

— ノート —

チオグリコール酸金属塩による NBR の変性*¹岡本 弘*², 稲垣 慎二*²

Modification of NBR by Metal Thioglycolate

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI

1. 緒 言

チオグリコール酸 (TGA) は分子中に -SH, および -COOH 基のような極めて反応性に富む基を有しているため, これまでにゴムの変性剤, あるいは加硫剤としての検討がなされてきた. 例えば, Brown¹⁾ は TGA をゴムに配合することによって接着性の向上や架橋効果が増すと報告している. また, 充填剤を TGA で処理して加硫ゴムの特性の向上がはかられている. しかし, この酸の特異な臭気のため, 作業性に劣ることや, 加硫遅れの現象が認められ問題を残している.

本報告では TGA と金属水酸化物から相当する TGA 金属塩を各種合成し, ゴムに対する効果を検討する一段階として, NBR を選んで検討した.

2. 実 験

2.1 TGA 金属塩の合成

金属水酸化物を水に溶解し, 過剰の TGA を添加して窒素気流中で 60°C で 15 分間反応させた. 反応終了後, メタノール中に沈殿させ, 濾過, 洗浄して 40°C / 2mmHg で 24 時間乾燥させた. 合成した TGA 金属塩は空気との接触をさけて密閉容器中に保存した. 表 1 に合成した金属塩の種類と状態を示した.

表 1 TGA 金属塩

金属塩	状態	金属塩	状態
Ca	淡黄色粉末	Zn	白色粉末
Al	白色粉末	Co	黒かっ色粉末
Sn	淡銅色粉末	Ni	緑かっ色粉末
Ti	黄色塊状	Cd	白色粉末
Fe	黒色粉末	Pb	灰色粉末
Ba	白色板状結晶	Cu	赤かっ色粉末
Cr	緑色粉末		

2.2 NBR の加硫

本実験では日本合成ゴムの NBR-N-230 S を使用した. 3 インチテストロールを用いて表 2 に示した NBR の基礎配合へ TGA 金属塩を添加し, 135°C で 25 分間プレス加硫した.

表 2 NBR の基礎配合

NBR-N-230S	100
高分散性硫黄	1.5
酸化亜鉛 3号	5.0
ステアリン酸	1.0
ニブシール VN3	30.0
トリエタノールアミン	3.5
ジェチレングリコール	2.5
加硫促進剤 DM	1.0
“ PZ	0.5

2.3 測 定

引張り試験は JIS-K6301 に準じて 3 号ダンベル型試験片を用いて常温で 500mm/分の引張り速度で実施した. 硬度はスプリング式の硬度計を用いて測定した. 耐摩耗性試験は Taber 型摩耗試験器を用い, 1000g 荷重ロール 2 本で 1 万回転後の重量から求めた.

3. 結果と考察

TGA 金属塩は加硫促進剤添加の前に加えたが, コントロールと比較して加工性は劣るものではなく, むしろ他の配合剤よりも混入が容易である. 配合ゴムは TGA を加えた場合と同じようにタツキネスも良好であった.

しかし, 金属塩を多量に添加した場合や, 長時間混練りを行うと金属塩が分解するためか, TGA の臭気がはげしくなり作業性に劣るようになる. この場合には未加硫の状態となり, 添加量は 3PHR までが限度である.

*¹. 本報を「合成ゴムの改質に関する研究 (第 10 報)」とする.*². 応用化学教室.

表3にNBRに対するTGA金属塩の分散状態と加硫物の物性をまとめて示した。分散状態の判定は加硫ゴムを延伸して顕微鏡で観察して、良好なものを○、やや良好なものを△、不良なものを×で示した。

ほとんどの金属塩の分散状態は良好であるが、Sn塩、Cu塩およびCa塩は不良であった。これら分散不良を起す金属塩一様には粉末の粒子の形状が一定でなく、しかも荒く固いものである。なお興味あることにAl塩を添加した加硫ゴムは透明性を有している。

表3 TGA金属塩添加NBRの物性

TGA金属塩	配合量 (PHR)	分散状態	硬度 (JIS)	300%モジュラス (Kg/cm ²)	引張り強さ (Kg/cm ²)	伸長率 (%)
コントロール	—	—	66	41	144	560
Al	1	○	72	58	236	590
Al	2	○	73	62	269	610
Al	3	○	74	61	274	640
Sn	3	×	65	48	195	670
Ti	2.5	△	67	37	179	640
Fe	2.5	△	71	45	234	620
Ba	2.5	○	70	22	115	830
Co	2.5	○	69	20	132	1180
Zn	2.5	○	70	41	200	630
Pb	2.5	○	67	38	199	660
Cd	2.5	○	68	36	217	670
Cu	2.5	×	69	36	194	670
Cr	2.5	○	72	50	226	610
Ca	2.5	×	70	64	165	500
Ni	2.5	発泡	—	—	—	—

引張り特性は一般に分散状態が良好なものほど、すぐれているが、分散状態不良のSn, Cu塩は比較的高い引張り強さを示している。また、逆に分散状態が良好であるBa, Co塩は引張り特性が劣っている。引張り特性は金属塩の分散状態によって支配されるとともに、安定性とも関連があるように考えられる。事実、Ba, Co塩を添加した場合には伸長率も高く、TGAの添加で認められているような加硫不足の現象が表われている。

合成した金属塩の構造は不明なところもあるが、例えば、Al塩は定量試験の結果1個の水酸基を残している。一般には(HSCH₂CO₂)_xMで表わされ、HS-がゴムと反応して網目の形成に寄与しているものと考えられる。しかし、一般にこの種の金属塩は不安定であって熱、水分および酸素の影響で分解してフリーの酸(TGA)が生成する。したがって安定性に欠けるものの効果は期待できない。

コントロールとTGA-Al塩で変性したゴムの摩耗試験

結果を表4に示した。また、耐摩耗特性に優れているカルボキシル化NBR(NBR #1072)の試験結果も併記した。NBR #1172の配合は一般工業用ベルトのものを採用した。

表4 摩耗試験結果

試料	摩耗量 (mg)
コントロール	55.3
TGA-Al塩変性ゴム	40.1
NBR #1072	42.0

この結果、TGA-Al塩はNBRの耐摩耗特性を改良することが認められた。

以上のように各種TGA金属を合成してNBRに添加した結果、加硫物の諸特性がかなり改良されることが認められたが、その他の合成ゴムに対する効果や金属塩の安定性との関係など、現在検討中であり¹⁾、別の機会にまとめて報告する。(昭和47年4月1日、日本化学会第26春季年会発表)

文 献

- 1) H. P. Brown, R. C. T., 36, 931 (1963)