

各種加硫促進剤の効果について

(1)

現在、ゴム工業において、加硫促進剤は特別に高度な地位を持つ最も有用な薬剤（副資材）の1つとなっている。

この加硫促進剤は“ゴム用語辞典、日本ゴム協会発行、P. 53 (1978)”によると「原料ゴムの加硫に際し、加硫剤とともに作用し、補助材料（助剤）の存在下で少量の使用量で加硫速度を増進させ、加硫に必要な温度と時間を低下、短縮するために用いる物質で、塩基性加硫促進剤と酸性促進剤があり、効力に応じ、弱又は緩（slow）、又は準強（Semiultra）、超（ultra）のように分類されている。多くの加硫促進剤は、加硫ゴムの物理的性質を向上し、老化性を改良する」と説明されているが、実に要を得た解説である。

この加硫促進剤の機能としては、一説として一般的に加硫時における硫黄の活性化を行なうこと、すなわち、硫黄元素のS₈環を開環し、加硫反応に必要な硫黄パイラジカルの生成を促進する解媒的作用であると言われている。

この加硫促進剤は現在、多品種のものが市販されている。このことはゴム製品の用途が多目的にわたるほか、加工工程における装置等により最適加硫速度が異なるなど、それぞれの要求に対応させるためである。

このような加硫促進剤も、最近の衛生思想の向上とともに、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（昭和48年10月16日公布、昭和49年4月16日施行）によって、新たな化合物の製造および使用が厳しく制限されるに至り、現存する物質を如何に活用するかが、今後の大きな課題の1つと考えられる。

このことから、現存する加硫促進剤の効力の見直しを行うために、加硫促進剤の発達史を概略的にたどってみることにした。

この加硫促進剤の発達史については、既に黄海¹⁾や渡辺²⁾が詳細に行っているので参照されたい。ここでは、今回、有機加硫促進剤のうちアルデヒド、アミン系、グアニジン系およびチアゾール系促進剤の系統別発達史の経過図（図-1）を示すに留める。但し、チアゾール系促進剤には、スルフェンアミド系促進剤を含めず、別途に扱うことにした。

このように発展経過してきた加硫促進剤の効力を見直

す意味で、（図-1）に示した促進剤のうち主なものについて天然ゴム（NR）純ゴム配合で実験した結果を今回紹介する。

試料として用いた促進剤の促進効果をムーユースコート試験およびキュラストメータ加硫試験で測定し、それぞれの結果を（図-2, 3, 4, 5）に示した。

これらの結果から、アニリン、ジメチルアニリン、ニトロソベンゼンおよびN, N-ジメチル-p-ニトロソアニリンの加硫促進効果はノクセラ-Hや8よりも小さい。但し、ニトロソベンゼンは非常にスコーチしやすいものと考えられる（図-2）。クセラ-Cは上記の6試料に比較にならない位、促進効果が大である。但し、ノクセラ-Cはスコーチの点で問題をもたらすおそれがある（図-2, 4）。一方、ノクセラ-DおよびDBMはスコーチ安全性があり、かつ高物性をもたらす、かなり強力な促進剤であり、さらに強力な促進剤として、ノクセラ-M, DMが改めて認識される。

このような加硫促進剤は又、併用することにより、単独では得られない種々の特性をうることができる。例えば、(1)スコーチの傾向を軽減できる。(2)促進剤の節約。(3)加硫時間の短縮。(4)加硫物の物理的性質の向上。などである³⁾。

この加硫促進剤の併用系の代表例として、ノクセラ-DM+ノクセラ-D系があげられる。さらに、ノクセラ-M+ノクセラ-H、ノクセラ-M+ノクセラ-DM+ノクセラ-Hおよびノクセラ-DM++ノクセラ-Hの併用系も多く使用され、これらはそれぞれ、ノクセラ-Mix No. 1、ノクセラ-Mix No. 2およびノクセラ-Mix No. 3として市販されている⁴⁾。さらに、ノクセラ-DM+ノクセラ-D+ノクセラ-Hの併用系も多く使用され、このものもノクセラ-Fとして市販されている⁴⁾。ノクセラ-Cや8についても、ノクセラ-D, Hと同様に併用使用される場合もある。

又、ノクセラ-Mは素練り促進剤としての使用方法もある⁵⁾。

実験、各種加硫促進剤の促進効果

1. 配合

NR. (R.S.S. #1)	100	硫黄	3.0
ステアリン酸	1	促進剤試料	1.0
亜鉛華	5		

2. 促進剤試料

- 1) アニリン***
- 2) ジメチルアニリン***
- 3) N,N-ジメチル-p-ニトロソアニリン***
- 4) ニトロソベンゼン***
- 5) ノクセラー H
- 6) " 8

- 7) ノクセラー C
- 8) " D
- 9) " M
- 10) " DBM
- 11) " DM

*** 純正化学製品, 試薬一級使用.

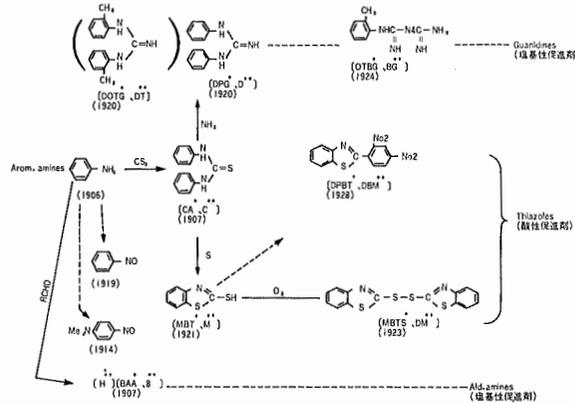


図1 アルデヒド, アミン系, グアニジン系およびチアゾール系加硫促進剤の系統別発達史の経過図

* SRISによる加硫促進剤の略号

** 当社ブランドのノクセラーを省略した場合の名称.

3. ムーニースコーチ試験

試験条件: JISK6300-74に準拠, ML-1, 125°C

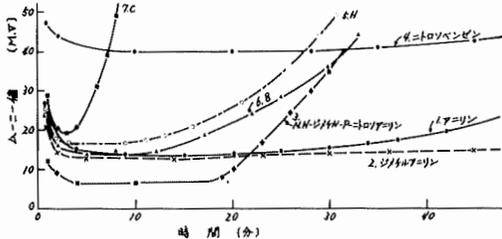


図2 各種加硫促進剤のムーニースコーチ曲線

4. キュラストメータ加硫試験

試験条件: JSR型キュラストメータ使用, ダイス#1 (2mm厚), フルスケール5 kgf・振幅角3°, 振幅速度6回/分, 測定温度 140°C

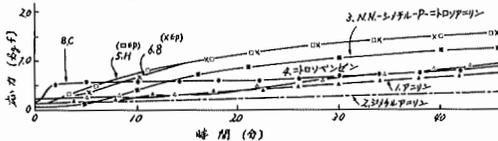


図4 各種加硫促進剤のキュラストメータ加硫曲線

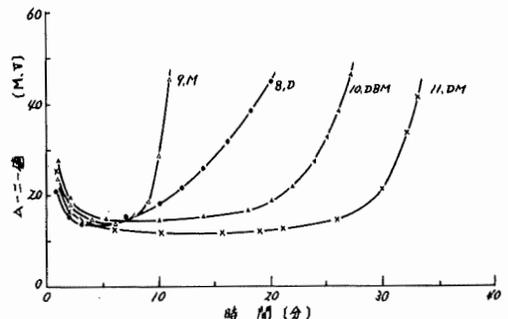


図3 各種加硫促進剤のムーニースコーチ曲線

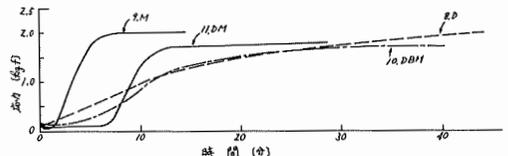


図5 各種加硫促進剤のキュラストメータ加硫曲線

引用文献

- 1) 黄海: NOC誌, 10, No. 2(第33号), p.25(1965), 大内新興化学工業㈱
- 2) 渡辺: 有機合成化学, 36, No. 5, 395 (1978)
- 3) 河岡: “加硫促進剤の使い方と理論”, 化学工業社(1972), p. 94.
- 4) NOC技術ノート No. 49~53

- 5) 黄海ら: NOC誌, 7, No. 3(第27号)p. 21(1962), ibid, 7, No. 4 (第28号), p. 25 (1965) ibid, 8, No. 1 (第29号), p. 15 (1963) ibid, 8, No. 2 (第30号), p. 16 (1963). 大内新興化学工業㈱
- 6) NOC技術ノート No. 48 黄海ら: NOC誌, 10, No. 1 (第32号), p.17(1965), 大内新興化学工業㈱

大内新興化学工業株式会社