

NOC 技術ノート No. 38

加硫剤

バルノック GM・バルノック DGM について

IIR の加硫には、イオウ加硫、キノイド加硫、樹脂加硫の三方法がありますが、中でもキノイド加硫は加硫速度が比較的早く、しかもその加硫物は電気特性、耐オゾン性にすぐれているため、電気絶縁被覆にはもっぱらこれが用いられており、また蒸気に対してもすぐれた性質を有しているため、タイヤのキュアリングバッグその他の工業用品などにも使用されており、キノイド加硫はきわだった特長を有しております。

現在、IIR 用の代表的なキノイド系加硫剤としては *p*-キノンジオキシムと、*p*′, *p*-ジベンゾイルキノンジオキシムとがありますが、弊社におきましてもこれらのキノイド系加硫剤バルノック GM・バルノック DGM を製造販売いたしております。さらに弊社ではこれら粉末製品とともに、取り扱いの簡便化、薬品飛散の防止また発火に対する安全性のためペースト状としたバルノック GM ペースト・バルノック DGM ペーストなどを準備し、経済上あるいは配合操作上・安全上などの立場より、その目的に応じた加硫剤を選択いただけるよう便宜をはかっております。なお加硫および加硫物に対する効果は粉末状、ペースト状製品とも全く同じであります。

次にこれらバルノック GM・バルノック GM ペースト・バルノック DGM・バルノック DGM ペーストの性状と特徴を御紹介し、続いて弊社におけるバルノック GM ペーストの分析試験法およびこれに関する実験について御報告いたします。

バルノック GM の紹介

化学名

p-Quinone dioxime



性状

- ・外 観 暗紫褐色または暗褐色粉末
- ・融 点 215°C 以上
- ・比 重 1.21 @25°C
- ・溶解性 エタノール、アセトン、水に微溶
ベンゾール、ガソリンに不溶

- ・汚染性 加硫ゴムを暗褐色に着色する
- ・保存性 良好

バルノック GM ペーストの紹介

化学名

50% *p*-Quinone dioxime

性状

- ・外 観 暗褐色ペースト状
- ・保存性 良好

バルノック DGM の紹介

化学名

p, *p*′-Dibenzoyl quinone dioxime



性状

- ・外 観 灰紫色粉末
- ・融 点 200°C 以上
- ・比 重 1.37 @25°C
- ・溶解性 アセトン、エタノール、ガソリン、ベンゾール、水に不溶
- ・汚染性 加硫ゴムを灰褐色に着色する
- ・保存性 良好

バルノック GM ペーストの紹介

化学名

50% *p*, *p*′-Dibenzoyl quinone dioxime

性状

- ・外 観 灰紫色ペースト状
- ・保存性 良好

バルノック GM・バルノック GM ペースト・バルノック DGM・バルノック DGM ペーストはいずれも IIR の加硫剤として用いられ分散性は良好でゴムに直接添加できます。IIR は不飽和度が小さいため天然ゴムに比べ加硫が非常に遅いので、一般に高温長時間の加硫操作を必要といたしますが、加硫剤バルノック GM・バルノック DGM を金属酸化物、およびノクセラール DM と併用す

れば、普通の加硫温度で、比較的短時間で加硫することができます。しかもこの場合耐老化性の非常にすぐれた加硫物がえられます。イオウ-促進剤系の加硫ではブルームを起す傾向がありますが、バルノックGM・バルノックDGM加硫ではこの心配はありません。バルノックGM・バルノックDGMの金属酸化物として鉛丹を用いる場合カーボンブラックが存在すると作業工程中スコーチを起す懸念がたぶんにあるようです。これに対してバルノックGM・バルノックDGMとノクセラードMの併用は、鉛丹との併用よりもスコーチに対する安全性は大であります。これはDM分子中のジザルファイドが分解して、マーキャプタン分子を形成し、弱い酸化剤として作用するためであるようです。亜鉛華は他のゴムと同様IIRについても必要な配合剤であります。バルノックGM・バルノックDGMを使用するときは、ゴム100に対し亜鉛華3以上配合されることをお勧めします。以上がバルノックGMならびにバルノックDGMについてほぼ共通していえる配合上の特徴であります。

次にバルノックGM・バルノックDGMのおもなる相違点を上げると後述のごとくであります。すなわちバルノックDGMはp-キノンジオキシムのアロマチックエステルの化合物で、スコーチの傾向が、p-キノンジオキシムのバルノックGMよりも少ないことであります。適正加硫に達する時間もバルノックDGMのほうがいくぶん遅くなります。また加硫物における違いは、電気特性ではバルノックGMのほうが、着色度ではバルノックDGMのほうがすぐれております。

バルノックGMペーストの分析試験法

目的 ペースト中のバルノックGMを分離し、この含有量を測定する。

方法 ペースト中のポリブデンを石油ベンジンに溶解し、遠心分離機でバルノックGMを沈降させ、上澄み液を傾斜、除去する。これを数回繰返して完全にポリブデンを取り除いて、バルノックGMのみとなし、80℃の乾燥器で3時間乾燥し石油ベンジンを完全に蒸発させた後バルノックGMを秤量とする。

実験データ

実験1 各種溶剤のバルノックGMに対する溶解度

これは厳密な意味の溶解度を測定したのではなく、洗浄ロスをも含むものである。溶剤は50c.c.使用し、1回洗浄、2回洗浄後の減量を求めた。結果は表1に示す。

実験2 バルノックGMペースト試料採取量と洗浄回数との関係

同一試料を約1, 2, 3, 4 g採取し、もっとも適当と思われる溶剤として石油ベンジンを使用する。洗浄は毎回50c.c.を用い1~4回行ない各回ごとの沈澱試料の重量を秤量する。結果は表2に示す。

実験3 バルノックGMペーストの製品試験

次に当社におけるバルノックGMペーストのある期間を限った実際のロットのGM含有量を求めた。結果は表3に示す。これより、バルノックGMペースト中の有効成分GMの含有量は比較的コントロールされているといえよう。

表1 各種溶剤のバルノックGMに対する溶解度

溶 剤	試 料 採取量	50c. c.		50c. c.	
		1回洗浄減量	2回洗浄減量	1回洗浄減量	2回洗浄減量
ベンゼール	0.9994	0.0050	0.500	0.0069	0.690
石油ベンジン	1.0034	0.0020	0.199	0.0030	0.299
石油エーテル	0.9999	0.0019	0.190	0.0057	0.570
アセトン	1.0017	0.5146	51.373	0.6488	64.770

表2 試料採取量と洗浄回数との関係

試料採取量	洗浄回数	沈澱試料の重量	含有率
1.0068 g	1回	0.5208 g	51.73%
	2	0.5060	50.26
	3	0.4936	49.03
	4	0.4913	48.08
1.9300 g	1回	1.0124 g	52.46%
	2	0.9650	50.00
	3	0.9621	49.84
	4	0.9548	49.47
2.9496 g	1回	1.5819 g	53.63%
	2	1.4826	50.26
	3	1.4637	49.62
	4	1.4646	49.65
3.8906 g	1回	2.1671 g	55.70%
	2	1.9591	50.35
	3	1.9373	49.79
	4	1.9354	49.74

※4回洗浄後の上澄み液を取り、石油ベンジンを蒸発させ残渣を秤量したところ0.222%であった。

したがって試料約3gを精秤し石油ベンジン50c.c.で5回洗浄すればポリブデンはほぼ完全に除去されるものと考えられる。

表3 バルノックGMペーストの製品試験

試料採取量	バルノックGMの重量	含有率
3.1644 g	1.5764 g	49.82%
3.1437	1.5711	49.98
2.5226	1.2690	50.31
2.7052	1.3510	49.94
2.5689	1.2811	49.87
2.7771	1.6593	50.63
2.8209	1.3886	49.23
3.2639	1.6126	49.39

$$\bar{X} = 49.90\%, \sigma = 0.452\%$$

大内新興化学工業株式会社