

各種加硫促進剤の効果について (5)

ジチオカルバミン酸亜鉛塩の加硫特性

ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤はノクセラー **PZ**, **EZ**, **BZ** 等の亜鉛塩で代表され、ラテックス, EPDM, および IIR 用促進剤として、又, NR: SBR 等のジエン系ゴム用には主に二次促進剤として幅広く用いられている。ラテックス, EPDM および IIR 用促進剤については、それぞれ桜本¹⁾, 沖田²⁾や森³⁾が発表しているのを参照されたい。

IIR 用促進剤としてジチオカルバミン酸塩系のノクセラー **TTFe** については既に紹介した⁴⁾が、さらに、EPDM (EPT) 用促進剤として弊社ではチアゾール系促進剤 (ノクセラー **M**)、チウラムジスルフィド系促進剤 (ノクセラー **TT**) およびジチオカルバミン酸塩系促進剤 (ノクセラー **PZ**, **EZ**, **TTFe**) などの混合物をノクセラー **EP-10**, **EP-20**, **EP-30**, **EP-40** および **EP-50** として市販している。このノクセラー **EP-10**, **EP-20**, **EP-30**, **EP-40** および **EP-50** についても実験結果が発表されている⁵⁾。

IIR や EPDM においては促進剤によるブルームが問題となる場合が多い。この原因としてはこれらのゴムへの促進剤および加硫後の促進剤の副生成物等の溶解性が考えられる。

このため、実用的には沖田²⁾が発表している EPDM に対する各種促進剤の限界配合量を考慮して、各種促進剤の組み合わせにより、ノンブルームで、しかも加硫速度および加硫度の調節を行って使用されているのが現状のようである。

同氏²⁾の発表によるジチオカルバミン酸亜鉛塩類 (ノクセラー **PZ**, **EZ**, **BZ** 相当品) のこの限界配合量はこれらに使われているアミンのアルキル基の違いによって異なっており、溶剤 (クロロホルム, ベンゼン, トルエン) に対する溶解度と傾向がほぼ一致する⁶⁾。上記の資料は何れも phr 配合の場合が多いので今回はこれらのジチオカルバミン酸亜鉛塩類のアルキル基の違いによる加硫特性につき、モル配合の実験結果を紹介する。

試料として用いたジチオカルバミン酸亜鉛塩類の加硫特性をムーニースコート試験, レオメータ試験, 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。

ムーニースコート特性 [表-1] およびレオメータ特

性 [表-1] で、試料として同いたジチオカルバミン酸亜鉛塩類のアミンアルキル基の炭素数が増えると、すなわち、ノクセラー **PZ**, **EZ**, **BZ** の順でそれぞれの特性値 (t_6) や ($t'_{c(90)}$) が遅くなる傾向を示している。加硫物引張特性 [表-2] および加硫物老化特性 [表-3] では、ノクセラー **PZ**, **EZ** および **BZ** 間には大差が認められない。

Zinc morpholinyl dithio carbamate (MTC) はムーニースコート特性 [表-1] の (t_6) がノクセラー **BZ** より遅く、レオメータ特性 [表-1] の (M_{HR}) と加硫物引張特性 [表-2] では、ノクセラー **PZ**, **EZ** および **BZ** よりも劣る傾向を示している。しかし、MTC は加硫物老化特性 [表-3] において、ノクセラー **PZ**, **EZ** および **BZ** と大差ない。

黄海⁷⁾もこの種の検討結果を記載しているので参照されたい。

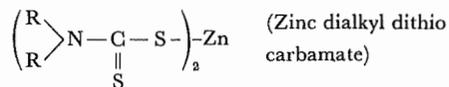
ジチオカルバミン酸塩系促進剤の特殊な例としては、上田ら⁸⁾がチアゾール系促進剤 (ノクセラー **DM**) 又はスルフェンアミド系促進剤 (ノクセラー **MSA**) との併用による独特の特性をもつ無硫黄加硫系を発表している。

実験, ジチオカルバミン酸亜鉛塩類の加硫特性の検討

1. 配合

| | |
|---------------|----------|
| NR (R.S.S. 1) | 100 |
| 亜鉛華 | 5 |
| ステアリン酸 | 3 |
| HAF ブラック | 40 |
| 硫黄 | 2.0 |
| 試料 | 1/1000モル |

2. 試料



| | R | N.W. | Phr 配合量 |
|----|----------------------------|------|---------|
| 1. | methyl (ノクセラー PZ) | 306 | 0.31 |
| 2. | ethyl (ノクセラー EZ) | 362 | 0.36 |
| 3. | morpholino (MTC) | 390 | 0.39 |
| 4. | n-butyl (ノクセラー BZ) | 474 | 0.47 |

3. ムーニースコーチ試験

試験条件：JIS K 6300-74 に準拠，ML-1 125°C

4. レオメータ試験

試験条件：SRIS 3102-77 に準拠

東洋精機製レオメータ使用，ローター S 型 (φ30mm)

振幅速度 6cpm 測定温度 140°C フルスケール 50kgf·cm

5. 加硫試験

試験条件：JIS K 6301-75 に準拠，加硫温度 140°C

6. 熱老化試験

試験条件：JIS K 6301-75 に準拠，老化温度 100°C

試験管加熱老化試験機

引用文献

- 1) 桜本：NOC 誌，**16** (2)，(第47号)，3 (1972)，大内新興化学工業株式会社。
- 2) 沖田：“合成ゴム加工技術全書(7)エチレン・プロピレンゴム”，(株)大成社。(1972)，p. 33~37。
- 3) 森：“ゴム配合法”，共立出版(株)，(1958) p. 101。
- 4) NOC 技術ノート No. 37。
- 5) NOC 技術ノート No. 60 ~ 63。
- 6) NOC 技術ノート No. 218。
- 7) 黄海：NOC 誌，**4** (4)，(第16号)，15 (1959)。
- 8) 上田ら：日ゴム協誌，**51** (11)，871 (1978)。

表-1 ムーニースコーチ特性およびレオメータ特性

| 試料 | ムーニースコーチ試験 (ML-1 125°C) | | | レオメータ試験 (140°C) | | | |
|-----------------|-------------------------|----------------|------------------|-------------------------|--------------------------|----------|----------|
| | V _m | t ₅ | t ₄₃₀ | M _L [kgf·cm] | M _{HR} [kgf·cm] | t'c (10) | t'c (10) |
| ノクセラ- PZ | 15.5 | 3'51" | 1'16" | 1.1 | 30.3 | 2'10" | 8'30" |
| ノクセラ- EZ | 16.0 | 4'21" | 1'25" | 1.1 | 30.3 | 2'25" | 9'20" |
| MTC | 14.0 | 7'47" | 1'41" | 0.8 | 26.4 | 3'20" | 10'25" |
| ノクセラ- BZ | 15.5 | 5'39" | 1'55" | 1.1 | 29.0 | 2'45" | 10'20" |

表-2 加硫物引張特性

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 [JISA] |
|-----------------|----------|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------|------|------|-----------------------|
| | | | | 100% | 300% | 500% | |
| ノクセラ- PZ | 5 | 260 | 550 | 20 | 114 | 235 | 61 |
| | 10 | 260 | 510 | 21 | 121 | 250 | 63 |
| | 20 | 236 | 490 | 20 | 119 | — | 63 |
| ノクセラ- EZ | 5 | 268 | 580 | 22 | 112 | 230 | 62 |
| | 10 | 263 | 520 | 24 | 126 | 249 | 64 |
| | 20 | 234 | 490 | 22 | 116 | — | 63 |
| MTC | 5 | 231 | 580 | 17 | 95 | 197 | 60 |
| | 10 | 240 | 530 | 21 | 110 | 222 | 62 |
| | 20 | 209 | 490 | 21 | 105 | — | 62 |
| ノクセラ- BZ | 5 | 256 | 580 | 19 | 105 | 221 | 62 |
| | 10 | 256 | 520 | 21 | 119 | 248 | 64 |
| | 20 | 232 | 490 | 22 | 119 | — | 64 |

表-3 加硫物老化特性

老化温度 100°C

| 試料 | 老化時間 [h] | 変化率 [%] | | | | 変化 H _s |
|-----------------|----------|----------------|----------------|--------|--------|-------------------|
| | | T _B | E _B | M 100% | M 300% | |
| ノクセラ- PZ | 24 | -70 | -37 | -36 | -43 | -12 |
| | 64 | -81 | -59 | -50 | — | -17 |
| ノクセラ- EZ | 24 | -67 | -43 | -31 | -34 | -11 |
| | 64 | -88 | -62 | -39 | — | -16 |
| MTC | 24 | -72 | -35 | -35 | -49 | -12 |
| | 64 | -88 | -56 | -40 | — | -15 |
| ノクセラ- BZ | 24 | -62 | -41 | -21 | -23 | -13 |
| | 64 | -86 | -62 | -25 | — | -17 |

試料片加硫条件：全試料 140°C × 10分

大内新興化学工業株式会社