

チウラム（TMTD）を含まない加硫系に関する検討

三新化学工業株式会社
立畠 達夫

1. はじめに

チウラム（ここでは、テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD，TT）のことをいう）は現在も汎用されている加硫促進剤の一つであり、NRをはじめとしてNBR，EPDM，SBR等さまざまなポリマーに使用されている。また、加硫促進剤としてだけでなく、CRのリターダーとしても有用であり、そのほか、殺菌作用を有していることからゴム薬品以外に農薬としても使用されている。

しかしながら、チウラムは国内では平成3年に変異原性が認められると指摘され、さらに農薬による水質汚染の問題から、平成6年には水質汚濁防止法によって規制されることとなった。

また、ヨーロッパでは、加硫促進剤の発ガン性ニトロソアミンが問題となっており、チウラムもこのなかの化合物の一つとして挙げられている。

このように、チウラムは3つの点で問題となっており、その代替を求める声が高くなってきている。

そこで、今回はチウラムを含まない代替の加硫系を、市販のもので、なおかつできるだけ非ニトロソアミン系の加硫促進剤を用いて検討を行った例を中心に紹介する。

5種のポリマー（NR，EPDM，NBR，IIR，CR）で検討を行ったところNR配合，IIR配合，CR配合では興味深い結果が得られたが、EPDM配合，およびNBR配合では、ニトロソアミンを発生する他のチウラム系促進剤（TS，TETなど）や、ジチオカルバミン酸塩系促進剤（PZ，EZなど）なしでは充分な物性を得ることができなかった。

ここでは、主としてNR配合，IIR配合，CR配合について検討した結果を中心にまとめてみた。

2. 供試材料及び試験項目

表 - 1 に本試験に供した加硫促進剤を示す。また、表 - 2 に試験項目及び試験条件を示す。

表 - 1 供試した加硫促進剤

商品名	化学名（JIS略号）	ニトロソアミン生成の有無
サンセラーD	N，N' - ジフェニルグアニジン（DPG）	
サンセラーM	2 - メルカプトベンゾチアゾール（MBT）	
サンセラーDM	ジベンゾチアジルジスルフィド（MBTS）	
サンセラーHM	2 - メルカプトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩（CMBT）	
サンセラーCM	N - シクルヘキシルベンゾチアジル - 2 - スルフェンアミド（CBS）	
サンセラーNS	N - tert - ブチルベンゾチアジル - 2 - スルフェンアミド（BBS）	
サンセラー22 - C	エチレンチオ尿素（EU）	
サンセラーTT	テトラメチルチウラムジスルフィド（TMTD）	×
サンセラーTET	テトラエチルチウラムジスルフィド（TETD）	×
サンセラーTRA	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド（DPTT）	×
サンセラーPZ	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZnMDC）	×
サンセラーEZ	ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（ZnEDC）	×
サンセラーTE	ジエチルジチオカルバミン酸テルル（TeEDC）	×

: ニトロソアミンを生成しない

×: ニトロソアミンを生成する

表 - 2 試験項目及び条件

試験項目	試験条件
レオメーター試験 引張試験 圧縮永久ひずみ性試験	モンサントレオメーター100Sを使用 オシレーティング角±1° プレス加硫（温度は別記）（以下，JIS K 6301に準拠） プレス加硫（温度は別記），圧縮率25% ギアオープンにて熟老化（温度，時間は別記）

3 . NR配合

3 - 1 試験の目的

NR配合においてTTは、スルフェンアミド系促進剤の二次促進剤として加硫調整（加硫時間の短縮）に用いられている。今回の試験では、低温での加硫（130℃）においても加硫速度を落とさず、加硫時間を短縮することを目的として、二次促進剤の検討を行った。

3 - 2 結果

表 - 3 に本試験のゴム配合を示す。この配合に更に加硫促進剤を各種配合し130℃におけるレオメーター試験、および引張試験を行った。

表 - 3 NR配合におけるゴム配合

NR	RSS # 1	100 (重量部)
HAF	カーボンブラック	50
	ナフテン系プロセスオイル	5
	ステアリン酸	1
	亜鉛華 3号	5
	硫黄	1.5
	加硫促進剤	変量

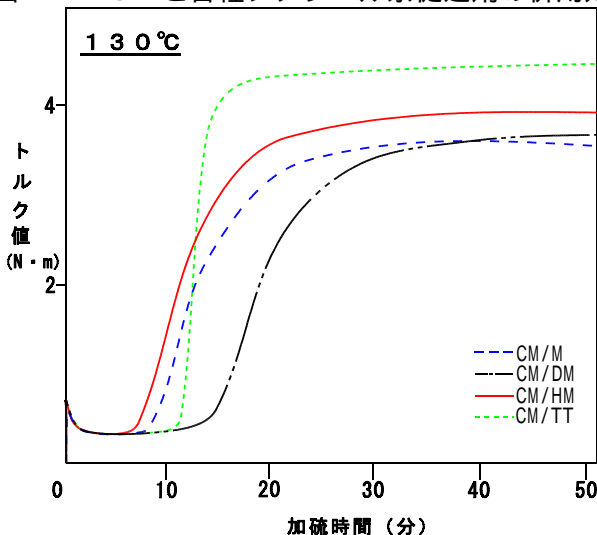
3 - 2 - 1 加硫促進剤の選定

加硫促進剤の配合は表 - 4 に示す。

表 - 4 CMと各種チアゾール系促進剤の併用比

No.	1-1	1-2	1-3	1-4
サンセラーCM (phr)	0.8	0.8	0.8	0.8
サンセラーM (phr)	0.4	-	-	-
サンセラーDM (phr)	-	0.4	-	-
サンセラーHM (phr)	-	-	0.4	-
サンセラーTT (phr)	-	-	-	0.4

図 - 1 CMと各種チアゾール系促進剤の併用効果



この試験の結果（図 - 1 参照），CM / HM併用系は、加硫の立ち上がり、加硫時間およびトルク値において、CM / TT併用系には及ばないまでも、他のチアゾール系促進剤に比べ優れた効果を示したので、この併用系についてさらに深く検討することにした。

3 - 2 - 2 CM / HM併用系における変量試験

表 - 5 に示すようにCM / HMの総量および併用比を変化させた場合の、加硫特性および加硫物性の試験を行った。

表 - 5 加硫促進剤の変量

No.	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
サンセラーCM (phr)	0.3	0.5	0.7	0.4	0.6	0.8	0.5	0.75	1.0
サンセラーHM (phr)	0.7	0.5	0.3	0.8	0.6	0.4	1.0	0.75	0.5
(促進剤総量 (phr))	1.0		1.2			1.5			

図 - 2 に加硫促進剤の総量1.5phrのときの各併用比における加硫曲線を、図 - 3 に各特性値についての結果を示す。

図 - 2 CM / HM併用試験結果 (1)

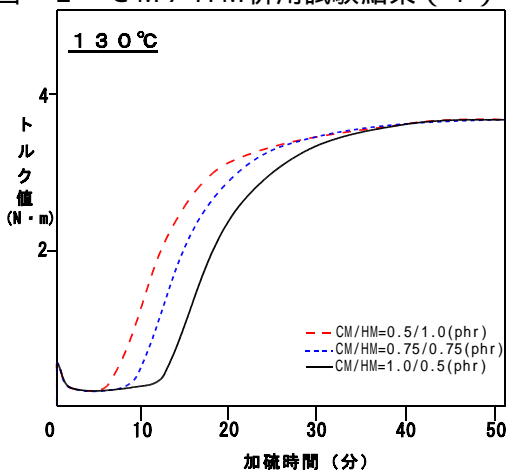
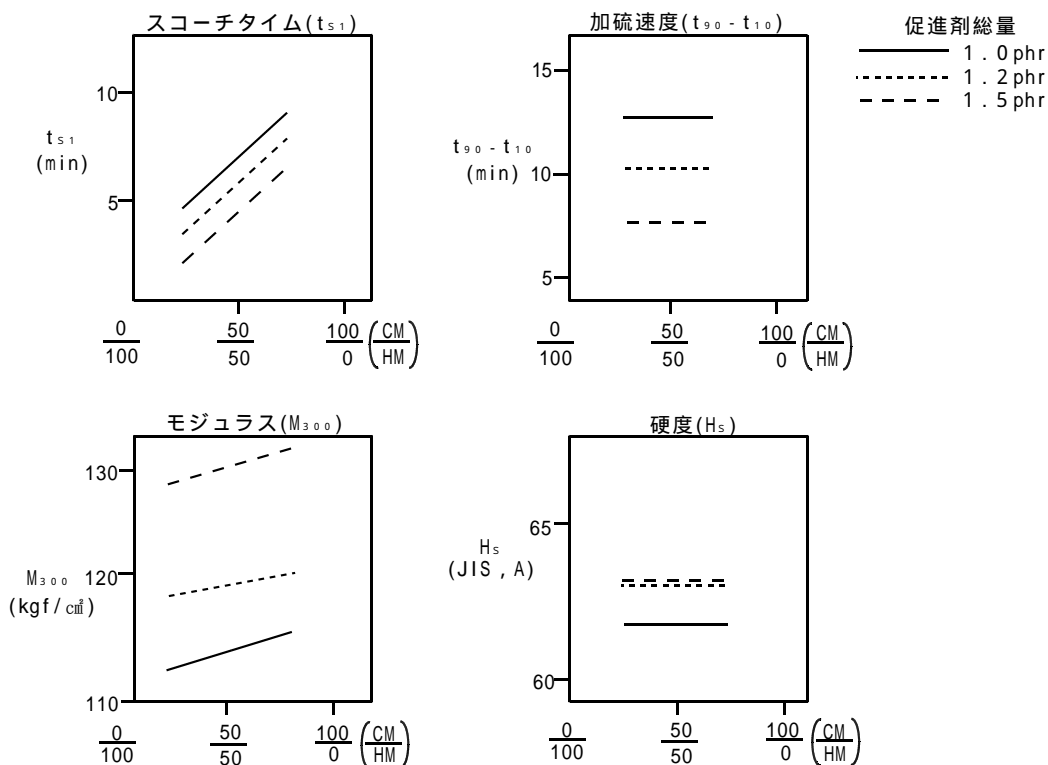


図 - 3 CM / HM併用試験結果 (2)



加硫特性については、CM/HMの総量を一定にし、併用比を変えた場合、スコーチタイム(t_{s1})は変化している。しかしそれに伴う加硫速度は、ほとんど変化していないことがわかる。

加硫物性については、モジュラスおよび硬度は加硫促進剤の総量の影響は認められるが、CM/HMの総量が一定であれば、併用比を変えた場合の影響はほとんど認められない。

3 - 3 考察

加硫特性および物性の各数値を比較すると、CM/HM併用比において、その併用比を変えることによって、加硫度および加硫速度を変えることなく、スコーチのコントロールが可能である。

また、CM/TTとの比較だが、確かに同量の配合ではその効果はTTに及ばない。しかし、CM/HM併用系では、CM単独の時の諸物性値に影響を与えずにスコーチのコントロールが可能であり、加硫調整のみを考慮に入れた場合は、HMのほうがTTよりも好ましいともいえる。

4 . I I R 配合

4 - 1 試験の目的

I I Rのチューブ配合の加硫促進剤としては、一般的に、TT/M併用系が用いられている。その、TTを使用しない加硫系が文献に報告されている(資料 - 1 参照)。そこで、それを参考にして、I I R配合におけるTTを使用しない加硫系について検討を行った。

資料 - 1 I I R / C I I R 併用に関する文献

Ein weiteres Beispiel für die Erhöhung der Vernetzungsgeschwindigkeit wird für Butylkautschuk gegeben. Hier kann der Effekt durch Zusatz von 10% Chlorbutylkautschuk erreicht werden (Tabelle 3).

Tabelle 3. Butylkautschuk: Vermeidung von TMTD durch Verschnitt IIR/CIIR

® Polysar Butyl 301	100.0	90.0	Schwefel	1.8	1.5
Polysar Chlorbutyl 1240	-	10.0	TMTD	0.8	-
Ruß N 660	70.0	70.0	Vulkacit Mercapto/C	0.5	-
Mineralöl	20.0	20.0	Vulkacit D/EGC	-	0.5
Stearinsäure	1.0	1.0	Vulcacit NZ/EG	-	1.5
Zno	3.0	3.0			
Vulkanox HS/LG	0.5	0.5			
Zerreiβfestigkeit(MPa)			12.4	12.7	
Bruchdehnung(%)			673.0	730.0	
Spannungswert(MPa)					
bei 50%			0.9	0.7	
bei 100%			1.5	1.2	
bei 300%			4.7	4.6	
Härte(Shore A)			55.0	51.0	

[Kautschuk Gummi Kunststoffe , 45(8)638(1992)]

4 - 2 結果

表 - 6 に本試験のゴム配合を示す。

表 - 6 I I R 配合におけるゴム配合

I I R ¹⁾ / C I I R ²⁾	100 (重量部)
G P Fカーボンブラック	70
パラフィン系プロセスオイル	20
ステアリン酸	1
亜鉛華 3号	5
硫黄	1.5
加硫促進剤	変量

1) I I R : Butyl 286 (M L₁₊₈ , 125 38)

2) C I I R : Chlorobutyl 1066 (不飽和度 1.5%)

4 - 2 - 1 C I I Rの使用量と加硫挙動

表 - 7 に示すように、加硫促進剤を T T / M 併用系から N S / D 併用系に替え、C I I R の使用比率を変化させてそれによる加硫挙動の変化を試験してみた。

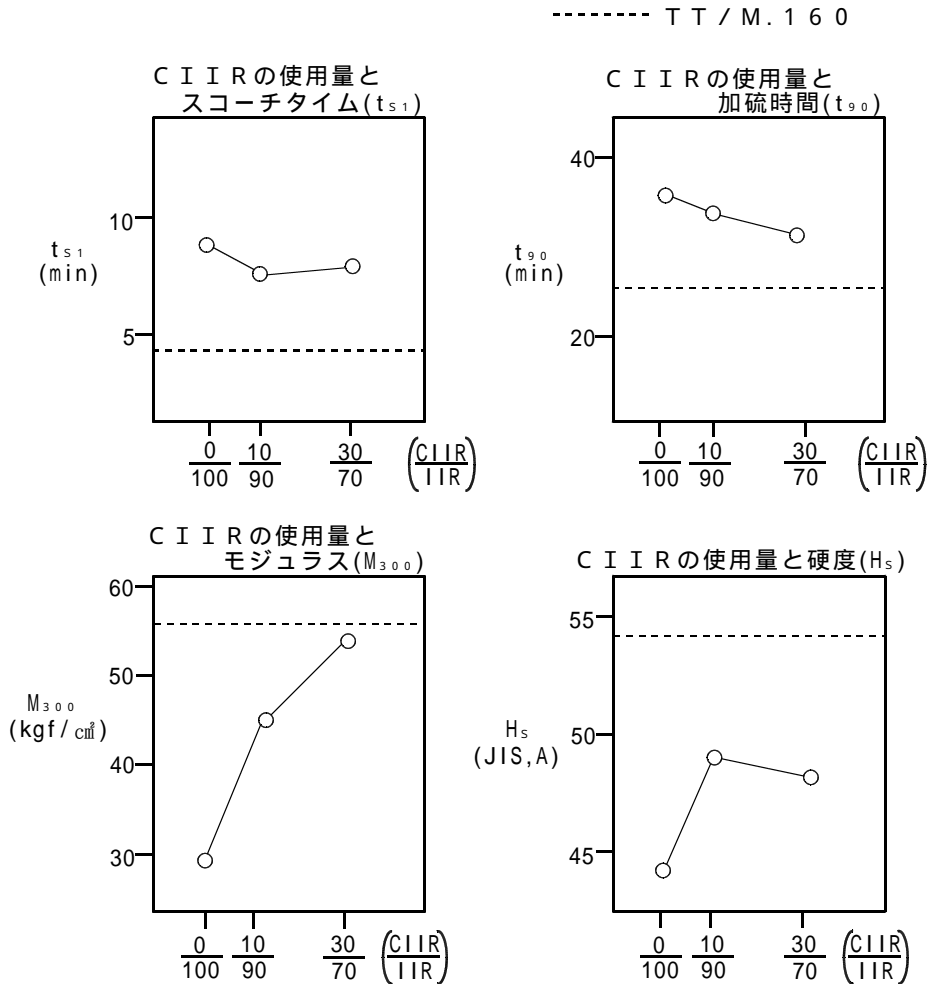
表 - 7 ポリマー及び加硫促進剤の使用比

No.	3-1	3-2	3-3	3-4
I I R	100	100	90	70
C I I R	-	-	10	30
サンセラー T T (phr)	1.0	-	-	-
サンセラー M (phr)	0.5	-	-	-
サンセラー N S (phr)	-	1.5	1.5	1.5
サンセラー D (phr)	-	0.5	0.5	0.5

結果を図 - 4 に示す。

ポリマーの一部を C I I R に置き換えることによって、物性値が高くなっていることがわかる。

図 - 4 C I I R の使用量の影響

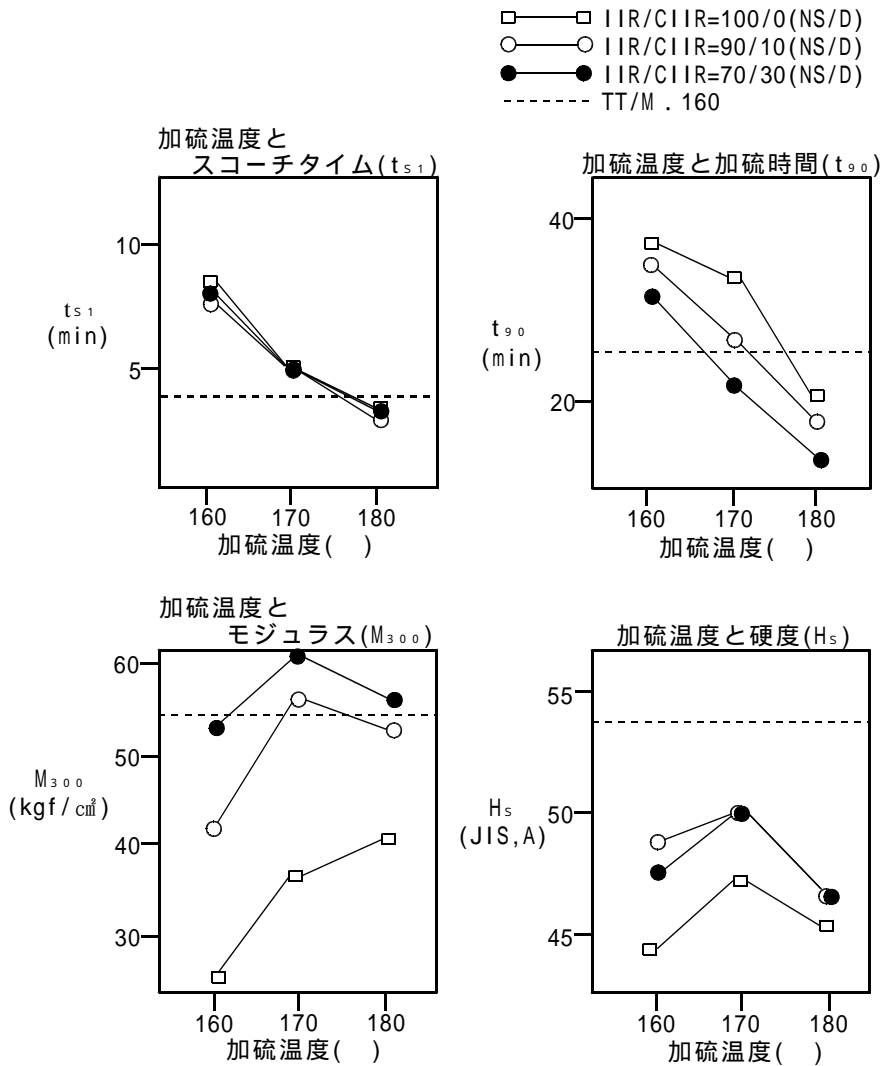


4 - 2 - 2 加硫温度の影響

C I I R の併用比を変えることで、加硫時間の短縮や加硫物性の上昇を図ることが可能なことが明らかになったが、さらに加硫温度を変え、それによる加硫挙動の変化をみた。

結果を図 - 5 に示す。

図 - 5 加硫温度の影響



加硫温度を160 から170 にすることによって、加硫速度および加硫物性のいずれも高くなっていることが分かる。ただし、加硫温度を180 にすると加硫戻りが起こり、逆効果になっている。

4 - 3 考察

文献に記載されているようにTT/M併用系の代替としてNS/D併用系としポリマーをIIR/CIIRブレンド(90/10)にすると加硫特性、物性共に向上する。

しかし、NS/D併用系において、TT/M併用系と同程度の物性を得るためには、以下のいずれかの条件にする必要がある。

ポリマーをIIR単独からIIR/CIIR=70/30にする。

IIR/CIIR=90/10として加硫温度を160 から170 にする。

5 . CR配合

5 - 1 試験の目的

TTはCRのリターダーとして使用されている。そのTTの代替としてCMの試験を行い、TTとの比較を行った。

5 - 2 結果

表 - 8 に本試験のゴム配合を示す。この配合で非硫黄変性タイプ³⁾(以下CR-Wと略す)および硫黄変性タイプ⁴⁾(以下CR-Gと略す)のそれぞれで試験を行った。

3) 非硫黄変性タイプ(CR-W): SKYPRENE B-30

4) 硫黄変性タイプ(CR-G): SKYPRENE R-10

表 - 8 CR配合におけるゴム配合

CR	100 (重量部)
S R Fカーボンブラック	50
ナフテン系プロセスオイル	5
ステアリン酸	1
マグネシア	4
亜鉛華 3号	5
サンセラー 22 - C	1.0
試料	変量

5 - 3 TTとCMの加硫抑制効果の比較試験

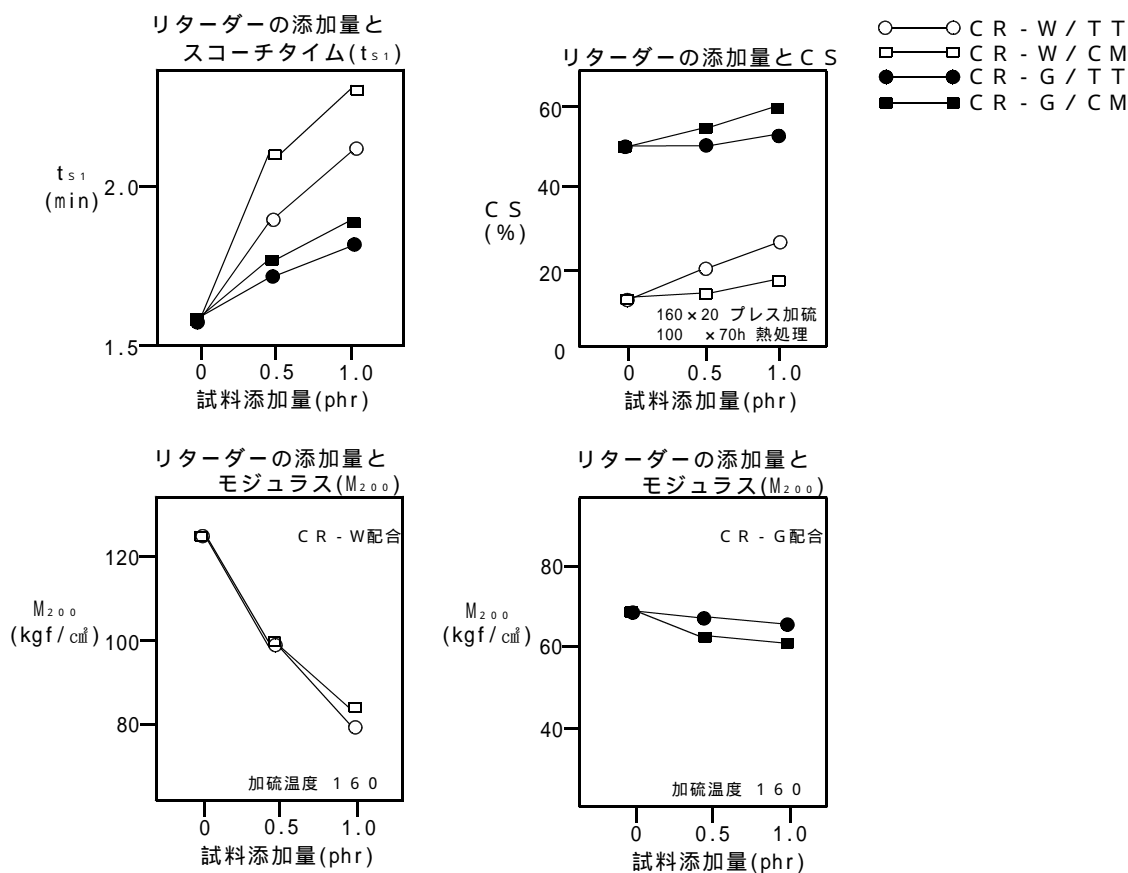
表 - 9 に示すようにTTおよびCMを変量配合し、加硫抑制効果および物性に対する影響について試験を行った。

表 - 9 リターダーの配合量

No.	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
サンセラーTT(phr)	-	0.5	1.0	-	-
サンセラーCM(phr)	-	-	-	0.5	1.0

図 - 6 に結果を示す。

図 - 6 CR配合における試験結果



加硫抑制効果は、CR - Wの場合はCMの方がTTよりもその効果は大きかったが、CR - Gの場合は、CMはTTと同等であった。

物性に対する影響は、CR - Wの場合ではCMはTTよりもブランクに対する物性の低下は小さく良好と思われる。CR - Gの場合は、逆にCMの方がTTよりも物性に対する影響はやや大きくなる傾向があった。

5 - 4 考察

CMはTTと比べて同等以上の加硫抑制効果を有しており、CR用のリターダーとして代替になり得ると考える。

6 . EPDM配合 , NBR配合について

EPDM配合およびNBR配合についても、チウラムを含まない加硫系の検討を行ってみた。詳細については省略するが、EPDM配合ならびにNBR配合のいずれにおいても、TTを除く他のチウラム系促進剤またはジチオカルバミン酸塩系促進剤を用いないと、十分な物性を得ることは出来なかった。

図 - 7 , 図 - 8 に、NBR配合あるいはEPDM配合において、TT以外のチウラム系促進剤あるいはジチオカルバミン酸塩系促進剤を用いた場合の加硫曲線の一例を示す。

図 - 7 NBR配合における試験結果

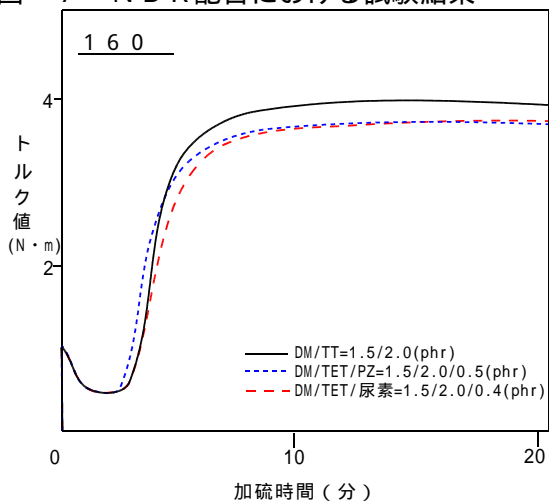
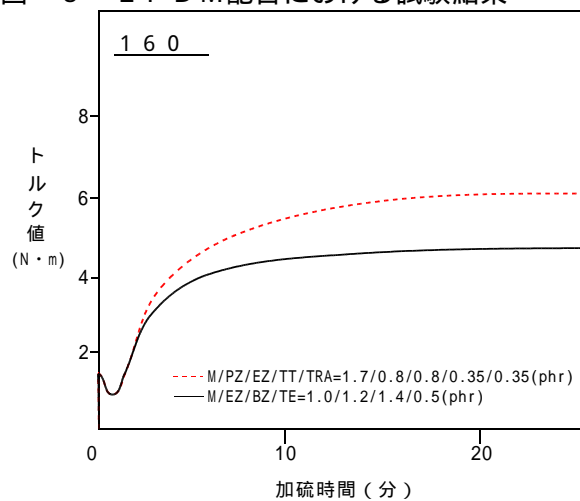


図 - 8 EPDM配合における試験結果



TT以外のチウラム系促進剤およびジチオカルバミン酸塩系促進剤を用いれば、TTなしでもEPDM配合およびNBR配合において、十分な加硫挙動を得ることは可能と考える。

7 . 結論

以上、チウラムを含まない加硫系について整理すると以下ようになる。

- (1) NR配合において、CMの二次促進剤としてはHMが有効であった。しかもCM/HM併用系は、その併用比を変えることによって加硫速度や加硫度に影響を与えずにスコーチの調整が可能であった。
- (2) IIR配合において、促進剤をNS/D併用系とし、ポリマーの一部をCIIRに置き換え、加硫温度を上げることによって、TT/M系とほぼ同等の物性が得られた。
- (3) CR配合のリターダーとしては、TTの代替としてCMが有効であった。
- (4) NBR配合、EPDM配合においては、TT以外のチウラム系促進剤あるいは、ジチオカルバミン酸塩系促進剤を使用しなければ、十分な物性は得られなかった。