

# 塗装板の変色汚染に及ぼす加硫促進剤の種類の影響

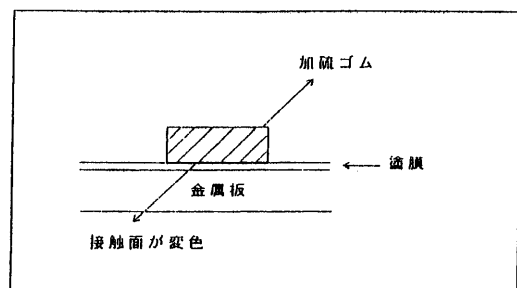
三新化学工業株

麻生政志・立島達夫

## 1. はじめに

ゴム製品には、自動車関係をはじめとしてさまざまなものがあり、その中には自動車用クッションゴム、ウェザーストリップなどのような、塗装された板金に接触して用いられるものもある。このような用途で用いられるゴム製品には、移行汚染によって白色の塗装面が黄色あるいは褐色に変色するという現象が起こるため問題視されている。(図-1)

図-1 接触汚染



この汚染については、硫黄もしくは加硫促進剤が原因と考えられており、例えば特開平8-67785などでは、加硫促進剤を選択し、かつ配合量を制限することによって、汚染に対する防止効果が得られることを示している。

ここでは、白色塗装板の汚染という問題に対し、特に加硫促進剤に着目しその影響をみることによって、汚染の原因の究明を行った。さらにその結果をふまえて汚染の抑制方法についても検討を行った。

## 2. 各種配合薬の汚染試験

今回の試験に先立って以下の試験を行い、各種配合薬の汚染性について調べた。

### 2.1 硫黄加硫と過酸化物加硫の汚染性について

表-1に硫黄加硫と過酸化物加硫のそれぞれの配合系で接触汚染試験を行った結果を示す。

過酸化物加硫では汚染が認められなかったが、硫黄加硫では汚染が確認された。

表-1 硫黄加硫系と過酸化物加硫系の汚染試験

	硫黄加硫	過酸化物加硫
E P D M	100	100
H A F カーボンブラック	90	90
パラフィン系オイル	90	90
亜鉛華	5	5
ステアリン酸	1	1
硫黄	1	1
T M T M	0.5	
M B T	1.5	
D C P		4
接触汚染試験結果	汚染あり	汚染なし

### 2.2 E P D M / 硫黄加硫系における各種配合剤の汚染性について

表-2にパラフィン系オイル、亜鉛華、ステアリン酸、硫黄の汚染性についての簡易試験の結果を示す。また、表-3に各種加硫促進剤の汚染性についての簡易試験結果を

表 - 2 各種配合薬品の塗装板変色汚染に与える影響 (1)

	配合薬品 <sup>1)</sup>	汚染の有無 <sup>2)</sup>
a	パラフィン系オイル (70) + 亜鉛華 (15) + ステアリン酸 (4)	無
b	a + 硫黄 (2)	無

1 : 配合ペースト状物を熱風処理 200 × 10分間

2) : 塗装板に上記ペーストを滴下し、100 × 4時間熱風処理。  
その後、ペーストを取り除き、汚染性を確認

表 - 3 各種配合薬品の塗装板変色汚染に与える影響 (2)

加硫促進剤 (2g)	汚染の有無	遊離アミン	CS <sub>2</sub>
チウラム系			
TMTM	有		
TMTD	有		
TETD	有		
TBTD	有		
DPTT	やや有		
ジチオカルバメート			
ZnMDC	有		
ZnEDC	有		
ZnBDC	やや有		
ZnEPDC	無		
チアゾール系			
MBT	無	-	-
MBTS	無	-	-
ZnMBT	無	-	-
CMBT	やや有		-
スルフェンアミド系			
CBS	やや有		-
BBS	無		-
OBS	無		-
チオウレア系			
EU	やや有	-	-
EUR	やや有	-	-
その他			
ZIPX	無	-	
SX	無	-	

示す。

硫黄加硫系において配合した各種薬品の汚染性について簡易的に調べたところ、パラフィン系オイル、亜鉛華、ステアリン酸、硫黄には変色が認められなかったが、加硫促進剤には変色が認められた。

以上の試験から、白色塗装板の汚染には加硫促進剤が影響していると考えられたため、加硫促進剤について詳しく調べた。

### 3. 加硫ゴムによる汚染試験

#### 3.1 目的

加硫ゴムの白色塗装板への汚染性に対し、配合する加硫促進剤の影響について調べてみた。

#### 3.2 方法

1. 表 - 4に示す配合系でチアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系、ジチオカルバメート系、チオウレア系の各加硫促進剤を配合し、プレス加硫によって加硫ゴム試験片を作製した。

・加硫ゴム試験片：29.0mm × 12.7mm（圧縮永久ひずみ試験用）

2. 作製した加硫ゴム試験片を白色塗装板にのせ、ギアオープン中で熱処理を実施した。

・荷重：50gf/cm<sup>2</sup>

・熱処理：100 × 4時間

3. 熱処理後、白色塗装板の汚染の度合いを色彩色差計および目視によって評価した。

・装置：分光式色彩計 SE - 2000（日本電色工業株製）

表 - 4 汚染試験のゴム配合（1）

EPDM	100
パラフィン系オイル	90
HAFカーボンブラック	90
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
硫黄	1
加硫促進剤	1

表 - 5 加硫ゴムによる汚染試験結果

加硫促進剤		汚染性試験		
		色差計		目視評価
		b 値	E 値	
チウラム系	TMTM	4.6	4.2	5
	TMTD	4.4	4.3	5
	TETD	5.1	4.2	5
	DPTT	1.8	1.9	2
ジチオカルバメート系	ZnMDC	3.8	4.3	5
	ZnEDC	3.2	3.9	4
	ZnBDC	3.0	2.6	3
	ZnEPDC	2.6	2.0	2
チアゾール系	MBT	0.5	0.2	1
	MBTS	0.9	0.5	1
	ZnMBT	0.7	0.4	1
	CMBT	1.9	1.8	2
スルフェンアミド系	CBS	3.5	2.9	3
	BBS	3.6	3.8	4
チオウレア系	EU	0.6	0.2	2

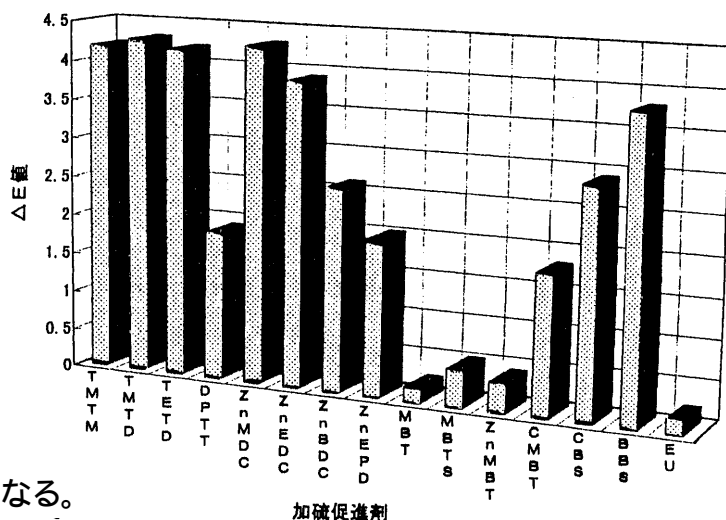
目視評価： 良 1 5 悪

### 3.3 結 果

表 - 5及び図 - 2に試験結果を示す。

汚染の程度は加硫促進剤の種類によって異なるが、表 - 6に示す加硫促進剤に対応する原料アミンの沸点と比較すると、一つの傾向が見られる。すなわち、加硫促進剤の原料となるアミンの沸点が低いほど汚染性が高くなる。

図 - 2 加硫ゴムによる汚染試験結果 (2)



## 4. 原料アミンによる汚染試験

### 4.1 目 的

アミンを原料とする加硫促進剤は、加硫時にその一部が分解してアミンを遊離する。その上、前述の試験結果から加硫促進剤の原料アミンの種類と汚染性に対し相関性が示唆されている。そこでアミンに着目し、その汚染性について試験を行ってみた。

### 4.2 方 法

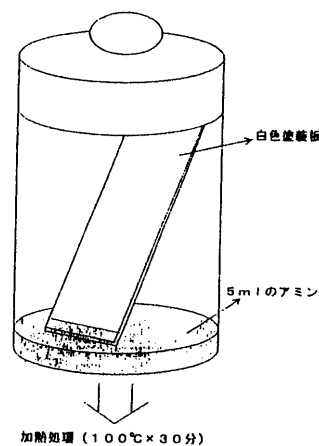
1. 図 - 3に示すように、白色塗装板と5mLのアミンを密閉容器に入れ、ギアオープン中において、100 × 30分の熱処理を実施した。
2. 熱処理後、色彩色差計および目視で評価した。

### 4.3 結 果

表 - 6に各原料アミンの汚染試験の結果を示す。

表 - 6の結果によると、ほとんどの原料アミンは高い汚染性を示しており、その色調は加硫ゴムの汚染と同じ傾向であった。このことから、アミンそのものの汚染性はアミンの種類に関わりなく大きいことが明らかである。しかしながら、加硫

図 - 3 原料アミンの汚染試験

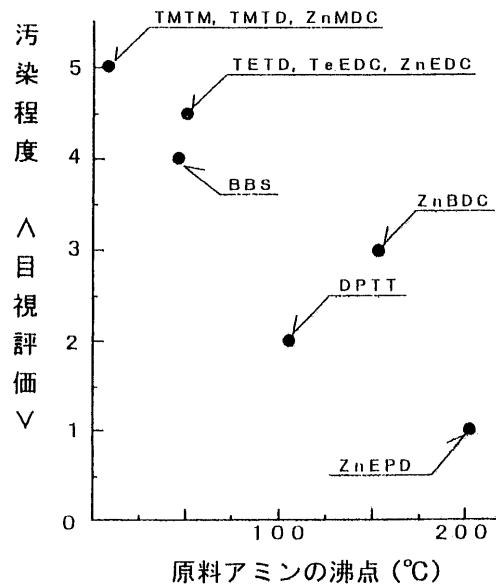


ゴムにおいては加硫促進剤によって汚染性が異なってくるが、これは加硫ゴムの熱処理時にゴム表面に移行する加硫促進剤からの遊離アミンの量が、アミンの沸点に影響されるためと思われる。(図 - 4)

表 - 6 汚染試験結果と原料アミンの沸点の比較

加硫促進剤	原料アミン	汚染試験結果 (目視評価)	原料アミンの 沸点 ( )
TMTM	ジメチルアミン	5	7
TMTD	"	"	"
ZnMDC	"	"	"
TETD	ジエチルアミン	5	56
ZnMDC	"	"	"
BBS	t - プチルアミン	4	45
CBS	シクロヘキシルアミン	3	134
ZnBDC	ジブチルアミン	3	159
DPTT	ピペリジン	2	106
ZnEPD	N - エチルアニリン	2	205

図 - 4 加硫ゴムによる汚染試験結果と原料アミンによる汚染試験結果の比較



## 5. 汚染の抑制に関する試験

### 5.1 目的

ここまでの試験で、塗装板への汚染性は加硫促進剤から遊離するアミンの影響によるものであることが明らかになった。そこで、図 - 5に示すように、この遊離するアミンを補足する可能性が考えられる薬品を添加することで、汚染の抑制を試みた。

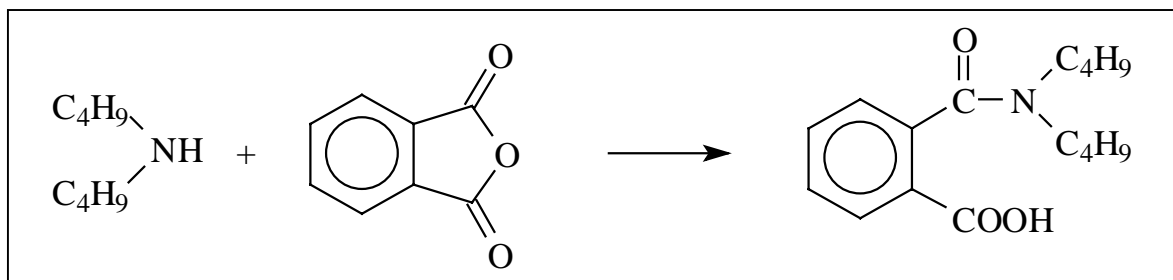


表 - 7 汚染試験のゴム配合 (2)

E P D M	100
パラフィン系オイル	90
H A Fカーボンブラック	90
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
硫黄	1
加硫促進剤	1
汚染抑制剤	1

5.2 方法

表 - 7に示す配合系に、表 - 8に示す各汚染抑制剤を添加して加硫ゴム試験片を作製し、以下2.2に示す手順に準じて白色塗装板に対する汚染性を調べた。

5.3 結果

表 - 9にTMTD配合系およびZnBDC配合系における汚染の抑制試験の結果を示す。各酸無水物・ビスフェノールA型エポキシ樹脂のいずれも、塗装板の汚染に対する抑制効果が認められたが、特に酸無水物の効果は大きい。

表 - 8 汚染抑制剤の構造式

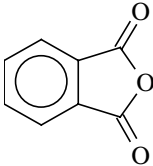
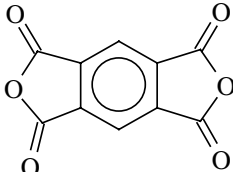
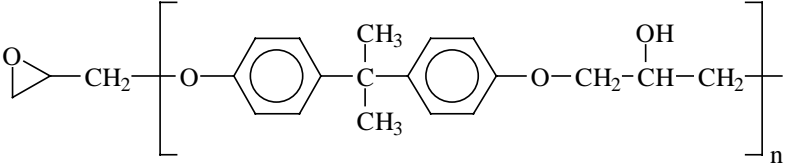
種類	構造式
フタル酸無水物	
ピロメリット酸無水物	
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	

表 - 9 汚染抑制剤の効果

項目	TMTD配合系			ZnBDC配合系		
	色差計		目視評価	色差計		目視評価
	b値	E値		b値	E値	
無添加	4.6	4.2	5	3.0	2.6	3
フタル酸無水物	3.6	3.3	4	0.8	0.7	1
ピロメリット酸無水物	2.5	2.0	3	0.5	0.3	1
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	3.8	3.9	5	1.8	1.6	2

加硫促進剤ごとに見てみると、汚染の緩やかなZnBDC配合系では、汚染の抑制効果が十分に得られているが、汚染の著しいTMTD配合系では汚染の抑制効果が十分に得られていない。これは、TMTDから遊離したジメチルアミンのゴム表面への移行が激しく、各種抑制剤では遊離アミンを補足しきれていないためと思われる。

## 6. 汚染の少ない加硫系の試験例

表 - 10に汚染の少ない加硫促進剤を併用した配合系の試験結果を示す。

汚染の少ない加硫促進剤を選択し、さらに酸無水物等を添加することによって、加硫促進力が強く、かつ汚染性の少ない加硫ゴムを得ることが可能であるのは明らかである。

表 - 10 低汚染性加硫促進剤の併用配合例

	A	B	C	D	E	F	
TMTD	0.75			0.75			
TeEDC	0.50			0.50			
MBT	1.00		1.00	1.00		1.00	
CMBT	1.75			1.75			
DPTT		1.00			1.00		
MBTS		1.00	1.00		1.00	1.00	
ZnBDC		1.00	1.00		1.00	1.00	
ZnEPDC		1.00	1.00		1.00	1.00	
無水フタル酸				1.00	1.00	1.00	
レオメーター試験 (加硫温度:170 )							
ts1 [分]	1.4	1.8	0.8	1.6	2.1	1.2	
t <sub>10</sub> [分]	1.8	2.4	1.0	2.3	2.8	1.4	
t <sub>90</sub> [分]	3.9	9.4	5.1	4.5	9.9	7.0	
t <sub>90</sub> -t <sub>10</sub> [分]	2.1	7.0	4.1	2.2	7.1	5.6	
トルク値[N・m]	2.5	2.8	2.4	2.5	2.8	2.4	
引張試験 (加硫条件:170 ×10分)							
T <sub>B</sub> [MPa]	20	18	20	20	19	19	
E <sub>B</sub> [%]	645	646	620	640	638	611	
M <sub>200</sub> [MPa]	3.4	3.4	3.4	3.3	3.4	3.3	
M <sub>300</sub> [MPa]	5.9	5.9	5.9	5.8	5.8	5.7	
H <sub>s</sub> [JIS・A]	46	49	45	45	48	45	
汚染試験 (汚染条件:100 ×4時間)							
色差計	b値	6.8	3.2	3.3	5.7	1.0	1.1
	E値	6.4	2.9	2.8	5.5	0.8	0.8
目視評価		5	2	2	5	1	1

## 7. まとめ

以上の試験結果をまとめると以下のようなになる。

### 7.1 汚染の原因について

1. 加硫ゴムの汚染性は、配合されている加硫促進剤の種類によって影響を受ける。
2. 加硫促進剤の原料であるアミン単独でも汚染し、加硫促進剤の汚染性は原料アミンの沸点に依存する。（低沸点 = 汚染大）

### 7.2 汚染の抑制について

1. アミンに対し反応生を持つ、例えば酸無水物等の薬品を添加することによって、汚染を減少させることができる。
2. 例えば、DPTT / MBTS / ZnBDC / ZnEPDCなど、汚染性の低い加硫促進剤を選択することによって、汚染の少ない加硫ゴムを得ることが可能である。

これらのことから加硫ゴムによる接触汚染を防止するには、汚染性の低い、すなわち原料アミンの沸点の高い加硫促進剤を選択し、その上で酸無水物等、遊離アミンに対し反応性を示す化合物を配合することが効果的と思われる。

自動車用部品に多く使用されているEPDMは、一般に数種類の加硫促進剤を配合することが多いが、そのようなときに本報告が多少なりともお役に立てれば幸いである。