

メルカプトベンゾチアゾール誘導体

ノクセラ-64について(2)

前回¹⁾に引き続きノクセラ-64(*N,N*-Diethylthiocarbamoyl-2-mercaptobenzothiazole)について紹介する。

前回述べたように、ゴム工業においても石油事情の緊迫によって、省エネルギーが問題提起され、低温短時間加硫可能で、かつスコーチ安定性の良好な加硫系が望まれている。ノクセラ-64は、加硫の立ち上がりは超促進剂的様相を示し、加硫度(モジュラス)の高い加硫物が得られる。また、耐スコーチ性の点においてもスルフェンアミド型の加硫促進剤に次いで良好であるため、低温短時間加硫可能な加硫促進剤として興味を持たれる。

今回は、ノクセラ-64、ノクセラ-CZ (*N*-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide)について、天然ゴムに対する性能検討を弊社で行ったので紹介する。

ノクセラ-64は、加硫度(モジュラス)の高いゴムが得られるため、配合量としてはノクセラ-CZの配合量に対して $\frac{1}{2}$ 量、すなわち、ノクセラ-64を0.5phr, 0.7phr, ノクセラ-CZを1.0 phr, 1.4 phr 配合して比較検討した。

ムーニースコーチ試験の t_0 では、ノクセラ-64配合試料、ノクセラ-CZ配合試料とも同程度であることが認められる。また、キュラストメーター試験の加硫速度、 $v_{C(00)}$ でも同程度であることが認められる。また、加硫物引張特性(加硫温度130°C)においても、ノクセラ-64配合試料、ノクセラ-CZ配合試料とも同程度の引張強さ(T_B)、伸び(E_B)、引張応力(M)を持つことが認められる。老化試験においても、ノクセラ-64配合試料とノクセラ-CZ配合試料では、大差は認められない。すなわち、ノクセラ-64は、天然ゴムに対してはノクセラ-CZの約半分の配合量で配合ゴムの各物理特性を満足することがわかる。

また、特に配合ゴムの長期にわたる貯蔵安定性については、未加硫配合ゴム試料を40°Cで長期間放置した後、キュラストメーター試験を行い、貯蔵安定性の良否を判断した。その結果、ノクセラ-64配合試料は、長期間貯蔵後も貯蔵前に測定した $v_{C(10)}$ の値とほぼ近いことがわかり、貯蔵安定性が良好であることが認められる。一方、ノクセラ-CZ配合試料は、長期間貯蔵後に測定し

た $v_{C(10)}$ の値が貯蔵前に比べて著しく速くなっていることが認められ、特にノクセラ-CZ 1.4 phr 配合試料では、既に焼けの現象がみられ、長期の貯蔵安定性については、ノクセラ-64に比べ劣ることがわかる。また、加硫速度 $v_{C(00)}$ については、ノクセラ-64配合試料、ノクセラ-CZ配合試料とも、貯蔵後は貯蔵前に比べて遅れる傾向がみられる。

ノクセラ-64の熱安定性については、既にNOC誌²⁾に紹介したように、75°C, 3h加熱からわずかに融点低下(1°C以内)、100°C, 5hで約1°C低下し、125°C加熱から変化が大きくなり、5hで約20°C融点低下が起こる。また、ノクセラ-64、ノクセラ-CZの示差熱分析の結果を図1に示した。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 236: 日ゴム協誌, 53, No. 8 (1980)
- 2) 三好ら: NOC 誌, 10(2)(第33号), 3 (1965)

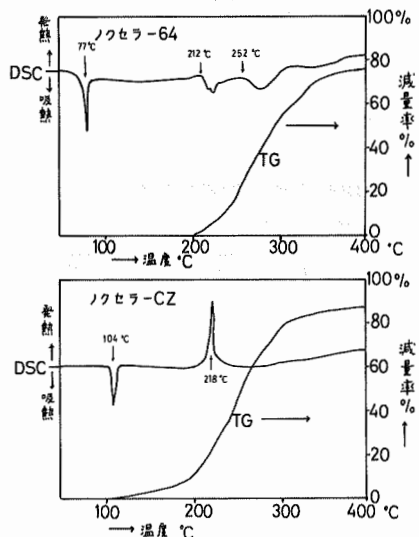


図1 示差熱分析

試験条件: 理学電機製示差走査熱量天秤(TG, DSC)標準形, 標準試料 α -アルミナ, N_2 気流中, 測定温度室温~450°C, 昇温速度 10°C/min, レンジ DSC ± 16 mcal/mol, TG 20 mg

実 験

1. 試 料

	配合量 (phr)
1. ノクセラ-64	0.5
2. " 64	0.7
3. ノクセラ-CZ	1.0
4. " CZ	1.4

2. 配 合

天然ゴム (RSS#1)	100
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
HAF ブラック	40
ライトプロセス油(ナフテン系)	8
ノクラック B	2
ノクラック 810-NA	2
サンノック N	2
硫黄	2
試料(加硫促進剤)	1. 試料の項を示す

注) : 加硫促進剤試料は熱ロール(80~90°C×約2分間)で配合した。

3. ムーニースコート試験

試験条件 : JIS K6300-'74 に準拠, ML-1, 121°C

試 料	配合量 (phr)	V _m	t ₅	t ₄₉₀
1. ノクセラ-64	0.5	12	23'20"	5'00"
2. " 64	0.7	12	21'30"	4'30"
3. ノクセラ-CZ	1.0	11	23'10"	3'40"
4. " CZ	1.4	9	19'40"	3'30"

7. 未加硫配合物の貯蔵安定性 未加硫配合物を40°Cで放置した場合のキュラストメーター試験

試験温度130°C, 使用ダイス#1 (2 mm厚), 振幅3°, 振動数 6 c.p.m.

試 料	配合量 (phr)	貯蔵日数40°C	M _L (kgf)	M _{HF} (kgf)	t' _{C(10)}	t' _{C(90)}
1. ノクセラ-64	0.5	0日	0.10	1.7	10'30"	16'00"
		28"	0.12	2.3	11'30"	19'00"
		47"	0.11	2.3	13'00"	21'00"
2. " 64	0.7	0日	0.10	1.7	9'30"	14'00"
		28"	0.13	2.4	10'30"	16'00"
		47"	0.11	2.4	11'30"	17'30"
3. ノクセラ-CZ	1.0	0日	0.08	1.7	9'30"	14'30"
		28"	0.11	2.3	3'30"	18'00"
		47"	0.15	2.3	3'30"	21'00"
4. " CZ	1.4	0日	0.08	1.8	8'30"	12'00"
		28"	0.15	2.8	2'00"	12'00"
		47"	0.33	2.8	2'00"	14'00"

4. キュラストメーター試験

試験温度130°C, 使用ダイス#1 (2 mm厚), 振幅 3°, 振動数 6 c.p.m.

試 料	配合量 (phr)	M _{HF} (kgf)	t' _{C(10)}	t' _{C(90)}
1. ノクセラ-64	0.5	1.7	10'30"	16'00"
2. " 64	0.7	1.7	9'30"	14'00"
3. ノクセラ-CZ	1.0	1.7	9'30"	14'30"
4. " CZ	1.4	1.8	8'30"	12'00"

5. 加硫物引張特性

試験条件 : JIS K6301-'75 に準拠, 加硫温度130°C

試 料	配合量 (phr)	加硫時間 (分)	T _B (kgf/cm ²)	E _B (%)	M ₃₀₀ M ₆₀₀ (kgf/cm ²)	H _S (JIS A)	
1. ノクセラ-64	0.5	20	300	640	82	204	58
		30	294	620	87	212	59
2. " 64	0.7	20	311	620	91	223	60
		30	308	610	96	230	61
3. ノクセラ-CZ	1.0	20	295	630	79	203	58
		30	307	620	90	221	60
4. " CZ	1.4	20	314	610	100	238	62
		30	317	600	104	249	63

6. 老化試験

試験条件 : JIS K6301-'75 に準拠, ギヤー式老化試験機, 70°C × 168 h

試 料	配合量 (phr)	試験片 加硫条件	変化率(%)				変化 H _S
			T _B	E _B	M ₃₀₀	H _S	
1. ノクセラ-64	0.5	130°C×20分	-1	-12	+48	+8	
		" 30分	+3	-9	+42	+7	
2. " 64	0.7	" 20分	-3	-16	+52	+7	
		" 30分	-8	-18	+43	+7	
3. ノクセラ-CZ	1.0	" 20分	+2	-10	+52	+8	
		" 30分	-2	-14	+48	+8	
4. " CZ	1.4	" 20分	-1	-9	+34	+6	
		" 30分	-4	-11	+36	+5	