似計算でもとめることになる。グラフにえがいてグラニメーターでもとめる方法、あるいはこれに準ずる方法は、たとえば、50°C で  $e^{-E/RT} = 5 \times 10^{-16}$  であるにたいし、150°C では約  $2 \times 10^{-12}$  と  $10^4$  倍もおおきくなるので適用できない。そのため、Simpson の第1および第2公式をもち、さらに電算機をく使して数値計算した。いま、シートを金型からとりだしてのち、水冷したときと空冷するときの加硫度 (Fig. 3 の A<sub>4</sub> に相当する部分)をもとめ Table 4 にかかげる。150°C、10分加硫の加硫度があとのべるよう 124.4 × 10<sup>11</sup> であるにたいし、同温度加



**Fig. 4** Example of Unsteady-State Cure.

硫物の空冷、水冷による加硫度の差は約  $3.2 \times 10^{-1}$  で、  
3 %未満の相対誤差となり、かならずしも問題にしなくてよいが  $180^{\circ}\text{C}$  以上ではむしろできないものとなる。

**Table 4** Cure Intensity  $\times 10^{-11}$  (versus Temp.) Brought Forth on the Way of Cooling Process of Rubber Sheet ( $15 \times 15 \times 2$  mm) by Static Water and/or Air

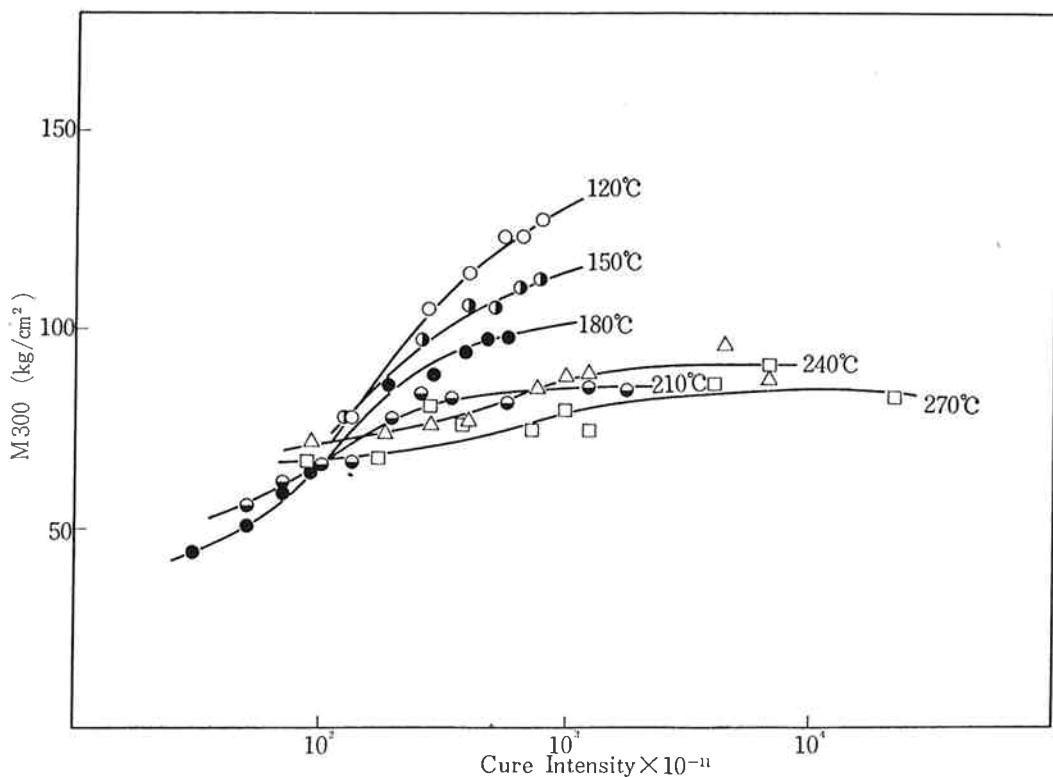
Temp.	Cooling	
	Water	Air
120° C	0.06074	0.36454
150° //	0.4056	3.15945
180° //	5.7424	14.76737
210° //	10.6127	67.15019
240° //	43.1239	305.72214
270° //	134.75597	860.19399

### (3) 加硫時間と加硫度

温度約150°Cまでは加硫時間をもって加硫度の目安としてさしつかえないが、温度がたかくなるとかならずしも加硫度の目安にならなくなる。Fig 3 の模式図でさだめた加硫温度にたっするまでの加硫度を  $A_1$ 、加硫時間の終点までを  $A_2$  さらに金型からシートをとりだすまでを  $A_3$ 、冷却過程のそれを  $A_4$  として

$$I_0 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

$$\Delta I_0/I_0 = (A_1 + A_4)/I_0 \quad \dots \dots \dots \quad (13)$$



**Fig. 5** 300 % Modulus of CR Vulcanize versus Cure Intensity and Temperature.

Table 5 Cure Intensity Ratio  $(A_1 + A_4)/I_0 \times 100$  versus Curing Temperature and Time.

Cure Temp. (°C)	Cure Time	$I_0 \times 10^{-11}$	$(A_1 + A_4) \times 10^{-11}$	$(A_1 + A_4)/I_0 \times 100\%$
120	1hr.20'	129.44175	0.51144	0.40
	2hr.40'	259.046015	"	0.20
	4hr.00'	388.650815	"	0.13
	5hr.20'	518.255615	"	0.10
	6hr.40'	647.860415	"	0.08
	8hr.00'	777.465215	"	0.06
150	10'	124.393961	3.753211	3.0
	20'	250.279961	"	1.5
	30'	376.165961	"	0.99
	40'	502.051961	"	0.74
	50'	627.937961	"	0.59
	60'	753.823961	"	0.49
180	30"	31.05134	24.83074	80.0
	45"	48.7198	"	51.0
	1'00"	68.37494	"	36.3
	1'15"	87.03674	"	28.5
	2'30"	180.34574	"	13.8
	3'45"	273.65474	"	9.1
	5'00"	366.96374	"	6.8
	6'15"	460.2774	"	5.4
	7'30"	553.58174	"	4.5
	15"	45.2374	99.63273	220.0
210	20"	70.96404	"	140.0
	25"	99.63273	"	100.0
	30"	129.23563	"	77.1
	40"	188.44143	"	52.9
	50"	247.64723	"	40.2
	1'00"	306.85303	"	32.5
	2'00"	662.08783	"	15.0
	3'00"	1017.32263	"	9.8
	5'00"	1727.79223	"	5.8
	10"	89.20863	390.6699	438.0
240	15"	172.48987	"	226.0
	20"	270.908354	"	144.0
	30"	390.66099	"	100.0
	40"	743.6754	"	52.5
	50"	979.0124	"	39.9
	1'00"	1214.349	"	32.2
	3'00"	4038.3934	"	9.7
	5'00"	6862.4374	"	5.7
	5"	95.320981	1309.37393	1370.0
	10"	294.20643	"	445.0
270	20"	937.67036	"	140.0
	30"	1692.31193	"	77.4
	40"	2458.18793	"	53.3
	50"	3224.06393	"	40.6
	1'00"	3989.93993	"	32.8
	3'00"	13180.45193	"	9.9
	5'00"	22370.96393	"	5.8

をもとめ Table 5 に表示する。 $\Delta I_0/I_0$  は加硫時間を加硫度の目安としたとき、実質的にどのくらい食違をしようとするかの目安である。たとえば 150°C, 10 分加硫で  $\Delta I_0/I_0 = 3.0\%$  であるから ますます許容できるとしても、180°C 以上では数 10%，あるいは 100% をこえるものとなり、加硫時間で加硫度をしめすことの不合理性を

しめす。

#### [4] 加硫度と物性値

高温、高速加硫をおこなうと加硫時間をもって加硫度にかえることができなくなるので、加硫度を計算してもとめることになる (Table 5)。おのとの時間と温度、さらに加硫度のかんけいを Table 6 にしめす。120°～

**Table 6** Cure Time to Cure Intensity versus Temperature.  
(The Numbers in Parenthesis Show Cure Intensity.  $I_0 \times 10^{11}$ )

$I_0 \times 10^{11}$	Curing Temperature					
	120°C	15°C	180°C	210°C	240°C	270°C
30~35			30" (31.1)			
45~50			45" (48.7)	15" (45.2)		
65~75			1'00" (68.4)	20" (71.0)		
85~95			1'15" (87.0)	25" (99.6)	10" (89.2)	5" (95.3)
120~130	1hr.20' (129.4)	10' (124.4)		30" (129.2)		
170~190			2'30" (180.3)	40" (188.4)	15" (172.5)	
250~300	2hr.40' (259.0)	20' (250.3)	3'45" (273.7)	50" (247.6)	20" (270.9)	10" (294.2)
300~400	4hr.00' (388.7)	30' (376.2)	5'00" (367.0)	1'00" (306.9)	30" (390.7)	
400~500			6'15" (460.3)			
500~600	5hr.20' (518.3)	40' (502.1)	7'30" (553.6)			
600~700	6hr.40' (647.9)	50' (627.9)		2'00" (662.1)		
700~800	8hr.00' (777.5)	60' (753.8)			40" (743.7)	
900~1000				3'00" (1017.3)	50" (979.0)	20" (937.7)
1000~1500					1'00" (1214.3)	
1500~2000				5'00" (1727.8)		30" (1692.3)
2500~3000						40" (2458.2)
3000~3500						50" (3224.1)
4000					3'00" (4038.4)	1'00" (3989.9)
6000					5'00" (6862.4)	
10000						3'00" (13180.5)
20000						5'00" (22371.0)

150°C のはん用では 10° 則がよくなりたっている。

#### (1) 常温物性

##### 1) $H_S$ . (Table 7)

おなじ加硫度でも加硫温度がたかくなるとたさはひくくなる傾向をしめす。

##### 2) $T_B$ . (Table 7)

おなじ加硫度でも加硫温度がたかくなると引張強さはやや低下する傾向をしめす。

##### 3) $E_B$ . (Table 8)

たとえば 120°C で加硫するさい加硫度がますと急に伸びはてい下するが、270°C のような高温になると加硫度がましてもそれほど伸びはていかしない。

##### 4) $M_{300}$ (Table 8)

おなじ加硫度でも加硫温度がたかくなると 300% モジュラスはあきらかにてい下する。

#### (2) 老化特性

##### 1) たさ変化 $\Delta H_S$ (Table 9)

おなじ加硫度でも加硫温度がたかくなるとたさ変化がおおきい。

##### 2) 引張強さ残留率 $A_R(T_B)$ (Table 9)

加硫温度がたかくなると  $T_B$  残留率はややたかくなる。

##### 3) 伸び残留率 $A_R(E_B)$ (Table 10)

加硫温度がひくく、加硫度のたかいところで  $E_B$  残留率はたかくなる。

##### 4) 300% モジュラス残留率 $A_R(M_{300})$ (Table 10)

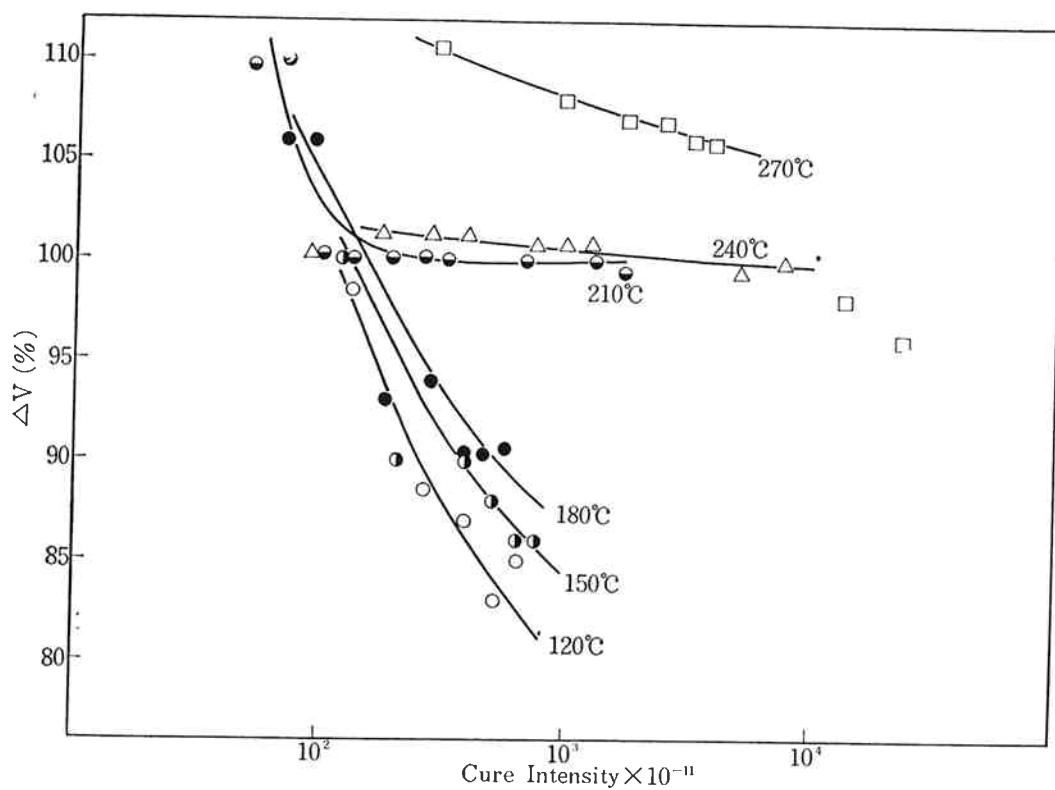


Fig. 6 Swelling ( $\Delta V$ ) by ASTM No. 3 Oil of CR Vulcanize versus Cure Intensity and Temperature.

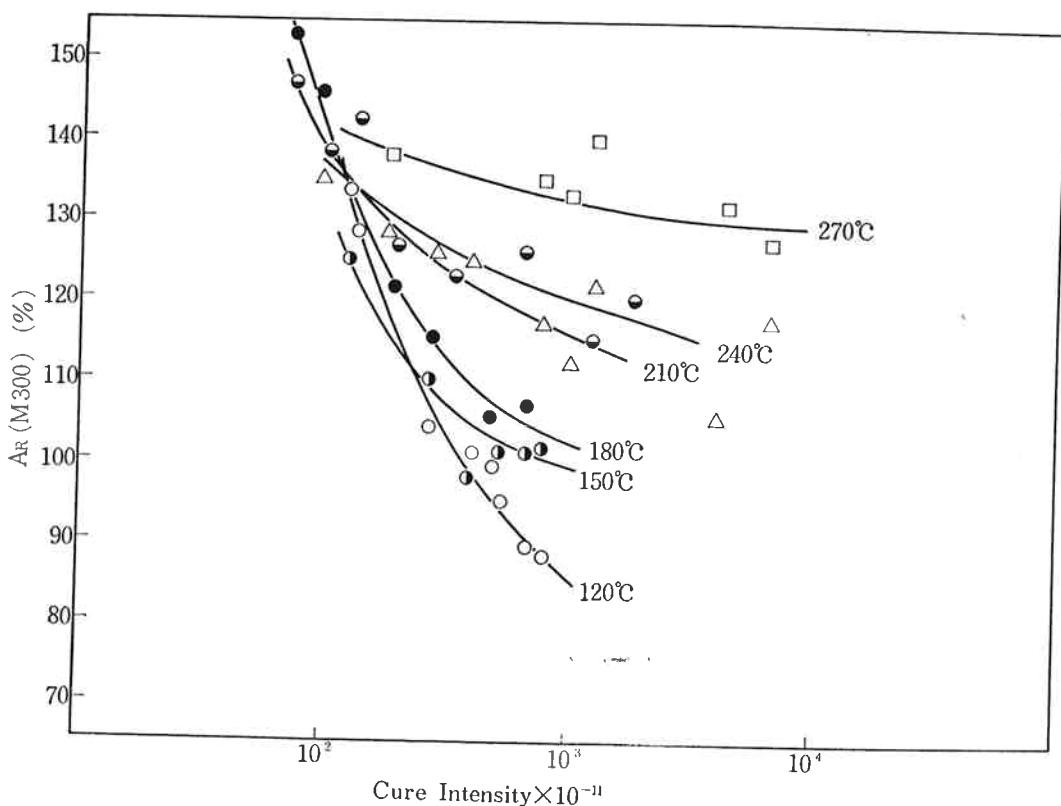


Fig. 7 300% Modulus Retention  $A_R$  (M300) by Test Tube Heat Aging (120°C  $\times$  72 hr) versus Cure Intensity and Temperature.

Table 7 Hardness ( $H_S$ ) and Tensile Strength ( $T_B$ ) versus Cure Intensity and Temperature.

Item	$I_0 \times 10^{-11}$	R. C. T*			Curing Temperature				
		hr.	min.	sec.	120°C	150°C	180°C	210°C	240°C
$H_S$	30~35		2	40			52		
	45~50		3	50			56	56	
	65~75		5	30			57	58	
	85~95		7	10			57	58	
	120~130		10	00	60	59	57	58	43
	170~190		14	20			58	60	
	250~300		21	50	61	60	58	60	57
	300~400		27	50	62	61	59	60	58
	400~500		35	45			60		
	500~600		43	40	63	61	60		
	600~700		51	40	63	62		60	
	700~800		59	40	63	62			
	90~1000	1	15					59	
	1000~1500	1	39				60	59	59
	1500~2000	2	19					59	
	2500~3000	3	38				60		59
	3000~3500	4	18						59
	4000	5	18					60	59
	6000	6	57					60	
	10000	13	14						61
	20000	26	29						62
$T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	30~35		2	40			168		
	45~50		3	50			194	190	
	65~75		5	30			212	198	
	85~95		7	10			222	207	170
	120~130		10	00	232	239	230		148
	170~190		14	20			238	213	226
	250~300		21	50	233	242	250	235	220
	300~400		27	50	240	238	236	218	207
	400~500		35	45			236		
	500~600		43	40	234	249	235		
	600~700		51	40	226	256		236	
	700~800		59	40	233	239			192
	900~1000	1	15					229	207
	1000~1500	1	39						217
	1500~2000	2	19					224	
	2500~3000	3	38						233
	3000~3500	4	18						204
	4000	5	18						210
	6000	7	57						216
	10000	13	14						221
	20000	26	29						217

\* R C. T = Reduced Cure Time to 150°C Cure Temp.

てい温、高加硫度のところで  $M_{300}$  の変化はちいさく高温、高加硫度において  $M_{300}$  の変化はおおきい。

### (3) 耐油性 (ASTM 3号油) (Table 11)

高温加硫において、芳香族系オイルによる膨潤はあきらかにおおきくなる。

### [5] クロロレンゴムの加硫温度と物性

ここで用いた活性化エネルギーの値は J. G. Lowenstein<sup>8)</sup> らが 250°F(121°C)~320°F(160°C) のはん曲でもとめたものであり、さらに、牛尾、吉川<sup>7)</sup> ら

が 25°~145°C のはん曲でもとめよい一致をみたものである。それであるから 120°~270°C の加硫温度にひかくするとマイルドな条件下にもとめられたものであるが、それはむしろだ当である。なぜなら、200°C をこえるような温度になると、分解反応そのほか副反応がさかんになるとかんがえられるからである。加硫のもんだいは、しおせん架橋密度のもんだいであり、C.R.の有効架橋密度と物性値のあいだにはいっぽんにつぎのかんけいがある。

もっともおなじく適量の架橋密度といっても  $T_B$  を最

Table 8 Elongation ( $E_B$ ) and 300% Modulus ( $M_{300}$ ) versus Cure Intensity and Temperature.

Item	$I_0 \times 10^{-11}$	R. C. T*			Curing Temperature					
		hr.	min.	sec.	120°C	150°C	180°C	210°C	240°C	270°C
$E_B$ (%)	30~35	2	40			750				
	45~50	3	50			780	740			
	65~75	5	30			770	650			
	85~95	7	10			700	640	520	500	
	120~130	10	00	620	630		660			
	170~190	14	20			600	560	650		
	250~300	21	50	510	520	580	610	580	590	
	300~400	27	50	490	490	530	550	580		
	400~500	35	45			520				
	500~600	43	40	470	510	530				
	600~700	51	40	450	480		580			
	700~800	59	40	450	470			500		
	900~1000	1	15				530	510	580	
	1000~1500	1	39					590		
	1500~2000	2	19				520		560	
	2500~3000	3	38						580	
	3000~3500	4	18						560	
	4000	5	18					500	570	
	6000	7	57					530		
	10000	13	14						530	
	20000	26	29						490	
$M_{300}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	30~35	2	40			44				
	45~50	3	50			51	56			
	65~75	5	30			59	62			
	85~95	7	10			65	67	72	65	
	120~130	10	00	78	78		67			
	170~190	14	20			86	77	74		
	250~300	21	50	105	98	89	85	76	68	
	300~400	27	50	114	106	95	84	78		
	400~500	35	45			97				
	500~600	43	40	123	105	97				
	600~700	51	40	123	111		82			
	700~800	59	40	127	113			85		
	900~1000	1	15				86	88	83	
	1000~1500	1	39					84		
	1500~2000	2	19				85		76	
	2500~3000	3	38						75	
	3000~3500	4	18						80	
	4000	5	18					98	75	
	6000	7	57					86		
	10000	13	14						87	
	20000	26	29						90	

有効架橋密度	小	適量	大
かたさ( $H_S$ )	低	中	高
引張強さ( $T_B$ )	低	高	低
伸び( $E_B$ )	小	大	小
300%モジュラス( $M_{300}$ )	低	中	高
耐油膨潤度( $\Delta V$ )	大	中	小

高にするためには、 $E_B$  のそれよりもたかくしなければならず両者かならずしも一致はしない。

高温度で加硫すれば加硫度に比例して有効架橋密度はたかくなるとかんがえたいところであるが、前節およ

び Table 8, Table 11 でみたように加硫物の物性値はかならずしもそのような傾向をしめしていない。高温加硫で加硫度をたかめてみても、 $H_S$ ,  $T_B$ ,  $M_{300}$ はややひくく、 $E_B$ は反対にややたかく、また耐油膨潤度( $\Delta V$ )はやや大きい。このような現象は  $T_B$  が極大値をしめすまえの低加硫度のあるはん間ににおいてもみられることがある。したがってこれは一種の加硫もどりともみなせる。加硫もどりはゴムを構成する分子が熱的に、また化学的に、分解切断して架橋密度が低下することによっておこるものである。N Rは最適加硫時間をこえると“加硫もどり”の現象がみられるようになるが、C Rのそれ

**Table 9** Hardness Changing ( $\Delta H_s$ ) and Tensile Strength Retention  $A_R$  ( $T_B$ ) by Heat Aging (120°C × 72hr) versus Cure Intensity and Temperature.

Item	$I_0 \times 10^{-11}$	R. C. T*			Curing Temperature				
		hr.	min.	sec.	120°C	150°C	180°C	210°C	240°C
$\Delta H_s$	30~35	2	40				8		
	45~50	3	50				7	6	
	65~75	5	30				6	5	
	85~95	7	10				6	5	
	120~130	10	00	2	5		5	3	0
	170~190	14	20				4		
	250~300	21	50	1	4	5	3	3	
	300~400	27	50	1	3	4	3	3	4
	400~500	35	45			3		3	
	500~600	43	40	0	3	3			
	600~700	51	40	0	3		3		
	700~800	59	40	0	3			2	
	900~1000	1	15				4	3	4
	1000~1500	1	39					3	
	1500~2000	2	19				4		4
	2500~3000	3	38						6
	3000~3500	4	18						6
	4000	5	18					4	6
	6000	7	57					5	
	10000	13	14						5
	20000	26	29						4
$A_R$ ( $T_B$ ) (%)	30~35	2	40			93			
	45~50	3	50			96	98		
	65~75	5	30			92	104		
	85~95	7	10			88	100	105	87
	120~130	10	00	84	82		90		
	170~190	14	20			85	103	85	
	250~300	21	50	85	87	84	92	88	86
	300~400	27	50	85	90	88	100	93	
	400~500	35	45			89			
	500~600	43	40	88	84	85			
	600~700	51	40	85	81		88		
	700~800	59	40	90	84			98	
	900~1000	1	15				87	98	98
	1000~1500	1	39					86	
	1500~2000	2	19				89		93
	2500~3000	3	38						90
	3000~3500	4	18						91
	4000	5	18					89	95
	6000	7	57					89	
	10000	13	14						94
	20000	26	29						96

\* R. C. T = Reduced Cure Time to 150°C Cure Temp.

は一定の加硫温度をこえることによってみられる。測定せい度がよく、有効架橋密度とちょくせつかんけいのある  $M_{300}$  耐油  $\Delta V$  によってもっとくわしくみよう。Fig. 6 に  $M_{300}$  を、Fig. 7 に耐油  $\Delta V$  を加硫度と加硫温度のかんけいにおいてしめす。

高温、高速加硫からみれば比較的ひくい 120°~150°C で長時間加硫して加硫度をますと  $M_{300}$  はたかくなり耐油膨潤度  $\Delta V$  も低下し、有効架橋密度がましてくる。いっぽう、高温加硫すると  $M_{300}$  は一定値以上には増大せ

ず、また  $\Delta V$  も低下せず、有効架橋密度が増加しないことをしめす。高温加硫すると分子の分解せつ断反応もさかんになり、有効架橋密度は増加しないのである。じつ、270°C で 5 分以上かりゆうすると分解反応がけん著にみとめられるようになる。老化テストまえの物性をもんだいにしているかぎり、末端基をのどいて分子のいかかる部分が分解、せつ断したとしても有効架橋密度がふえないというてんではおなじである。ただし老化テスト後の物性をもんだいにするときは分子主鎖のせつ断

**Table 10** Elongation Retention  $A_R(T_B)$ , 300% Modulus Retention  $A_R(M_{300})$  by Heat Aging ( $120^\circ\text{C} \times 72\text{hr}$ ) versus Cure Intensity and Temperature.

Item	$I_0 \times 10^{-11}$	R. C. T*			Curing Temperature					
		hr.	min.	sec.	120°C	150°C	180°C	210°C	240°C	270°C
$A_R$ ( $E_B$ ) (%)	30~35	2	40				69			
	45~50	3	50				75	74		
	65~75	5	30				78	87		
	85~95	7	10				78	87		
	120~130	10	00	85	86		87	91	82	
	170~190	14	20				83	95	83	
	250~300	21	50	96	96	89	88	87	82	
	300~400	27	50	98	102	91	96	91		
	400~500	35	45			97				
	500~600	43	40	102	97	91				
	600~700	51	40	102	94		97			
	700~800	59	40	108	89			93		
	900~1000	1	15					91	96	95
	1000~1500	1	39						88	
	1500~2000	2	19					91		88
	2500~3000	3	38							84
	3000~3500	4	18							88
	4000	5	18						90	88
	6000	7	57						92	
	10000	13	14							87
	20000	26	29							88
$A_R$ ( $M_{300}$ ) (%)	30~35	2	40			188				
	45~50	3	50			175	163			
	65~75	5	30			153	147			
	85~95	7	10			146	143	135	97	
	120~130	10	00	127	125		145			
	170~190	14	20			121	127	128		
	250~300	21	50	104	110	115	117	126	138	
	300~400	27	50	101	98	110	123	125		
	400~500	35	45			102				
	500~600	43	40	95	101	111				
	600~700	51	40	89	102		126			
	700~800	59	40	88	102			117		
	900~1000	1	15					115	112	117
	1000~1500	1	39						122	
	1500~2000	2	19					120		131
	2500~3000	3	38							135
	3000~3500	4	18							133
	4000	5	18						105	140
	6000	7	57						117	
	10000	13	14							132
	20000	26	29							125

か、架橋のせつ断、分解かのみきわめがひつようになる。つぎに架橋密度と老化持性のかんけいを概かつする。

有効架橋密度	小	中	大
かたさ変化 ( $\Delta H_S$ )	大	中	小
引張強さ変化率 $A_C(T_B)$	一	中	小
伸び変化率 $A_C(E_B)$	一大	中	小
300%モジュラス変化率 $A_C(M_{300})$	大	中	小

いいかえれば老化前に加硫物の架橋密度をたかくして

おけば老化テスト後の物性値の変化が小さいことをしめす。ほんらいCRは化学構造的に熱老化はうけにくいのである。さらにイオウを使用しない金属加硫ができるので老化テスト中劣化はあまりうけない。がしかし加硫反応がすすみ、そのため物性の変化がみられることがおおいのである。つぎに老化後の  $M_{300}$  を残留率として Fig. 7 のグラフにしめす。

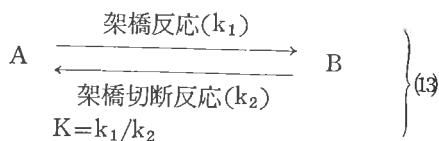
高温度で加硫したものほど、加硫度にはあまりかかわりなく  $M_{300}$  の変化がおおきいことをしめす。

老化テスト中に架橋反応が進行し架橋密度がぞう加し

**Table 11** Swelling ( $\Delta V$ ) by ASTM No. 3 Oil (100°C × 70 hr) versus Cure Intensity and Temperature.

Item	$I_0 \times 10^{-11}$	R. C. T*			Curing Temperature				
		hr.	min.	sec.	120°C	150°C	180°C	210°C	240°C
$\Delta V$ (%)	30~35		2	40			119		
	45~50		3	50			118	109	
	65~75		5	30			106	110	
	85~95		7	10			107	101	102
	120~130		10	00	99	100			97
	170~190		14	20			93	100	106
	250~300		21	50	88	90	94	100	
	300~400		27	50	85	90	92	106	114
	400~500		35	45			92	100	106
	500~600		43	40	83	88	93		
	600~700		51	40	85	86			
	700~800		59	40	86	86			
	900~1000	1	15					99	
	1000~1500	1	39					99	104
	1500~2000	2	19						104
	2500~3000	3	38					97	108
	3000~3500	4	18						
	4000	5	18						107
	6000	7	57						107
	10000	13	14					104	106
	20000	26	29					97	106
								100	
									98
									96

たのである。いいかえれば 270°C ではもはや進行しなかった架橋反応がより低温である 120°C のふん囲気中でふたたび開始され進行することを暗示する。



いま、架橋反応もほかの化学反応とおなじく化学平衡がなりたつものとかんがえてみよう。平衡恒数 (K) は反応温度により当然かわる。高温度加硫であるほど、(13)式でしめす平衡恒数 K は小さくなり、逆反応である架橋の切断がさかんになる。ほかのゴムにも多分おなじことはなりたつとおもわれるが、CR に比して分子主鎖の切断がおこりやすく、同一現象が観察されにくいものとかんがえる。切断した架橋は、なおアクトイブな架橋点としてのこるものとかんがえられ、よりひくい、平衡恒数のおおきい温度にもってゆけばふたたび反応は進行し、架橋密度はたかくなるとかんがえる。

以上、架橋反応に化学平衡の概念を導入してみると、高温、高速加硫でえられる加硫物のかく種さまざまな性質に单一で完全なこたえをあたえることができる。

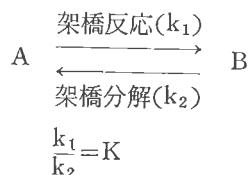
#### 4. まとめ

ふつう常識的には加硫時間が加硫度の目安であり、尺度となっている。標準的な温度 130~160°C で加硫す

るかぎり、加硫時間を加硫度の尺度とすることはとうぜんただしく、合理的である。ところが 200°C をこえるような高温で短時間加硫すると伝熱抵抗のかんけいで、昇温、冷却など非定常領域における加硫反応で加硫する比率がたかまるので、もはや加硫時間は加硫度の尺度としてかならずしも役立たなくなる。そのため加硫度としてもっと合理的なつぎの量を定義する。

$$I_0 = \int_0^\theta e^{-E/RT} d\theta$$

このように定義された加硫度をもって高温、高速加硫した加硫物のかく種特性を検討したところ、加硫反応においても架橋を形成するところの正反応と、それを切断、分解する逆反応が化学平衡をたもつという考にとらつた。高温度で加硫するほど



でしめされる平衡恒数 K は小さく、“加硫度”をましても（有効）架橋密度はぞう加しない。有効架橋密度が小さいことから、加硫物のかたさ ( $H_S$ )、引張強さ ( $T_B$ )、300% モジュラス ( $M_{300}$ ) は加硫度のわりにはひくく、伸び ( $E_B$ )、耐油膨潤度 ( $\Delta V$ ) はおおきくなる。このようにしてえられた加硫ゴムをひかくてき低温、たとえば

120°C のふんい気中にもってみると、平衡恒数 K がまえと違つておおきくなるため、正反応が進行し、架橋密度がぞうかしてくる。そのため老化テスト前後の物性变化は加硫度のわりにはおおきくなる。天然ゴム (NR) は加硫時間をながくすることにより加硫もどりの現象がみられるが、CR はその分解温度まで加硫温度をたかくする過程において加硫もどりに似た現象がみられる。実際の操作面において、高温度であるほど加硫ゴムの金型にたいする粘着性は小さくなり、とり出しが容易となる。はん面、鋭角部が損傷しやすくなる。なお、圧縮歪試片は 210~240°C、15 分~20 分ですぐれた値をしめしたが、くわしくは次回（第2報）にゆづる。

謝辞：本稿の作成にあたって、末次建一、吉田和美君の

協力に感謝します。

## 文 献

- 1) 久保田、五味；“日本ゴム協”，28，333 (1955).
- 2) 久保田、五味；*ibidem*, 28, 342 (1955).
- 3) 久保田；*ibidem* 28, 347 (1955).
- 4) 久保田、黒井、下田；“日本ゴム協”，29, 786 (1956)
- 5) 久保田、五味；“日本ゴム協”，30, 503 (1957).
- 6) H. McAdams; “Heat Transmission”, p. 36, (Mc Graw-Hill, New York), (1954).
- 7) 牛尾、吉川；“日本ゴム協”，31, 276 (1958).
- 8) J. G. Lowenstein, J. H. Rollins; *Rubber Age*, 78, 543 (1956).