

各種加硫促進剤の金属(銅)腐食性について

パッキン、ガスケット、ホースその他シーリング材として使用されているゴム製品は、長期間あるいは高温で金属と接触した状態で使用される場合が多く、金属の腐食あるいは変色に及ぼすゴム製品の影響が特に自動車関係、電気関係で問題視されている。

鋼鉄の変色に及ぼす加硫ゴム(NBR配合系)の影響については、Trexlerら¹⁾によって検討されている。また、合成ゴム誌²⁾において同様にNBR配合系で検討しており、加硫系、老化防止剤、充てん剤、可塑剤などの配合剤が鋼鉄、銅合金、アルミニウムの腐食あるいは変色に影響を及ぼし、特に金属の中では鋼鉄のみ腐食の状態が起り、銅合金、アルミニウムは変色のみを生じたことが紹介されている。

ゴム用配合薬品の中で特に金属の腐食あるいは変色に影響を及ぼすものとしては、硫黄及び加硫促進剤(有機硫黄化合物)があり、これらは銅との接触で硫化銅及び有機銅塩が形成されて、腐食あるいは変色に結び付くものと考えられる。

大北ら³⁾は、硫黄と加硫促進剤によるゴムの加硫中に銅が黒変することを認め、銅黒変物質について分析を行い、硫化銅のみではなく、硫黄のほか窒素、炭素、水素も含まれることを認めており、有機銅塩の存在を認めている。

弊社においては、銅の腐食あるいは変色を起こさない硫黄加硫系の探索として、まず加硫剤及び加硫促進剤そのものの自体の銅腐食(変色)に及ぼす影響について検討し〔実験Ⅰ〕、更に実際の加硫ゴムが銅腐食(変色)に及ぼす影響について検討した〔実験Ⅱ〕を紹介する。

銅板と試料(加硫剤又は加硫促進剤)を溶剤中で加熱した後の銅板の腐食、変色についての結果を表1に示した。銅板の腐食、変色については目視によって観察し、その度合を指数(0~4)で示した。硫黄、R、TS、TT、TRA、TTCU、Cなどは、銅の腐食、変色が著しい、その中でも特に硫黄、TT、TRAが非常に著しいことが認められた。しかし、TETについては、TT、TRA、Rと同様に硫黄放出性であるにもかかわらず、銅の腐食、変色が

非常に小さいことが認められた。また、ジチオカルバミン酸金属塩のPZ(亜鉛塩)、EZ(亜鉛塩)、TTFE(鉄塩)などは、銅の腐食、変色が非常に小さいことが認められた(ただし、銅塩のTTCUは銅の腐食、変色が大きい)また、チアゾール系のM、DM、スルフェンアミド系のCZ、グアニジン系のDなどは、銅の腐食、変色にほとんど影響を及ぼさないことが認められた。

〔実験Ⅰ(表1)〕の結果から銅の腐食、変色に影響を及ぼさない硫黄加硫系としては、硫黄量を少量にし、かつ加硫促進剤としては、チアゾール系、スルフェンアミド系、グアニジン系、ジチオカルバミン酸亜鉛系などを使用することが好ましい。

更に銅の腐食、変色に及ぼす加硫ゴムの影響について検討した〔実験Ⅱ〕結果を表3に示した。その結果、試料No.4の硫黄とPXとDMの加硫系で得られた加硫ゴムがほかの加硫ゴム試料に比べて、銅の腐食、変色に及ぼす影響が非常に小さいことが認められた。

引用文献

- 1) Trexlerら: *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 673 (1964).
- 2) 合成ゴム: JSRNBR特集; 臨時増刊, 76 (1965)
日本合成ゴム株式会社
- 3) 大北忠男ら: 日ゴム協誌, **51**, (5), 324 (1978)

〔実験Ⅰ〕

1. 銅板腐食性に及ぼす加硫剤、加硫促進剤の影響

1.1 試験方法

試験用燃料油D(イソオクタン:トルエン=4:6) 300 mlに試料(加硫剤又は加硫促進剤)を0.15 g添加し、次に変色及び腐食のない銅板(30 mm×30 mm×2 mm)を浸せきさせ、80°Cで5時間加熱し、更に加熱中止後、室温で1昼夜放置し、銅板を取り出し、乾燥させ、腐食状態を観察した。

1.2 試験結果

表1 銅板腐食性(加硫剤又は加硫促進剤の影響)

加硫剤, 促進剤	銅板腐食状態	銅板変色状態	(腐食, 変色状態の標示法)
硫黄	4	4	指数:
バルノック R	2	2	0: なし
ノクセラール TS	3	3	1: ややあり
〃 TT	3	4	2: あり
〃 TET	0	1	3: 著しい
〃 TRA	4	4	4: 非常に著しい
〃 PZ	0	0	
〃 EZ	0	0	
〃 TTFE	0	0	
〃 TTCU	3	3	
〃 M	0	0	
〃 DM	0	0	
〃 CZ	0	0	
〃 64	0	2	
〃 C	3	3	
〃 D	0	0	

〔実 験 II〕

2. 銅板腐食性に及ぼす加硫ゴムの影響

2.1 試験方法

試験用燃料油 D (300 ml) に細かく裁断した加硫ゴム試料(表2に示す)約5gを添加し, 次に変色及び腐食のない銅板 (30 mm × 30 mm × 2 mm) を浸せきさせ, 80°C で10時間加熱し, 更に加熱中止後, 室温で1昼夜放置した後, 銅板を取り出し, 乾燥させ, 腐食状態を観察した。

表2 加硫ゴム試料*1

配合, NBR 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, MAF ブラック 50 DOP 15, 加硫系(下記).
150°C × 20分プレス加硫

試料 No.	加硫系	配合量 (phr)
1.	TT	4
2.	硫黄+PZ+DM	0.3+1.1+1.2
3.	〃 +EZ+DM	0.3+1.3+1.2
4.	〃 +PX+DM	0.3+1.7+1.2
5.	〃 +TT+CZ	0.3+0.5+1.0
6.	〃 +EZ+CZ	0.3+1.3+1.0
7.	R +TT+CZ	1.1+0.5+1.0

*1 ゴム試料の加硫特性については図1及び表4に示す。

2.2 試験結果

表3 銅板腐食性(加硫ゴムの影響)

試料 No.	加硫系	配合量 (phr)	銅板腐食状態	銅板変色状態
1.	TT (4.0)		3	3
2.	硫黄+PZ+DM	(0.3+1.1+1.2)	0	3
3.	〃 +EZ+DM	(0.3+1.3+1.2)	0	3
4.	〃 +PX+DM	(0.3+1.7+1.2)	0	1
5.	〃 +TT+CZ	(0.3+0.5+1.0)	1	3
6.	〃 +EZ+CZ	(0.3+1.3+1.0)	0	3
7.	R +TT+CZ	(1.1+0.5+1.0)	1	3

腐食, 変色状態の標示法は表1 (1.2 試験結果の項) の場合と同様に行った。

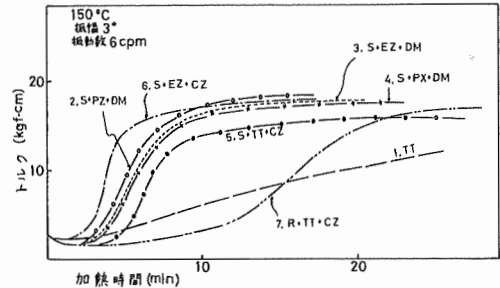


図1 ゴム試料のレオメータ試験
東洋精機製オシレーティングディスクレオメータ

表4 ゴム試料の引張試験

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 150°C プレス加硫

試料 No.	加硫系 (phr)	加硫時間 (min)	T _B (kgf/cm ²)	E _B (%)	M ₃₀₀ (kgf/cm ²)	H _S (JIS A)
1.	TT (4.0)	40	173	890	60	53
		50	169	860	56	53
2.	硫黄+PZ+DM (0.3+1.1+1.2)	15	173	710	72	55
		25	172	700	77	56
3.	硫黄+EZ+DM (0.3+1.3+1.2)	15	166	710	70	55
		25	175	720	73	56
4.	硫黄+PX+DM (0.3+1.7+1.2)	15	167	720	66	55
		25	175	730	72	56
5.	硫黄+TT+CZ (0.3+0.5+1.0)	15	166	900	48	53
		25	170	860	48	54
6.	硫黄+EZ+CZ (0.3+1.3+1.0)	15	173	750	68	55
		25	169	730	68	56
7.	R +TT+CZ (1.1+0.5+1.0)	20	173	920	51	54
		30	175	890	53	54

大内新興化学工業株式会社