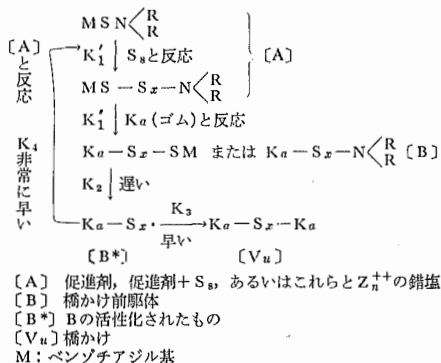


スルフェンアミド系加硫促進剤について

(1)

ベンゾチアジルスルフェンアミド系加硫促進剤は $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}=\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{R})_2$ の基本構造を有し一般にスコーチが遅くしかも加硫の立上りの速度が大きい遅効性促進剤として賞用されております。上記基本構造のうち $-\text{N}(\text{R})_2$ を種々の構造のものに置き換えることによって、スコーチ性や加硫速度が異なります。

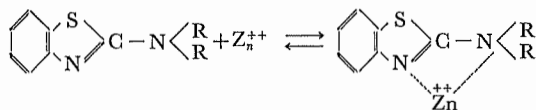
スルフェンアミド系促進剤の加硫遅延機構については Morita¹⁾, Coran²⁾, Dibbo³⁾ 等によって解析されているが Coran は次のように説明しております。



上記の反応において

- (1) $\text{K}_1 \gg \text{K}_3$ の場合, [A] が完全に消費されるまで架橋は起りにくい。
- (2) $\text{K}_1, \text{K}_3 \gg \text{K}_2$ の場合, K_2 は [A] の消費後の律速段階となる。
- (3) K_1/K_3 の比が大になると [A] が [B*] を受容する能力が大きくなるため遅延期間は長くなるが加硫速度は大となる。

また亜鉛華とステアリン酸の存在下においては下記の錯体との平衡反応のため $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array}$ の立体障害の小さなものは [A] の濃度が大きくなると K_4 が増し遅延効果が大きくなる。ところが立体障害が大きな場合, 下記の反応が起らず [A] の濃度が変化しても K_4 は影響を受けない。



スルフェンアミド系促進剤として弊社では、このたび新しくノクセラール NS を市販しましたが同系のノクセラ

ール CZ, ノクセラール MSA, ノクセラール PSA, ノクセラール DZ と上述の遅延作用と加硫物性を比較するため実験を行なったので今回はスコーチについて御紹介します。

天然ゴム配合では立体障害の小さいノクセラール MSA が配合量の増量によりスコーチが遅れるのに対し、立体障害の大きなノクセラール PSA やノクセラール DZ はスコーチが遅いが増量によりスコーチが早くなる傾向があり Coran の理論に良く一致した。しかし SBR 配合では、ノクセラール MSA がノクセラール DZ, ノクセラール PSA よりスコーチが早いことは理論に一致するが増量した場合は必ずしも一致しない。

ノクセラール NS は天然ゴム, SBR とともにノクセラール CZ よりやや遅いスコーチ性を有しております。

引用文献

- 1) E. Mrita, E. J. Young; *Rubber. Chem. Technol.*, **36**, 844 (1963).
- 2) Y. Y. Coran; *Rubber. Chem. Technol.*, **37** 679, 37 689 (1964), **38** 1 (1965).
- 3) A. Dibbo; *Trans. Inst. Rubber, Ind.*, **42** 154 (1966).

1. 試料

略号	構造式	分子量
NS		238
CZ		264
MSA		252
PSA		266
DZ		346

2. 配合

R. S. S #1	100	—
SBR (1500)	—	100
亜鉛華	5	5
ステアリン酸	3	1.5
イオウ	2.5	2
HAF-ブラック	40	50
試料 (×10 ⁻² モル)	0.25, 0.5, 1.0	0.5, 1.0, 1.5

3. 実験結果

3-1 ムーニースコーチ試験

実件条件： JIS K 6300-'63 に準拠，ML-1
天然ゴム (125°C)

試料名	天然ゴム (125°C)			SBR (135°C)				
	配合量 ($\times 10^{-2}$ モル)	t_5	t_{35}	$t_{J_{30}}$	配合量 ($\times 10^{-2}$ モル)	t_5	t_{35}	$t_{J_{30}}$
NS	0.25	19'27"	22'13"	2'46"	0.5	29'21"	36'41"	7'20"
	0.5	21'44"	23'44"	2'00"	1.0	23'30"	30'21"	6'51"
	1.0	21'30"	22'51"	1'27"	1.5	22'20"	27'59"	5'39"
CZ	0.25	17'18"	19'44"	2'26"	0.5	27'09"	32'23"	5'14"
	0.5	17'50"	19'07"	1'17"	1.0	22'17"	26'10"	3'53"
	1.0	17'48"	18'54"	1'06"	1.5	19'57"	23'04"	3'07"
MSA	0.25	19'05"	23'37"	4'32"	0.5	46'59"	57'08"	11'00"
	0.5	25'14"	28'52"	3'38"	1.0	40'35"	50'00"	9'25"
	1.0	28'11"	30'52"	2'41"	1.5	38'45"	47'28"	8'43"
PSA	0.25	20'40"	29'30"	8'50"	0.5	40'50"	65'42"	24'52"
	0.5	18'03"	24'07"	6'04"	1.0	37'48"	55'12"	17'42"
	1.0	16'54"	21'54"	5'06"	1.5	33'18"	47'01"	13'43"
DZ	0.25	22'39"	32'30"	9'51"	0.5	42'32"	69'47"	27'15"
	0.5	19'28"	25'53"	6'25"	1.0	43'43"	65'07"	21'24"
	1.0	17'17"	22'18"	5'01"	1.5	41'50"	58'56"	17'06"

天然ゴム-ムーニースコーチ曲線

