

食品、水道用ゴム加硫系の検討

三新化学工業株式会社
研究所 高分子課

1. はじめに

近年、安全衛生に関する社会的関心が高まり、各種規制が強化されてきている。ゴム製品においても、この中から加硫促進剤、老化防止剤のような添加剤のブリード、あるいは、接触物等に溶出することによって、人体への接触、接触物の汚染または食品等への移行で、これらを通じて人体に影響を及ぼす恐れもある。

ここでは、食品関係や水道用に使用されるゴム製品の加硫系として、EPDM配合、NBR配合、SBR配合における過マンガン酸カリウム消費量の少ない加硫系の検討を行った。

なお、過マンガン酸カリウム消費量は、有機物が供試水中に溶出する程度を示すもので、水中の有害物などの被酸化物質によって消費される過マンガン酸カリウムの量をいい¹⁾、水道用ゴムは、JIS規格で規定されている²⁾。

2. 試験方法

2-1. 基本ゴム配合

EPDM配合、NBR配合、SBR配合の各基本配合を表-1~3に示す。

表-1. EPDM基本配合

ENB系EPDM(ヨウ素価 13)	100	(重量部)
HAFカーボンブラック	80	
ナフテン系プロセスオイル	50	
ステアリン酸	1	
亜鉛華 2種	5	
硫黄	1.5	
試料	別記	

表-2. NBR基本配合

NBR DN202	100	(重量部)
SRFカーボンブラック	65	
DOP	15	
ステアリン酸	1	
亜鉛華 2種	5	
硫黄	0.5	
試料	別記	

表 - 3 . S B R 基本配合

S B R 1 5 0 2	1 0 0 (重量部)
H A Fカーボンブラック	5 0
ナフテン系プロセスオイル	5
ステアリン酸	1
亜鉛華 2種	5
硫黄	1.8
試料	別記

2 - 2 . 過マンガン酸カリウム消費量の測定

(1) 試料の作製

表 - 1 ~ 3 に示す基本配合に基づき、各試験加硫系を 8 インチ試験ロール機で混練りを行った。

これらのゴム混合物は、J S R キュラストメーターで適正加硫時間を決め、プレス加硫した後、ダンベル状試験片 3 号形に打ち抜き、各試料を作製した。

この試料片の全表面積は、次式によって求めた。

$$S = \frac{2V}{t} + 25.996t$$

ここに、S : 表面積 (c m ²)
V : 体積 (m l)
t : 厚さ (c m)

(2) 浸出試験

試験片は、水道水を流しながら 1 時間洗浄し、次に純水で 3 回洗浄した後、室温で乾燥した。6 0 に加熱した浸出用溶液 (試料片の表面積 1 c m ² につき純水 2 m l の割合の量) の中にこの試験片を浸し、密封後、6 0 に保ちながら 3 0 分間放置した後、試験片を取り除いた³⁾。浸出液は、室温まで放冷後、過マンガン酸カリウム消費量の測定に供した。別に、試料を含まないものについて同様に操作し、空試験溶液とした。

(3) 過マンガン酸カリウム消費量の測定¹⁾

検水 7 5 m l を数個の沸騰石を入れた三角フラスコに採り、硫酸 (1 + 2) 5 m l と過マンガン酸カリウム溶液 (0 . 0 0 2 m o l / l) 1 0 m l を加えて 5 分間煮沸した後、しゅう酸ナトリウム溶液 (0 . 0 0 5 m o l / l) 1 0 m l を加えて脱色し、直ちに過マンガン酸カリウム溶液 (0 . 0 0 2 m o l / l) を用いて微紅色が消えずに残るまで滴定した。別に試験溶液のかわりに空試験溶液 7 5 m l を用いて、同様の方法で空試験を行い、次式によって、過マンガン酸カリウム消費量を算出し、試験溶液と空試験溶液との差を試料の過マンガン酸カリウム消費量とした。

$$\text{過マンガン酸カリウム消費 (m g / l)} = (b \times f - 1 0) \times \frac{1 0 0 0}{7 5} \times 0 . 3 1 6$$

ここに、b : 最初に加えた K M n O ₄ の量と滴定に要した過マンガン酸カリウム溶液 (0 . 0 0 2 m o l / l) の量の合計量 (m l)

f : 過マンガン酸カリウム溶液 (0 . 0 0 2 m o l / l) のファクター

3. 試験結果および考察

3-1. 各種加硫促進剤の過マンガン酸カリウム消費量の比較

ゴム製品の加硫系を検討するにあたり、最初に各促進剤単独で試験を行い、過マンガン酸カリウム消費量の比較を行った。

なお、TT, PZ, 22は、指定化学物質であるため、検討加硫系から除外した。

(1) 試験結果

項目	No.系	1	2	3	4	5	6	7
		グアニジン系	チアゾール系	スルフェンアミド系		チウラム系		
加硫促進剤		D	DM	CM	DZ	TS	TET	TBT
キュラストメーター試験：V型， $\theta = \pm 1^\circ$ ， 100cpm ， 170								
$t_{S0.04}$ (分)		1.1	3.4	3.0	3.2	3.0	2.0	2.2
t_{10} (分)		1.6	4.5	3.4	4.2	3.6	2.6	2.7
t_{90} (分)		18.8	22.2	13.6	19.5	9.9	11.6	17.4
$t_{90} - t_{10}$ (分)		17.2	17.7	10.2	15.3	6.3	9.0	14.7
MH (N・m)		1.19	1.23	1.48	1.17	1.51	1.41	1.27
170 プレス 加硫時間 (分)		35	40	25	35	15	20	30
浸出試験：60 × 30分，接水面積比 $500\text{cm}^2/\text{L}$								
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)		50.6	22.7	16.4	14.5	7.6	6.3	2.9

項目	No.系	8	9	10	11	12	13	14
		チウラム系	ジチオカルバメート系					-
加硫促進剤		TRA	EZ	BZ	PX	Z-BE	TE	未配合
キュラストメーター試験：V型， $\theta = \pm 1^\circ$ ， 100cpm ， 170								
$t_{S0.04}$ (分)		1.4	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	2.0
t_{10} (分)		1.8	1.1	1.3	1.2	1.1	1.1	2.6
t_{90} (分)		15.0	12.6	17.7	14.5	16.7	11.3	45.6
$t_{90} - t_{10}$ (分)		13.2	11.5	16.4	13.3	15.6	10.2	43.0
MH (N・m)		1.53	1.33	1.25	1.22	1.21	1.33	0.75
170 プレス 加硫時間 (分)		30	25	35	30	30	20	60
浸出試験：60 × 30分，接水面積比 $500\text{cm}^2/\text{L}$								
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)		4.2	3.8	2.3	25.9	1.9	6.9	1.3

(2) 考察

過マンガン酸カリウム消費量は、グアニジン系，チアゾール系，スルフェンアミド系が多く、チウラム系，ジチオカルバメート系（PXは、多い。）が少ない。中でも、Z - B E ， B Z ， T B T ， E Z ， T R Aなどが良好である。

3 - 2 . E P D M加硫系

各加硫促進剤単独での試験において、過マンガン酸カリウム消費量の少なかったZ - B E ， B Z ， T B T ， E Z ， T R Aを用いてE P D M配合の加硫系の検討を行った。

(1) 試験結果

項目 \ No.	1	2	3	4	5
センサー Z - B E	1.5	1.5	1.5	1.0	1.0
センサー B Z - G	2.0	-	-	-	-
センサー T B T - P	-	3.1	2.3	3.1	2.3
センサー T R A	-	-	0.5	0.5	0.5
センサー E Z	-	-	-	-	0.5
<u>キュラストメーター試験：V型， = ± 1 ° ， 1 0 0 c p m ， 1 7 0</u>					
t _{s0.04} (分)	0.8	1.6	1.3	1.5	1.3
t ₁₀ (分)	1.0	2.1	1.7	2.0	1.7
t ₉₀ (分)	13.2	12.3	11.4	11.7	10.9
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	12.2	10.2	9.7	9.7	9.2
MH (N・m)	1.23	1.20	1.27	1.24	1.27
<u>引張試験：170 プレス加硫</u>					
プレス加硫時間(分)	25	25	20	20	20
T _B (MPa)	18.1	18.2	18.1	17.5	18.7
E _B (%)	500	520	520	500	510
M ₂₀₀ (MPa)	5.7	5.5	5.6	5.5	5.7
M ₃₀₀ (MPa)	9.5	9.1	9.2	9.1	9.2
H _S (JIS,A)	63	63	63	63	63
<u>ブルーム性試験</u>					
室温 × 1月後					
<u>浸出試験：60 × 30分，接水面積比500cm²/L</u>					
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)	2.2	2.3	2.7	2.6	3.2

* No.1, 2, 3 ; Z - B E を 2 p h r 配合すると若干ブルームする。

* No.3, 4, 5 ; T B T - P を B Z - G に置換すると、過マンガン酸カリウム消費量は少なくなるがスコーチタイム (t_{s0.04}) が 0.7 分程度に短くなる。

No.	6	7	8	9*	10
項目			(比較)	(比較)	(比較)
センサー B Z - G	2.0	-	-	-	-
センサー T B T - P	-	3.1	-	-	-
センサー E Z	0.6	0.6	-	-	-
センサー T R A	0.6	0.6	-	0.45	-
センサー E M - 2	-	-	4.0	-	-
センサー C M - G	-	-	-	0.45	-
センサー M - G	-	-	-	0.75	-
センサー T T - G	-	-	-	0.60	-
センサー T E - G	-	-	-	0.45	-
パークミル D - 40	-	-	-	-	7.0
サンエステル E G	-	-	-	-	2.0
キュラストメーター試験：V型， $\pm 1^\circ$ ，100cpm，170					
t _{50.04} (分)	0.7	1.5	0.9	1.1	1.2
t ₁₀ (分)	0.9	1.9	1.2	1.3	1.4
t ₉₀ (分)	11.2	11.7	6.5	4.3	8.0
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	10.3	9.8	5.3	3.0	6.6
MH (N・m)	1.27	1.23	1.40	1.20	0.63
引張試験：170 プレス加硫					
プレス加硫時間(分)	20	20	10	10	15
T _B (MPa)	18.6	16.6	15.3	17.2	13.2
E _B (%)	480	500	460	540	510
M ₂₀₀ (MPa)	5.8	5.6	5.8	5.1	3.7
M ₃₀₀ (MPa)	9.6	9.1	9.1	8.3	6.9
H _S (JIS,A)	63	63	63	62	60
ブルーム性試験					
室温×1月後			~	~	
浸出試験：60×30分，接水面積比500cm ² /L					
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)	2.9	3.2	33.7	32.0	69.1

* No.9は硫黄配合量；0.9

(2) 考察

各加硫促進剤単独での試験において、良好であったものを組み合わせることによって、一般的な硫黄加硫系，P.0加硫系より過マンガン酸カリウム消費量の少ない加硫系を得ることができる。なお、加硫の立ち上がりを調整するには、B ZとT B T - Pを併用し、比率を変更すると良い。

3 - 3 . N B R 加硫系

E P D M 加硫系と同様に、過マンガン酸カリウム消費量の少ない促進剤を用いて N B R 配合の加硫系の検討を行った。

(1) 試験結果

項目 \ No.	1 (比較)	2	3	4	5	6
サンセラー D M - G	1.50	-	-	-	-	-
サンセラー T T - G	1.50	-	-	-	-	-
サンセラー T B T - P	-	1.54	2.31	3.08	3.08	3.08
サンセラー T R A	-	2.00	1.50	1.00	2.00	-
サンセラー Z - B E	-	-	-	-	-	2.00
<u>キュラストメーター試験：V型， = ± 1 ° ， 1 0 0 c p m ， 1 6 0</u>						
t _{s0.04} (分)	2.1	1.7	1.8	2.1	1.7	1.6
t ₁₀ (分)	2.4	2.0	2.2	2.5	2.1	1.8
t ₉₀ (分)	4.7	4.0	4.3	5.3	4.5	4.3
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	2.3	2.0	2.1	2.8	2.4	2.5
MH (N・m)	1.16	1.21	1.15	1.07	1.42	0.77
<u>引張試験：160 プレス加硫</u>						
プレス加硫時間(分)	8	8	8	8	8	8
T _B (MPa)	12.3	14.6	14.5	14.4	13.9	13.0
E _B (%)	460	460	500	510	380	630
M ₂₀₀ (MPa)	4.8	5.5	5.2	4.7	6.7	3.2
M ₃₀₀ (MPa)	8.2	9.8	9.1	8.3	11.2	5.5
H _S (JIS,A)	59	60	60	59	62	56
<u>ブルーム性試験</u>						
室温 × 1 月後						
<u>浸出試験：60 × 30分，接水面積比500cm²/L</u>						
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)	15.6	3.2	3.2	3.8	3.4	3.0

項目 \ No.	7*	8*	9	10	11	12 (比較)
センサーTBT-P		-	3.08	2.31	3.08	-
センサーTRA	2.00	2.00	-	-	-	-
センサーZ-BE	2.00	-	-	-	-	-
センサーBZ-G	-	2.00	-	-	-	-
センサーEZ-G	-	-	2.00	-	-	-
センサーTET-G	-	-	-	1.50	2.00	-
<u>キュラストメーター試験：V型， = ±1°， 100cpm， 160</u>						
t _{S0.04} (分)	2.1	2.0	1.4	2.8	2.6	30.1
t ₁₀ (分)	2.4	2.3	1.6	3.3	3.2	14.1
t ₉₀ (分)	6.4	6.1	3.4	7.6	9.0	54.1
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	4.0	3.8	1.8	4.3	5.8	40.0
MH (N・m)	1.10	1.13	0.79	1.00	1.17	0.21
<u>引張試験：160 プレス加硫</u>						
プレス加硫時間(分)	11	10	8	12	15	60
T _B (MPa)	13.9	13.8	12.3	13.7	12.6	-
E _B (%)	520	510	580	510	390	-
M ₂₀₀ (MPa)	4.8	4.9	3.2	4.5	5.5	-
M ₃₀₀ (MPa)	7.8	8.1	5.7	7.9	9.6	-
H _S (JIS,A)	58	59	56	58	60	-
<u>ブルーム性試験</u>						
室温×1月後	~					-
<u>浸出試験：60 × 30分， 接水面積比500cm²/L</u>						
過マンガン酸カリウム 消費量 (mg/l)	2.8	2.2	3.4	3.5	3.6	2.1

* No. 7, 8の試験温度は130

(2) 考察

加硫特性，加硫物性，過マンガン酸カリウム消費量等総合的に考えるとTBT-P / TRAが良いと考える。加硫の立ち上がりが遅くするにはTRAの一部をTETに置換すると良い。

TRA / Z-BE (No. 7)，TRA / BZ (No. 8) は、過マンガン酸カリウム消費量が少ないが、加硫が速く混練時に焼けの現象を起こす可能性がある。

3 - 4 . S B R 加硫系

過マンガン酸カリウム消費量の少ない促進剤の中では、スコーチタイムの遅いT B T , T E Tを中心にS B R 配合の加硫系の検討を行った。

(1) 試験結果

項目 \ No.	1 (比較)	2	3	4	5	6
サンセラー C M - G	1.00	-	-	-	-	-
サンセラー T T - G	0.20	-	-	-	-	-
サンセラー T B T - P	-	1.85	0.77	0.92	0.92	0.92
サンセラー T E T - G	-	-	0.50	-	-	-
サンセラー Z - B E	-	-	-	0.50	-	-
サンセラー E Z	-	-	-	-	0.50	-
サンセラー T R A	-	-	-	-	-	0.50
<u>キュラストメーター試験：V型， = ± 1 ° , 1 0 0 c p m , 1 6 0</u>						
t _{5.04} (分)	2.2	1.7	1.7	1.8	1.5	1.2
t ₁₀ (分)	2.5	2.1	2.1	2.3	2.0	1.5
t ₉₀ (分)	6.9	7.5	7.1	10.9	7.6	6.5
t ₉₀ - t ₁₀ (分)	4.4	5.4	5.0	8.6	5.6	5.0
MH (N・m)	1.29	1.26	1.28	1.13	1.25	1.28
<u>引張試験：160 プレス加硫</u>						
プレス加硫時間(分)	11	13	12	20	13	12
T _B (MPa)	20.3	21.9	21.1	22.5	22.2	23.9
E _B (%)	330	350	340	410	370	370
M ₁₀₀ (MPa)	2.9	3.0	3.1	2.5	2.9	3.1
M ₂₀₀ (MPa)	8.7	9.2	9.7	7.3	8.9	9.9
H _S (JIS,A)	67	67	67	66	67	67
<u>ブルーム性試験</u>						
室温 × 1 月後						
<u>浸出試験：60 × 30分，接水面積比500cm²/L</u>						
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)	13.3	4.4	4.4	4.2	4.0	4.2

項目 \ No.	7	8	9	10	11 (比較)
センサー T E T - G	1.0	0.5	0.5	0.5	-
センサー Z - B E	-	0.5	-	-	-
センサー B Z - G	-	-	0.5	-	-
センサー T R A	-	-	-	0.5	-
キュラストメーター試験：V型， $\theta = \pm 1^\circ$ ， 100cpm ， 160					
$t_{S0.04}$ (分)	1.6	1.6	1.7	1.2	25.3
t_{10} (分)	2.0	2.1	2.1	1.5	1.5
t_{90} (分)	6.4	8.7	8.1	6.2	55.1
$t_{90} - t_{10}$ (分)	4.4	6.6	6.0	4.7	53.6
MH (N·m)	1.40	1.24	1.23	1.42	0.31
引張試験：160 プレス加硫					
プレス加硫時間 (分)	11	15	14	11	60
T_B (MPa)	23.5	22.3	22.1	23.5	-
E_B (%)	340	360	360	340	-
M_{100} (MPa)	3.3	3.0	3.0	3.5	-
M_{200} (MPa)	10.6	9.1	9.4	10.9	-
H_S (JIS,A)	68	67	67	68	-
ブルーム性試験					
室温×1月後					-
浸出試験：60 × 30分，接水面積比 $500\text{cm}^2/\text{L}$					
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/l)	4.7	4.3	4.2	4.4	4.2

(2) 考察

今回の検討加硫系では、加硫特性を考慮するとTBT/TET (No.3)，TBT/EZ (No.5)，TET/BZ (No.9)が良い。

4. おわりに

今回の浸出試験は、過マンガン酸カリウム消費量について行ったが、ゴム製品の衛生性は、それぞれの使用条件に合わせた色々な試験結果を総合して慎重に判定すべきである。いずれにしても、本試験結果が、今後、食品，水道用ゴムの配合を設計される上で、なんらかの参考になれば幸いである。

引用文献

- 1) JIS S3200-7 (2000)
- 2) JIS K6353 (1997)
- 3) 厚生省告示第85号