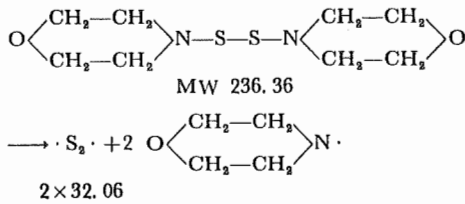


加硫剤バルノック R について (3)

バルノック R (4,4'-ジチオモルホリン) は、耐スコッチ性が優れ、ノンブルームで耐老化性・耐圧縮永久ひずみ性が良好な加硫物が得られるため、硫黄に代わる加硫剤として有用であることを、既に NOC 技術ノートで紹介した¹⁾。今回はバルノック R の基礎資料と更に高温加硫における特徴を紹介する。

バルノック R から活性硫黄は下記に示したように放出される。



バルノック R から放出される活性硫黄量は 27.1% (2 × 32.06 × 100 / 236.36 = 27.1%) であり、バルノック R の 1 phr 配合は、硫量に換算すると 0.271 phr 配合したことに相当する。

図 1 に、加硫剤として硫黄の代わりにバルノック R を使用した場合の加硫挙動 (キュラストメータ加硫曲線) を示した。硫黄配合量 2.5 phr に相当する量として、バルノック R を 9.2 phr 配合し比較した。図 1 から、加硫剤としてバルノック R を使用した場合は、加硫開始時間の著しい遅延が認められる。

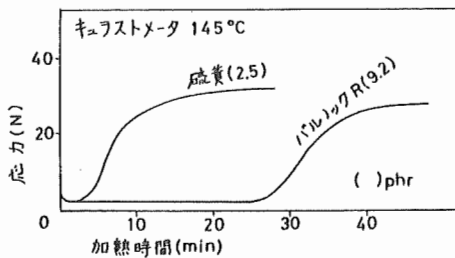
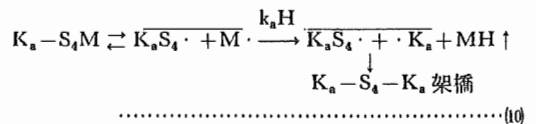
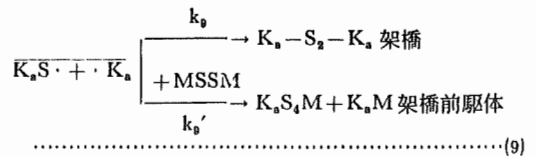
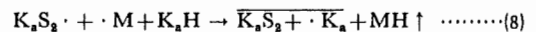
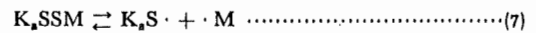
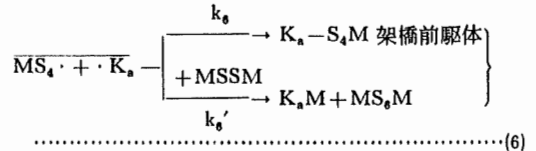
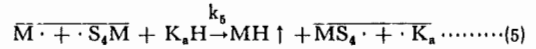
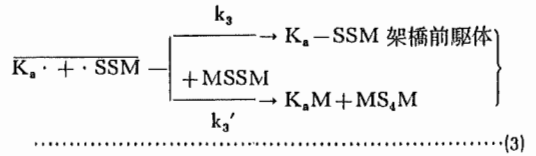
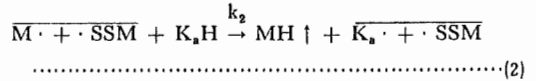


図 1 バルノック R 加硫と硫黄加硫の比較
配合: NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF ブラック 40, ノクセラー MSA 1.0, 試料 (加硫剤)

E. N. Kavun ら²⁾ は、ジチオモルホリン (バルノック R 相当) の加硫遅延機構について、加硫促進剤の不存在

下の場合であるが下式のように推定している。



MSSM: ジチオモルホリン
MH: モルホリン
K_aH: ゴム分子

式(3), (6), (9)で反応の律速段階は、

$$k_3', k_6', k_9' > k_3, k_6, k_9$$

であり、ジチオモルホリンがゴム中で完全に消費されるまで架橋反応は起こり難い。ジチオモルホリンの加硫遅延機構として、Coran³⁾のスルフェンアミド系加硫促進剤の加硫遅延機構と同様の推定を行っている。

また、バルノック R は図 2 のキュラストメータ加硫曲

線で示したようにスコーチリターダとしての作用も示す。硫黄とノクセラ-MSAの加硫系に、更にバルノックRを添加すると加硫開始時間が長くなり、かつ加硫の立上がりと応力(加硫度)が大きくなるのが認められる。

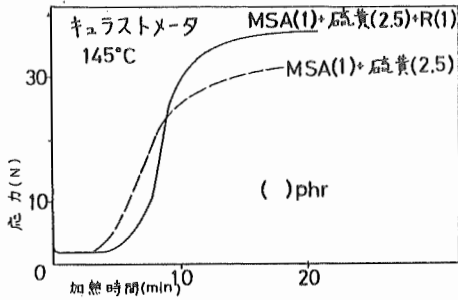


図2 バルノックRのスコーチ防止効果
配合：NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF ブラック 40, 試料 (加硫系)

また、バルノックRはNBR配合でも有用である。NBRに対する硫黄の溶解度は、NRやSBRより低いので多量配合するとブルームの原因となる。また、NBRの加硫促進剤としてよく使われているチウラム系加硫促進剤などがブルームの原因となる場合に、バルノックRを使用してブルーム性を改善させる方法が考えられる。

図3にNBR加硫系でノクセラ-TT(2 phr)+ノクセラ-CZ(1 phr)+硫黄(0.5 phr)の併用において、チウラム系加硫促進剤のノクセラ-TTの配合量を減らし(2→1 phr)、代わりにバルノックRを追加した場合のキュラストメータ加硫曲線図を示した。バルノックRをチウラム系加硫促進剤の代わりに一部置き換えても、十分な加硫挙動を示すことがわかる。

また、バルノックRを主体とした無硫黄加硫系は、耐スコーチ性でかつ高温で加硫速度も速く、加硫戻りや

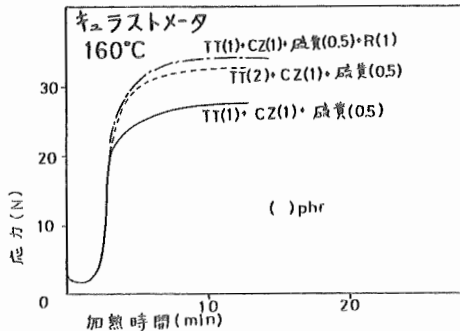


図3 NBRにおけるバルノックRの配合例
配合：NBR 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, SRF ブラック 60, DOP 10, 試料 (加硫系)

引張特性の低下が少ないため、射出成形を行う場合の加硫系として適し⁴⁾、特にバルノックRと加硫促進剤としてノクセラ-TT・TSなどのチウラム系加硫促進剤と更にノクセラ-CZ・MSAなどのスルフェンアミド系加硫促進剤の三者併用が、表1に示したように高温加硫でも引張特性の低下が小さい加硫物が得られることがわかる。

表1 高温加硫(180°C)の場合の引張特性

加硫系試料 () phr	加硫 時間	T_D (MPa)	E_B (%)	M_{300} (MPa)	H_c (JIS A)
[無硫黄加硫]	1'30"	23.5	500	11.6	66
R+TT+CZ	3'	23.2	500	11.2	66
(2) (1) (2)	5'	21.7	500	10.4	66
	8'	21.5	510	9.9	65
[硫黄加硫]	1'40"	21.4	510	10.1	63
MSA+硫黄	3'	20.1	500	9.6	64
(0.5) (2.5)	5'	13.5	510	7.4	62
	8'	13.9	570	5.2	61

SI 単位 換算 1 kgf/cm²=0.0980665 MPa

配合：NR (RSS#1) 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF ブラック 50, プロセスオイル 3, ノクラック 810-NA 2, 試料 (加硫系)

また、A. K. Bhowmickら⁵⁾は、ジチオモルホリン(バルノックR相当)を使用した有効加硫方式(EV方式)がタイヤトレッド(NR配合)の高温加硫に適していることを報告しており、NRの高温加硫(180°C)でも最も優れた加硫系としては、ジチオモルホリン(1 phr)とN-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール(ノクセラ-CZ相当)(2 phr)と硫黄(0.5 phr)の三者併用であり、加硫戻りが少なく、耐老化性が良好で特に老化後の耐屈曲性では、著しく優れていることを報告している。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 54~55: 日ゴム協誌, 38, 第6号, 第7号 (1965)
- 2) E. N. Kavun et al.: *Sov. Rubber. Technol.*, 28, 17 (1969)
- 3) A. Y. Coran: *Rubber. Chem. Technol.*, 38, No. 1, (1965)
- 4) NOC 技術ノート No. 98: 日ゴム協誌, 42, 第2号 (1969)
- 5) A. K. Bhowmick et al.: *Rubber. Chem. Technol.*, 52, No. 5, 985 (1979), 53, No. 5, 1015 (1980)

大内新興化学工業株式会社