

メルカプトベンゾチアゾール誘導体

ノクセラー64について (3)

ノクセラー64 (N, N-Diethylthiocarbamoyl-2-mercaptobenzothiazole) は、加硫の立ち上がりは超促進剂的様相を示し、加硫度(引張応力)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良好であり、ノクセラー64配合未加硫ゴムの貯蔵安定性は、ノクセラーCZ (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide) 配合未加硫ゴムより良好であったことを、既に NOC 技術ノート¹⁾で紹介した。

ノクセラー64によるゴムの加硫促進作用は、その化学構造上からチアゾール系とチウラム系の加硫促進剤を併用した場合に相当すると考えられる。実際にノクセラー64を使用して加硫(硫黄加硫)したゴムについて、実験1に示した方法で定性分析を行ったところ、MZ 及び EZ が明確に検出された。

ノクセラー64は、ゴム中で下図1のようにMZ及びEZが生成され、加硫を促進するものと考えられる。

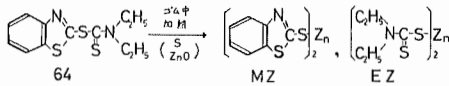


図 1

通常、硫黄加硫において、チアゾール系とチウラム系の加硫促進剤を併用した場合、加硫速度は非常に速く、また引張応力の大きい加硫物が得られるが、スコーチタイムが短い欠点がある。耐スコーチ性に問題がある場合には、ノクセラー64の使用が有効である。

ノクセラー64に対応する加硫系として、ノクセラーDMとノクセラーTETの併用組合せ、またノクセラー64と同じタイプの試作品I (N, N-Dimethylthiocarbamoyl-2-mercaptobenzothiazole) に対応する加硫系としてノクセラーDMとノクセラーTTの併用組合せ、またノクセラーCZを比較の加硫促進剤として選び、NR及びSBRに配合した場合について、ノクセラー64の加硫性能検討実験を行った。NRの場合は1/400モル、SBRの場合は1/200モルを基準として配合した。(表1, 表2)

ムーニースコーチ試験結果(表3及び表4)から、64及び試作品Iは、対応するDM+TET及びDM+TT

に比べて、スコーチタイム(t_6)が長いことが認められる。特にSBR配合(表4)の場合には、スコーチタイム(t_6)に著しい差が認められ、64タイプの加硫促進剤の耐スコーチ性は、良好であることがわかる。

また、キュラストメータ試験結果については、表5及び表6に示し、更に加硫曲線を図2に示した。表5, 6及び図2から、64及び試作品Iは、対応するDM+TET系及びDM+TT系とほぼ同様な加硫の立ち上がりを示し、また加硫誘導時間はDM+TET系及びDM+TT系に比べて、長いことが認められる。

引張試験、老化試験については、次回に紹介する。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート: No. 236, No. 239

実験

1. ノクセラー64配合加硫ゴム抽出液の定性分析

1.1 加硫ゴム試料の作製

配合: NR (RSS #1) 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, 硫黄 2.5, ノクセラー64 2.0

加硫: 145°C×10分(キュラストメータ $t'_{c(90)}$ は7分)

1.2 分析操作

ノクセラー64配合加硫ゴム試料(約6g)を2~3mm角に切った後、アセトン150mlで6時間ソックスレー抽出を行った。アセトン抽出液を全濃縮後、塩化メチレンに溶かしTLCプレート板にスポットし、また標品の64, MZ, EZも同様にスポットし、ベンゼン/酢酸エチル(9/1)で展開後、乾燥させ発色剤(2,6-ジクロロキノン-4-クロロイミド2%エチルアルコール溶液)をスプレーし、スポットを比較した。

1.3 結果

ノクセラー64配合加硫ゴム抽出液中から、わずかな64のスポットのほかにMZ, EZの大きなスポットが明確に認められた。

2. ノクセラ-64の加硫性能実験

2.1 配合

表 1

| | [NR 配合] | [SBR 配合] |
|----------|---------|----------|
| RSS #1 | 100 | — |
| SBR 1500 | — | 100 |
| ステアリン酸 | 3 | 1.5 |
| 酸化亜鉛 | 5 | 5 |
| HAF ブラック | 40 | 50 |
| 硫 黄 | 2.5 | 2.0 |

加硫促進剤試料 2.2試料の項に示す 2.2試料の項に示す

2.2 試料

表 2

| 試料 () MW | [NR 配合] | | [SBR 配合] | |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| | 配合量 モル () phr | 配合量 モル () phr | 配合量 モル () phr | 配合量 モル () phr |
| 64 (282) | 1/400 (0.71) | 1/200 (1.41) | | |
| 試作品 I *1(254) | 1/400 (0.64) | 1/200 (1.27) | | |
| DM+TET (332) (296) | 1/800+1/800 (0.42) (0.37) | 1/400+1/400 (0.83) (0.74) | | |
| DM+TT (332) (240) | 1/800+1/800 (0.42) (0.30) | 1/400+1/400 (0.83) (0.60) | | |
| CZ (264) | 1/400 (0.66) | 1/200 (1.32) | | |

*1, N, N-Dimethyl thiocarbamoyl-2-mercaptobenzotriazole

2.3 ムーニースコーチ試験

JIS K 6300-'74に準拠

表 3 [NR 配合], ML-1 (125°C)

| 試料 | 配合量モル | V _m | t ₅ | t _{Δ50} |
|---------------|-------------|----------------|----------------|------------------|
| 64 | 1/400 | 17 | 14'30" | 2'30" |
| 試作品 I | " | 18 | 11'30" | 2'10" |
| DM+TET | 1/800+1/800 | 17 | 12'30" | 1'40" |
| DM+TT | " | 17 | 9'50" | 1'10" |
| CZ | 1/400 | 18 | 16'00" | 1'40" |

表 4 [SBR 配合], ML-1 (135°C)

| 試料 | 配合量モル | V _m | t ₅ | t _{Δ50} |
|---------------|-------------|----------------|----------------|------------------|
| 64 | 1/200 | 55 | 23'20" | 4'30" |
| 試作品 I | " | 55 | 19'00" | 4'00" |
| DM+TET | 1/400+1/400 | 54 | 13'00" | 2'50" |
| DM+TT | " | 56 | 9'50" | 2'10" |
| CZ | 1/200 | 56 | 23'00" | 4'30" |

2.4 キュラストメータ試験

JSR キュラストメーターII型

SRIS 3102-'77 に準拠, ダイス #1 (2 mm 厚), 振幅 3°, 振動数 6 cpm

表 5 [NR 配合], 140°C

| 試料 | 配合量モル | M _{HF} (kgf) | t' _{c(10)} | t' _{c(90)} |
|---------------|-------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| 64 | 1/400 | 3.8 | 4'10" | 8'00" |
| 試作品 I | " | 3.8 | 3'30" | 6'20" |
| DM+TET | 1/800+1/800 | 3.9 | 3'30" | 6'00" |
| DM+TT | " | 3.9 | 2'40" | 4'40" |
| CZ | 1/400 | 3.5 | 4'40" | 14'00" |

表 6 [SBR 配合], 150°C

| 試料 | 配合量モル | M _{HF} (kgf) | t' _{c(10)} | t' _{c(90)} |
|---------------|-------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| 64 | 1/400 | 4.4 | 9'20" | 15'50" |
| 試作品 I | " | 4.7 | 8'00" | 14'00" |
| DM+TET | 1/800+1/800 | 5.3 | 4'20" | 11'20" |
| DM+TT | " | 5.5 | 3'40" | 10'00" |
| CZ | 1/400 | 4.3 | 9'00" | 18'00" |

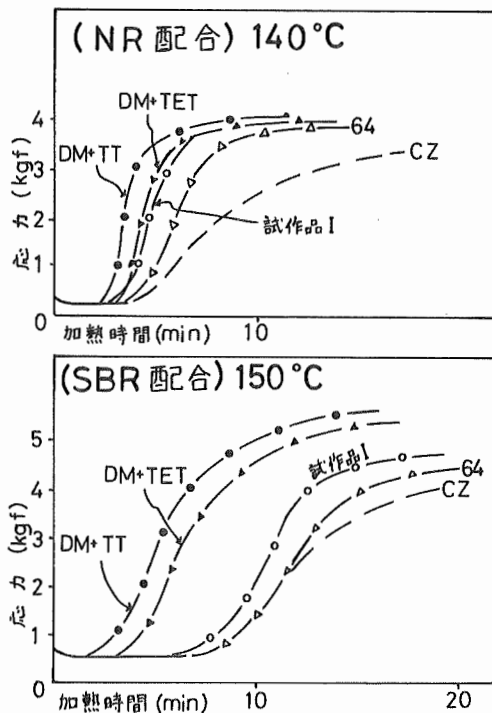


図 2 キュラストメータ加硫曲線

大内新興化学工業株式会社