環状ヘキサスルフィドによるENRの加硫[†]

(平成14年12月20日受付)

(平成15年2月5日受理)

秋 葉 光 雄*

1. 緒 言

人口増加・経済成長をこのまま続けていくと、21世紀の中旬には資源が減少し、やがては枯れてしまい、再び天然ゴムが見直されることが示唆されている¹⁾。

エポキシ化天然ゴム(ENR)の加硫にはイオウ加硫²⁻⁴⁾、ジアミン加硫⁵⁻⁷⁾、水架橋⁸⁾、セルフ架橋⁹⁾、放射線架橋¹⁰⁾、などがすでに報告されている。

一方、環状ヘキサスルフィド(BPTH)を用いた加硫にはジエン系ゴム¹¹⁾、含ハロゲンゴム¹²⁾、の加硫などが報告されている。

本報ではENRとBPTHの加硫を検討した結果、BPTHがENRの加硫剤となる知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 合成

環状ヘキサスルフィド(BPTH)は前報¹¹⁻¹²⁾と同様にアセトフェノンとn-ブチルアミン、単体イオウを室温で次式のように反応して合成した。

Yield(%): 35(yellow crystal)

M. P. °C : 108-110

2.2 加硫および物性測定

ゴムおよび試薬はENR-50(Guthrie社)、カーボンブラック(旭カーボン株、旭[#]80)、老化防止剤(精工化学株、ノンフレックスRD)、加硫促進剤(大内新興株、ノクセラ-MSA-G)、リターダー(フレキシス株、サントガードPVI)を用い、他の配合剤は市販品を用いた。混練りは8インチロールでASTM D-3184に準じて行った。

未加硫ゴムはJIS K-6300に従ってムーニー粘度、ムーニースコーチなどを測定し、加硫ゴムはJIS K-6251, 6253, 6266に従って測定した。

3. 結果および考察

BPTHとセミ-EVの加硫曲線をFig.1に示した。加硫曲線からBPTH3phr(No.1)添加による加硫とイオウによるセミ-EV(No.3)の曲線が似ており、BPTH6phr(No.2)はトルク値の高い曲線であった。

一方、BPTHとセミ-EV配合物の物性、老化性をTable

Table 1 Physical Properties and Formulation of BPTH

No	1 BPTH	2 BPTH	3 Semi-EV
ENR 50	100	100	100
CB-N 220	30	30	30
Aromatic oil (AROMA 790)	5	5	5
ZnO	5	5	5
Stearic Acid	2	2	2
Antioxidant TMQ*	2	2	2
Sulfur	—	—	1.5
Accelerator MBS**	—	—	1.5
BPTH	3	6	—
Na ₂ CO ₃	0.3	0.3	0.3
Retarder PVI***	0.2	0.2	0.2
Mooney Viscosity ML (1+4) 100 °C	23	20	29
Mooney Scorch ML (1+) 125 °C			
V _m	12	11	12
T ₅ (min)	9.4	6.8	18.7
Y ₃₅ (min)	18.1	10.7	24.5
Curelometer (160 °C)			
Maximum (kgf · cm)	2.8	9.8	5.0
Minimum (kgf · cm)	0.3	0.3	0.3
t (10) (min)	1.8	0.8	0.8
t (50) (min)	2.7	2.1	1.8
t (90) (min)	4.4	4.7	3.5
Cure time (min)	7	8	6
Hs (JISA)	56	65	57
T _B (MPa)	11.8	22.8	23.7
E _B (%)	670	480	590
M100 (MPa)	1.02	2.45	1.94
M200 (MPa)	1.62	5.39	4.21
M300 (MPa)	2.68	9.90	7.45
After aging at 100 °C for 70hrs			
ΔHs (change, pts)	+ 1	—	+ 5
ΔT _B (change, %)	- 8	—	- 51
ΔE _B (change, %)	- 19	—	- 53
Compression set (100 ± 1 °C, compression 25%)			
Compression set (%)	97	—	89

* Polymer of 2, 2, 4-trimethyl 1, 2-dihydroquinoline

** N-Oxydiethylene-2-benzothiazolylsulfenamide

*** N-(Cyclohexylthio) phthalimide

† 本報を「ゴムの加硫剤・加硫促進剤に関する研究(第11報)」とする。

* 東京工業大学工学部(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Fig. 1 Curing curves of BPTH and Semi-EV at 160°C

Fig.1 Curing curves of BPTH and Semi-EV at 160°C

1に示した。加硫の開始(スコーチ)はBPTHのほうがセミ-EVより早い、ムーニー粘度はBPTHのほうが低い値であった。常態物性はBPTH6phr(No.2)とセミ-EV(No.3)が類似していた。耐老化性はセミ-EVよりBPTH(No.1)のほうが優れていた。圧縮永久ひずみはBPTHよりセミ-EVのほうが若干優れていた。

これらの結果から考えると加硫促進剤の必要のないBPTHは充分実用性があり、特に耐老化性の良い加硫ゴムが得られた。

4. お わ り に

21世紀の中旬は資源の減少により、再び天然ゴム誘導

体が見直されてくるものと考えられる。この意味において、ENRの加硫は今後増々重要になって来ると推定される。このようなENRの加硫剤としてBPTHは充分実用性があり、耐老化性も良く、ニトロソ問題も解決できる多官能加硫剤である。

参 考 文 献

- 1) Hanajima, M. : *Chemical Engineering*, **43**(9), 44(1998)
- 2) Gelling, I.R., Morrison, N.J. : *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 243(1985)
- 3) Gelling, I. R., Metherell, C. : *J.Nat.Rubber Res.*, **8**(1), 37 (1993)
- 4) Poh, B. T., Te, C.S. : *J.Appl. Polym. Sci.*, **77**(14), 3234(2000)
- 5) Hashim, A. S., Kohjiya, S. : *Polym. Gel. Networks*, **2**(3-4), 219 (1994)
- 6) Hashim, A. S., Kohjiya, S. : *J.Polym. Sci. Part. A, Polym. Chem.*, **32**(6), 1149(1994)
- 7) Terakawa, K., Muraoka, K. : *Kautsch Gummi. Kunstst.*, **51**(5), 326 (1998)
- 8) Hashim, A. S., Kohjiya, S., Ikeda, Y. : *Polym. Int.*, **38**(2), 111(1995)
- 9) Akiba, M., Morita, S. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **68**, 767(1995)
- 10) Dahlan, H. M., Abdul, G.H. : *J. Sains Nukl Malays*, **11**(1), 11, 27 (1993)
- 11) Akiba, M., Morita, S. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **60**, 601(1987)
- 12) Ishida, T., Akiba, M. : *Nippon Gomu Kyokaishi*, **73**, 259(2000)

日本語表記参考文献

- 1) 花嶋正孝：ケミカルエンジニアリング，**43**(9)，44(1998)
- 9) 秋葉光雄，森田 聡：日ゴム協誌，**68**，767(1995)
- 11) 秋葉光雄，森田 聡：日ゴム協誌，**60**，601(1987)
- 12) 石田健哲，秋葉光雄：日ゴム協誌，**73**，259(2000)

本会発行出版物ご案内

(消費税別)

ゴ ム 工 業 便 覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁
(1994.1 発行)

定 価 35,000 円
会 員 価 格 31,500 円
送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造，加工，製品，測定，分析に至るまでを，現在第一線で活躍中の斯界の権威者150余名の執筆陣により，最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は，必要事項(送付先住所，勤務先，氏名，電話番号など)をご記入のうえ，FAXして下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03(3401)4143