

## ブチルゴム・ハロゲン化ブチルゴム (塩素化ブチル, 臭素化ブチル) の加硫について

ブチルゴムはイソプレンと少量のイソプレンを共重合させて造ったゴムであり、不飽和度が低く、このため耐老化性、耐化学薬品性などが優れており、またイソプレン分子鎖の特性から気体の透過性が小さいなどの特色をもっている<sup>1)</sup>。

ブチルゴムの不飽和度は0.3~3.5モル%で、天然ゴムやSBRに比べ著しく低く、そのため加硫系には強力なものが必要である。

加硫系については、硫黄加硫、サルファードナー加硫、キノイド加硫、樹脂加硫などが用いられている<sup>2)</sup>。

硫黄加硫では、ブチルゴムに対する硫黄の溶解度は低く、1.5 phr以上配合するとブルームしやすい。加硫促進剤としては、一般にチウラム系(ノクセラー **TT**)を主促進剤として1.0~1.5 phr程度使用し、これに二次促進剤としてチアゾール系(ノクセラー **M, DM**)やジチオカルバミン酸塩系(ノクセラー **TTTE** など)の併用が行われている<sup>2)</sup>。また、キノイド加硫では、硫黄加硫に比べて初期物性は低いが、加硫速度が比較的速く、加硫物の耐熱性、電気特性に優れており、電気絶縁材料などに使用されている。

ブチルゴムの欠点としては、加硫速度が遅いため他の高不飽和ゴムとの共加硫がしにくい、また他のゴム及び金属との接着性が悪いなどがある。

これらを改善する手段として、ブチルゴムの分子内にハロゲンを導入したハロゲン化ブチルゴム(塩素化<sup>1)</sup>、臭素化<sup>4), 6), 9)</sup>)が開発された。分子内に反応性の高いハロゲンと二重結合の両者を含むため、加硫は、この両者又はいずれか一方の反応性を利用することによって行うことができる。

今回はブチルゴムとハロゲン化ブチルゴム(塩素化ブチル, 臭素化ブチル)について、表1に示した加硫系で加硫試験を行った結果を紹介する。

図1, 図2, 図3, のレオメータ試験から、試料No.1(チウラム加硫), 試料No.3,4(硫黄加硫)については、ハロゲン化ブチルゴム(塩素化, 臭素化)がブチルゴムに比べて加硫速度が速いことがわかり、また、塩素化ブチル, 臭素化ブチル間には加硫速度に差は認められない。しかし、試料No.2(エチレンチオウレア加硫)では、レオメータ試験の図2, 図3及び引張試験から、臭素化ブチルゴムが塩素化ブチルゴムより加硫速度が速く、かつ加硫度も大きいことが認められる。また、試料No.5(キノイド加硫)では、ブチルゴムがハロゲン化ブチルゴム(塩素化, 臭素化)より加硫速度が速いことが認められる。

### 実験

#### 1. 配合 表1 加硫系

試料 No.	加硫系	配合量 (phr)
1.	ノクセラー <b>TT</b>	1
2.	エチレンチオウレア	2
3.	ノクセラー <b>TT</b> +ノクセラー <b>DM</b> +硫黄	1+1+2
4.	ノクセラー <b>TTTE</b> +硫黄	1+2
5.	バルノック <b>DGM</b> +鉛丹(Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) +硫黄	6+8+1

	(I)	(II)	(III)
ブチルゴム*1	100	—	—
塩素化ブチルゴム*2	—	100	—
臭素化ブチルゴム*3	—	—	100
ステアリン酸	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5
SRF ブラック	40	40	40
加硫系	表1に示す	表1に示す	表1に示す

\*1 PB #400 (Polysar) 不飽和度 2.2 mol%

\*2 HT10-66 (ESSO) 不飽和度 1.1~1.7 mol%,  
Cl 1.1~1.3 wt%

\*3 PBBX-2 (Polysar) Br 1.9 wt%

2. レオメータ試験

東洋精機オシレーティングディスクレオメータ使用、  
試験温度150°C、振幅3°、振動数 6 cpm、ローター S 型  
(φ 30 mm)

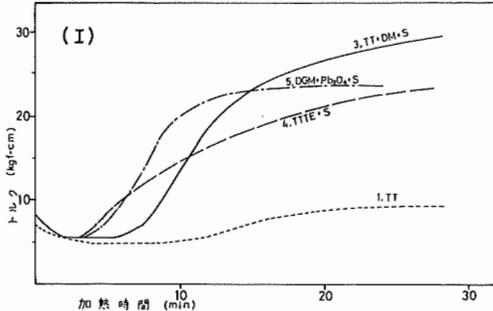


図1 レオメータ加硫曲線(ブチルゴム)

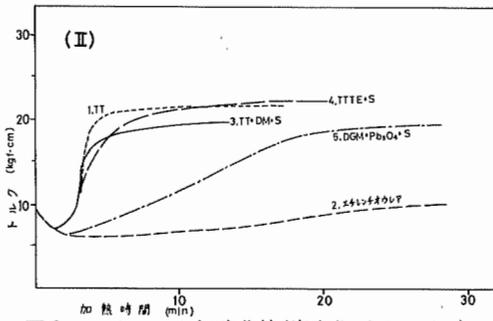


図2 レオメータ加硫曲線(塩素化ブチルゴム)

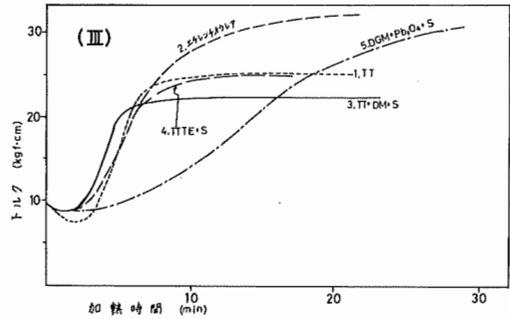


図3 レオメータ加硫曲線(臭素化ブチルゴム)

引用文献

- 1) 特殊合成ゴム10講：日本ゴム協会編(昭和45年) p. 249
- 2) 新しい工業材料の科学(電気絶縁材料)：金原出版(昭和43年) p. 50
- 3) 桜本裕助：NOC 誌, 17(1)(第48号), 11(1974), 大内新興化学工業(株)
- 4) ラバーダイジェスト：27(9), 51~69 (1975), ラバーダイジェスト社編
- 5) BY G. C. Blackshaw et al.: *Elastomerics*, Aug. 27 (1977)
- 6) J. Timar et al.: *Rubber Chem. Technol.*, 52 (2), 319~330 (1979).

3. 引張試験 試験条件：JIS K 6301-75 に準拠、プレス加硫 150°C

試料 No.	加硫系	加硫時間 (min)	(I) ブチルゴム					加硫時間 (min)	(II) 塩素化ブチルゴム					加硫時間 (min)	(III) 臭素化ブチルゴム				
			$T_B$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	$M_{100}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$M_{300}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$H_S$ [JIS A]		$T_B$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	$M_{100}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$M_{300}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$H_S$ [JIS A]		$T_B$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$E_B$ [%]	$M_{100}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$M_{300}$ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	$H_S$ [JIS A]
1. TT(1)		20	65	1210	6	9	43	6	115	780	9	36	48	6	108	690	11	37	50
		25	65	1200	6	9	45	8	113	790	9	36	48	8	111	710	11	35	50
		30	69	1200	6	9	45	10	112	780	8	35	48	12	106	700	11	35	50
2. エチレンチオウレア(2)			加硫不可					30	102	670	8	30	45	12	100	350	19	87	56
								40	121	640	9	37	45	15	95	320	19	90	55
								50	123	600	9	43	46	20	91	310	18	88	54
3. TT(1)+DM(1)+硫黄(2)		20	89	510	16	48	56	8	130	940	9	28	48	6	135	830	10	27	49
		25	80	450	17	54	57	12	130	920	9	30	48	8	138	820	10	28	49
		30	76	400	18	59	58	15	118	870	8	30	47	12	151	800	11	33	50
4. TTTE(1)+硫黄(2)		25	115	650	12	43	50	8	107	770	9	34	45	8	109	670	10	39	47
		30	108	590	13	47	51	12	108	760	9	35	46	10	108	670	10	38	48
		40	97	490	14	56	52	15	120	800	9	38	46	15	93	590	12	43	49
5. DGM(6)+PbO4(8)+硫黄(1)		12	62	510	14	43	57	30	78	450	13	57	52	30	87	320	21	83	57
		15	63	520	15	45	57	40	81	460	14	61	52	40	84	290	24	—	58
		20	64	540	14	44	58	50	81	420	15	64	52	50	84	290	23	—	60

大内新興化学工業株式会社