寺尾 翔治*・宮川 龍次・近藤 武志・大武 義人

Addition Effects of Oxime on Vulcanization of Diene Rubber

Syoji TERAJO^{1*}, Ryuji MIYAGAWA¹, Takeshi KONDO¹, Yoshito OHTAKE²(¹;Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, CERI Osaka, 1-5-55 Aramoto-kita, Higashiosaka-city, Osaka, 577-0011, Japan, E-mail: *terao-syoji@ceri.jp, ²;Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, CERI Tokyo, 1600 Shimo-Takano, Sugito-Machi, Kitakatushika-Gun, Saitama 345-0043, Japan)

Effects of dimethylglyoxime and diacetyl monoxime on the vulcanizing behavior of SBR and NBR are investigated. When the oxime compounds were used in the presence of 0.2 phr of zinc oxide as an accelerator activator, the vulcanization proceeded at faster cure rate and reached to the higher maximum torque compared to those obtained in the absence of oxime compounds. Furthermore, the scorch time was recognized to be nearly equal or slower. The mechanical properties of the rubber vulcanized with oxime compounds together with 0.2 phr of zinc oxide and its aged samples were shown to be the almost same level with those vulcanized with 2 phr of zinc oxide in the absence of oxime compounds. Therefore, using oxime compounds made it possible to reduce the amount of zinc oxide until about 0.2 phr without loss of performance of the vulcanized rubber, which is about one tenth of usually used amount in vulcanization process, e.g. 2 phr.

(Received on March 2, 2011)

(Accepted on October 8, 2011)

Key Words : Oxime, Decrease of Zinc Oxide, Diene Rubber, Vulcanized Behavior, Scorch Time

1. 緒 言

酸化亜鉛はゴム配合における加硫促進助剤として必要不可欠で、主たる効果にはステアリン酸と反応することで生成する錯体が加硫促進剤の活性を高め、加硫を進行させる。そのため、硫黄加硫系において酸化亜鉛が存在しないと加硫促進効果は著しく低下する¹⁾。また、ゴムへの分散性に優れ、多量に添加することで補強剤としても働き²⁾さらに、熱伝導が良好であることから耐熱性の向上²⁾も期待される。

しかし、一方で厚生省告示第85号に規定されるゴムの食品衛生試験での亜鉛の溶出の問題、また環境への重金属類の排出防止の観点から近年、酸化亜鉛フリーなゴム材料が求められている。これらの背景を踏まえ、SBR硫黄加硫においてジアミン-脂肪酸付加物が酸化亜鉛を低減させた場合、良好な物性を示す。一方、加硫の誘導時間が短縮し、加工性では劣る³⁾。

一方、ジメチルグリオキシムはニッケルの重量分析にお

いてキレート剤として利用されており、Figure 1に示すように各種金属イオンと1:2の比率で反応し、錯体を形成することから、これらのオキシム化合物に着目した。また、コバルト及びニッケル錯体はオレフィン類の水素添加触媒の機能を有していることも明らかになっている⁴⁾。

オキシム添加による加硫はオキシム架橋と呼ばれ、*p*-ベンゾキノンジオキシムや*p,p'*-ジベンゾイルキノンジオキシムを架橋剤として鉛丹 (Pb₃O₄) やジベンゾチアジルスルフィド等の酸化剤存在下で架橋反応を行い、ゴム中で生成するジニトロソベンゼンのゴム分子の二重結合への付加反応により架橋鎖が形成される⁵⁾。しかし、硫黄加硫系の配合にオキシム類を添加した場合の報告はなく、加硫反

Figure 1 Formation reaction of Nickel complex

¹ 一般財団法人化学物質評価研究機構
(〒577-0011 東大阪市荒本北1丁目5番55号)

² 一般財団法人化学物質評価研究機構
(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地)

応中に酸化亜鉛とオキシム化合物が反応し亜鉛錯体を形成することで、従来の汎用的な配合のオキシム無添加配合より加硫促進効果が得られることが考えられる。

そこで本研究は環境保全に寄与できる酸化亜鉛の低減化を目的としてオキシム化合物添加による加硫挙動及びその常態物性及び耐熱老化性から検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料作製

Table 1, 2に示す配合表に従い、8インチオープンロールによる混練によって未加硫ゴムを得た。得られた未加硫ゴムを約8 cm³採取し、上島製作所製ねじり振動式平板ダイ加硫試験機にて160℃×60分、振動数100 cpmの条件

で加硫度試験を行い、トルクを時間の関数で表す加硫曲線を得た。加硫曲線の最大値と最小値の差の90%のトルク値に対して時間軸に平行な直線を引き、加硫曲線との交点までに要した時間を、最適加硫時間 t_c (90)として決定し、プレス加硫成形によって2 mm厚のシートを得た。

2.2 加硫挙動評価

2.1の加硫度試験により加硫曲線を得た。スコーチ特性は、加硫度試験と同様に各未加硫ゴムを直径約50 mm、厚さ6 mmの形状を2枚1組として採取し、L形ロータを用いて125℃の条件で島津製作所製ムーニービスコメータにてムーニスコーチ試験を行い、スコーチタイム t_5 及び t_{35} を得た。

2.3 引張強度及び硬度測定

ダンベル状3号形試験片にてデュロメータ硬さ測定及び

Table 1 Compositions of SBR system with DMG

Sample No.	(phr)							
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
SBR (ZEON Nipol 1502)	100							
Stearic acid (Hakusui Chemical)	1							
Zinc oxide (Asada Chemical)	3.0	2.0	2.0	1.0	0.5	0.2	2.0	2.0
DMG (Sigma-Aldrich Japan)	—	—	1	1	1	1	—	1
HAF (Asahi Carbon Asahi#70)	30							
MBT (Ouchi Shinko Chemical)	1	1	1	1	1	1	—	—
TMTD (Ouchi Shinko Chemical)	—	—	—	—	—	—	1	1
Sulfur (Hosoi Chemical)	1.75							

DMG : Dimethylglyoxime

MBT : 2-mercaptobenzothiazole

TMTD : Tetramethylthiuram disulfide

Table 2 Compositions of SBR and NBR system with DMG and DAM

(phr)											
Sample No.	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1 (1-2)	3-2	3-3	3-4	4-1 (2-1)	4-2	4-3
SBR	—				100				—		
NBR (JSR N230S)	100				—				100		
Stearic acid	1										
Zinc oxide	2.0	2.0	1.0	0.2	2.0	2.0	1.0	0.2	2.0	2.0	1.0
DMG	—	1	1	1	—	—	—	—	—	—	—
DAM (Kisida Chemical)	—	—	—	—	—	1	1	1	—	1	1
HAF	30										
MBT	1										
Sulfur	1.75										

DAM : Diacetylmonoxime

引張試験を試験速度500 mm/minで行い、耐熱老化性の検討には常態物性評価と同様にダンベル状3号形を作製し、ギヤー式老化試験機にて、70℃×72時間の処理前後の試験片にて硬さ、引張試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 オキシム類添加による加硫挙動への効果

SBR及びNBRにジメチルグリオキシム (DMG) 及びジアセチルモノオキシム (DAM) を各々添加した時の加硫曲線をFigure 2～6に示す。Figure 2に示した加硫促進剤に2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) を使用し、酸化亜鉛等量の場合、DMGの添加有無を比較するとトルクの立ち上がりは同等であるが、加硫時間10分近傍よりDMG添加配合が大幅なトルク向上が認められ、最大トルクは約25 %向上した。また、酸化亜鉛量を2から0.2 phrと低減するに伴い、最大トルクは順次低下した。しかし、一般的な硫黄架橋において、酸化亜鉛は2～10 phrの添加が必要であるが酸化亜鉛量を90 %低減した0.2 phrの場合でも、最大トルクの低下は約13 %で十分な加硫反応を有していることが認められた。

また、加硫促進剤テトラメチルチウラムジスルフィド

Figure 2 Curing curves for the case of DMG addition to SBR (accelerator MBT)

Figure 3 Curing curves for the case of DMG addition to SBR (accelerator TMTD)

Figure 4 Curing curves for the case of DMG addition to NBR (accelerator MBT)

Figure 5 Curing curves for the case of DAM addition to SBR (accelerator MBT)

Figure 6 Curing curves for the case of DAM addition to NBR (accelerator MBT)

(TMTD) を用いた場合の現象をFigure 3に、ポリマーにNBRを用いた場合の現象をFigure 4に示したが、いずれも同様の傾向が確認された。次に、オキシム化合物にオキシム基を一つ有するDAMの添加有無の比較結果をFigure 5, 6に示す。DMG添加時と同様にDAMを添加することによる加硫速度及び最大トルクの増加が確認でき、酸化亜鉛量を90 %低減した0.2 phrの場合でも最大トルクの低下は5 %と低く、DMG添加時よりも加硫促進効果は大きい。これらオキシム化合物による加硫挙動の向上が認められた。しかし、硫黄が存在しなければ、酸化亜鉛/DMG/メ

ルカプトベンゾチアゾール系では加硫が進行しないことが加硫度試験で確認された。オキシム架橋は前述したようにゴム中で生成するジニトロソベンゼンのゴム分子の二重結合への付加反応により架橋鎖が形成されることから、オキシム基を二つ有する必要がある。しかし、オキシム基を一つのみ有するDAMにおいても硫黄の存在により十分な加硫が進行することから、オキシム架橋は生じていないと推察される。

一方、硫黄加硫では加硫促進剤/酸化亜鉛/ステアリン酸の組合せが加硫反応の促進に不可欠であることが知られている¹⁾。

加硫促進剤を用いた場合の加硫機構は一般的に次のとおりである⁶⁻⁸⁾。①加硫促進剤と酸化亜鉛とステアリン酸から形成される亜鉛錯体が生成し、加硫促進剤が活性化される。②硫黄が加硫促進剤と反応し活性な硫黄を放出する中間体を生成。③末端に促進剤残基を有するポリスルフィドペンダント結合がゴム分子鎖に導入され、架橋前駆体が生成する。このとき亜鉛錯体が促進剤残基を残して脱離する。④ゴムに結合したポリスルフィドに再び亜鉛錯体が作用し、ゴム分子鎖がポリスルフィド結合で架橋する。⑤同様のプロセスでさらに架橋が進行し、ポリスルフィド結合が短くなり、最終的にモノスルフィド結合まで達する。DMGの添加により酸化亜鉛の配合量を減量できることを考慮すると、DMGは架橋に関わる活性な亜鉛錯体の生成を直接あるいはステアリン酸と協同的に促進することで、酸化亜鉛を効率的に架橋反応に作用させているものと推察される。

これまでの結果でオキシム化合物による加硫挙動の向上が確認できたが、実際の成形加工の現場ではスコーチへの影響が懸念される。そこでさらに加硫挙動の検討にスコ

ーチ試験を実施し、Figure 7の結果を得た。酸化亜鉛量を75 %低減した0.5 phrまで (Sample No.1-3～5) の添加であれば t_5 及び t_{35} に大きな変化がなく、酸化亜鉛量を0.2 phr添加した場合 (Sample No.1-6) はDMG無添加配合と比較して t_5 が10 分増加し、スコーチ特性は向上した。

3.2 オキシム類添加により発現する物性と耐老化性

加硫ゴムの常態及び老化物性を老化処理前後の硬さ、引張強度及び伸びから検討した。DMG添加時の結果をTable 3に示す。

ポリマーがSBRの場合 (Sample No.1-1～6) で比較するとDMG添加により硬さ、引張強さ及び100 %引張応力は増加し、伸びは減少した。これは一般的な加硫ゴムの架橋網目鎖密度の増加に起因するものであると考えられる。また、DMG添加時に酸化亜鉛量が減少するに従い、引張強さ及び100 %引張応力は減少、伸びは増加する。また、酸化亜鉛量を90 %低減させてもDMG無添加配合と比較して引張強さ、100 %引張応力、伸びは増加した。

一方、耐熱老化性に関してはDMG添加による向上は認められないものの、酸化亜鉛量を75 %以下に低減させる

Figure 7 Scorch time (t_5 and t_{35}) for the case of DMG addition to SBR (accelerator MBT)

Table 3 Physical property for the case of DMG addition

Result		Normality test				Aging test (70 °C × 72hours)		
Sample No.		H _S	T _B (MPa)	M ₁₀₀ (MPa)	E _B (%)	Δ H _S	Δ T _B (%)	Δ E _B (%)
1-1		A53	22.3	1.42	650	+ 2	− 1	− 20
1-2		A52	20.9	1.34	640	+ 2	+ 4	− 20
1-3		A55	25.6	1.75	590	+ 4	+ 1	− 21
1-4		A55	26.2	1.61	630	+ 2	− 6	− 22
1-5		A53	25.0	1.49	690	+ 1	+ 5	− 8
1-6		A52	24.6	1.41	670	+ 1	+ 5	− 2
1-7		A65	20.5	2.31	400	+ 5	− 22	− 30
1-8		A65	18.3	2.60	340	+ 4	− 22	− 33
2-1		A59	27.9	1.95	660	+ 1	± 0	− 9
2-2		A63	31.4	2.62	520	+ 2	± 0	− 5
2-3		A63	29.2	2.62	490	+ 2	+ 6	− 2
2-4		A60	31.7	2.19	590	+3	± 0	− 5

Table 4 Physical property for the case of DAM addition

Result Sample No.	Normality test				Aging test (70℃×72hours)		
	Hs	TB (MPa)	M ₁₀₀ (MPa)	EB (%)	Δ Hs	Δ TB (%)	Δ EB (%)
3-1 (1-2)	A52	20.9	1.34	640	+ 2	+ 4	- 20
3-2	A52	23.2	1.48	670	+ 4	+ 5	- 13
3-3	A51	23.8	1.30	720	+ 4	- 7	- 24
3-4	A46	18.9	1.11	790	+ 3	+ 9	- 9
4-1 (2-1)	A59	27.9	1.95	660	+ 1	± 0	- 9
4-2	A62	32.0	2.35	590	+ 2	- 2	- 10
4-3	A63	31.4	2.46	560	+ 1	- 6	- 7

と、伸び変化率が10 %以下までに収まる。この耐熱老化性の向上は、DMG添加による架橋構造への影響が考えられる。

このようなDMG添加による架橋網目鎖密度の増加は加硫促進剤にTMTDを用いた場合Sample No.1-7, 8も同様の傾向が得られる。また、ポリマーにNBRを用いた場合Sample No.2-1～4でも同様に確認されたが、老化後の物性においては顕著な影響が現れない。この理由としてDMG無添加配合でも劣化による物性低下がほとんど見られないため、DMGの効果が比較的長時間のエージングにもかかわらず明確に現れなかったと考えられる。

DAM添加時の結果をTable 4に示す。ポリマーがSBRで酸化亜鉛が同量の場合(Sample No.3-1～2)では、DMGと同様に引張強さ、100 %引張応力、伸びの向上が認められた。また、DAM添加時に酸化亜鉛量を低減させることで硬さ、引張強さ及び100 %引張応力は減少し、伸びは増加する傾向が確認された。加えて酸化亜鉛量を90 %低減した場合の老化物性の伸び変化率はDMGの場合と同様に低下したことから、DAM添加時でもDMGと同様の反応機構で加硫が進行していることが考えられる。しかし、酸化亜鉛量を90 %低減させると常態の引張強さ及び100 %引張応力はDAM無添加時よりも減少した。これはオキシム基を二つ有するDMGよりオキシム基が一つのDAMの反応性が小さいために加硫促進効果が低減したためと考えられる。

4. 結 論

SBR及びNBRに対してDMG及びDAMの添加効果を検討した結果、加硫挙動に関してはオキシム化合物の添加による加硫速度及び最大トルクの増加が確認された。また、酸化亜鉛量を90 %低減させたごくわずか0.2 phrの添加で

も十分な加硫挙動を示した。スコーチ特性においても t_5 及び t_{35} 共にオキシム無添加配合とほとんど差がなく、さらに酸化亜鉛量を90 %低減させるとスコーチ時間が増加し良好なスコーチ性を有する。

また、得られた加硫シートから常態及び老化物性への影響を検討し、オキシム化合物添加による引張強度及び100 %引張応力の増加、加えて耐熱老化性に関してもオキシム化合物無添加の場合と同等効果、さらに酸化亜鉛量を75 %低減させることでの伸び変化率の減少が確認された。

これらよりオキシム化合物をジエン系ゴムに添加することでスコーチ特性を損なうことなく、良好な加硫挙動と物性を与え、酸化亜鉛量を最大90 %まで低減させることが充分可能である。

References

- 1) Komatsu, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **82**, 34 (2009)
- 2) 「Binran」Henshushitsu:「Binran Gomu・Purasutikku Haigo Yakuhin Saishinban」, Raba Daijesuto Ed., Tokyo, p.55 (1989)
- 3) Heideman, G.; Noordermeer, J.W.M.; Datta, R.N.:*Rubber Chem. Technol.*, **79**, 561 (2006)
- 4) Kato, K.; Araki, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 438 (2008)
- 5) Nippon Gomu Kyokai: “Shinpan Gomu gijyutu no kiso”, Nippon Gomu Kyokai Ed., Tokyo, 156 (2002)
- 6) Fegade, N.B.; Deshpande, N.M.; Millns, W.: *Rubber World*, **191**, 32 (1984)
- 7) Morrison, N. J.; Porter, M.: *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **3**, 295 (1983)
- 8) Morrison, N. J.; Porter, M.: *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63 (1984)

日本語表記参考文献

- 1) 小松智幸：日本ゴム協会誌, **82**, 34 (2009)
- 2) 「便覧」編集室：便覧ゴム・プラスチック配合薬品最新版, ポリマーダイジェスト社編, 東京, p.55 (1989)
- 4) 加藤清雄, 荒木祥文：日本ゴム協会誌, **81**, 438 (2008)
- 5) 日本ゴム協会：新版ゴム技術の基礎改訂版, 日本ゴム協会編, 東京, 156 (2002)