

加硫系ゴム薬品のドライブレンド

三新化学工業練式会社 研究所
堺 敏明, 中村 洋子

1 はじめに

近年,生産性の向上,配合ミスの防止,分散性の向上等を目的として,複数の加硫系ゴム薬品を,配合比率に合わせて予め混合しておくという,いわゆるプリブレンドが行われるケースが多くなってきた。

また,混合設備や,それに要する手間を省くため,ゴム薬品メーカーが市販している混合促進剤も多く用いられるようになってきた。

特に,EPDMの硫黄加硫系では,促進剤を少量ずつ多品種用いるため,レディメイドの混合促進剤として,使用目的に合わせて各種のものが市販されている。市販されている混合促進剤は,その貯蔵安定性について十分な試験がなされており,通常の保管をすれば問題ない。

ところが,市販品が自社の加硫系にマッチせず,自社でプリブレンドする場合や,その他の目的で加硫系ゴム薬品をプリブレンドする場合は,変質,分解等の経時変化に充分注意を払う必要がある。

今回,加硫促進剤を中心とした13品目について,混合時の貯蔵安定性試験を行ったので,その結果を紹介する。

2 試験方法

まず,今回の試験方法について簡単に述べる。

2-1 品目

今回,検討した品目は,加硫促進剤の各系からそれぞれ1~3点と,加硫剤から2点の,計13点とした。(表-1)

表 - 1 使用した品目

	類別	品名	外観	融点 ()
加硫促進剤	チアゾール系	M	淡黄色	175
		DM	淡黄白色	174
	スルフェンアミド系、	CM	淡灰白色	98
		NS	青灰白争	109
	チウラム系	TT	微灰白色	145
		TE T	灰白色	70
		TS	鮮黄色	108
	ジチオカーバメイト系	PZ	白色	251
BZ		白色	109	
チオウレア系	22 - C	白色	197	
グアニジン系	D	白色	148	
加硫刺	硫黄化合物	R	微黄灰白色	123
	硫黄	S ₈	黄色	114

2-2 方 法

2品目を1:1(重量比)でポリ袋中でブレンドレ,さらに乳鉢で十分に混合した後,45の恒温槽中で2週間貯蔵し,その前後の変化を見た。

2-3 チェック項目

チェック項目は,次の3項目とした。

a) 外 観

色相の変化・状態の変化等

b) 融 点

c) T L C (薄層クロマトグラフィー)

スポットの変化

3 試験結果

試験結果を表 - 2~5に示す。

まず, T L C について13品目のそれぞれのスポットは, 図 - 1に示すとおりである。ドライブレンド直後は, 図 - 2の例 (C M / T T) のように, それぞれのスポットを重

表-2 チアゾール+ の結果

No.	チアゾール		スルフェンアミド		チウラム			シチオカルバメート		チオウレア	グアニジン	加硫剤		融点	TLC	外観	評価
	M	DM	CM	NS	TT	TET	TS	PZ	BZ	22-C	D	R	S ₈				
1																	
2																	
3																	
4																	
5														p	x	x	x
6														↓			
7																	
8																	
9																	
10														↗			
11															x	x	x
12																	
13																	
14																	○
15																	
16																	
17																	
18																	
19														↗	x		x
20																	
21																	
22														↓			x
23																	

P:ペースト化
L:液状化

表-3 スルフェンアミド+ の結果

No.	チアゾール		スルフェンアミド		チウラム			ジチオカルバメート		チオウレア	グアニジン	加硫剤			融点	TLC	外観	評価
	M	DM	CM	NS	TT	TET	TS	PZ	BZ	22-C	D	R	S ₈					
1																		
2																		
3																		
4														P	×	×	×	×
5														L	×	×	×	×
6															×			×
7															×			×
8														P	×	×	×	×
9																		
10																		
11														P	×	×	×	×
12														↗	×	×	×	×
13																		
14																		
15																		
16															×	×	×	×
17															×			×
18															×			×
19														↗	×			×
20															×			×
21														↘				
22																		
23														↘				

P:ペースト化
L:液状化

表-4 チウラム+ の結果

No.	チアゾール		スルフェンアミド		チウラム			ジチオカルバメート		チオウレア	グアニジン	加硫剤		融点	TLC	外観	評価
	M	DM	CM	NS	TT	TET	TS	PZ	BZ	22-C	D	R	S ₈				
1																	
2					○												
3														P	×	×	×
4																	
5																×	×
6																	
7																	
8														↓	×		×
9										○							
10																	
11																	
12																	
13														P	×	×	×
14																	
15														L	×	×	×
16															×	×	×
17														L	×	×	×
18															×	×	×
19														L	×	×	×
20																	
21															×		×
22														L	×	×	×
23														L	×	×	×
24																	
25																	
26															×		×
27															×		×
28																	
29								○	○								
30																	
31																	
32														L	×	×	×
33														↓			

P:ペースト化
L:液状化

表-5 ジチオカーバメイト+ の結果

No.	チアゾール		スルフェンアミド		チウラム			ジチオカルバメート		チオウレア	グアニジン	加硫剤		融点	TLC	外観	評価
	M	DM	CM	NS	TT	TET	TS	PZ	BZ	22-C	D	R	S ₈				
1																	
2																	
3															×		×
4															×		×
5																	
6															×	×	×
7																	
8														↓			
9																	
10														↗			
11														↓			
12														↗			
13																	
14														↗	×		×
15														P	×	×	×
16														↗	×		×
17														↓	×		×
18														L	×	×	×
19																	
20																	
21														L	×	×	×
22															×		×
23																	

P:ペースト化
L:液状化

プレート:Kieselgel,60F254
 展開溶媒:クロロホルム

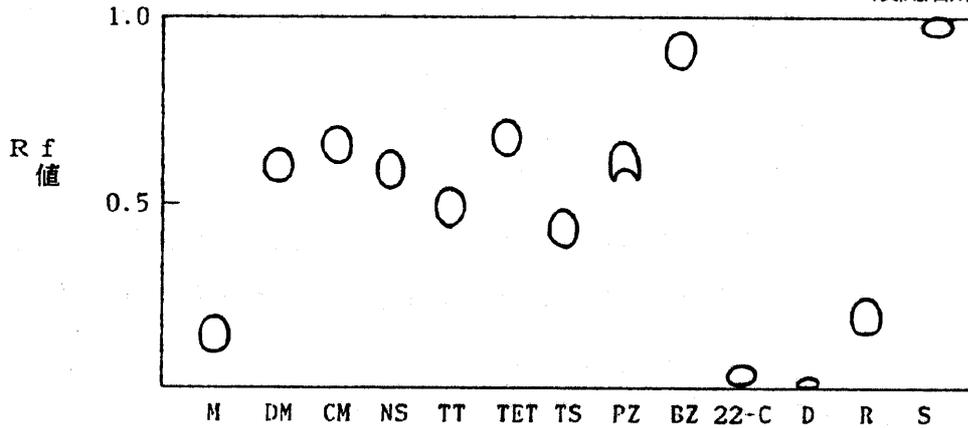


図-1 13品目の単独でのTLC

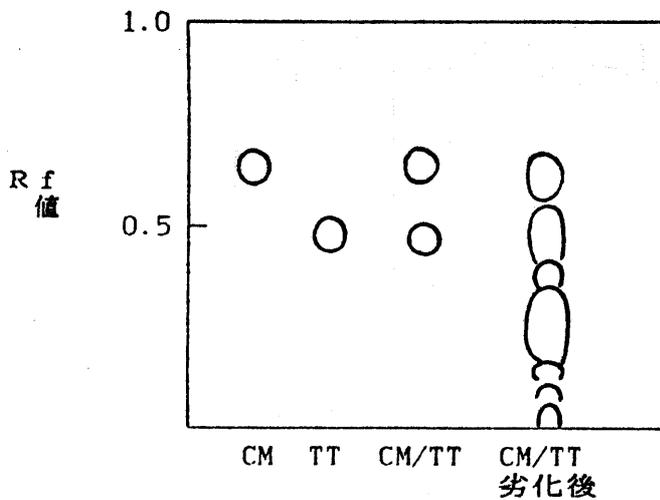


図-2 強性劣化前後でのTLC分析例(CM/TT)

ねたものとなる。

これに対し、経時変化(45 × 14日間 強制劣化させたもの)を起こしたものは、原体以外のところに変質した物質のスポットが認められるようになる。

こめように、TLCでの判定は45 で14日間貯蔵し、その前後のスポットに変化のみられなかったものを、やや変化のみられたものを、スポットの変化の大きいものを×とした。

融点については、変化の状態を矢印で示した。

なお、総合評価は外観、融点、TLCいずれも大した変化のみられないものを、どれかにやや変化のみられたものを、1つでも大きな変化のみられたもの、または複数の項目に変化のみられたものは×とした。

この結果から、スルフェンアミド系促進剤、TET、BZ、R等は、他の薬品とドライ

ブレンドすると、経時変化しやすいことがわかる。

また、DM/BZのように、外観には変化はみられなくても、大きく経時変化しているものもある。

4 加硫試験

ドライブレンドし、45 × 14日間の強性劣化試験の結果、総合評価が のもの(DM/TT)、×のもの(CM/TT)の2例について、強性劣化前後のそれぞれのサンプルを用い、加硫特性、加硫物性への影響をみた。

用いた試料の詳細を表-6、配合を表-7、結果を表-8に示した。

表-6 試料の説明

No.	試料	強性劣化の有	
		無	総合評価
1	DM/TT=1/1	無	-
2	"	有	
3	CM/TT=1/1	無	-
4	"	有	×

表-7 基本配合

NR(RSS 1号)	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(200メッシュ)	2.5
試料(別記)	1

表 - 8 試験結果

項目	No.	1	2	3	4
DM / TT		1.0			
DM / TT 45 × 14days			1.0	1.0	
CM / TT					1.0
CM / TT 45 × 14days					
レオメーター試験： $\theta = \pm 1^\circ$, 100cpm , 140					
t_{s_1} (分, 秒)		4'12"	4'08"	4'39"	3'03"
t_{10} (分, 秒)		4'53"	4'50"	5'20"	3'31"
t_{90} (分, 秒)		6'50"	6'46"	6'48"	5'00"
$t_{90} - t_{10}$ (分, 秒)		1'57"	1'56"	1'28"	1'29"
トルク値 (kgf - cm)		50.6	50.8	51.8	49.2
引張試験： 140 × 8分間プレス加硫					
T_B (kg f / cm ²)		250	250	265	250
E_B (%)		365	370	365	380
M_{200} (kg f / cm ²)		124	123	132	119
M_{300} (kg f / cm ²)		205	203	216	197
H s (JIS , A)		72	72	72	71

また、本試験のレオメーター曲線を図 - 3に示した。

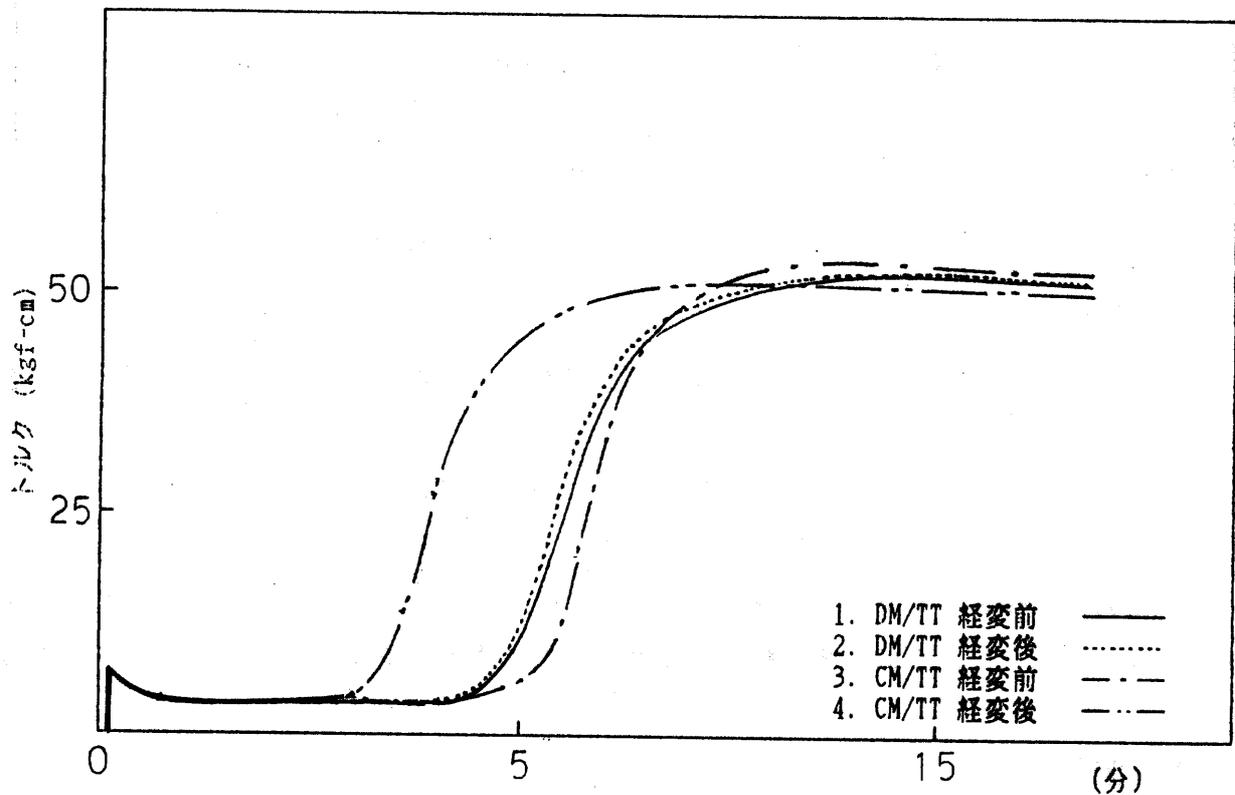


図 - 3 レオメーター曲線 (160)

この結果をみると、経時変化のみられなかったDM / TTは、加硫特性、加硫物性共に、ほとんど影響がみられない。しかし経時変化の大きかったCM / TTは、加硫特性、加硫物性共に大きく影響しているのがわかる。

TLCの結果からCM / TTの経時変化による生成物は主としてDMと考えられる(図-2)。

また、DMの他に数点、未確認物質が存在する。

このことから、CM / TTの経時変化品の t_{R1} が短くなっている主な原因は、CMが分解し、生成したDMとアミンではないかと考えられる。

また、今回の試験では湿度の影響を加味していないが、例えばスルフェンアミドの分解は、図-4に示すように、S-N結合の加水分解によって起こるといわれており、¹⁾他の促進剤の場合も、多湿下においては変質が加速される恐れがあるため、ブレンド品はできるだけ、密閉状態で保管しておく必要がある。

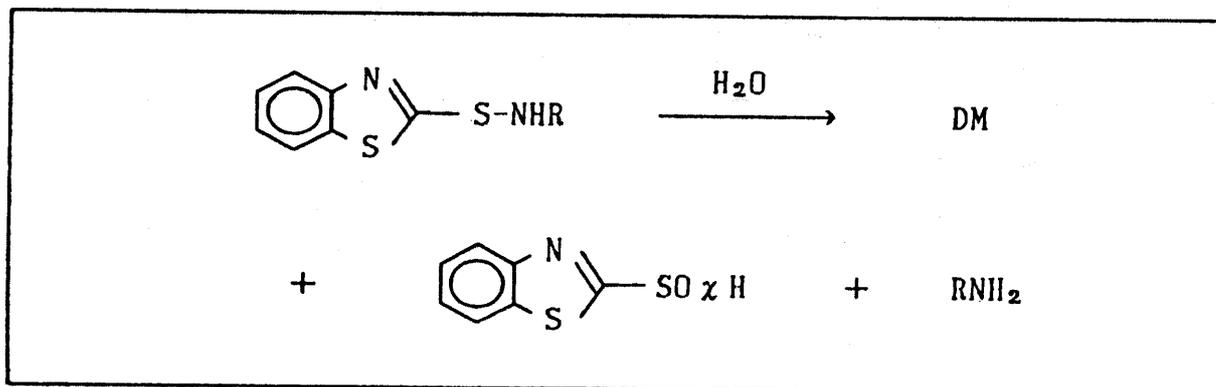


図-4 スルフェンアミドの加水分解機構

5 おわりに

以上、加硫系ゴム薬品のドライブレンドによる貯蔵安定性について、試験結果の一部を紹介した。

ここで述べたように、加硫系ゴム薬品同志のブレンドは、組み合わせによっては、不安定なものもあり、変質や分解を起こす場合もある。

このため、加硫系ゴム薬品をドライブレンドしようとするときには、後で思わぬトラブルに巻き込まれないように、その貯蔵安定性について事前にチェックしておく必要がある。

【引用文献】

- 1) J.J.LUECKEN and A.B.SULLIVAN, *Elastomerics*, 113(8)34(1981)