

## 有機ゴム薬品の熱安定性について

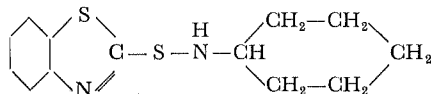
### (1) ノクセラール CZ の熱分解温度

有機ゴム薬品の物理的性質の研究の一端として、各種有機ゴム薬品の熱分解温度の測定を行なっておりますので、これらのデータを逐次簡単に報告し御参考に供したいと思えます。今回はスルフェンアミド系の遅効性加硫促進剤ノクセラール CZ について御報告します。

#### ノクセラール CZ の紹介

##### 化学名

N-Cyclohexyl-2-benzothiazole Sulfenamide



##### 性状

- ・外 観 淡灰白色ないし帯黄灰白色粉末
- ・融 点 100.0°C以上
- ・水 分 0.30%以下
- ・灰 分 0.30%以下
- ・粉末度 0.30%以下

次に実験データの各論に入る前に実験方法について簡単に述べます；

試料の熱分解の状況を、定温加熱試験では電気恒温槽を、昇温加熱試験では熱天秤、試験管などを用いて調べ、その加熱試料の重量・色状・融点などの経時変化より、有機ゴム薬品の定温および昇温加熱に対する熱分解温度を推定した。なお、定温加熱試験より得られた加熱減量値は恒温槽の型式、試料容器の寸法、採取試料の量などに大きく左右される値であることを考慮していただきたい。

#### 実 験 デ ー タ

##### (1) ノクセラール CZ の熱分解温度

###### 1.1 試 料

ノクセラール CZ

###### 1.2 方 法

###### 1.2.1 定温加熱試験

試料 3 g を直径 50 mm、深さ 35 mm の秤量びんと

り、電気恒温乾燥器中で所定の温度・時間加熱した後デシケータ中で放冷し、重量減・融点を測定した。

###### 1.2.2 昇温加熱試験

島津製トーションバランス式熱天秤（最大秤量 200mg 感量 1 mg）により、試料の定率昇温による重量変化を測定しつつ系内でおこる変化を観察した。熱天秤試験の条件は次のとおりである。

試料量	200mg
雰囲気	空气中（常圧）
昇温速度	1°C/min

熱天秤法では試料の融点の測定ができないので、別に試料をフラスコに入れてかきまぜながら油浴中で定率昇温（1～2°C/min）し、一定温度ごとにサンプリングして融点・色状の変化を調べた。

###### 1.3 試験結果

###### 1.3.1 定温加熱試験

ノクセラール CZ の加熱による重量減および融点降下を図 1 に示す。100°C 以下では顕著な外観の変化はみられないが、試料は次第に灰色を帯びてくる。102°C では試料は融解して黒色液となり、冷えると灰黒色の塊状になる。融点の降下は 102°C、2 時間まではみられないが、これ以上の加熱条件では明らかに融点の降下がみられる。152°C では真黒なタール状になる。

###### 1.3.2 昇温加熱試験

熱天秤試験においては 100°C から重量減が始まり、250°C 位いからこれが激しくなり、5 分間で 20% の重量減を示し、以後は重量減の速さが鈍る。フラスコ内での加熱物では 150°C からはっきりした融点降下を示し、195°C で急にタール状になる。この時黄色の分解ガスを発生する。なお、ノクセラール CZ を示差熱分析（島津製 DT-10 型使用、昇温速度 8°C/min、雰囲気 空气中）した結果、98～120°C に吸熱ピーク（試料の融解による）、210～225°C に 3 本の発熱ピークがあらわれた（図 2 参照）。この発熱は試料の分解によるものと思われるが、熱天秤試験の結果との間に若干の温度差がみられるのは、昇温速度の相違によるものと思われる。

1.4 ノクセラー CZ の熱分解に関する考察

定温加熱試験と昇温加熱試験に共通の現象として、重量減が 1.5% に達する頃から融点降下が始まる。これは定温加熱試験では 102°C、2~3 時間であり、昇温加熱試験では 145°C からであり、同時に色状にも変化があらわれ始める。この温度条件で熱分解がおこり始めると考えられる。図 2 の D<sub>1</sub> (145°C) は熱分解の開始温度、D<sub>2</sub> (170°C) は熱分解反応の活性化温度、D<sub>3</sub> (200°C) は熱分解の第 1 段階が終る温度と推定される。D<sub>3</sub> 点で急に試料が黒色化シタル状物になるが、このタル状物から相当量の mercaptobenzothiazole (ノクセラー M) が分離されたことから、分解の第 1 段階は mercaptobenzothiazole と Cyclohexylamine の結合部が切れるものと推定される。

なお、ノクセラー CZ の水分測定条件として、弊社ならびに J I S 規格では 50~55°C、4 時間を採用している。これを便宜上 70~75°C、2 時間を採用されているのを見かける。この場合、測定条件の相違により水分の値には大きな開きを生じ、後者の場合は規格 (0.30% 以下) 外になることが多い(図 1 参照)。したがって、ノクセラー CZ の水分測定条件は 50~55°C、4 時間の方が適当と思われるのでその点留意されることが望ましい。

図 1 ノクセラー CZ の定温加熱変化

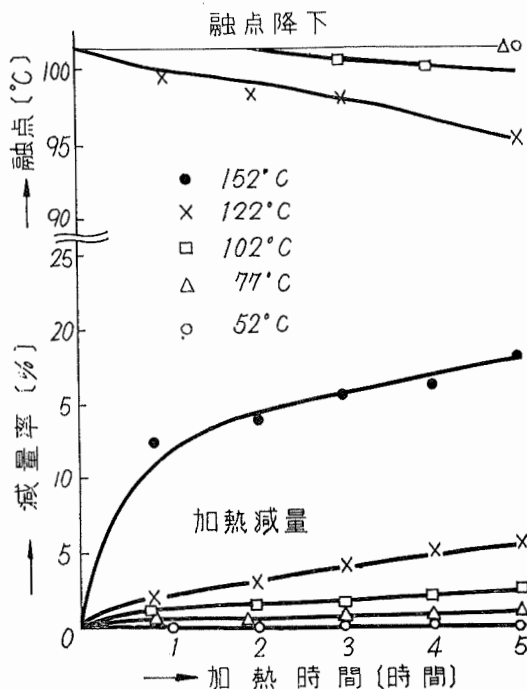
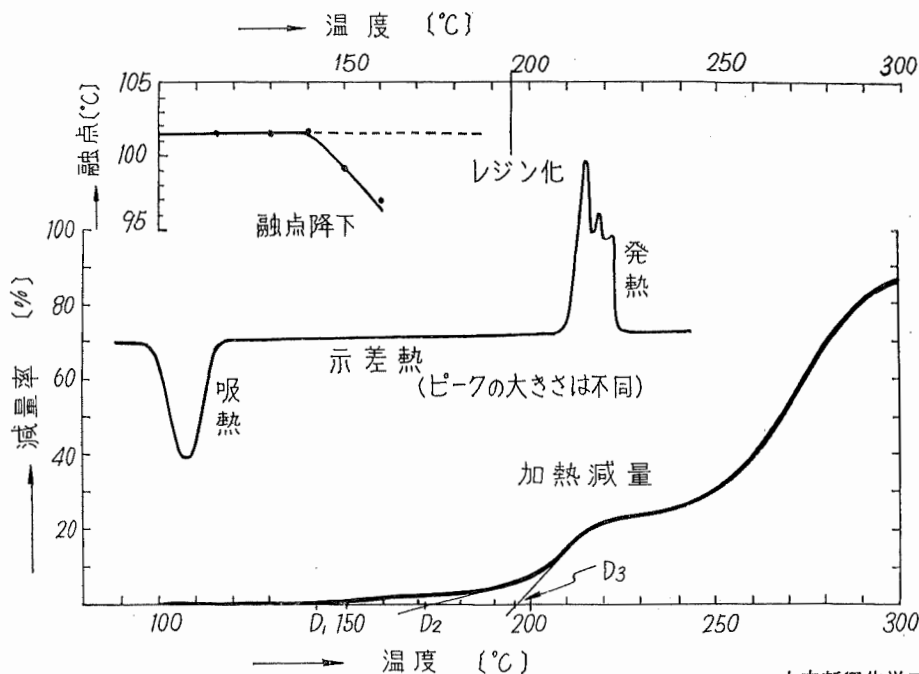


図 2 ノクセラー CZ の昇温加熱変化



大内新興化学工業株式会社