

「ゴム薬品50年の歩みとNOC技術ノート」その3

太智 重光 (生産研究開発本部・生産管理部)

5. 1990年-1999年

バブル崩壊と時期を同じくして、ゴム関連分野でも省エネ、原価低減活動が各社で精力的に推進された。ゴム薬品関連では汎用品の224を用いた配合が再評価されるとともに、シランカップリング剤で処理されたシリカ系充てん剤をカーボンブラックと併用することにより、加硫ゴムの強度を維持しつつタイヤでの燃費改良が可能となり大きな話題となった。

欧州でのN-ニトロソアミンの環境規制に対応すべくTTなどを使用した配合の見直しも精力的になされ、ノクセラ-TOT-N, ZTC, TBZTDに注目が集まった。TOT-Nについては、問題となるN-ニトロソアミンが大気中に放出されないことが確認されるとともに(技術ノートNo.387)、CZと併用して硫黄加硫を行うと、表5, 6に示すように熱的に安定なモノ及びジスルフィド結合が多めに形成され、耐熱性の優れた加硫ゴムが得られることを見出した

表5 CZとTOT-Nの併用によるNR加硫ゴムの耐熱性の改良 (NOC技術ノートNo.392)

加硫促進剤 () 内 phr	加硫 時間 min	老化 時間 hrs	TB (初期,MPa) 変化率%	EB (初期,%) 変化率%
CZ (1.0)	20	0	(27.8)	(490)
		24	- 51	- 33
		48	- 72	- 49
		72	- 83	- 69
CZ (0.5) TT (0.2)	10	0	(27.1)	(480)
		24	- 37	- 25
		48	- 69	- 46
		72	- 80	- 65
CZ (0.5) TET (0.2)	10	0	(27.2)	(480)
		24	- 35	- 25
		48	- 65	- 46
		72	- 80	- 63
CZ (0.5) TBT-N (0.3)	12	0	(27.5)	(490)
		24	- 33	- 22
		48	- 65	- 43
		72	- 75	- 63
CZ (0.5) TOT-N (0.4)	15	0	(27.3)	(490)
		24	- 32	- 22
		48	- 60	- 41
		72	- 72	- 51
CZ (0.5) TOT-N (0.8)	15	0	(26.9)	(470)
		24	- 24	- 19
		48	- 54	- 38
		72	- 63	- 47

配合; NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF 40, 硫黄 1.5, 加硫促進剤 表中記載 加硫温度 145°C, 老化温度 100°C

表6 CZとチウラム系加硫促進剤の併用系による加硫ゴムの硫黄架橋鎖の分布¹⁾

加硫促進剤 () 内 phr	加硫 時間 min	スルフィド結合の割合 %		
		モノー	ジ-	ポリ-
TT (0.20)	10	21.4	10.0	68.6
TET (0.25)	11	24.9	11.8	63.3
TBT-N (0.49)	12	27.7	12.6	59.7
TOT-N (0.75)	14	32.9	14.2	52.8

配合; NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF 40, CZ 0.5, チウラム系加硫促進剤 8.37 × 10⁻⁴ mol, 硫黄 1.5
加硫温度; 145°C

(NOC技術ノート391~391).

ジアリル-p-フェニレンジアミン系老化防止剤に匹敵する高い老化防止効果を長期間にわたって維持できる老化防止剤の組合せの検討も精力的に行われ、NR及びSBR用としては224/6C(増量)の組合せが、CR用としては6C/ADの組合せに注目が集まった。当社でも長期劣化に有効な老化防止剤を探索した結果、図5に示すように224/6C/ノクラックMBZの組合せが、NR硫黄加硫ゴムに対し、100°Cで1,000時間後も優れた老化防止効果を示すことを見出している(NOC技術ノートNo.435)。

ノクタイザーSK(しゃく解剤)の改良もなされ、ゴム混練りに時に飛散しにくく、また優れたしゃく解効果を有したノクタイザーSDが商品化されるとともに、NRに対する大きなしゃく解効果が報告されている(NOC技術ノートNo.403, 563~564)。

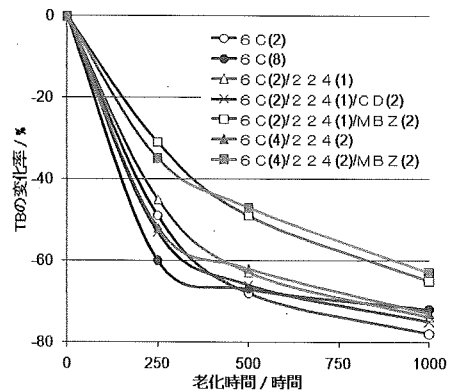


図5 ゴムの長期劣化に対する老化防止効果 (NOC技術ノートNo.435)

配合; NR 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, FEF 40, ナフテン系油 10, サンノック 1, CZ 1.5, TOT-N 1.0, 硫黄 0.8, 老化防止剤 文中記載
加硫条件; 150°C × 9~12分, 老化温度; 100°C

6. 2000年—2010年

ゴム製品に求められる性能も、これまでの高強度や耐久性といった加硫ゴムの基本特性に加えて、自動車の乗り心地に代表される感性に訴える内容も重要視されだした年代でもある。自動車の乗り心地に対するエンジンの振動の影響の研究も進み、それとともに防振ゴムの改良も精力的になされた。当社でもTOT-Nとスズ化合物の併用系をA練り時にカーボンブラックと共に混練りすることにより、図6に示すように防振ゴムの特性を向上させ得ることを見出し出している（NOC技術ノートNo.418, 419, 421, 422, 494）。

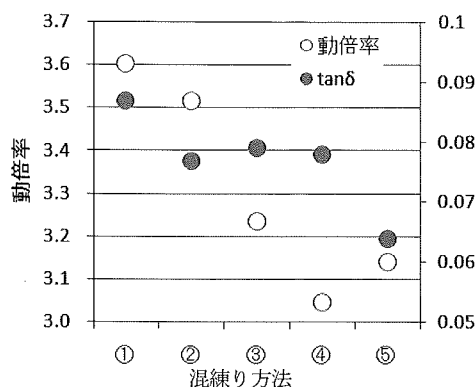


図6 TOT-Nと助剤DSによる動倍率の抑制
(NOC技術ノートNo.418)

配合；NR 100, ステアリン酸1, 酸化亜鉛5, 6C 1, CZ 1, 硫黄 2
混練り方法；①TOT-N/助剤DS無し

- ②TOT-N (2) →B練り, 助剤DS無し
- ③TOT-N (1.0) /助剤DS (1.0) →A練り
- ④TOT-N (2.0) /助剤DS (2.0) →A練り
- ⑤TOT-N (2.0) →A練り, 助剤DS無し

化学物質の有害性評価に関しては、化学薬品の数量に応じた有害性評価を義務付けたREACHの欧州での実施及び改正化審法での優先評価化学物質の選定と有害性評価実施の動きからわかるように、現在は低い有害性と環境負荷も少ない薬剤を用いて従来の機能を発現する配合設計が求められている。このような状況を背景にN-ニトロソアミンの環境濃度規制に該当しないTBZTDの単独あるいは各種加硫促進剤と併用した場合のEPDM, NR, NBR等に対する加硫挙動と加硫ゴムの耐熱性についての詳細な評価結果が報告されている（NOC技術ノートNo.521～534, 543）。

ゴム薬品の有害性に関し、加硫ゴムから水中への加硫促進剤の溶出性という観点からの評価もなされ、過マンガン酸カリウム消費量を指標に評価を実施した結果、表7に示すように高分子量のTOT-NやZTCを加硫促進剤として使用すると、低い過マンガン酸カリウム消費量を示し、加硫ゴムから加硫促進剤が水中に溶出し難いことが確認されている（NOC技術ノートNo.463～470, 475）。

7. 終わりに

NOC技術ノートの連載が開始された1961年以降、50年間のゴム薬品の変遷について振り返ってみた。バブル崩壊前の30年間は、日本経済の急成長を象徴するかのようにより機能や性能面で優れた新規ポリマーや新規ゴム薬品等が開発されるとともに、それに適合する推奨配合も提案されてきた。これに対してバブル崩壊以降、現在までの20年間は、化学物質の有害性や環境負荷についての関心が高まるとともに、既存品の有害性評価も逐次実施され、有害性評価結果を法規制に反映させる作業も進められている。このような傾向はREACHや改正化審法等を推進力として、世界的傾向として推移していくと考えられる。このことは各種添加剤が、これまでの「性能や機能を競争する時代」から「有害性による淘汰の時代」に移ったことを示唆し、化合物の有害性が低く、環境負荷も少ない既存のゴム薬品を組合せて目標とする性能を有したゴム製品を製造し得る配合技術が、従来にも増して必要とされる時代に入ったと考えられる。

今後とも、NOC技術ノートがゴム製品の製造に携わっている技術者の方々の日々の研究・工程改善の一助になれば、これ以上の喜びはありません。

なお、今回の総説をまとめるに際し、著者の不勉強のため至らなかった点多々あると思っておりますが、ご指摘・ご叱正のほど宜しくお願い申し上げます。

表7 加硫ゴムの過マンガン酸カリウム消費量
(NOC技術ノートNo.464, 465, 467)

加硫促進剤 1.0phr	消費量 ml/ℓ	加硫促進剤 1.0phr	消費量 ml/ℓ
TT	21.2	TOT-N	5.2
TET	16.3	TS	32.5
TBT-N	11.3	TRA	11.7
PZ	17.9	ZTC	6.5
EZ	11.4	PPD	37.4
BZ	9.8	TTCU	9.1
PX	13.0	TTTE	17.0
ZP	14.7	TTTE	10.6
M	20.4	MDB	176.1
DM	211.4	CZ	196.9
MZ	54.5	NS	190.0
M-60	67.3	MSA	138.2
64	117.1		

配合；IR 100, ステアリン酸 1, 活性亜鉛華 0.5, 硫黄 1.5
TBT-N, TOT-N は, 1.5phr
加硫温度 145℃, JIS S6200-7:1997 に準拠

参考文献

- 1) 太智重光, 小林幸夫, 山本義公; 日本ゴム協会誌, 69, 223 (1996)

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