

## 有効加硫方式(6)

前回は有効加硫方式の場合、ノクセラ-**TT**の無硫黄加硫系に各種加硫促進剤を併用した場合についてのべた。

一般に用いられる硫黄供給物質としてノクセラ-**TT**と対比されるものにノクセラ-**TRA**がある。両者の比較については既に **NOC 技術ノート No. 58, No. 59, No. 64, No. 65, No. 66, No. 67, No. 68, No. 69, No. 70, No. 71, No. 72** にのべた。ここで両者の相違点について略述するとつぎのようになる。

すなわち、放出する硫黄量の差(ノクセラ-**TT**は加硫に際し、1分子から硫黄原子1個を放出し、ノクセラ-**TRA**は3個放出すると推定される<sup>1)</sup>)にともなう架橋密度の差、架橋方式の差(ノクセラ-**TT**では-S-結合が大部分であり、ノクセラ-**TRA**では-S-結合の他に、-S-S-結合、-S-S-S-結合の存在が想定され、一般にS-S結合はC-S結合より切断しやすいと考えられる)、分解温度の差(空气中で1°C/minの速度で昇温加熱した場合、ノクセラ-**TT**は110~120°C、ノクセラ-**TRA**は105°C位で分解を開始する<sup>1)</sup>)、これに関連して活性化エネルギーの差(ムーニスコーチタイムから計算される見かけの活性化エネルギーはノクセラ-**TT**では25.5 kcal/mol、ノクセラ-**TRA**では17.6 kcal/molであった)、分解生成物の老北防止剤としての機能の有無などが考えられる。

ノクセラ-**TT**、ノクセラ-**TRA**は何れもチウラム類である。チウラム類の無硫黄加硫のできるジスルフィドおよびポリスルフィドなどに、ごく少量の硫黄を加えるとスコーチの危険があり、物理的性質の低下をまねくので避けるべきである。図1にノクセラ-**TT**(無硫黄)に加硫促進剤を併用した場合の引張試験結果を示す。(配合 JSR1712 100, ステマリン酸 1, 亜鉛華 5, HAFカーボン 40, ノクセラ-**TT** 3, 加硫促進剤 1)。

ノクセラ-**TS**は-C-S-結合を持ち、結合エネルギーが大きく安定であるので、初期加硫の誘導期間が長

く、スコーチの危険が少ない。またそれ自身では加硫に有効な放出硫黄を有していないため単独では加硫ができないが、ノクセラ-**TS**の低硫黄加硫はノクセラ-**TT**の無硫黄加硫と同様に耐熱老化性のよい加硫ゴムが得られ<sup>2)</sup>、機構的に同じであると考えられる。

ノクセラ-**TS**は硫黄と反応して、テトラメチルチウラムジスルフィドおよびポリスルフィドを生成し、亜鉛華(ZnO)の存在で生成したテトラメチルチウラムジスルフィドおよびポリスルフィドから加硫に有効な活性硫黄を放出し、硫黄の配合量がごく少ないと加硫ゴム中のポリスルフィド結合は少なくモノスルフィドおよびジスルフィド結合がしめる割合が多くなる。ノクセラ-**TT**と等モルのノクセラ-**TS**硫黄を加えた加硫ゴム中にできるジチオカルバメートの生成量やその生成速度はノクセラ-**TT**単独と一致している<sup>3)</sup>。またノクセラ-**TS**と硫黄の加熱混溶したものは赤外線分光分析によりノクセラ-**TT**の生成が認められている。したがって、ノクセラ-**TS**の低硫黄加硫はノクセラ-**TT**の無硫黄加硫と同様な機構を有するものと推定される。

ノクセラ-**TT**の無硫黄加硫はノクセラ-**DM**の硫黄加硫に比して耐老化性がすぐれているが、老化前の引張強さ、伸び、引張応力、ヒステリシス損失および耐屈曲き裂成長性などを向上させている。なおノクセラ-**TS**の低硫黄配合はノクセラ-**TT**の無硫黄加硫のようなスコーチの危険やブルーム性はみられないことは既にのべたとおりである。

### 参考文献

- 1) *NOC 誌*, No. 31, 3 (1964)
- 2) A. Y. Coran: *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 689 (1964)
- 3) W. Scheele: *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 1306 (1966)

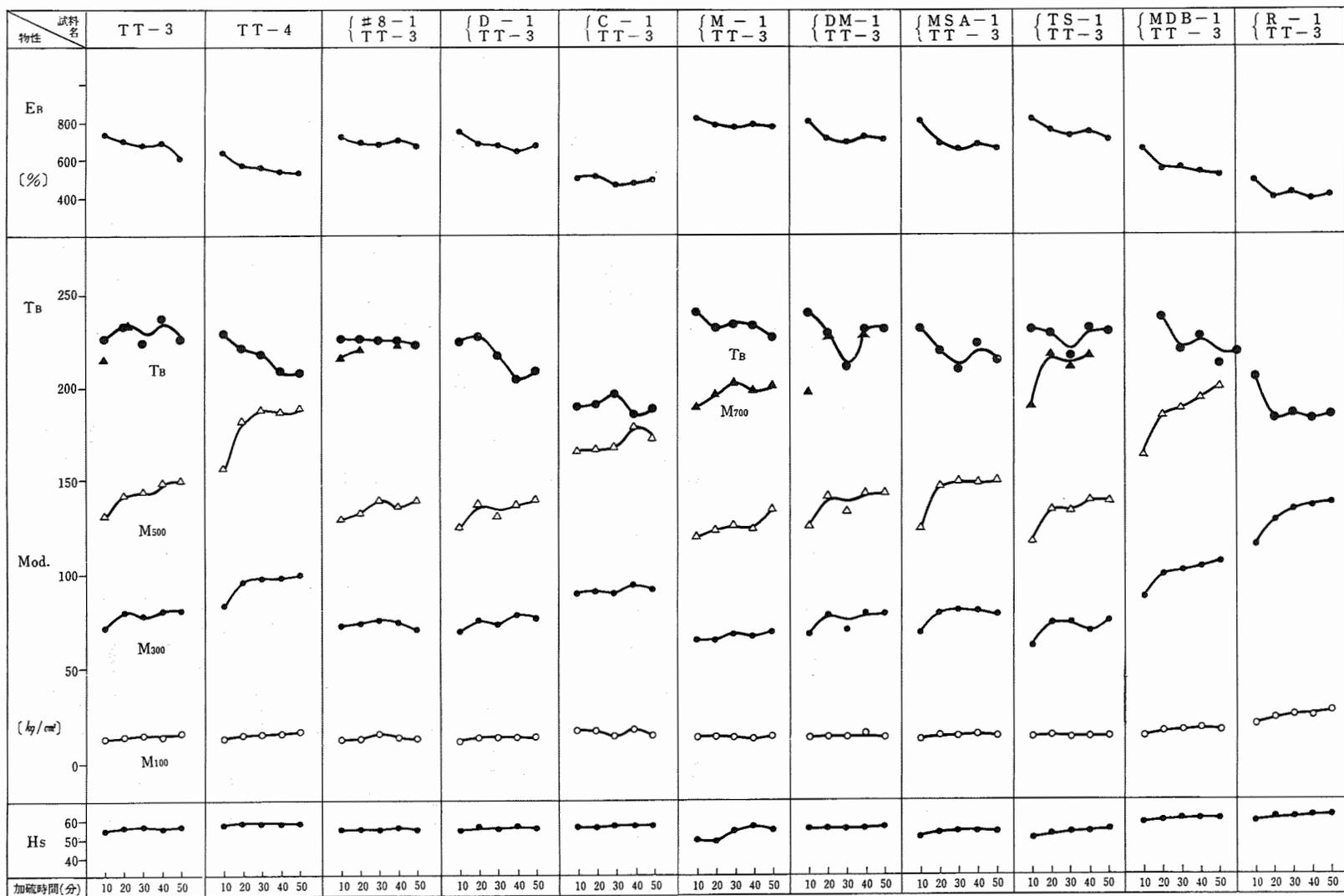


図1 ノクセラーTT(無硫黄加硫)に対する加硫促進剤の影響——加硫曲線(加硫温度150°C, 試料記号の右側数字は配合量phrを示す)