

加硫系配合の調整のポイント

三新化学工業(株) 立島達夫

1. はじめに

ゴム製品は、ベースとなるゴムに数種類～十数種類の配合剤を混合して作られる。この配合剤の選択はさまざまな項目を考慮して行われる。例えば、コスト（配合単価・生産性等）、安全性（加工時・使用時・環境負荷等）、寿命（耐熱性・耐久性・ブルーム性等）などが挙げられ、ゴム製品を生産時や使用時だけでなく、場合によってはゴム製品を処分する場面までを想定することもあると思われる。これは、ゴムの加硫（ゴム分子間を化学結合で結ぶ架橋反応）に用いられる加硫系配合剤でも同様である。このように配合の設計・調整においてさまざまな判断基準や選択肢がある中で、「何を優先するべきか？」ということは一概には言えないが、それでも加硫特性（スコーチや加硫速度など≡生産できるかどうか？）と加硫物性（強度や伸びなど≡作ったものが使えるかどうか？）は優先度が高い項目と考える。その加硫特性・加硫物性に直接影響を与える加硫系配合剤について、今回シンプルにまとめてみたので紹介する。

2. ゴムおよび加硫系配合剤の略号および試験条件

本稿において使用したゴムとその略号を表1に、使用した加硫系配合薬品とその略号を表2に、主な試験条件を表3にまとめた。

2. NR / 加硫促進剤単独配合における硫黄・加硫促進剤の変量¹⁾

加硫系による調整でゴムの強度を上げたいとき、硫黄の増量もしくは加硫促進剤の増量を行う

表1 各種ゴムの略称と名称

名 称	略 号
天然ゴム	NR
アクリロニトリル・ブタジエンゴム	NBR
エチレン・プロピレンゴム	EPDM
クロロプレンゴム	CR

表2 加硫促進剤の化学名と略号

類 別	化 学 名	略 号
グアニジン系	ジフェニルグアニジン	DPG
チアゾール系	2-メルカプトベンゾチアゾール	MBT
	ジベンゾチアジルスルフィド	MBTS
スルフェニアミド系	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェニアミド	CBS
チオウレア系	エチレンチオウレア	ETU
チウラム系	テトラメチルチウラムモノスルフィド	TMTM
	テトラメチルチウラムジスルフィド	TMTD
	テトラエチルチウラムジスルフィド	TETD
	ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	DPPT
ジチオカルバメート系	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛	ZBDC

表3 各種試験条件

試 験	条 件	JIS規格
加硫試験	キュラストメーターV	JIS K 6300-2
引張試験	ダンベル状3号形	JIS K 6251
引裂試験	切れ込みなしアングル形	JIS K 6252
圧縮永久ひずみ試験	大型試験片, 圧縮率25%, 100℃×24時間	JIS K 6262
熱老化試験	ギヤー式老化試験機 100℃×72時間	JIS K 6257
加硫時間(分): t ₉₀ ×2-t ₁₀ (t ₉₀ +Δt ₈₀), 圧縮永久ひずみはプラス5分 ただし、「加硫時間の影響」は別途条件を設定		

ことが多いと思われる。ここでは、どちらの増量がどのように影響するのかを以下に紹介する。

配合：NR=100, HAF=75,
オイル=15, ステアリン酸=2,
ZnO=5, 硫黄・加硫促進剤=別記

2.1 NR / CBS 硫黄加硫系における変量

NRカーボン配合において硫黄および加硫促進剤CBSの変量を行った時の加硫特性を図1に示す。また加硫物性等を図2に示す。

硫黄とCBSのいずれを増量しても加硫特性のトルクは向上するが、硫黄を増量した場合はス

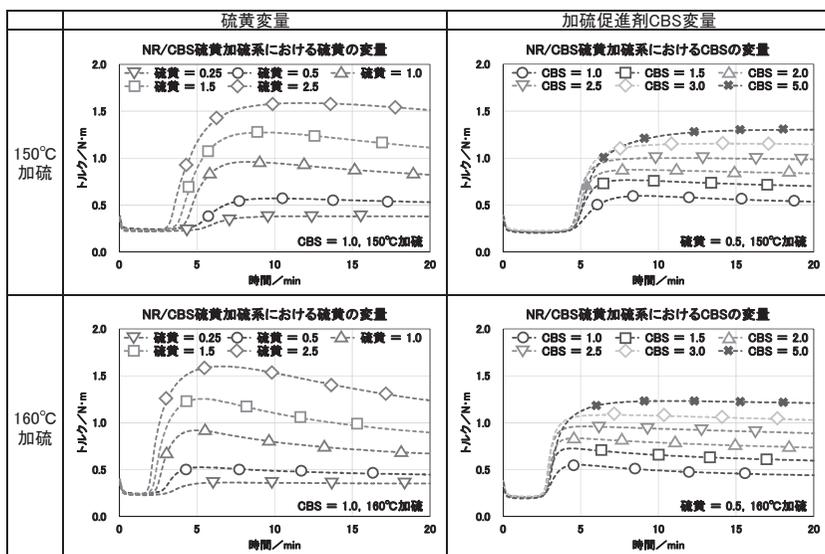


図1 硫黄およびCBSの変量（加硫特性）

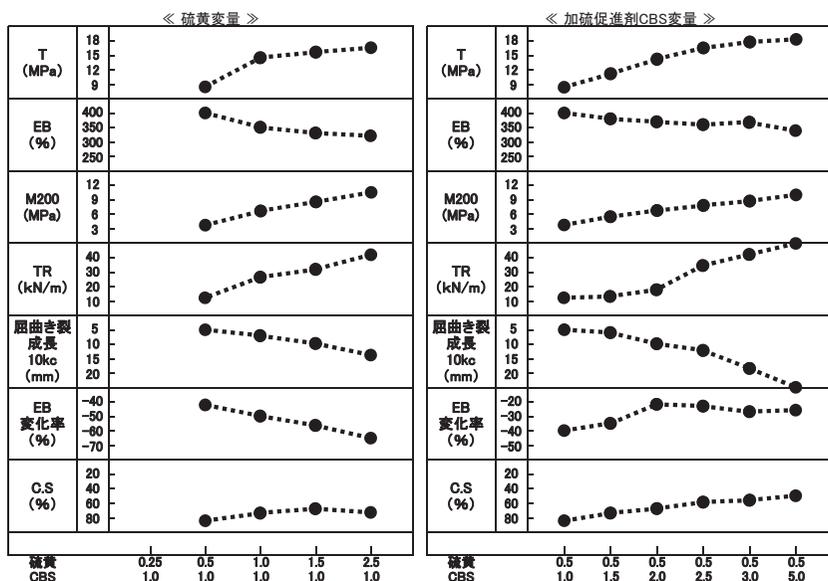


図2 硫黄およびCBSの変量（加硫物性・耐熱性等／150℃）

コーチが速くなるのに対しCBSの増量時はスコーチの変化は少ない。加硫物性では、硫黄およびCBSの増量でいずれも伸びは低下・引張強度およびモジュラスは向上の傾向を示し引裂性も増量とともに向上する。耐熱性は硫黄の増量とともに低下するのに対し、CBSは増量とともに好転する傾向が見られる。

2.2 NR / MBTS硫黄加硫系における変量

NRカーボン配合において硫黄および加硫促進剤MBTSの変量させた試験の結果を図3（加硫特性）、図4（加硫物性等）に示す。

硫黄の増量によってスコーチが短くなるが、MBTSの増量ではスコーチは横ばい～徐々に遅くなる。引張特性や引裂特性は、硫黄とMBTS

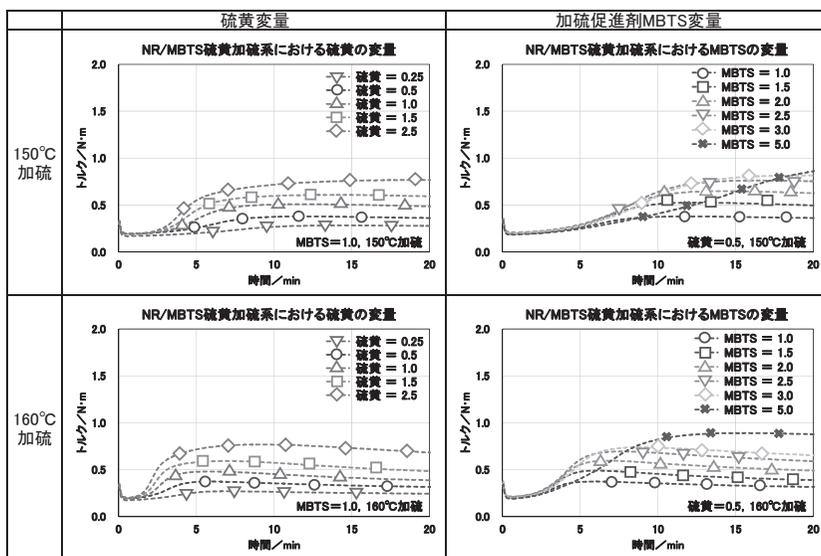


図3 硫黄およびMBTSの変量（加硫特性）

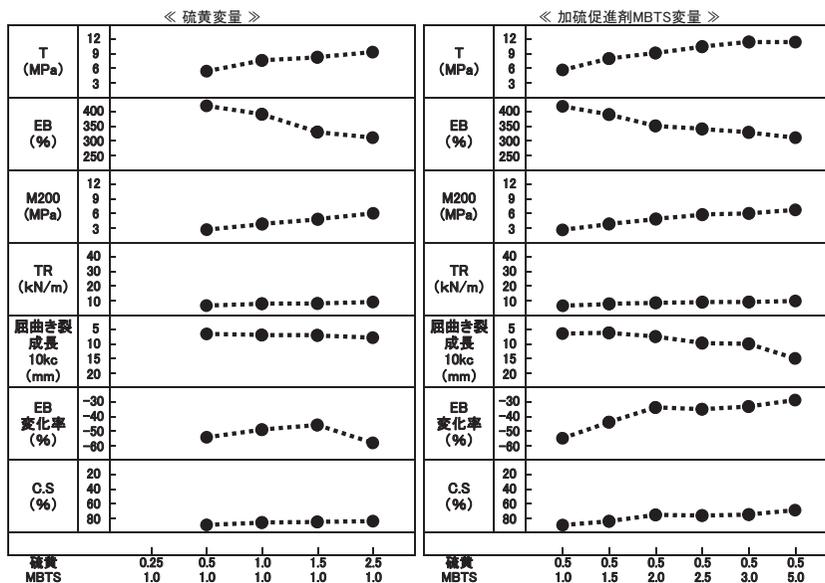


図4 硫黄およびMBTSの変量（加硫物性・耐熱性等／150°C）

の増量は引張強度向上・伸び低下・引裂強度わずかに向上など、どちらも似た変化をするが、MBTSの増量の方が屈曲性悪化・耐熱性向上の傾向が見られる。

2.3 NR / TMTD硫黄加硫系における変量

NR カーボン配合において硫黄および加硫促進

剤TMTDの変量試験の結果を図5（加硫特性）、図6（加硫物性等）に示す。

前述のCBSやMBTSと異なり、硫黄とTMTDのいずれを増量してもスコーチが速くなる。物性面では、硫黄の増量は他の促進剤と同様、伸び低下・モジュラス向上・引裂性向上・屈曲悪化・耐熱性悪化などの傾向を示すが、TMTDの増量は

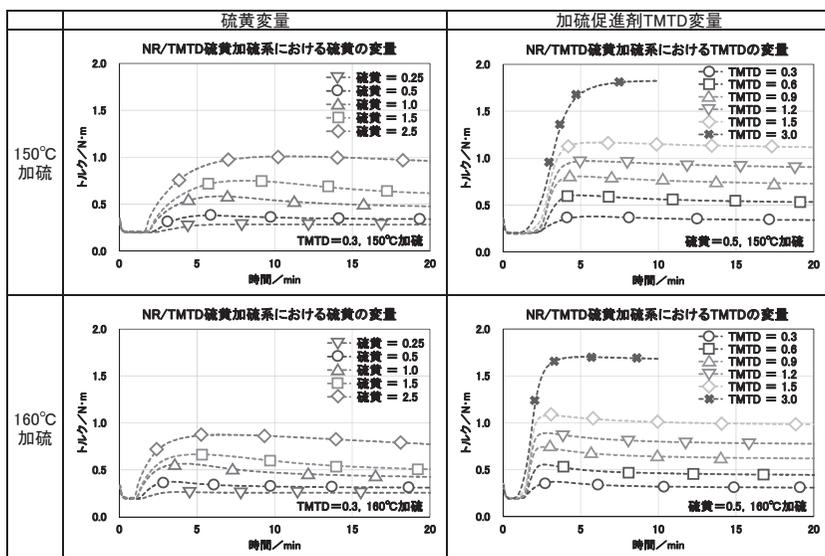


図5 硫黄およびTMTDの変量 (加硫特性)

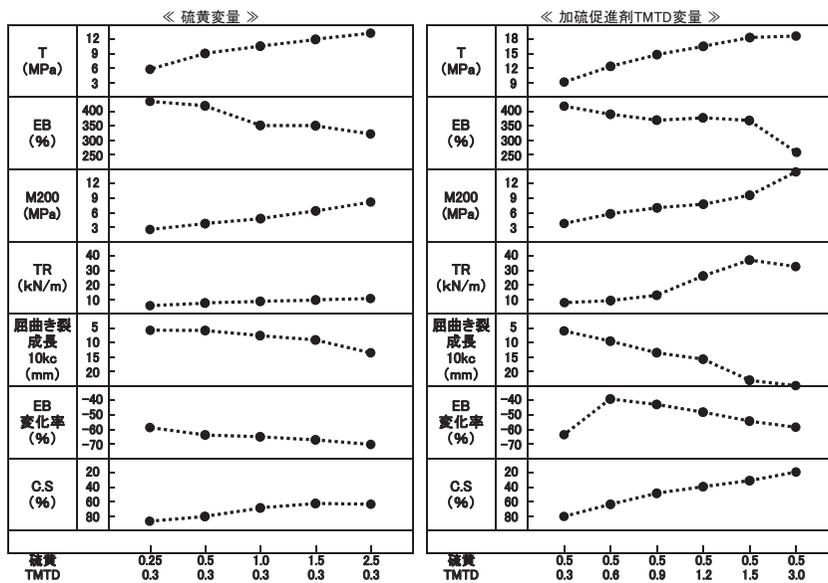


図6 硫黄およびTMTDの変量 (加硫物性・耐熱性等 / 150°C)

伸びやモジュラスの変化が硫黄の変量時よりも大きくなったり耐熱性がいったん好転したのち悪化するなど、他とは異なる傾向を示す。これは、TMTDの加硫促進能力が高いことや硫黄を供与する能力を持つことなどが影響していると考えられる。

3. 加硫促進剤の併用系における変量¹⁾

ゴムの加硫系配合においては、特に合成ゴムは、単独で 사용되는だけではなく2種類以上の加硫促進剤を併用することも多い。併用される加硫促進剤は、その配合量や役割の大きさなどから、一次加硫促進剤 (主加硫促進剤) および二次

加硫促進剤と称される。一次加硫促進剤は主導的役割、二次加硫促進剤は補助的役割を担うとされているが、実際の加硫促進剤の併用がゴムの諸物性にどのように影響するかを確認した結果を以下に紹介する。

3.1 NR / MBTS 硫黄加硫系における二次加硫促進剤の効果

NR / MBTS 硫黄加硫系 (NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=2.5, MBTS=1.0) において、DPG, CBS, TMTD, TMTM, ZDBC をそれぞれ二次加硫促進剤として併用し、その効果を確認した。その結果を、図7 (加硫特性), 図8 (加硫物性等) に示す。

MBTS などのチアゾール系加硫促進剤に併用効果 (相乗効果) がある DPG やもともと加硫速度が速い TMTD, TMTM などは、併用する添加量に応じて立ち上がりが速く鋭い加硫に変わる。一方で、遅延性加硫促進剤である CBS は立ち上がりへの変動が少なく、トルクのみを向上させる。物性では、いずれの二次加硫促進剤もモジュラス向上の傾向を示すが、DPG や CBS はモジュラスが向上しているにもかかわらず伸びの低下が少なく耐引裂性も添加量とともに向上する。一方で、TMTD, TMTM, ZDBC は耐熱性の低下が大き

く圧縮永久ひずみは改善する傾向を示す。

このように加硫速度や諸物性に対し、二次加硫促進剤の選択によって小さくない影響が出てくるので、用途・目的に応じて選択する必要がある。

3.2 EPDM / 硫黄加硫系における加硫促進剤の併用効果

EPDM は加硫が遅いためジエン系ゴムと比べると多くの加硫促進剤を必要とするが、極性が低い加硫促進剤の溶解度が低く、ブルーム現象のリスクを常に考える必要がある。そのため、EPDM においては加硫促進剤を単独で使用する配合はほとんどなく、多くの加硫促進剤を併用した配合を組み立てることが多い。ここでは、EPDM カーボン配合 (ENB 系 EPDM=100, HAF=80, オイル=50, ステアリン酸=1, ZnO=5, 硫黄=1.5) において、ZDBC (1.8) と TMTD (0.7) の配合量を固定し、併用加硫促進剤として MBT, MBTS, CBS, TETD, DPTT, ETU を使用し、その効果を比較した。その結果を、図9 (加硫特性), 図10 (加硫物性, 耐熱性等) に示す。

加硫特性は、併用する加硫促進剤によって挙動が変化する。例えばジエン系ゴムの加硫において立ち上がりの速い MBT やチウラム系を活性化する ETU などを併用すると、加硫の立ち上が

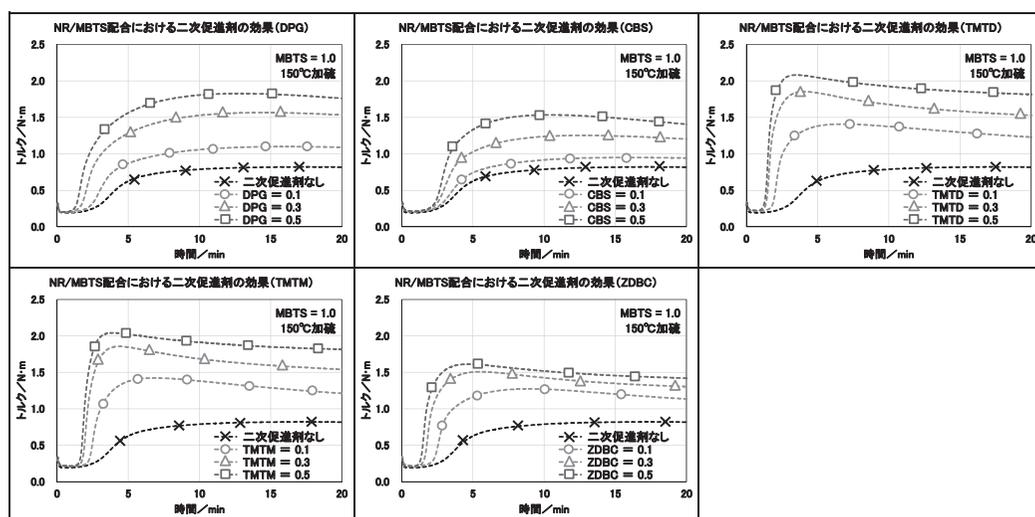


図7 NR/MBTS 硫黄加硫系における二次加硫促進剤の変量 (加硫特性)

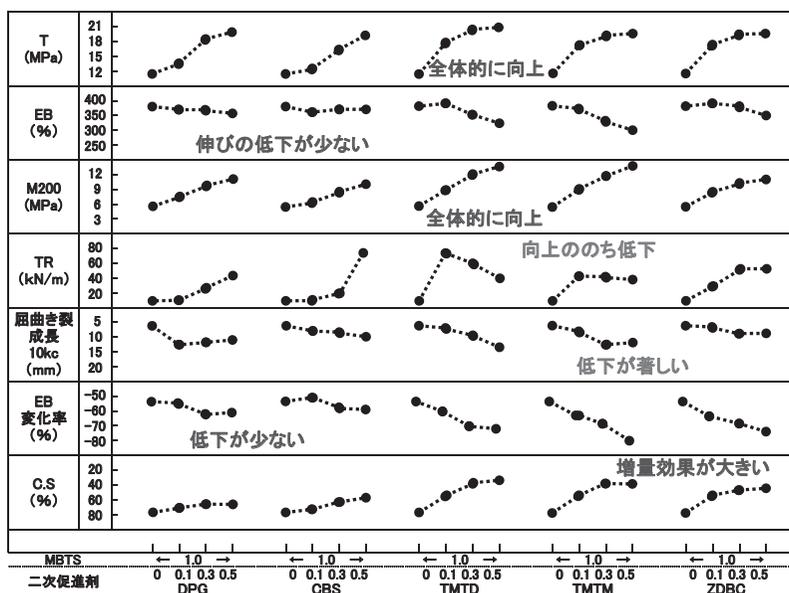


図8 NR / MBTS硫黄加硫系における二次加硫促進剤の変量 (加硫物性・耐熱性等 / 150℃)

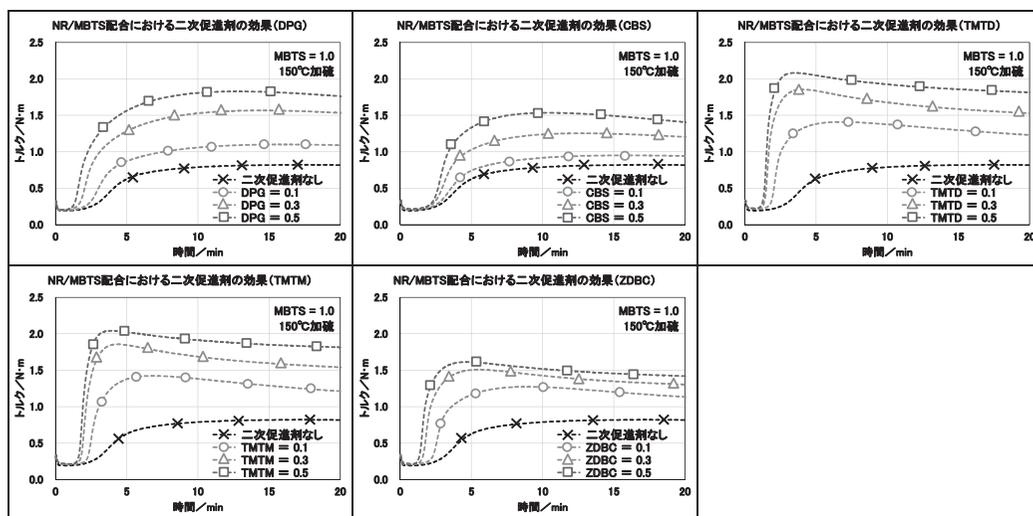


図9 EPDM硫黄加硫系における併用加硫促進剤の変量効果 (加硫特性)

りが速くなりやトルクが向上する。それとは逆にジェン系ゴムの加硫において立ち上がりが遅いMBTSやCBSを併用した場合、加硫の立ち上がりに大きな変化はなくトルクのみが向上している。物性では、MBTやMBTSの使用による屈曲亀裂成長性の悪化やETUの使用による圧縮永久ひずみの改善などがみられるが、総じて併用加硫

促進剤の種類による差は見られない。以上から今回の評価では、EPDMにおいて比較的強い加硫促進剤に対する併用系では、物性面よりも加硫特性の調整に主眼を置いて選択するとよいことが示唆された。

3.3 NBR / チウラム低硫黄加硫系における二次促進剤の効果

NBRは耐油性ゴムの代表格であるが、耐油性が必要な用途では耐熱性を求められることも多い。そのため、NBRの配合では少量硫黄 / 多量加硫促進剤の耐熱配合がしばしば用いられる。NBRの耐熱配合においては、一次加硫促進剤にチウラム系を使用し、二次加硫促進剤にチア

ゾール系やスルフェンアミド系を使用することが多い。ここでは、NBR耐熱配合 (中高ニトリル NBR=100, SRF=65, 可塑剤=15, ステアリン酸=1, ZnO=5, 硫黄=0.5) においてTMTD=2に対するMBT, MBTS, CBSの併用効果を確認した。その結果を、図11 (加硫特性), 図12 (加硫物性等) に示す。

加硫の立ち上がりが速いMBTを二次加硫促進

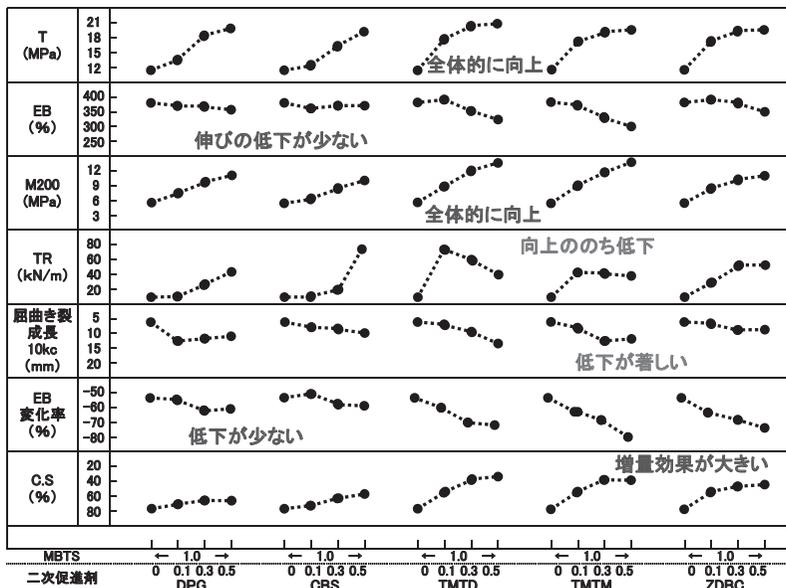


図10 EPDM硫黄加硫系における併用加硫促進剤の変量効果 (加硫物性・耐熱性等 / 160°C)

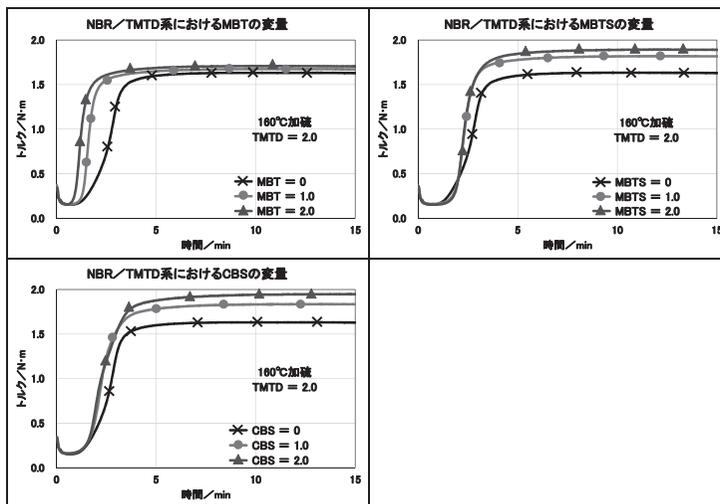


図11 NBR耐熱配合における二次加硫促進剤の影響 (加硫特性)

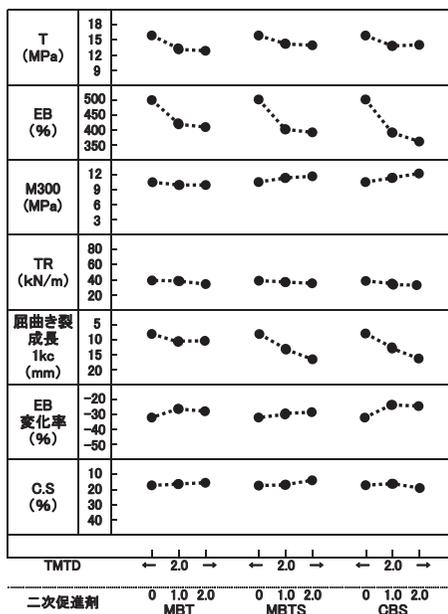


図12 NBR耐熱配合における二次加硫促進剤の影響 (加硫物性, 耐熱性等/160°C)

剤に使用した場合は加硫が速くなり、トルクの高いCBSを使用した場合は加硫のトルクが向上する。物性では、CBSが他に比べて伸びの低下とモジュラスの向上が著しく、耐熱性もやや良好である。反面、屈曲き裂成長性はより悪化する傾向を示す。

4. CR / NBR 配合における加硫促進剤の変量²⁾

CRは単独でも様々な場面で使用できるゴムだが、耐油性をさらに高めるなどの目的で、NBRとブレンドされることも多い。しかし、CRとNBRでは加硫系が根本的に異なるため(表4)、ブレンド時において加硫促進剤の変量がどのような効果を示すのか、イメージしにくいのが実情である。

表4 各種ゴムに対する加硫促進剤の効果

	チオ尿素系	チウラム系 チアゾール系 スルフェンアミド系
ハロゲン系ゴム (CR, CHR等)	加硫促進剤	スコーチ防止剤
ジエン系ゴム (NR, SBR, NBR等)	チウラム系に対する活性剤	加硫促進剤

ここでは、CRとNBRのブレンド系で加硫促進剤を変量し、その影響を確認した。

図13に示すようにCR配合とNBR配合のカーボンマスターバッチを作成し、得られたゴムコンパウンドをそれぞれCR / NBR = 25 / 75とCR / NBR = 75 / 25の比率でブレンドしてロールに巻き付け、酸化亜鉛を含む加硫系配合剤配合をゴムのブレンド比に合わせて計量・投入し試験

CR (非硫黄変性タイプ) 100		NBR (中高ニトリル) 100	
SRFカーボンブラック	50	SRFカーボンブラック	50
ナフテン系オイル	10	可塑剤	10
ステアリン酸	1	ステアリン酸	1
酸化マグネシウム	4	酸化亜鉛	5
酸化亜鉛	5	硫黄	0.5
ETU	1.0	TMTD	2.0
		CBS	2.0

↓ ブレンド ↓

CR/NBR	25/75	CR/NBR	50/50	CR/NBR	75/25
SRFカーボンブラック	50	SRFカーボンブラック	50	SRFカーボンブラック	50
ナフテン系オイル/可塑剤	2.5/7.5	ナフテン系オイル/可塑剤	5/5	ナフテン系オイル/可塑剤	7.5/2.5
ステアリン酸	1	ステアリン酸	1	ステアリン酸	1
酸化マグネシウム	1	酸化マグネシウム	2	酸化マグネシウム	3
酸化亜鉛	5	酸化亜鉛	5	酸化亜鉛	5
硫黄	0.375	硫黄	0.25	硫黄	0.125
ETU (基本=0.25)	変量	ETU (基本=0.5)	変量	ETU (基本=0.75)	変量
TMTD (基本=1.5)	変量	TMTD (基本=1.0)	変量	TMTD (基本=1.5)	変量
CBS (基本=1.5)	変量	CBS (基本=1.0)	変量	CBS (基本=1.5)	変量

図13 CR / NBR配合系における試験配合

用コンパウンドを得た。そのコンパウンドをそれぞれ評価した結果を以下に紹介する。

4.1 CR / NBR = 25 / 75 配合系

CR / NBR = 25 / 75, ETU / TMTD / CBS = 0.25 / 1.5 / 1.5をベースとして、それぞれの加硫促進剤の変量試験を行った。その結果を図14 (加硫特性), 図15 (加硫物性等) に示す。

ETUの増量によって加硫の立ち上がりが若干速くなる。物性面では、モジュラスの変化に比べ伸びの低下が大きい。TMTDの増量によって、トルクが大きく上昇しモジュラスも向上する。耐熱性に大きな変化はないが圧縮永久ひずみは多少改善される。CBSはETUやTMTD剤に比べると、変量による影響は少ない。

4.2 CR / NBR = 75 / 25 配合系

CR / NBR = 75 / 25, ETU / TMTD / CBS = 0.75 / 0.5 / 0.5をベースとして、それぞれの加硫促進剤の変量試験を行った。その結果を図16 (加硫特性), 図17 (加硫物性等) に示す。

CRの比率が高い分、CR用の配合剤であるETUの変量の影響が大きく出ている。具体的には、ETUが多くなるほど加硫の立ち上がりが速

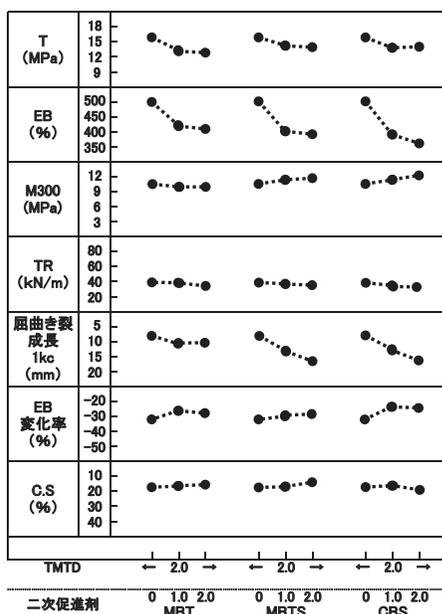


図15 CR / NBR = 25 / 75 配合系における加硫促進剤の変量 (加硫物性, 耐熱性等 / 160°C)

くなり、トルクも大きく向上する。それに伴い、モジュラスも大きく向上する。耐熱性や圧縮永久ひずみも大きく好転している。一方で、NBR用加硫促進剤であるTMTDやCBSは、変量による影響がほとんどなくなる。

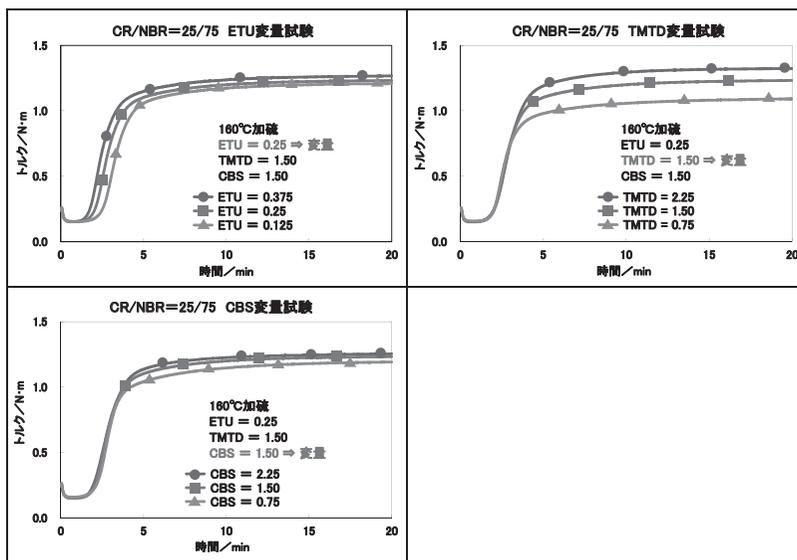


図14 CR / NBR = 25 / 75 配合系における加硫促進剤の変量 (加硫特性)

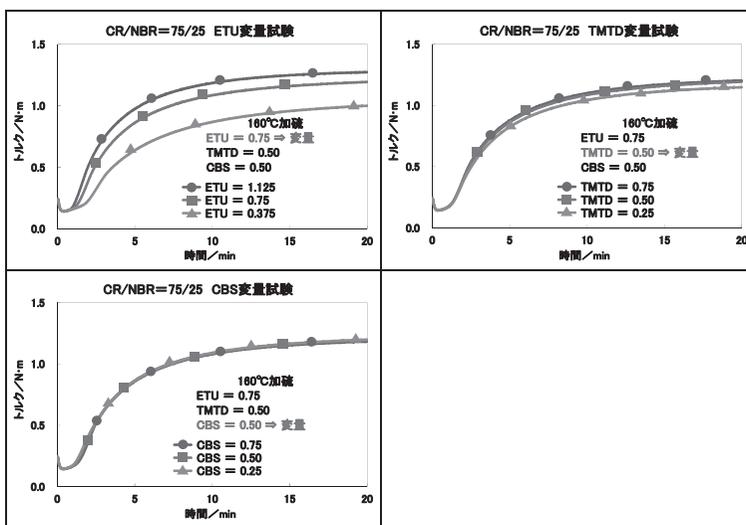


図16 CR / NBR = 75 / 25 配合系における加硫促進剤の変量 (加硫特性)

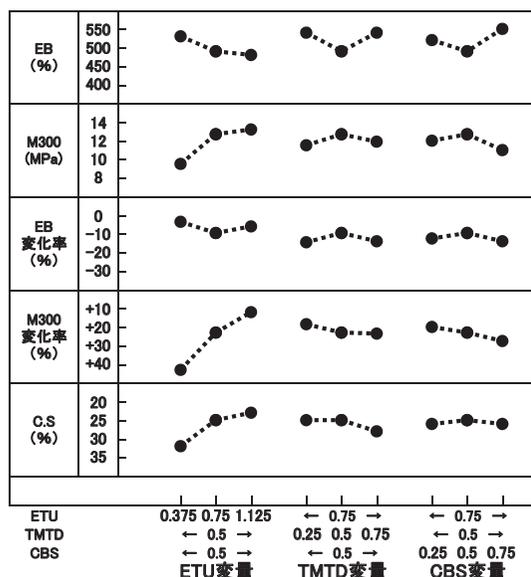


図17 CR / NBR = 75 / 25 配合系における加硫促進剤の変量 (加硫物性, 耐熱性等 / 160°C)

4.3 CRとNBRのブレンド系における配合調整

以上、CR / NBRのブレンド比を変えた上で加硫促進剤をそれぞれ変更したが、NBRが多い時にはNBRへの作用が強いTMTDの変量の効果が大きく、CRが多い時にはCRへの作用が強いETUの変量の効果が大きい結果が得られた。このようにブレンドゴムにおける加硫調整を行う

場合、ブレンド比の高いゴムに対応した配合剤の変量による加硫調整を行うのが効果的である。

5. 加硫時間の影響

ゴムの物性に影響する因子として、配合、混練条件、成形条件、加硫条件などが挙げられる。この中で、加硫条件は主に加硫温度と加硫時間で設定され、加硫時間はt90を目安に設定されることが多いであろう。しかしt90をベースに加硫時間を考えるとして、そこから加硫時間を延長・短縮した場合、できあがる加硫ゴムにどのような影響があるのかという点については意外と報告が少ない。そこで今回、加硫時間の変更によって諸物性にどのような影響が出るのかの検証を行ったので紹介する。

試験はNR / CBS 硫黄加硫配合でCBSと硫黄の配合比を変更しつつ、そのそれぞれにおいて加硫時間の影響を調べた。試験配合は、NRカーボン配合 / CBS 硫黄加硫系 (CV加硫系) (NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=2.5, CBS=1.0) のCV加硫で、150°Cの加硫温度で評価を行った。加硫時間は、キュラストメーターにおける80%トルク上昇点 (t80), 90%トルク上昇点 (t90), 95%トルク上昇点 (t95), トルク最高点 (t100), 3%加硫

戻り点 (t100-3) の5点を条件とした (図18)。

引張試験, 引裂試験, 屈曲き裂成長試験, 老化試験は図18の設定時間で評価を行ったが, 圧縮永久ひずみ試験は図18の設定時間とそれぞれ

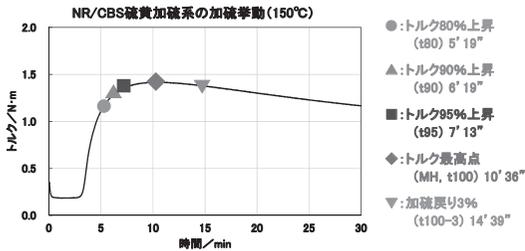


図18 加硫時間の設定条件 (CBS硫黄加硫 / CV加硫系)

5分追加した時間の両方で評価を行った。

同様に, 硫黄の配合量を減らし, 加硫促進剤 CBS を増量した準EV加硫系 (NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=1.5, CBS=2.0) およびEV加硫系 (有効硫黄加硫系) (NR=100, HAF=75, オイル=15, ステアリン酸=2, ZnO=5, 硫黄=0.5, CBS=3.0) でも試験を行った (図19)。以上3つの試験の結果を図20に示す。

加硫時間が長くなると以下の傾向が確認された (表5)。

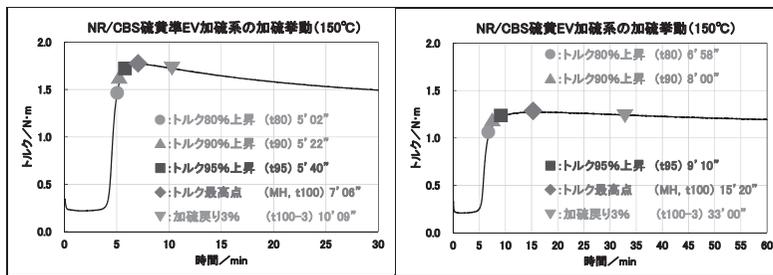


図19 加硫時間の設定条件 (CBS硫黄加硫 / 準EV加硫系・EV加硫系)

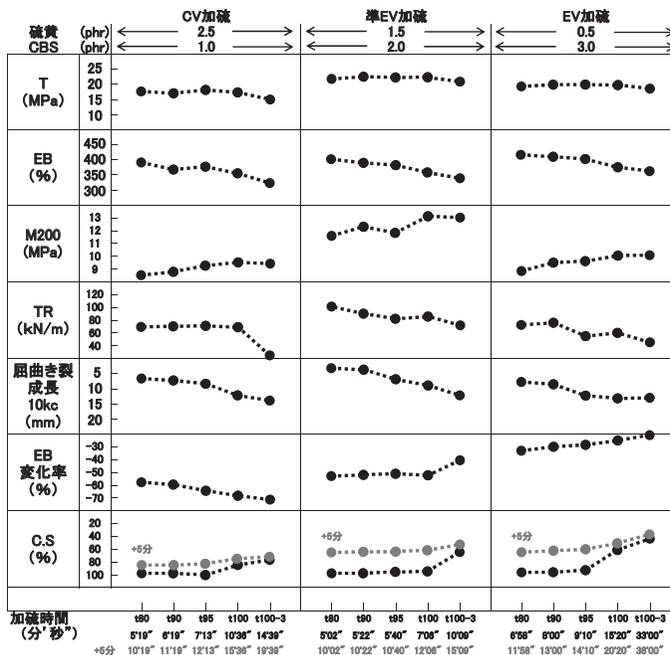


図20 NRカーボン配合における各種CBS加硫系の加硫時間の影響 (加硫物性, 耐熱性等 / 150°C)

表5 NR/CBS 硫黄加硫系における加硫時間の諸物性への影響

試験項目	影 響
引張強度	横ばいもしくは緩やかに低下
伸び	すべての加硫系で低下
モジュラス	すべての加硫系で向上、中でも準EV加硫系が高い
引裂性	CV加硫はt100まで横ばい、t100-3で悪化、他は時間とともに悪化
屈曲き裂成長	すべての加硫系で徐々に悪化する
耐熱老化性	CV加硫系で悪化、準EV加硫系・EV加硫系で好転、EV加硫系が顕著
圧縮永久ひずみ	加硫時間が長くなるほど向上

6. おわりに

以上、加硫系配合剤の変量の効果について、基礎的な内容を中心にまとめた。整理すると以下のようなになる。

① 硫黄の増量は、ゴム強度の向上とともにスコーチも速くなる傾向がある。対して、加硫促進剤の増量は、スコーチへの影響は少なくゴム強度のみが向上する。ただし、TMTDのように、加硫剤としての機能を持つ加硫促進剤の増量はスコーチも速くする。

② 加硫促進剤の併用系においては、一次加硫促進剤、二次加硫促進剤に関わりなく、加硫効果の強い加硫促進剤の影響を強く受けやすい。

③ ハロゲン系／ジエン系のブレンド配合においては、ブレンド比の大きいポリマーの配合を主体に加硫調整をするるとよい。

④ 加硫時間の変更も加硫調整として十分に有用である。

今回ここで紹介した内容が配合設計の場面で完全な一致をみることはおそらくないと思われる。だが、年々複雑さを増していくゴムの配合設計において、見落としがちな部分の補完になればと考えている。みなさんが配合を組み立てるにあたり本報がその一助になれば幸いと考える。

参考文献

- 1) 一般社団法人 日本ゴム協会 第267回ゴム技術シンポジウムテキスト P-43 (2021)
- 2) 立畠達夫, ゴム会報, 27・28, 45 (2011)

【著者紹介】

立畠達夫
三新化学工業(株) 研究所, 技術士(化学部門)