

「ゴム薬品50年の歩みとNOC技術ノート」その1

太智 重光（生産研究開発本部・生産管理部）

1. はじめに

日頃は、NOC技術ノートをご愛読いただきありがとうございます。NOC技術ノートは1961年に日本ゴム協会誌に第1号を連載し始めてから50年が経過し、今回で600号を数えるに到りました。ゴム製品の製造に携わっておられる方々のお役にいささかでもたればとの思いで、弊社研究部門で得られた研究成果、有機ゴム薬品の性能・使用方法をNOC技術ノートで紹介してまいりました。ゴム関連産業は、自動車産業の成長に歩調を合わせて発展すると共に、各国での経済環境の変化および法規制の影響を受けて今日に至っております。

図1には、1960年以降の国内の天然ゴムおよび合成ゴムの消費量の推移とゴム産業を取り巻く社会環境の主な出来事を記載しました。一方、ゴム薬品の多くがタイヤおよび自動車関連部品に使用されるため、自動車関連産業の経済環境の変化の影響を受けながら変遷し、その傾向はNOC技術ノートで紹介される内容からも垣間見る事ができます。

今回、NOC技術ノートが連載開始以来50年（600号）の節目を迎えるに際し、過去50年間のゴム薬品の移り変わりを、10年間を一区切りとして振り返り、自動車関連

産業を中心とした社会ニーズの変遷とゴム薬品の動向について、その折々に紹介されたNOC技術ノートも引用し、今回から3回にわたって紹介いたします。

2. 1961 - 1969年

ゴム薬品の歴史は古く、1960年代までにはノクセラー CZ, MSA, ノクラック 224, NS-6, バルノック Rなどの、現在でも幅広く使用されているゴム薬品の多くが、既に商品化されている。1964年の東京オリンピックの開催に象徴されるように、1960年代は高度経済成長のスタートを切ると共に、環境汚染が大きな社会問題となった10年であり、この様な時代背景のもとでNOC技術ノートの連載が開始された。初期のNOC技術ノートには加硫促進剤の使用法に関する報告が多く、また複数の加硫促進剤の併用による新たな性能も見出され、一部は混合加硫促進剤のノクセラー Mix No.1, No.2, No.3およびEP-50などの商品化に至っている（NOC技術ノート No.46～53, No.60～63）。また現在でも耐熱性加硫ゴム製品を製造する際に欠く事のできないノクセラー TT, TRA, MDBを用いた無硫黄加硫、およびノクセラー TSを用いた低硫黄配合加硫について、加硫挙動や加硫ゴムの耐熱性についての評価結果がNOC技術ノートで紹介されている（TT/TRAの無硫黄加硫；

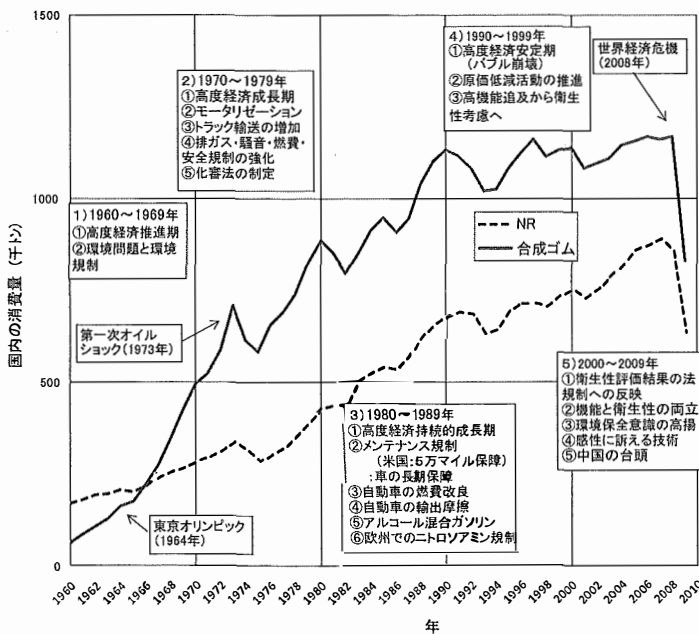


図1 国内の天然ゴムと合成ゴムの消費量の推移と特記事項

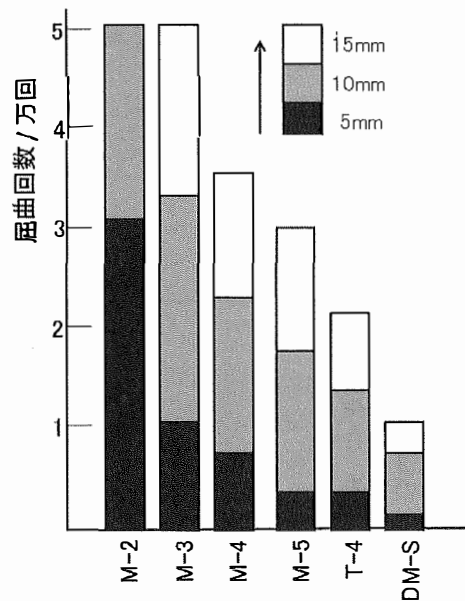


図2 MDB, TTによるNR無硫黄加硫物の屈曲き裂試験 (NOC技術ノート No.83, 配合等は表1参照)

表1 MDB, TTによるNRの無硫黄加硫
(NOC技術ノート No.82)

| | 老化時間 [h] | TB [MPa] 老化後は, 変化率% | EB [%] 老化後は, 変化率% |
|------------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|
| M-2 MDB (1.0) | 0 | 16.3 | 530 |
| | 48 | -28 | -13 |
| | 96 | -51 | -15 |
| | 168 | -78 | -15 |
| M-3 MDB (2.0) | 0 | 23.5 | 550 |
| | 48 | -25 | -18 |
| | 96 | -45 | -27 |
| | 168 | -63 | -31 |
| M-4 MDB (4.0) | 0 | 25.6 | 510 |
| | 48 | -18 | -18 |
| | 96 | -37 | -31 |
| | 168 | -54 | -33 |
| M-5 MDB (5.0) | 0 | 26.2 | 460 |
| | 48 | -19 | -22 |
| | 96 | -33 | -30 |
| | 168 | -48 | -39 |
| T-4 TT (4.0) | 0 | 24.8 | 470 |
| | 48 | -21 | -17 |
| | 96 | -33 | -28 |
| | 168 | -44 | -34 |
| DM-S DM (1.0) 硫黄 (2.5) | 0 | 24.0 | 460 |
| | 48 | -49 | -41 |
| | 96 | -64 | -59 |
| | 168 | -78 | -72 |

NR 100, ステアリン酸 3, ZnO 5, HAF 40, 加硫促進剤: 表中記載

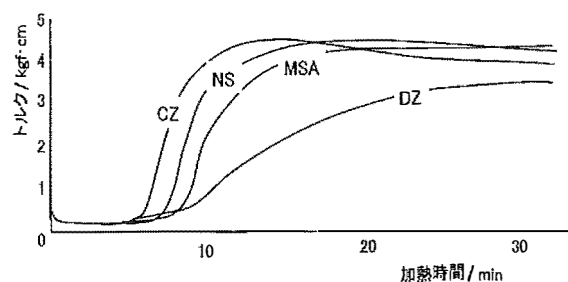
加硫時間: 140°C, 40分 (MDB (4.0) は, 30分)

老化温度: 100°C

NOC技術ノート No.58, 59, 64~72, MDBの無硫黄加硫; NOC技術ノート No.81~84, 97, TSの低イオウ配合加硫; NOC技術ノート No.73~77). 表1および図2にはMDBとTTを用いたNR無硫黄加硫物の耐熱老化試験と屈曲き裂試験の結果を示す (NOC技術ノート No.82, 83). MDBによる無硫黄加硫物は優れた耐熱生と耐屈曲き裂性を示しており, これら一連の情報は改めて見直して参考になるデータも, なくない

3. 1970年-1979年

1970年代は日本経済が飛躍的に成長し, モータリゼーションによる乗用車の大量生産およびトラック輸送が国内輸送の主力となった時代で, スチールラジアルタイヤが普及した年代でもある. それに伴い遅効性加硫促進剤で厚物加硫に適し, 金属との加硫接着性能にも優れたノクセラ-



■3 スルフェンアミド系加硫促進剤のNRに対する加硫促進能 (NOC技術ノート No.101)

NR 100, ZnO 5, ステアリン酸 3, 硫黄 2.5, HAF 40, 加硫促進剤 0.5×10^{-2} mol

DZの需要も増大した. この需要に呼応してNRに対するDZの加硫挙動や加硫物の物性が紹介されている (NOC技術ノート No.94, 101~102). 図3には各種スルフェンアミド系加硫促進剤を用いたNRの硫黄加硫曲線を示す (NOC技術ノート No.101). 図3よりDZは加硫速度が遅く, 厚物加硫に適していることがわかる. トラック輸送時代の幕開けと共に224の需要も順調に推移し, その形状も計量操作性を考慮してフレークから現在の粒状に改善された. なお, 224の基本成分である2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンのモノマー成分を, 別途合成単離した後に重合させる事で純度を高め, プルームがなく不溶性硫黄の可溶性化にも影響の小さい改良タイプ (FR) が1970年代に開発され商品化されている.

一方, 1970年代に入ると主力老化防止剤であったN-フェニル-2-ナフチルアミン中に含有されていた不純物の衛生性が社会問題となり, その多くが老化防止効果の持続性に優れたジアリル-p-フェニレンジアミン系老化防止剤に切り替えられた. 一方, NBR用安定剤としてはアルキル基で置換されたジフェニルアミン誘導体のノクラックODAが主流となると共に, CRやNRに対する高い老化防止効果も報告されている (NOC技術ノート No.202, 245).

素練り促進剤としては, それまで多く使用されていたペンタクロロチオフェノール (PCTP) を主原料とした製品の改良検討が行われ, 当社でもノクタイザーSKとして商品化すると共に, NRおよびSBRに対してPCTP系より優れた素練り促進効果を示す事を紹介している (NOC技術ノート No.201, 203, 242).

なお, 1973年には化審法と安衛法が制定され, 新規化学薬品の商品化に際し衛生性の評価が義務付けられた.

大内新興化学工業株式会社 <http://www.jp-noc.co.jp>