

ステレオゴム用加硫促進剤ならびに 老化防止剤について

近年のゴム工業界の進歩発展は目覚ましいものがあります。とりわけ原料ポリマーの分野においてはすばらしい進歩をとげたといえます。その一つにステレオゴムの開発があります。

ステレオゴムは種々の特性を持っているため、その特性によって用途も漸次広がってきつつあります。現在、ステレオゴムとして大きな地歩を持っているものとして次の2つが挙げられます。1つはブタジエンの重合体であるポリブタジエン (BR) と他の1つはイソプレンを重合させたポリイソプレン (IR) であります。この両者の特性については本特集号の本文中で述べられているのでここでは省略します。

今日では世界のステレオゴムメーカーも増加しつつあり、我が国においても三社が国産化を急いでいる現状をかえりみますと、その需要も今後激増するのではないかと予想されます。

現在ステレオゴムは単味配合ではほとんど使用されておらず、普通は天然ゴムや SBR などとブレンドして使用されておりますので、そのブレンド比などにより加工方法なども異なっております。また加硫速度が天然ゴム・SBR・ポリブタジエン・ポリイソプレン皆それぞれ異なっておりますので加硫剤・加硫促進剤の使用には多少検討の必要がありましようが、大局的にはそれほどの違いはありません。

次にステレオゴムに用いられる加硫促進剤と老化防止剤について簡単に記述してみたいと思います。

(1) 加硫促進剤

ポリブタジエン配合物の加硫促進剤としては、スルフェンアミド系が一般に使用されております。ポリブタジエン配合物の主促進剤としては、ノクセラー CZ・ノクセラー MSA・ノクセラー PSA などのスルフェンアミド系のものが推奨されており、これらスルフェンアミド系の促進剤に二次促進剤として、ノクセラー TT・ノクセラー TS・ノクセラー TET などのチウラム系の促進剤を併用しますと加硫速度がさらに促進されると同時にポリ

ブタジエン配合物に対してすぐれた物性を与えます。

タイヤトレッドならびにカーカスなどのカーボン配合では、スコーチに対する安全な運動性の点から、ノクセラー CZ を主促進剤として使用されることを推奨いたしますが、ホワイトカーボン配合または鮮明色配合では、ノクセラー MSA あるいはノクセラー PSA が汚染の点から推奨されます。また鮮明色配合には、混合促進剤のノクセラー MIX No.1・ノクセラー MIX No.2 も適当であります。なおホワイトカーボン配合では、SBR と同様に活性剤としてジエチレングライコールを使用するがその使用量は多少多目が良いようです。

促進剤の使用量は、オイル量、イオウ量により当然異なりますが、ポリブタジエンの加硫速度はその反応性より天然ゴムと SBR の中間に位いますから、通常の天然ゴム配合より少し多目の方が望ましく、例えば BR/NR=75/25~50/50、オイル 20 PHR の場合はノクセラー CZ 単独では 1.0~1.5 PHR、ノクセラー CZ とノクセラー TT の併用ではノクセラー CZ=0.6~1.0 PHR、ノクセラー TT=0.1~0.2 PHR がよろしいと思います。またノクセラー MIX の場合では No.1 か No.2 1.5~2.0 PHR とノクセラー TT または TS 0.1~0.3 PHR がよろしいようです。ポリブタジエンの加硫系は他のゴムと同様、多促進剤、少イオウ配合がすぐれた物性を示し、耐老化性もすぐれております。

一方、ポリイソプレン配合物の加硫促進剤としては、従来天然ゴムに使用されている促進剤がポリイソプレンに対しても効果があります。このことはポリイソプレンが化学的にも構造的にも天然ゴムに非常に良く似ていることからもうなずけることと思います。しかし、実際の使用に当っては、次のような点を考慮しなければなりません。

すなわち、ポリイソプレン配合物に対する促進剤系を選択する場合には、原料ポリマーであるポリイソプレンの軟らかさを考慮する必要があります。それはポリイソプレン配合物が他のポリマー配合と比べて混合中に受けるせん断力が少なく、発熱も少ないからであります。こ

のことは特に促進剤量の多い配合でもスコーチの危険が少ないことでは、ポリイソプレンの有利な点といえますがその反面、適当な促進剤を使用しない場合、あるいは正しい配合操作が行なわれない場合には、促進剤の分散不良をもたらして、良い物性を得ることができないという欠点であります。したがって特にポリイソプレン配合量の多い純ゴム配合、補強性の少ない配合には必要であります。他の配合もできるだけ低融点または分散性の良い促進剤、例えば、ノクセラ—**TS**・ノクセラ—**TT**・ノクセラ—**CZ**・ノクセラ—**MSA** またはノクセラ—**MZ** などを使用されることを推奨いたします。

促進剤の使用量は IR/NR=40/60~80/20 の場合、ノクセラ—**CZ** 単独では0.5~1.0PHR、ノクセラ—**MZ** とノクセラ—**TS** の併用ではノクセラ—**MZ**=1.0~1.5 PHR、ノクセラ—**TS**=0.1~0.3PHR がよろしいと思えます。

以上要約いたしますと、ステレオゴムゆえに特別の加硫促進剤を必要とすることはありません。天然ゴムやSBRなどに使用できる既存の加硫促進剤はステレオゴムにも十分使用できるということでもあります。

(2) 老化防止剤

ポリブタジエンには製造時に非汚染性の老化防止剤が安定剤としてあらかじめ添加されております。しかし目的によって0.5~2.0PHRの老化防止剤を加えるのが普通であります。一般にポリブタジエン配合物に推奨される老化防止剤には次のようなものがあります。

ノクラック**D**・ノクラック**DP**・ノクラック**C**・ノクラック**810-NA** およびノクラック**AW** など、これらのほかに非汚染性老化防止剤として、ノクラック**200**・ノクラック**SP**などがあり、鮮明色配合には好適な老化防止剤であります。また、オゾン劣化に対しては、一般にノクラック**AW**・ノクラック**810-NA**を主体として、それに加えてワックス類を使用いたします。ワックスとしては当社の精選石油系ワックスのサンノックを使用されますとすぐれた耐オゾン性が期待できます。使用量はSBRなどに準じた使用量でよろしいと思えます。

ポリイソプレン配合物に対する老化防止剤としては、一般に天然ゴムに使用される老化防止剤、耐オゾン劣化防止剤が効果があります。すなわち、代表的なものとして、耐熱老化防止剤としてすぐれた効果を発揮するノクラック**C**・ノクラック**224**、あるいは耐オゾン劣化に対してのノクラック**AW**・ノクラック**810-NA**などが挙げられます。鮮明色配合にはノクラック**200**・ノクラック

SPなどが推奨され、そのほかノクラック**MB**とノクラック**200**またはノクラック**SP**との併用も良結果が得られます。

ポリイソプレン配合物においては、配合物の分散性が良ければ、ポリイソプレンの耐老化性は天然ゴムを使用したと同じ配合とほぼ同等であります。耐候性はポリイソプレンが天然ゴムよりもいくぶんすぐれております。

老化防止剤についても促進剤と同様、既存の老化防止剤で十分その効果をあげることができるといえます。

なお、実際の御使用に際しては前にも述べましたように各メーカーのインフォメーションやレポートなどを参照されるのがよろしいと思えます。

加硫促進剤および老化防止剤の化学名

| | |
|----------------------|--|
| ノクセラ— CZ | N-Cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide. |
| ノクセラ— MSA | N-Oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide. |
| ノクセラ— PSA | N, N-Diisopropyl-2-benzothiazole sulfenamide. |
| ノクセラ— TT | Tetramethylthiuram disulfide. |
| ノクセラ— TS | Tetramethylthiuram monosulfide. |
| ノクセラ— TET | Tetraethylthiuram disulfide. |
| ノクセラ— MZ | Zinc salt of 2-mercaptobenzo-thiazole. |
| ノクセラ— MIXNo.1 | Blend of M and H. |
| ノクセラ— MIXNo.2 | Blend of M, DM and H. |
| ノクラック D | Phenyl- β -naphthylamine. |
| ノクラック DP | N, N'-Diphenyl- <i>p</i> -phenylene-diamine. |
| ノクラック C | Aldol- α -naphthylamine. |
| ノクラック 810-NA | N-Phenyl-N'-isopropyl- <i>p</i> -phenylenediamine. |
| ノクラック AW | 6-Ethoxy-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline. |
| ノクラック 200 | 2, 6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -cresol. |
| ノクラック SP | Styrenated phenol. |
| ノクラック 224 | Polymerized trimethyl-dihydroquinoline. |
| サンノック | Selected special wax. |