

各種加硫促進剤の効果について (4)

チウラムモノスルフィド類の加硫特性

チウラム系加硫促進剤のうち、ノクセラー TS で代表されるモノスルフィド類について、従来から種々検討されてきているが、そのうちで低硫黄とノクセラー TS の併用使用は、独特の特性をもつ加硫物が得られることを既に紹介した¹⁾。また、ノクセラー TS はチウラムジスルフィド類の代表であるノクセラー TT と同様にノクセラー M, DM, CZ および MSA, それぞれの二次促進剤としてスコーチおよび加硫速度調節用に用いられる場合も多い²⁾。この場合、ノクセラー TS はノクセラー TT よりもスコーチ安全性が高い³⁾。

上記のような特性をもつノクセラー TS を含めたモノスルフィド類の加硫反応機構については、Scheele³⁾ によると TMTM [ノクセラー TS 相当品] (1 モル) と硫黄 (1 グラム原子) にて TMTD [ノクセラー TT 相当品] を生成し、それ以後は TMTD の無硫黄反応機構に同一であるとのことである。

このようなモノ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加硫特性について、NBR での実験結果を今回紹介する。

NBR に用いられる代表的な加硫系のうち、硫黄 + TMTM [ノクセラー TS 相当品] 系は古谷ら⁴⁾ によると硫黄 (0.5*) + TMTM(1.5*) 系と硫黄 (1.5*) + TMTM (0.4*) 系が記載され、この双方の系はそれぞれ特徴ある加硫特性をもっているとのことである。この双方の系のうち、本実験では、硫黄 (1.5*) + TMTM(0.4*) 系およびその相当系の場合について検討した。但し、(*) は配合量 [phr] を示す。

試料として用いたチウラムモノスルフィド類の加硫特性をムーニスコーチ試験、キュラストメータ試験、加硫試験および熱老化試験によって測定し、それぞれの結果を(表-1, 2, 3)に示した。

ムーニスコーチ特性(表-1)において、特性値(t₉)はノクセラー TS (Tetra methyl thiuram monosulfide) が用いた試料中で一番遅く、次いで TPTM (Tetra n-propyl thiuram monosulfide) となっている。また、キュラストメータ特性(表-1)における特性値(t/c(90))ではノクセラー TS, TETM (Tetra ethyl thiuram monosulfide), TPTM, TBTM (Tetra n-butyl thiuram monosul-

fide) の順に遅くなる傾向を示している。

さらに、加硫物引張特性(表-2)および加硫物老化特性(表-3)においては、用いた4試料間には大差がない。

黄海⁵⁾ もこの種の検討結果を記載しているので参照されたい。

引用文献

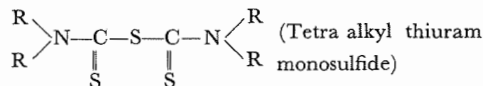
- 1) NOC 技術ノート No. 73~77
- 2) NOC 技術ノート No. 91~93, 120
- 3) W. Scheele et al: Rubber Chem. Technol., **29**, 48 (1956)., *ibid*, **32**, 128 (1959)., 河岡: “加硫促進剤の使い方と理論”, 化学工業社 (1972). p. 169.
- 4) 古谷ら: “ニトリル系合成ゴムの加工と応用” 日本ゼオン(株) (1963). p. 43~44.
- 5) 黄海: NOC 誌, **4**, No. 2 (第14号), 14 (1958) 大内新興化学工業(株)

実験, チウラムモノスルフィド種の加硫特性の検討

1. 配合

NBR (ニポール1042)	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
SRF ブラック	40
硫黄	1.5
試料	0.4

2. 試料



R 性 状

1. Methyl (ノクセラー TS) 黄色粉末
2. Ethyl (TETM) 赤かっ色粘ちよう液体
3. n-Propyl (TPTM) ”
4. n-Butyl (TBTM) ”

3. ムーニスコーチ試験

試験条件: JIS K 6300-74 に準拠 ML-1, 125°C

4. キュラストメータ試験

試験条件: SRIS 3102-77 に準拠

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 150°C, フルス
ケール 5 kgf.

5. 加硫試験

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 加硫温度 150°C

6. 熱老化試験

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 老化温度 120°C

試験管加熱老化試験機

表-1 ムーニースコーチ特性およびキュラストメータ特性

試料	ムーニースコーチ試験(ML-I 125°C)			キュラストメータ試験 (150°C)			
	V _m	t _s	t ₃₀₀	M _L [kgf]	M _H (50') [kgf]	t'c (10)	t'c (90)
1. ノクセラール TS	39.0	53'	5'	0.35	2.80	7'	15'
2. TETM	39.5	26'	3'	0.35	2.70	4'	18'
3. TPTM	40.5	30'	4'	0.35	2.50	4'	25'
4. TBTM	41.5	26'	8'	0.35	2.45	4'	35'

表-2 加硫物引張特性

加硫温度 150°C

試料	加硫時間 [分]	T _B [kgf/cm ²]	E _B [%]	Modulus [kgf/cm ²]				H _s [JISA]
				100%	300%	500%	700%	
1. ノクセラール TS	12	187	720	19	63	130	180	65
	15	186	690	19	65	134	—	65
	20	185	670	20	72	140	—	66
2. TETM	12	187	720	19	63	128	181	66
	15	203	710	19	69	135	198	67
	20	191	670	21	71	141	—	67
3. TPTM	20	187	710	19	66	130	183	65
	25	191	690	20	68	137	—	65
	30	180	650	20	68	137	—	67
4. TBTM	30	205	730	19	65	135	183	66
	35	195	710	21	65	136	191	66
	40	197	700	21	69	144	195	67

表-3 加硫物老化特性

老化温度 120°C

試料	老化時間 [h]	変化率 [%]				変化 H _s
		T _B	E _B	M 100%	M 300%	
1. ノクセラール TS	24	-23	-56	+50	—	+4
	48	-38	-70	+95	—	+4
	96	-53	-82	+235	—	+7
2. TETM	24	-26	-57	+48	—	+3
	48	-38	-69	+100	—	+4
	96	-45	-81	+262	—	+9
3. TPTM	24	-16	-50	+45	+109	+2
	48	-29	-64	+100	—	+3
	96	-45	-80	+280	—	+8
4. TBTM	24	-23	-53	+33	—	+2
	48	-35	-69	+95	—	+3
	96	-44	-80	+248	—	+8

試験片加硫条件: ノクセラール TS, TETM→150°C×20分 TPTM→150°C×30分, TBTM→150°C×40分

大内新興化学工業株式会社