

スポンジゴム配合について(2)

〔EPDM 配合〕

発泡剤には無機発泡剤と有機発泡剤があるが、加工安定性、発泡ガス量の安定性良好な DPT(ジニトロソペンタメチレンテトラミン)、ADCA(アゾジカルボンアミド)、OBSh(P, P'-オキシビスベンゼンスルホンヒドライド)などの有機発泡剤が主に用いられている¹⁾。DPT, ADCA 及び OBSh の熱分解機構を図 1 に示す²⁾³⁾。

DPT は熱分解により N₂ ガスのほかにホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミンも副生されるため、刺激臭、アミン臭が強い。尿素助剤の存在下において、分解温度は低下し、ホルムアルデヒドの生成が抑制され、刺激臭は減少する。

ADCA は有機発泡剤の中で使用量が最も多い(プラスチック関係に多く使用)。自己消火性があり、取り扱い上安全性が高い。また臭気が少ない。欠点として、未分解物が残ると、スポンジゴムの着色汚染の原因となる。分解温度は 200°C 前後であるが、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、尿素などの存在下において、分解温度は低下し、ゴムの加硫温度付近で分解する。

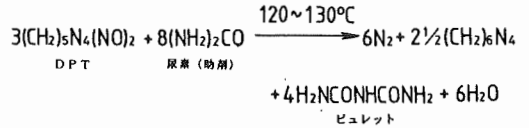
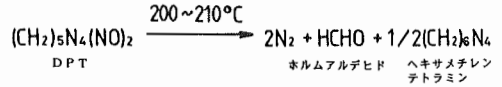
OBSh は単独では 160°C 付近で分解し、分解助剤は必要としない。また安全性が高く非汚染性であり、白色発泡体が得られ、水分の影響を受けにくく加工安定性が良いため EPDM の押出加硫発泡製品に多く使われている。

これらの発泡剤の中には、硫黄加硫において、加硫速度に影響を与えるものがある(図 2)。DPT は分解により、ヘキサメチレンテトラミン(加硫促進剤)が副生するため、加硫開始が速くなる。一方、OBSh は、硫黄や加硫促進剤との反応、又は発泡分解により副生する P, P'-オキシビス(ベンゼンスルフェン酸)などの影響により加硫が遅くなると考えられる。加硫速度を改良するために、ETU(エチレンチオウレア)、ノクセラール EUR, D, 8 を更に追加したが、OBSh 存在下では加硫速度を速くするが、OBSh 存在下ではむしろ遅く、EUR, D, 8 では更に加硫を阻害する(図 3)。

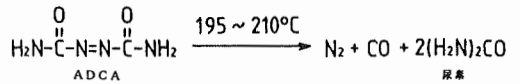
先に⁴⁾、ADCA 及び OBSh の変量配合(0~10 phr 配合)におけるムーニースコーチ及びレオメータ加硫試験結果を紹介した。今回は、前回に引き続き、発泡倍率(比重)、吸水率及び圧縮永久ひずみについて紹介する。

表 1 の配合に基づき、8 インチロールで混練した練り

1) DPT



2) ADCA



3) OBSh

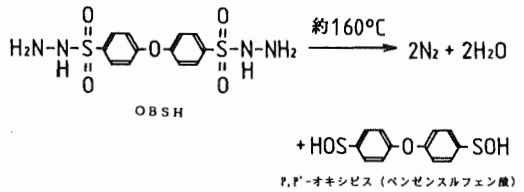


図 1 DPT, ADCA 及び OBSh の熱分解反応²⁾³⁾

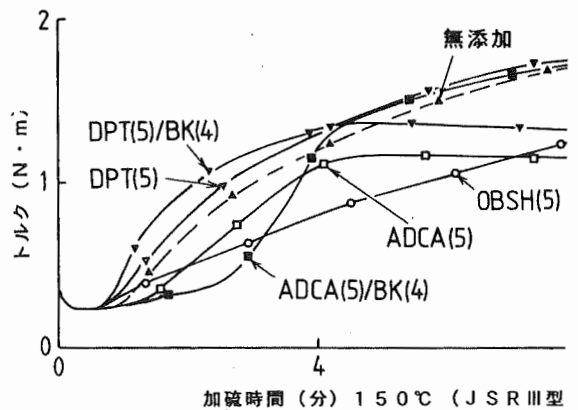


図 2 加硫挙動に及ぼす発泡剤の影響

〔配合〕 EPDM 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, FEF カーボン 70, 重質炭カル 40, パラフィン系オイル 40, 酸化カルシウム 5, PZ1.0, BZ1.5, M1.5, TRA0.7, 硫黄 1.5, 発泡剤

生地を1日間室温にて熟成し、押出機を用いて成形を行い、200°Cのギヤーオープン中で15分間加硫発泡させテストサンプルとした。

発泡剤の添加量と比重の関係を表2及び図4に示す。ADCAは増量する事により高発泡体が得られ、10 phr 添加では6倍以上の発泡倍率も可能であり、表面肌も良好である。一方、OBShでは増量しても高発泡体は得られず、2倍程度の発泡倍率であり、表面肌もやや劣る。これはADCAに比べてOBShは加硫が遅いため表面スキンの形成が不充分のためと考える。吸水率は同じ発泡倍率で比較すると、ADCAよりもOBShの方が多

く、OBShの方が連続気泡が多いと考えられる。

以上の結果から、ADCAを増量した配合物は高発泡体が得られるが、OBShでは加硫阻害を受け多量添加しても2倍以上の高発泡体は得られにくいことが認められる。

引用文献

- 1) 工藤 功：日ゴム協誌，52，614（1979）
- 2) 市川建次：プラスチックエージ，614（1991）
- 3) 金子秀男：ポリマーの友，12，（9）473（1975）
- 4) NOC技術ノート NO. 404：日ゴム協誌，67，584，（1994）

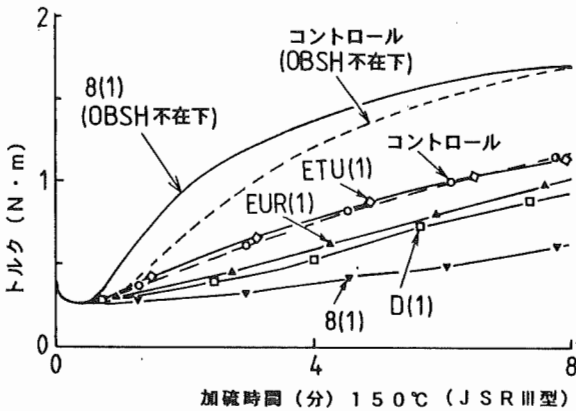


図3 OBSh配合ゴムの加硫挙動
配合は図2と同一、OBSh 5 phr 配合、コントロール：PZ/BZ/M/TRA/OBSh

実験

1. 配合

表1

EPDM ¹⁾	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
FEF ブラック	70
重質炭酸カルシウム	40
パラフィン系オイル	45
吸湿剤 (CaO)	5
ノクセラー PZ	1.0
ノクセラー BZ	1.5
ノクセラー M	1.5
ノクセラー TRA	0.7
硫黄	1.5
発泡剤	表2

1) 中飽和度，プロピレン含量47，ムーニー粘度38 (ML₁₊₄ 100°C)

表2 発泡体の特性

発泡剤 (phr)	比重 ¹⁾	発泡倍率 ²⁾	吸水率 ³⁾ (%)	圧縮永久 ⁴⁾ ひずみ (%)	表面肌
無添加	1.16	—	—	—	—
ADCA (4)	0.63	1.8	4.1	39	良好
(6)	0.39	3.0	4.2	43	〃
(8)	0.28	4.1	8.1	61	〃
(10)	0.19	6.1	17.1	80	〃
OBSh (4)	0.59	2.0	10.5	42	やや劣る
(6)	0.58	2.0	9.8	45	〃
(8)	0.56	2.1	8.8	41	〃
(10)	0.56	2.1	9.3	46	〃

- 1) SRIS 0101に準拠
- 2) 発泡倍率 = $\frac{\text{発泡剤なしの加硫ゴムの比重}}{\text{発泡体の比重}}$
- 3) SRIS 0101に準拠 温水40°C×22時間浸せき
- 4) SRIS 0101に準拠 70°C×22時間，30%圧縮
押出機：東洋精機 D20-10型使用，回転数：20 rpm，
ダイス温度：80°C，シリンダー温度：80°C，ダイス
形状：φ5 mm

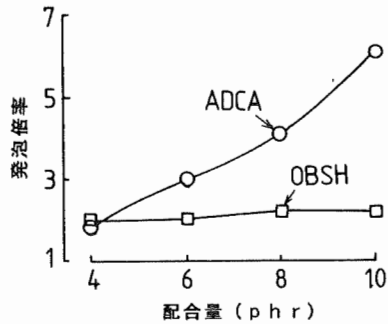


図4 発泡倍率と発泡剤の添加量の関係

大内新興化学工業株式会社