

## 未加硫ゴム配合物の貯蔵安定性

(ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤配合ゴムについて)

未加硫ゴム配合物中の加硫促進剤の熱履歴については、今瀬氏の研究<sup>1)</sup>があり、硫黄非存在下において12種の加硫促進剤を配合した配合物を100℃及び150℃でそれぞれ30分間熱処理して、この熱処理の影響で未加硫ゴム及び加硫ゴムの性質がどのように変化するかを詳細に検討している。この熱処理によって、スコーチタイムが速くなるものはCZ, MSA, DT, 延びるものはD, TET, TRA, EZ, PX, また100℃の熱処理では変化ないが、150℃の熱処理でスコーチタイムが延びるものはM, DM, TT, TSであり、更に加硫に対する安定性で変化の小さいものはDT, CZ, MSA, 加硫性能が顕著に阻害されるものはM, DM, D, TT, TS, TET, TRA, PXであったと述べている。

一方、加硫促進剤を配合した未加硫ゴムの貯蔵安定性については、ムーニスコーチタイムなどが目安となるが、実際に長期間貯蔵した場合の安定性について報告されているものは、ほとんど見当たらない。

ゴム工場などで加硫促進剤を配合した未加硫ゴムの長期間貯蔵する場合などは、経験的に行われていることが多い。

したがって、加硫促進剤を配合した未加硫ゴムの長期間貯蔵後の加硫挙動の変化を調べることは、実用配合上の基礎資料としても十分に役立つものと思われ、今回は硫黄とジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤を配合した未加硫ゴムの、40℃及び23℃で貯蔵した場合の加硫挙動の変化をレオメータ試験機を使用して検討したので紹介する。

配合(使用ゴムはIR)及び加硫促進剤試料は表1及び表2に示した。

加硫促進剤試料は40~50℃のロール上で配合を行った。加硫促進剤試料配合の未加硫ゴムの貯蔵前及び貯蔵後(40℃×10日間貯蔵, 23℃×100日間貯蔵)のレオメータ試験の結果を表3に示し、更にその加硫曲線図を図1に示した。

表3及び図1から、40℃で10日間貯蔵後では、いずれ

の未加硫ゴム試料も加硫挙動になんらかの変化が認められる。特に**PZ, ZP**は最低応力( $M_L$ )の著しい増加と加硫誘導時間( $t'_{c(10)}$ )の短縮が認められ、既に焼けの現象が認められる。しかし、ここで**TTFE**は、貯蔵前の加硫挙動では**PZ, ZP**より加硫速度が速いにもかかわらず、貯蔵後でも**PZ, ZP**のように焼けの現象が認められず貯蔵安定性が良好であり、特長が認められる。

また、23℃で100日間貯蔵後では、**PZ, ZP**の加硫挙動の変化は小さいが、ほかの試料については加硫速度の遅延が認められ、特に**BZ, PX, TTTE**などは加硫速度の著しい遅延が認められる。

前回のNOCT技術ノート<sup>2)</sup>では、ジチオカルバミン酸塩系加硫促進剤単体の貯蔵安定性は良好であり、40℃で6カ月間貯蔵しても融点変化はほとんど認められず、また加硫性能についても全く影響は認められなかったことを紹介した。

しかし、加硫促進剤を配合した未加硫ゴムの貯蔵した場合は、今回紹介したように加硫挙動に影響をもたらすことが認められ、未加硫ゴムの貯蔵安定性は、貯蔵温度、貯蔵日数のほかに使用ゴム、充てん剤、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤の種類、配合量、併用などによっても影響されることが考えられる。

### 引用文献

- 1) 今瀬一郎：日ゴム協誌, **42**, 265(1969)
- 2) NOCT技術ノート：No. 248

### 実験

#### 1. 配合<sup>\*1</sup> 表1

IR (Cariflex 307)	100
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1.5
HAF ブラック	40
硫黄	2.5
加硫促進剤試料(表2に示す)	0.5

2. 加硫促進剤試料\*2 表2

- PZ** (Zinc dimethyldithiocarbamate)
- BZ** (Zinc di-n-butylthiocarbamate)
- PX** (Zinc ethylphenylthiocarbamate)
- ZP** (Zinc N-pentamethylenedithiocarbamate)
- TTCU** (Copper dimethyl dithiocarbamate)
- TTFE** (Ferric dimethyl dithiocarbamate)
- TTTE** (Tellurim dimethylthiocarbamate)
- TT** (Tetramethylthiuramdisulfide)

\*1 ロール配合 40~50°C, \*2 ノクセラ

4. 未加硫ゴム配合物(表1)の貯蔵前、後のレオメータ試験

東洋精機 ODR I 型, SRIS 3102-'77に準拠

試験温度 120°C, 振幅3°, 振動数 6 cpm, ロータ(φ30 mm)

表3

試料		$M_L$ (kgf·cm)	$M_{HF}$ (kgf·cm)	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(30)}$
<b>PZ</b>	貯蔵前	2.0	26	8'	24'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	7.0	38	4'	16'
<b>BZ</b>	貯蔵前	2.0	23	14'	34'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	4.0	32	16'	38'
<b>PX</b>	貯蔵前	2.0	23	11'	38'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	3.5	30	15'	34'
<b>ZP</b>	貯蔵前	2.5	28	9'	24'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	8.0	37	5'	22'
<b>TTCU</b>	貯蔵前	2.5	31	11'	24'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	4.5	42	10'	25'
<b>TTFE</b>	貯蔵前	2.0	28	8'	17'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	3.5	37	7'	17'
<b>TTTE</b>	貯蔵前	2.0	27	16'	31'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	3.5	38	15'	32'
<b>TT</b>	貯蔵前	2.0	28	14'	25'
	貯蔵後 (40°C×10日間)	3.5	39	11'	24'
	貯蔵後 (23°C×100日間)	2.5	38	18'	40'

レオメータ加硫曲線のグラフは図1に示した。

3. 未加硫ゴム配合物(表1)の貯蔵条件

条件1: 40°C(恒温槽40±2°C), 10日間貯蔵

条件2: 23°C(恒温恒湿室23±2°C, 50±5%), 100日間貯蔵

なお、条件1, 2ともに0.07mm厚のポリエチレンフィルムで未加硫ゴム配合物を包装して貯蔵した。

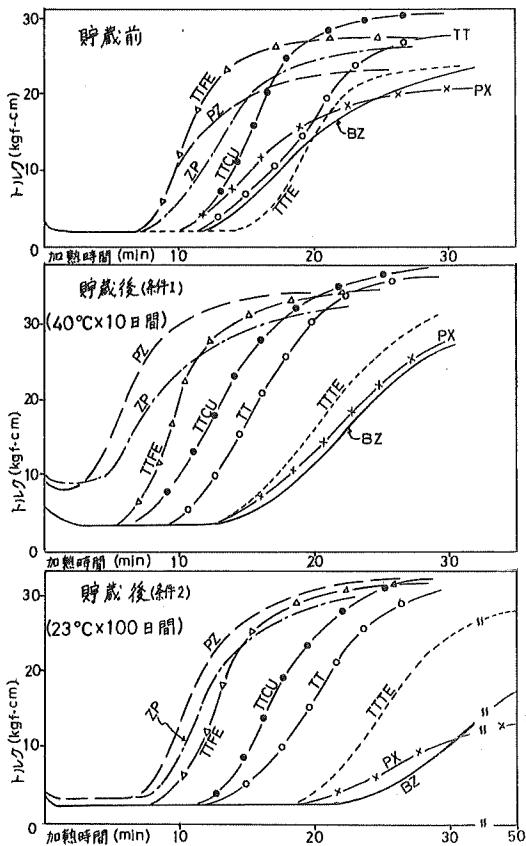


図1 未加硫ゴム配合物(表1)の貯蔵前、後のレオメータ加硫曲線