

未加硫生地の貯蔵安定性

三新化学工業（株）

池上茂樹・堺 敏明

1. はじめに

加硫促進剤を配合した未加硫生地を長期間保存すると、加硫挙動が変化し、ついには、焼けの現象を起こし使用出来なくなる事がある。

貯蔵安定性に影響する因子としては、ポリマーの種類、配合剤自体の安定性、温度、湿度（水分）、酸素、光などが考えられる。

ここでは、硫黄、加硫促進剤の種類、加硫系の違い、温度、湿度（水分）による貯蔵安定性への影響について試験を行ったので報告する。

2. 試験方法

2 - 1. 配合

天然ゴム	100（重量部）
HAFカーボンブラック	75
ナフテン系オイル	15
ステアリン酸	2
亜鉛華	5
硫黄	2.5
加硫促進剤	別記

2 - 2. 方法

上記の配合で混練りした生地を、室内放置、40℃恒温槽および室温×湿度95%で貯蔵し、その経時変化をキュラストメーターの $t_{S0.04}$ （スコーチ時間）、ML（最小トルク値）の変化から観察した。（硫黄の種類の影響についての試験は、別記。）

また、加硫系の違いの試験は、10月～12月、その他は、6月～8月に行った。

3. 結果および考察

結果は図1～7の通りで、基本的な貯蔵安定性は次のようになった。

3-1. 加硫促進剤の種類の影響

(1) 系別

良 チアゾール>スルフェンアミド>ジチオカーバメート>チウラム>グアニジン 悪

(2) グアニジン系

Dはスコーチタイムが長くなり変化大。DM/Dではほとんど変化なし。

(3) チアゾール系

HMはスコーチタイムが長くなり、MLが大きく変化。その他は変化が小さい。

(4) スルフェンアミド系

スコーチタイムが短くなる。(変化大 CM>NS>NOB>DZ 変化小)

(5) チウラム系

スコーチタイムが短くなる。(変化大 TET>TT>TBT>TS>TRA 変化小)ただし、TRAは40℃では変化が大きい(ピンスコーチしやすい)。

(6) ジチオカーバメート

スコーチタイムは40℃では長くなるが、室温ではほとんど変化しない。
(変化大 PX>BZ=TE>EZ>PZ 変化小)

図 - 1 加硫促進剤の種類の影響 (室内放置の $t_{S0.04}$ 変化)

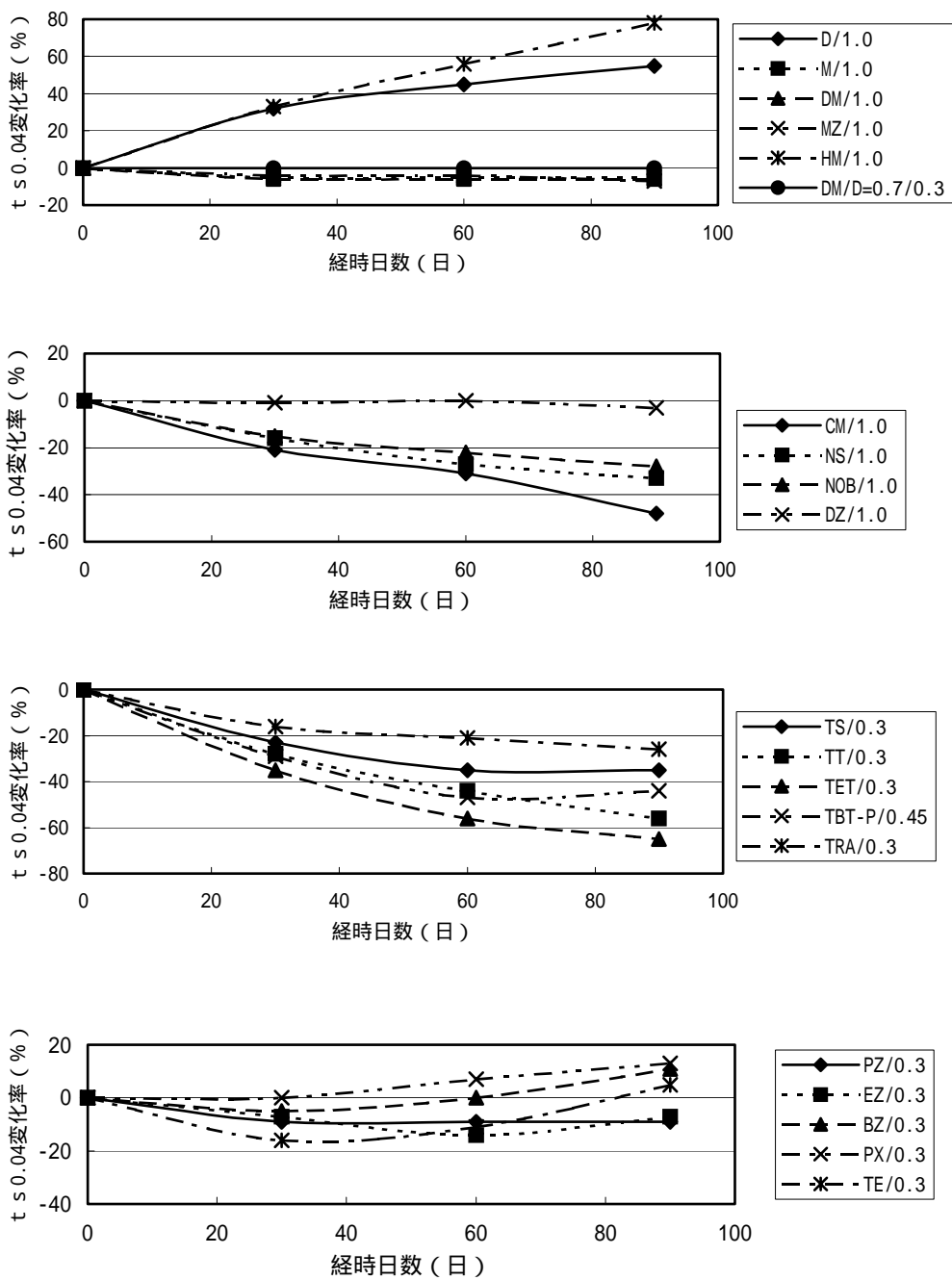


図 - 2 加硫促進剤の種類の影響 (室内放置のML変化)

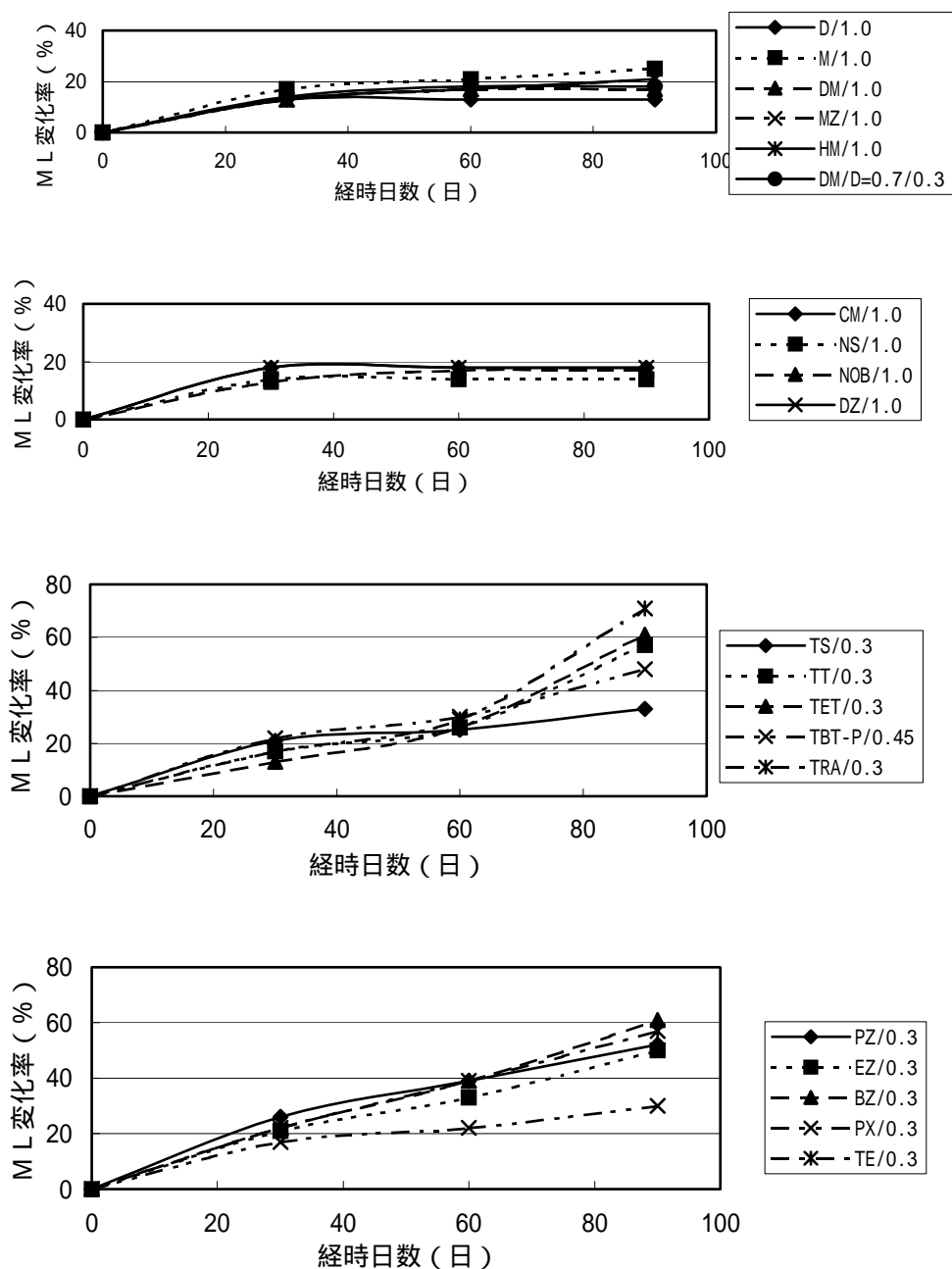


図 - 3 加硫促進剤の種類の影響 (40 恒温槽の $t_{s0.04}$ 変化)

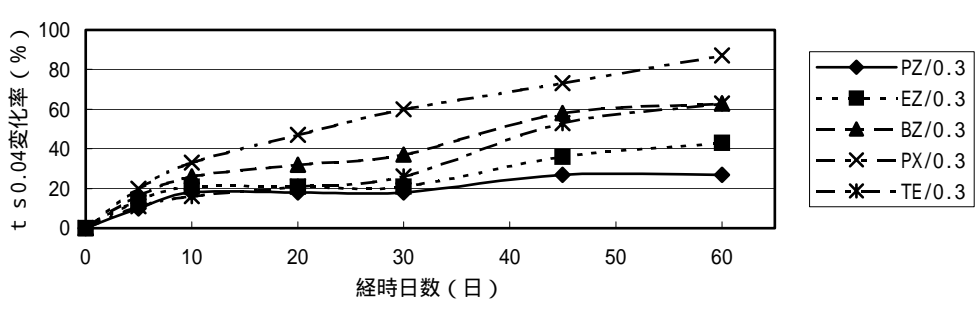
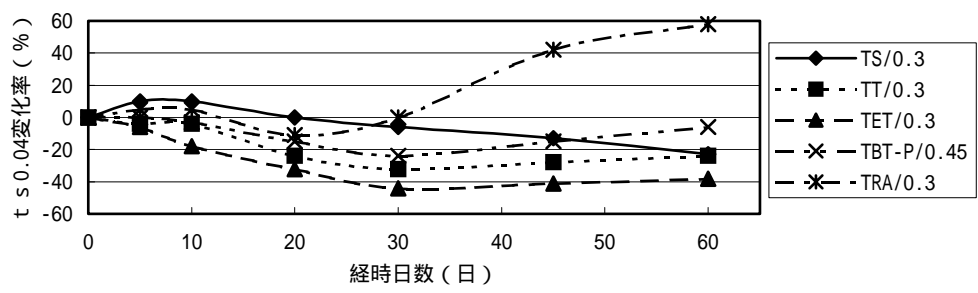
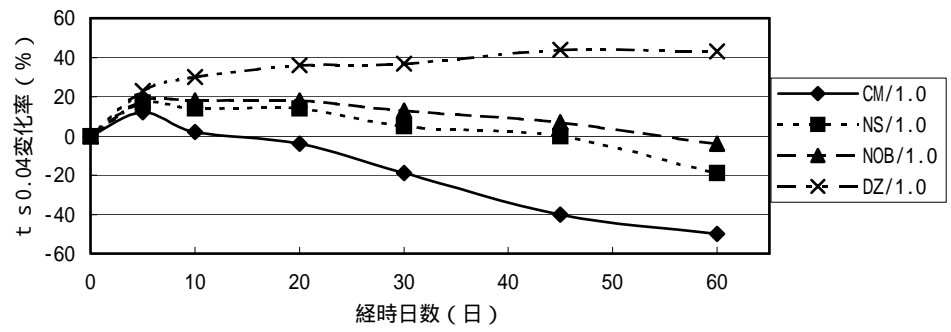
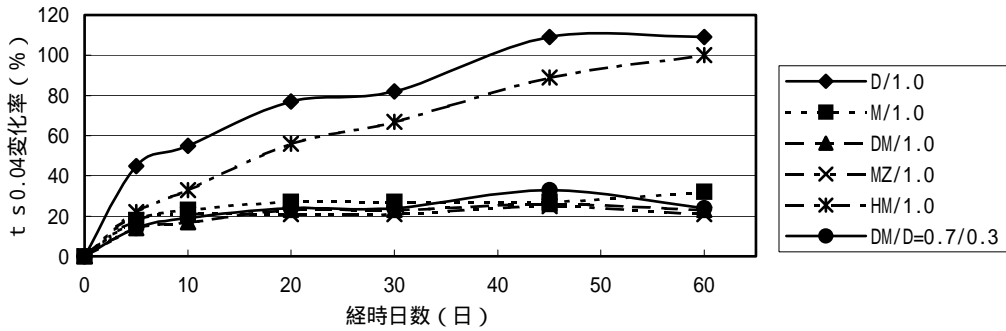
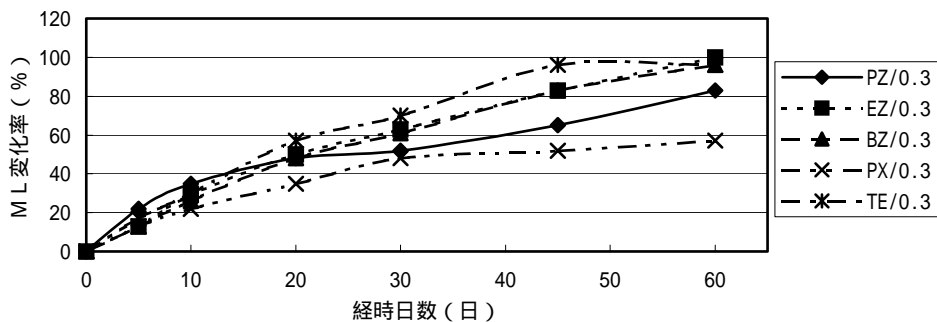
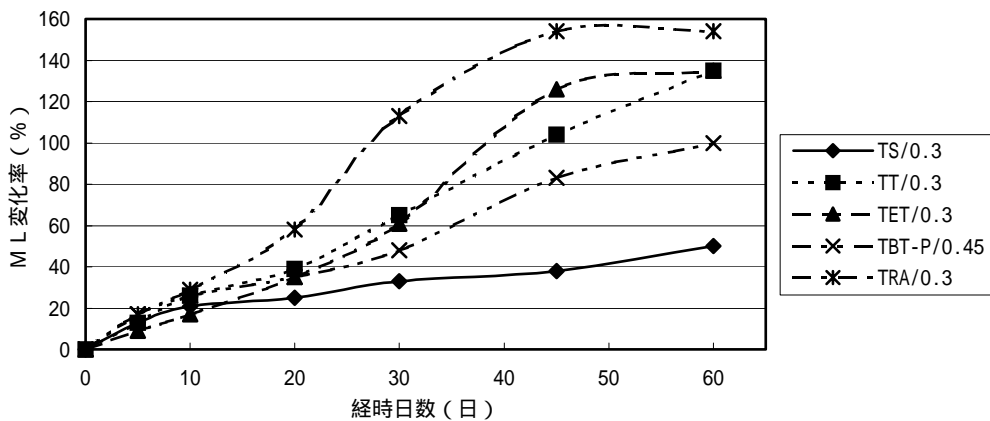
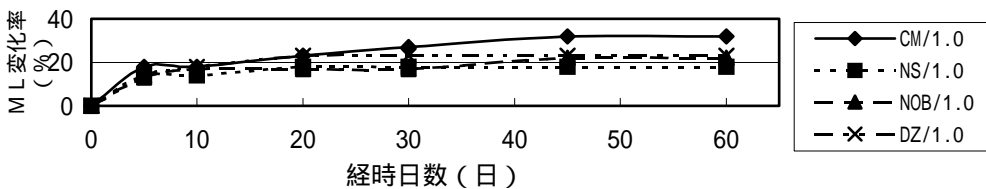
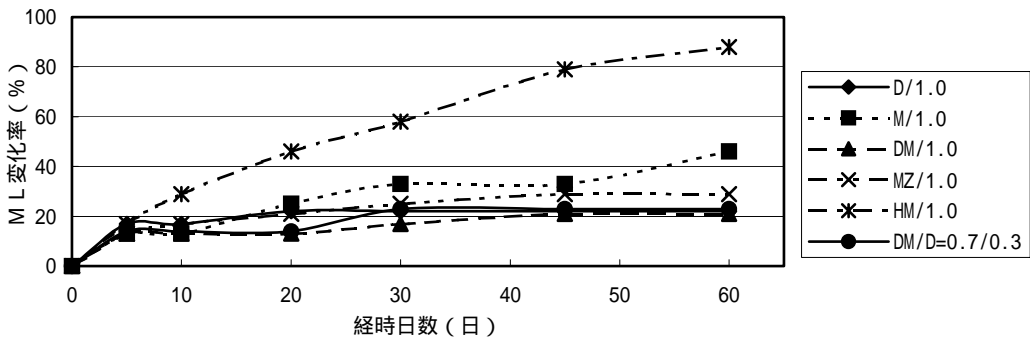


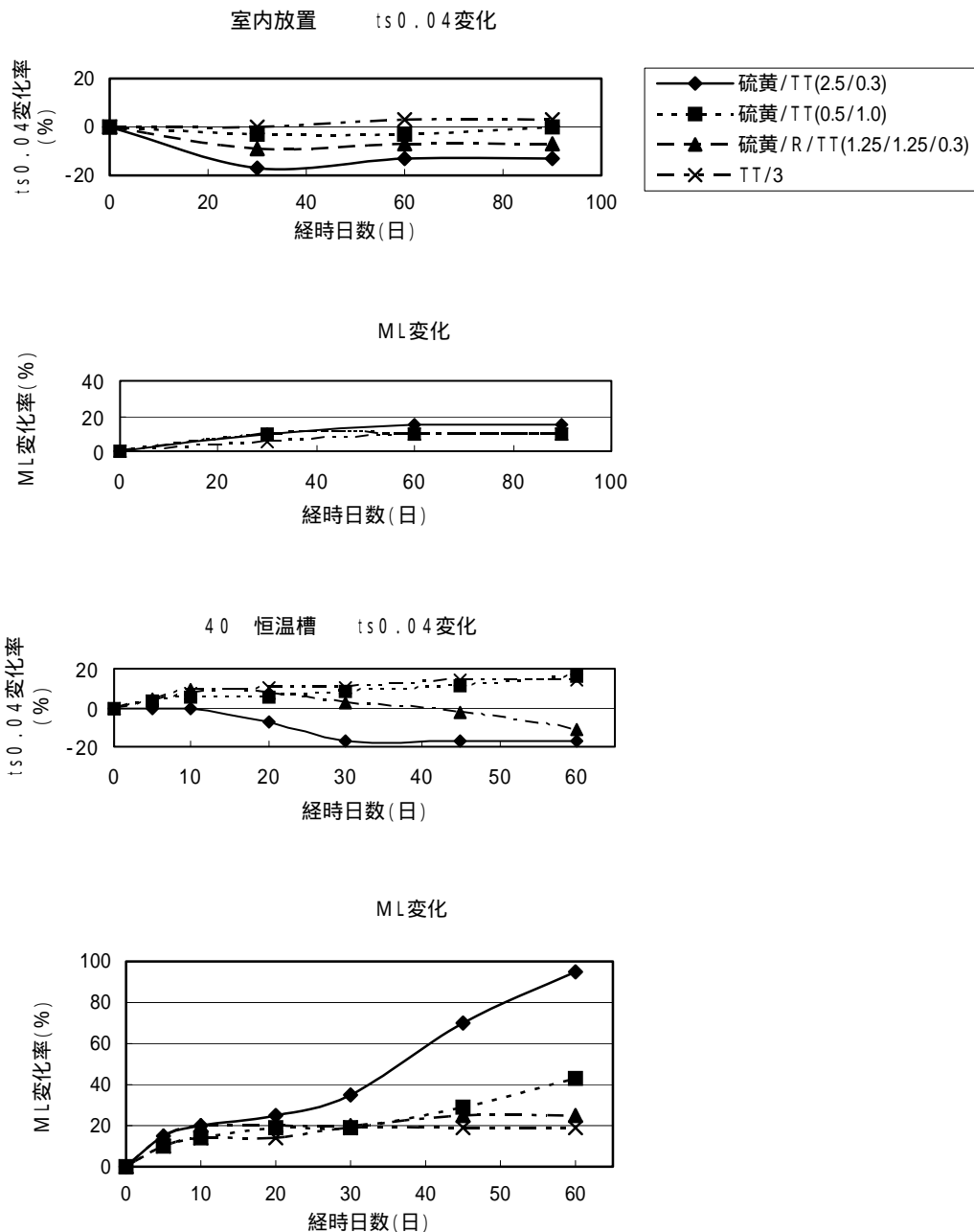
図 - 4 加硫促進剤の種類の影響 (40 恒温槽のML変化)



3 - 2 . 加硫系の影響

E V ,無硫黄加硫は、低温では硫黄供与体から活性硫黄を放出せず、変化が小さい。

図 - 5 加硫系による影響



3 - 3 . 硫黄の種類の影響

不溶性硫黄は、低温では不活性なので普通硫黄より変化が小さい。(ただし、配合剤中にアミン系老防などの塩基性化合物があると、普通硫黄への転移が促進されるので効果を示さない事がある。)

図 - 6 硫黄の種類の影響

配合

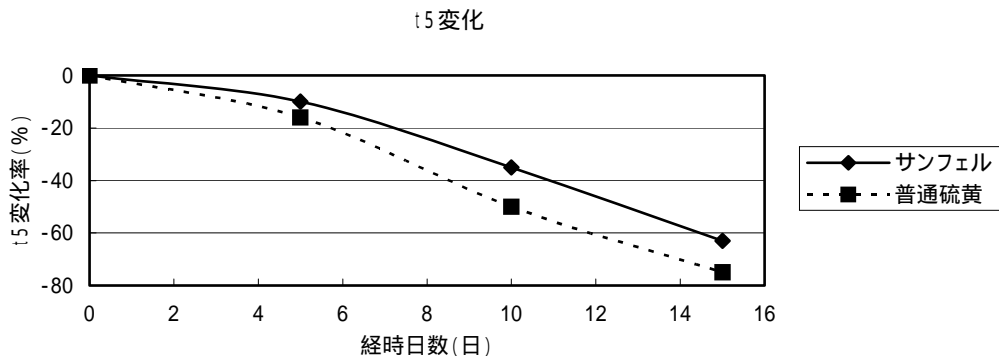
天然ゴム	100 (重量部)
HAFカーボンブラック	50
ステアリン酸	2
亜鉛華	5
サンセラーCM-G	1
硫黄	別記

貯蔵条件：50 恒温槽

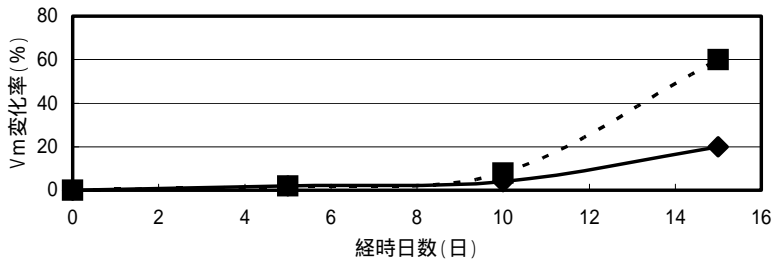
評価方法：ムーニースコーチ試験の t_5 , V_m の変化

硫黄 : 普通硫黄 4 phr

: サンフェル (不溶性硫黄 80%品 三新化学工業 (株) 製) 5 phr



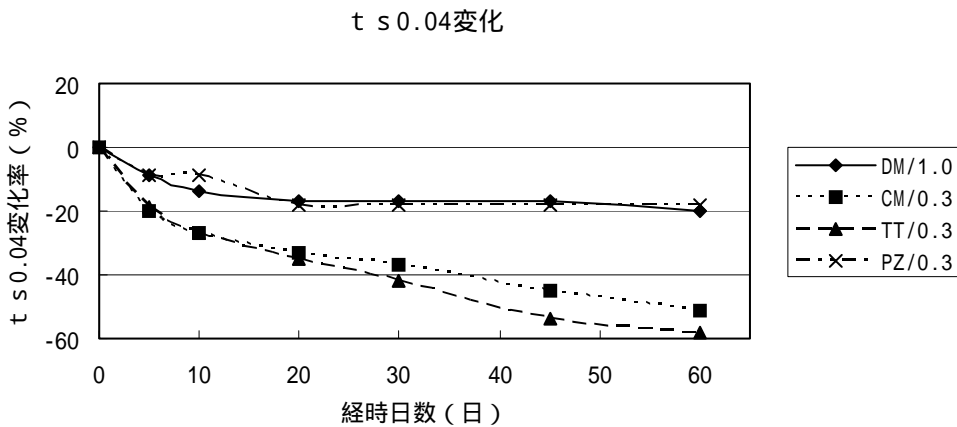
Vm変化



3 - 4 . 貯蔵条件の影響

スコーチタイムは湿度(水分) 粘度の上昇は温度の影響が大きいようである。加硫促進剤の種類によっては、これらによって変質や分解を起こす場合もある。例えばスルフェンアミドの分解は、図 - 8¹⁾に示すようにS - N結合の加水分解によって起こると言われている。これらの影響を低減するには、PEシートで包んで密閉し、風通しが良く、高温にならない場所に貯蔵するのが良いと考えられる。

図 - 7 湿度(水分)の影響(室温×湿度95%)



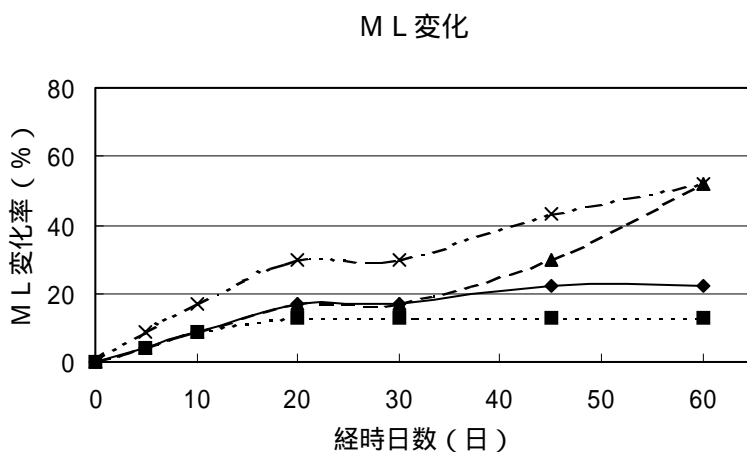
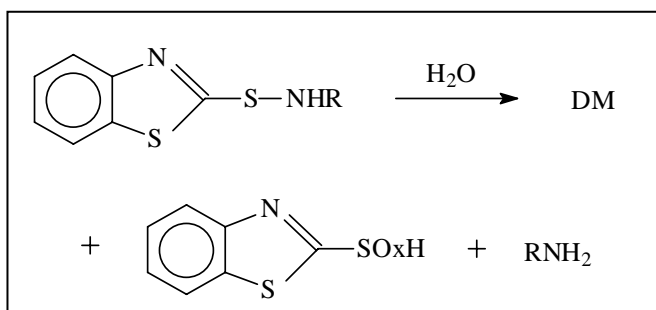


図 - 8 スルフェンアミドの加水分解機構



4. おわりに

以上、報告したように未加硫生地貯蔵安定性は、硫黄、加硫促進剤の種類などによっても大きく異なり、今回の試験結果がゴム製品の加硫系を決める上での基礎資料、あるいは未加硫生地の保管期間の目安となれば幸いである。

【引用文献】 1) J.J.LUECKEN and A.B.SULLIVAN, *Elastomerics*, 113(8)34(1981)