

各種加硫促進剤の効果について (6)

スルフェンアミド系促進剤の品質〔1〕

スルフェンアミド系加硫促進剤はノクセラ—**CZ**, **MSA** で代表され、スコーチ安定性が高く、かつ高引張特性の加硫ゴムを与える特徴をもつことから、主にタイヤ、工業部品等に使用されている。

このノクセラ—**CZ**, **MSA** については、NR, SBR, IR や EPDM における検討、および射出成形、有効加硫方式への応用等を既に紹介した¹⁾。

このノクセラ—**CZ**, **MSA** を含めたスルフェンアミド系促進剤の熱安定性についても既に紹介した²⁾ が、チアゾール系、およびチウラム系等の促進剤に比べてやや不安定性があることから、これらのスルフェンアミド系促進剤は品質特性によって問題を起こす場合がある。このことから、ノクセラ—**CZ**, **MSA-F** の品質特性である融点、灰分および水分のうち、融点と水分が下記の弊社規格に対する合、不合格による加硫挙動への影響についての実験結果を今回紹介する。

ノクセラ— CZ の性状 (弊社規格)	ノクセラ— MSA の性状 (弊社規格)
外 観 灰白色ないし帯黄 灰白色粉末	外 観 淡黄かっ色フレーク
融 点 94℃以上	融 点 80℃以上
灰 分 0.3%以下	灰 分 0.5%以下
水 分 0.5%以下	水 分 0.5%以下
粉末度 全通 (149 μm) 0.5%以下 (74 μm 残)	但し、これらのノクセラ— CZ , MSA-F の性状は以前に紹介した ²⁾ 同性状をそれぞれ昭和49年6月および*

*昭和44年7月に改正したものである。

CZ の融点が弊社規格に対して不合格である試作品の加硫挙動 (ムーニースコーチ特性 [t_5 , t_{95}] を弊社製品、ノクセラ—**CZ-P** と比較検討した。その結果を表-1に示した。この結果から、ノクセラ—**CZ-P** と **CZ** (試作品) 間には、表-1 ムーニースコーチ特性 [t_5 , t_{95}] で大きな差が認められる。

MSA-F の融点および水分が弊社規格に対して不合格である試作品の加硫挙動 (ムーニースコーチ特性 [t_5 , t_{95}] および加硫物引張特性) を弊社製品、ノクセラ—**MSA-F** と比較した。その結果を表-4 および表-5 に示した。これらの結果から、ノクセラ—**MSA-F** と **MSA-F** (試作品) 間には、表-4, ムーニースコーチ特性 [t_5 , t_{95}] で

明らかに差が認められるが、しかし表-5, 加硫物引張特性では差が認められない。

ノクセラ—**MSA** (旧商品名、ノクセラ—**NOBS**), **NOBS Special** および **NOBS No. 1** の融点の違いによる加硫挙動の差を黄海³⁾ が発表している。この結果から、ノクセラ—**MSA** は **NOBS Special** や **NOBS No. 1** より融点が高く、しかもノクセラ—**MSA** は **NOBS Speaia₁** 等よりもよりスコーチ安定性が良好である。

以上の結果とノクセラ—**CZ**, **MSA** 等のスルフェンアミド系促進剤の特徴の1つであるスコーチ安定性を考慮すると、ノクセラ—**CZ**, **MSA** の融点がスコーチ安定性に大きな影響をもつことが考えられる。

1. **CZ** の融点不良 (弊社規格外) のものについての検討 (その1)

1-1 試 料	融点 [℃]
1) CZ (試作品1) 粉 末	93.0* ¹⁾
2) CZ (// 2) //	93.0* ¹⁾
3) CZ (// 3) //	92.5* ¹⁾
4) ノクセラ— CZ-P 粉末にして使用	101.2

*¹⁾ 印融点不良

1-2 配 合 (純ゴム配合)

NR (R.S.S #1)	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
硫黄	2 および 3
試料 (CZ)	0.5 および 1

1-3 ムーニースコーチ試験

試験条件: ML-1, 121℃ その他は JIS K 6300-74 に準拠

要因と水準

要 因	水 準
A (硫黄量) [PHR]	A ₁ = 2 A ₂ = 3
B (試料の量) [PHR]	B ₁ = 0.5 B ₂ = 1
C (試 料)	C ₁ = 試作品1 C ₂ = 試作品2 C ₃ = 試作品3 C ₄ = CZ-P

表-1 ムーニースコーチ特性 ML-1 121°C

硫黄量 [PHR]	試料 の量 [PHR]	特 性 値	試作品1, 試作品2 試作品3 CZ-P			
			93.0*2	93.0*2)	92.5*2)	101.2*2)
2	0.5	t ₅	23'15"	22'18"	21'58"	26'20"
		t ₃₅	26'00"	24'56"	24'40"	28'42"
	1	t	24'50"	23'41"	23'20"	26'33"
		t ₃₅	26'31"	25'13"	25'05"	28'20"
3	0.5	t ₅	19'31"	20'13"	20'15"	23'05"
		t ₃₅	21'46"	22'30"	22'31"	25'06"
	1	t ₅	21'38"	21'22"	20'18"	24'20"
		t ₃₅	23'12"	23'00"	22'00"	25'46"

*2) 印融点 [°C]

表-2 特性値 (t₅) についての分散分析表

要因 (Source)	自由 度 (f)	変 動 (S)	分 散 (V)	分散化 (F ₀)	寄与率 (ρ ₀ [%])
A (硫黄量)	1	104490.5	104490.5	111.6**	41.9
B (試料の量)	1	18700.5	18700.5	20.0**	7.2
C (試料)	3	114881.2	38293.7	40.9**	45.3
A × B	1	0.2 ^Δ			
A × C	3	3399.7 ^Δ			
B × C	3	3138.7 ^Δ			
e (誤差)	3	2826.1 ^Δ			
T (計)	15	247436.9			100.0
Δe	10	9364.7	936.5		5.6

^Δ印プール

C (試料) のみについての信頼区間の推定

C ₁ (試作品1)	22'19" ± 27"
C ₂ (" 2)	21'53" ± 27"
C ₃ (" 3)	21'30" ± 27"
C ₄ (CZ-P)	25'04" ± 27"

特性値 (t₅) において CZ-P と試作品間には大きな差有り

表-3 特性値 (t₃₅) についての分散分析表

Source	f	S	V	F ₀	ρ ₀ [%]
A	1	125316.0	125316.0	126.1**	51.9
B	1	1936.0 ^Δ			
C	3	103513.2	24504.4	34.7**	41.9
A × B	1	342.2 ^Δ			
A × C	3	4320.5 ^Δ			
B × C	3	2128.5 ^Δ			
e	3	2201.3			
T	15	239757.7			100.0
Δe	11	10928.5	993.5		6.3

C (試料) のみについての信頼区間の推定

C ₁ (試作品1)	24'22" ± 30"
C ₂ (" 2)	23'55" ± 30"
C ₃ (" 3)	23'34" ± 30"
C ₄ (CZ-P)	26'59" ± 30"

特性値 (t₃₅) において CZ-P と試作品間には大きな差有り

2. MSA-F の融点不良および水分不良 のも のについての検討

2-1 試料	融点 [°C]	水分 [%]	灰分 [%]
1) MSA-F (試作品)	75.4~ 85.7*3)	0.54*3)	0.02
2) ノクセラ-MSA-F	86.5~ 88.0	0.06	0.01

*3) 融点不良および水分不良

2-2 配 合

NR (R.S.S. #1)	100
ステアリン酸	3
亜鉛華	5
HAF ブラック	40
硫黄	2.5
試料 (MSA-F)	1

2-3 ムーニースコーチ試験

試験条件: ML-1 120°C その他は JIS K 6300-'74 に準拠

表-4 ムーニースコーチ特性

試料	特性値		
	t ₅	t ₃₅	tΔ ₃₀
1) MSA-F (試作品)	23'35"	27'50"	4'15"
2) ノクセラ-MSA-F	25'50"	30'03"	4'13"

2-4 加硫試験

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 加硫温度140°C

表-5 加硫物引張特性

試 料	加硫 時間 [分]	T _B [kgf/ cm ²]	E _B [%]	Modulus [kgf/cm ²]			H _S [JISA]
				100%	300%	500%	
MSA-F (試作品)	10	310	610	23	122	251	61
	15	321	510	32	163	304	65
	20	288	480	33	161	—	66
ノクセラ- MSA-F	30	276	440	33	171	—	67
	10	313	610	22	117	246	61
	15	313	540	31	157	292	65
MSA-F	20	307	460	33	169	—	66
	30	297	450	35	171	—	67

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 46, 105, 114, 他, 黄海ら: NOC 誌, 6(1)(第21号), 7(1960), 大内新興化学工業(株), NOC 技術ノート No. 97, 98, 132, 146, 他
- 2) NOC 技術ノート No. 40, 41, 竹久ら: NOC 誌 7(3)(第27号), 3(1962)
- 3) 黄海: NOC 誌, 3(3)(第11号), 3(1958)

大内新興化学工業株式会社