

バルノック GM による天然ゴムの加硫

バルノック GM (*p*-キノンジオキシム) 等によるブチルゴムのキノイド加硫物が、通常の硫黄、加硫促進剤系やサルファードナー加硫系によるブチルゴム加硫物よりも耐熱老化性の優れた性質を持っていることは、すでにのべたとおりである (NOC 技術ノート No. 158~161, 167~170)。

またキノイド加硫系は硫黄または硫黄化合物を全く使用しなくてもよいので、硫黄の影響が問題となり、しかも、過酸化物架橋が応用できないような場合に重用されている。

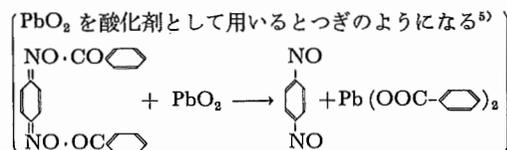
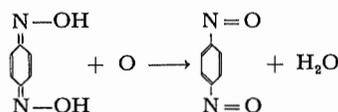
バルノック GM の誘導体であるバルノック DGM (対応外国品 Dibenzo GMF) も、キノイド加硫剤として同様に使用されており、この Dibenzo GMF による天然ゴムの加硫について K. L. Ong ら¹⁾ はつぎのように発表している。

「天然ゴムのキノンジオキシム加硫については、いままではほとんど発表されていない。ブチルゴムの場合、キノイド加硫系にチャンネルブラックを配合すると、その表面の結合酸素のために鉛丹を配合しなくてもすむと報告されている。また天然ゴムのキノイド加硫の場合には、ブチルゴムの場合よりもスコーチしやすいので配合処方にも注意する必要がある。ペールクレープ 100, Pb₃O₄ 12, Dibenzo-GMF 1~6 phr の変量配合で 153°C 加硫 (5~60 min) すると M₃₀₀ は配合量にほぼ比例して大きくなるが、T_b はあまり変らない。さらにペールクレープ 100, Dibenzo GMF 3, に対して Pb₃O₄ を 2~8 phr 変量して 153°C で 5 分~60 分の加硫物の引張試験の結果では、Pb₃O₄ の配合量は 5~6 phr で充分である。

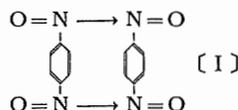
結局、ブチルゴムの場合は 4 phr の Dibenzo GMF と 12 phr の Pb₃O₄ が適量配合であるが、天然ゴムの場合は 3 phr の Dibenzo GMF と 5~6 Phr の Pb₃O₄ が最適である。この天然ゴム架橋物は 100°C×7 日間の劣化後も引張応力が変らない。

以下 *p*-キノンジオキシム (バルノック GM) の架橋機構²⁾ につき略述する。反応の第一段階は、その酸化によるジニトロベンゼンの生成で、この反応はきわめて容

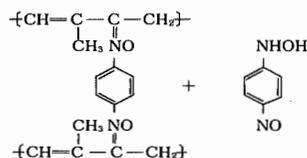
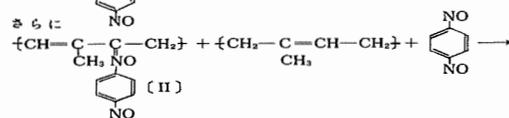
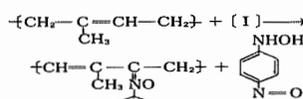
易にすすむとされている³⁾⁴⁾。



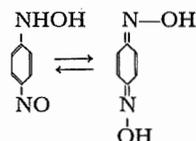
この *p*-ジニトロソベンゼンは [I] のように 2 分子生成物をつくる。



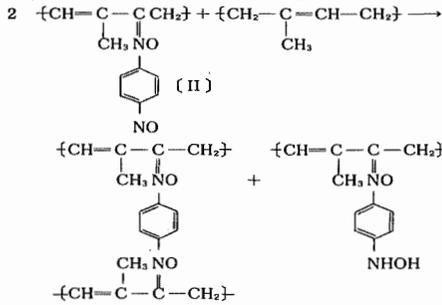
さらにゴム分子と反応して



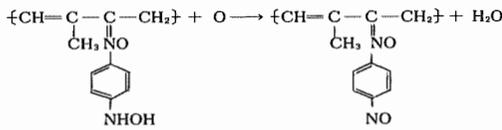
このときに生じた *p*-ジニトロソフェニルヒドロキシルアミンは、下式の互変異性をとり、前述のように、酸化剤により *p*-ジニトロソベンゼンとなる。



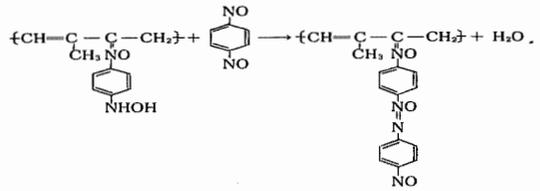
また〔II〕は酸化剤ともなり、つぎのように反応する。



このとき酸化剤が存在すると、このヒドロキシルアミンは酸化されてニトロソ化合物となる。



このヒドロキシルアミンはまた *p*-ジニトロソベンゼンと反応して、下記のように *p*-ニトロソアゾキシベンゼンとなり、架橋反応を起こす。



なお、*p*-ジニトロソベンゼンはつぎのような環状の *p*-キノンジオキシムベルオキシドであり、このものが分解してパイラジカルが生じ、ゴムと反応するとの説もある。



その他、*p*-キノンジオキシム (バルノック GM) の架橋構造について、P. T. Flory⁴⁾ や横瀬⁵⁾ も発表している [NOC 技術ノート No. 158 (日ゴム協誌: 47, No. 2, 125 (1974) 参照)。

また、*p*-キノンジオキシム (バルノック GM) 加硫のスコーチ防止剤としては、オクタデシルアミンやジベンジルアミンが有効とされている⁶⁾。

老化防止剤	スコーチタイム		老化時間 hr	E_B %	T_B kg/cm ²	引張応力 kg/cm ²		H_S	変化率 %				H_S 変化
	t_5	t_{85}				M_{100}	M_{300}		E_B	T_B	M_{100}	M_{300}	
無	3'33"	5'33"	老化前	480	233	16	112	60	—	—	—	—	—
			48	320	203	29	186	64	-33	-13	81	66	4
			96	290	189	33	—	65	-40	-19	106	—	5
ノクラック 810-NA	3'56"	5'47"	老化前	470	205	15	103	60	—	—	—	—	—
			48	390	213	25	151	64	-17	4	66	46	4
			96	320	202	32	181	66	-32	-1	113	76	6
ノクラック 200	3'46"	5'46"	老化前	490	221	15	104	60	—	—	—	—	—
			48	340	197	27	172	65	-31	-11	80	65	5
			96	280	183	32	—	65	-43	-17	113	—	5
ノクラック MB	5'09"	7'40"	老化前	470	210	15	106	60	—	—	—	—	—
			48	310	197	30	188	65	-34	-6	100	77	5
			96	290	194	32	—	68	-38	-8	113	—	8

スコーチタイム: ML-1, 125°C, 試料加硫条件: 140°C × 1分, 老化条件: 100°C, 試験管加熱老化試験機

以下、天然ゴムのバルノック GM による当社の実験結果を示す。ノクラック 810-NA が老化防止剤としてすぐれている。

- 配合

RSS #1	100
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
HAF カーボンブラック	40
ノクセラール DM	4
バルノック GM	2
老化防止剤(下記)	1
- 実験結果 (表に示す)

引用文献

- K. L. Ong and D. Dawson: Rubber Journal, 153, No. 12, 49 (1971)
- W. Hofmann: Vulcanization and Vulcanizing Agents, p. 288, Maclaren and Sons Ltd., (1967)
- 横瀬恭平, 荒井哲夫, 志賀徹也: 日ゴム協誌, 33, 513 (1960)
- P. T. Flory, J. Rehner: Ind. Eng. Chem., 38, 500 (1946)
- J. P. Haworth: Ind. Eng. Chem., 40, 2314 (1948)

大内新興化学工業株式会社