

各種加硫促進剤の効果について (3)

チウラムジスルフィド類の無硫黄加硫

チウラム系加硫促進剤のうち、ノクセラ—**TT** や **TET** 等のジスルフィド類による無硫黄加硫は1921年に Bruni と Romani¹⁾ によって発表され、この方法で加硫されたゴムは耐老化性、特に耐熱性が優れているところからスチームホース、エアバッグ、チューブ、外科用手袋その他工業用品などに実用化されているが、なお現在に至ってもその重要性は失われていない。また、耐熱性、耐老化性だけでなく銅害に対する強力な抵抗性²⁾ を生かして、1935~1940年頃から電線の絶縁被覆用ゴムに用いられている。さらに、このジスルフィド類の無硫黄加硫機構については、劔³⁾ や大北⁴⁾ によって従来の研究が集大成されているので参照されたい。

この加硫反応機構において、Morita⁵⁾ がこれらのジスルフィド類に用いられているアミンの塩基性 (pka) が加硫反応速度に影響を与えると述べていることと、アミンのアルキル基の違いによるこれらのジスルフィド類のゴムへの相溶性、およびこれらを配合した加硫ゴムのブルーム性の相違は実際にこのジスルフィド類を用いて無硫黄加硫する時、問題となる場合が多いと考えられる。

そこで、チウラムジスルフィド類に用いられているアミンのアルキル基の違いによる無硫黄加硫性とその加硫物のブルーム性についての実験結果を今回紹介する。

試料として用いたチウラムジスルフィド類のムーニスコーチ試験、キュラストメータ試験、加硫試験および加硫物のブルーム性を、それぞれ(図1, 2, 表1)に示した。

これらの結果から、試料として用いたジスルフィド類はそれぞれ特徴ある挙動を示している。これらの試料のうちで、MTD (Dimorpholino thiuram disulfide) はその他のクセラ—**TT** や **TET** 等の試料よりもスコーチ(図1)が遅く、しかもキュラストメータ曲線(図2)の最大応力と加硫物性(表1)が低い。MTD は Tetra methyl thiuram disulfide(ノクセラ—**TT** 相当品)に比較して、初期加硫速度がかなり緩慢なものであると Blokh⁶⁾ が述べていることと、上記の結果はほぼ一致していると考えられる。

加硫物のブルーム性(表1)については、ノクセラ—**TT** や **TBT** に認められ、ITD (Tetra isopropyl thiuram disulfide) にも多少認められる。このブルーム物質は用

いられたチウラムジスルフィドの亜鉛塩である⁷⁾。このノクセラ—**TBT** のブルーム性の原因としては天然ゴム(NR)を用いたこと、又その配合量によるものと思われる。また、黄海⁸⁾ がこのチウラムジスルフィド類をSBRに3 phr 用いた場合の検討を発表していることと、(表2)に示す様にノクセラ—**TBT** や **BZ** のクロロホルム(SP値9.4)、ベンゼン(SP値9.15)、トルエン(SP値8.9)およびn-ヘキサン(SP値7.2)に対する溶解度とNR(SP値8.1)、SBR(SP値8.5)およびNBR(SP値9.5)の特性からこれらの合成ゴムには溶解しやすいたことが推測できる。ITD も黄海⁸⁾ の発表から、3 phr 程度の配合量でブルームしないと思われる。しかし、ノクセラ—**TT** は一般に3 phr 程度の配合量でブルームを起こすと云われている。

また、TMTD(ノクセラ—**TT**) 加硫にMBT(ノクセラ—**M**)、MBTS(ノクセラ—**DM**)、CBS(ノクセラ—**CZ**) および OBS(ノクセラ—**MSA**) 等を併用使用すると、リターダ—効果を示す⁹⁾。

実験・チウラムジスルフィド類の無硫黄加硫の検討

1. 配合

NR (R.S.S # 1)	100	ステアリン酸	1
亜鉛華	5	HAF ブラック	40

2. 試料

化学式	化学名	試料配合量 (phr)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Tetra methyl thiuram disulfide M.W.=240.43	3.60
*(ノクセラ—TT)		
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Tetra ethyl thiuram disulfide M.W.=296.54	4.45
*(ノクセラ—TET)		
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \end{array}$	Tetra isopropyl thiuram disulfide M.W.=352.66	5.29
*(ITD)		
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	Tetra n-butyl thiuram disulfide M.W.=408.75	6.13
*(ノクセラ—TBT)		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}-\text{N} \\ \quad \quad \\ \text{S} \quad \quad \text{S} \\ \text{O} \end{array}$	Dimorpholino thiuram disulfide M.W.=324.66	4.87
*(MTD)		

*略称、以下試料を略称にて示す。

**配合量は各試料とも分子量(M.W.)の $\frac{15}{1000}$ モルである。

2. ムーニースコーチ試験

試験条件: JIS K6300-'74 に準拠 ML-1 125°C

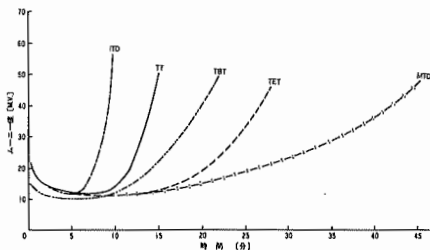


図1 各種チウラムジスルフィドのムーニースコーチ曲線

3. キュラストメータ試験

試験条件: JSR 型キュラストメータ使用, ダイス #1 (2 mm 厚), 振幅角 3°, 振幅速度 6 cpm, 測定温度 140°C

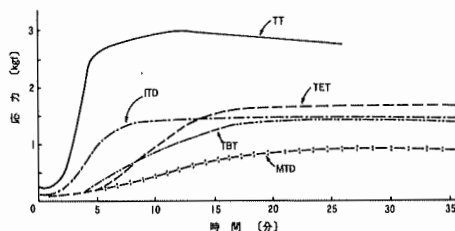


図2 各種チウラムジスルフィドのキュラストメータ曲線

4. 加硫試験 試験条件: JIS K6301-'75 に準拠, 加硫温度 140°C

表1 各種チウラムジスルフィドの加硫物性 加硫温度 140°C

試料	加硫時間 〔分〕	T _B 〔kgf/cm ² 〕	E _B 〔%〕	Modulus [kgf/cm ²]			H _s [JIS A]	ブルーム
				100%	300%	500%		
TT	3	110	580	7	36	88	46	○
	5	191	580	13	73	162	55	○
	10	225	540	17	92	209	59	◎
	30	226	500	19	108	222	62	◎
TET	10	171	620	9	52	124	51	—
	15	214	580	13	74	178	56	—
	30	237	530	17	100	216	61	—
	50	224	500	19	100	221	60	—
ITD	5	182	630	9	53	131	52	○
	10	221	570	13	78	187	57	○
	20	233	540	15	91	212	60	○
	40	225	520	16	93	213	58	○
TBT	10	133	630	6	36	91	45	◎
	15	186	590	11	62	149	53	◎
	30	219	520	14	83	201	54	◎
	50	217	520	14	89	215	56	◎
MTD	15	105	610	7	32	77	50	—
	20	134	570	8	46	111	52	—
	30	147	540	10	55	129	53	—
	50	142	530	11	57	130	54	—

* ブルームの評価基準: — (ブルームなし), ○ (多少ブルームしているもの), ◎ (ブルームの激しいもの)

表2 チウラムジスルフィド類およびその亜鉛塩の溶解度 (g/100 ml, 20 ± 5 °C)

試料	蒸留水	メタノール	アセトン	クロロホルム	ベンゼン	トルエン	n-ヘキサン
ノクセラー TT	0.006	0.56	1.88	19.60	5.50	2.19	0.16
ノクセラー TET	0.003	5.09	46.00	72.40	57.80	51.98	0.35
ノクセラー TBT	0.001	100<	100<	100<	100<	100<	100<
ノクセラー PZ	0.04	1.26	0.24	1.06	0.31	0.23	0.03
ノクセラー EZ	0.002	0.06	0.98	13.56	2.70	1.74	0.02
ノクセラー BZ	0.008	0.16	11.60	60.85	39.69	40.73	0.71
溶媒の SP 値	23.4	14.8	9.8	9.4	9.15	8.9	7.2

ゴムの SP 値: NR (8.1), SBR (8.5), NBR (9.5), CR (9.1), EPDM (8.0)

引用文献

- 1) G. Bruni and E. Romani: Ind. Rubber Journ., **62**, 63 (1921).
- 2) 志賀: 高分子, **12**, 205 (1963).
- 3) 釧: 日ゴム協誌, **34** (11), 949 (1961).
- 4) 大北ら: 日ゴム協誌, **48** (1), 111 (1975).
- 5) E. Morita, et al: Rubber Chem. Technol., **41** (3), 736 (1968).
- 6) G. A. Blokh: "Organic Accelerators in the

Vulcanization of Rubber", Israel program for scientific Translations. 1(968), p. 225.

- 7) 山田ら: NOC 誌, **14** (1) (第43号), 18 (1969), 大内新興化学工業㈱
- 8) 黄海: NOC 誌, **4** (3) (第15号), 9 (1959),
- 9) V. Duchacek: Rubber Chem. Technol., **46**, 504 (1973). 山田ら: 日ゴム協誌, **33** (1), 53 (1969). NOC 技術ノート No. 176.

大内新興化学工業株式会社