

# ジエン系ゴム用加硫剤の特徴と 最近の配合技術（１）

森田 雅和

Masakazu Morita

三新化学工業株式会社

## 1. 緒言

天然ゴム(NR)、SBR、BR、NBRなど、二重結合(ジエン分)を主鎖に有している、いわゆるジエン系ゴムは、通常、硫黄によるゴムの加硫が行われている。また、IIR、EPDMやHNBRなども、主鎖の一部あるいは側鎖に架橋サイトとなるジエン分を有しており、特殊な用途を除くと硫黄加硫が行われるケースが多い。

一方、これらのジエン系ゴムは、有機過酸化物加硫(以下、PO加硫という)を行うことも可能であり、耐熱要求が年々厳しさを増している自動車用ゴム部品などをはじめとして、硫黄加硫に次ぐゴムの加硫方式としてPO加硫が採用されることも多くなってきた。

そこで、本稿においては、現在日本国内で市販されているジエン系ゴム用の硫黄系加硫剤及びPO系加硫剤・共架橋剤の特徴と配合技術に関して、できる限り最新の情報や特許等を盛り込んでまとめた。

## 2. 硫黄系加硫剤

### 2.1. 硫黄系加硫剤の分類

日本国内で市販されている硫黄系加硫剤の分類<sup>1)</sup>を表-1に示す。

ところで、国内における硫黄の総需要量は、表-2に示すように、年間約100万t(1996年)と見込まれており、大半は、硫酸や合成繊維、二硫化炭素などの原料として用いられている<sup>2)</sup>。一方、ゴム用加硫剤として使用されている硫黄量は、年間約3万t(1995年)<sup>3)</sup>であり、これに後述の不溶性硫黄や他の加硫剤(及び加硫促進剤など)の原料として使用されている硫黄をプラスしても、ゴム分野で利用されている硫黄は、総需要量の数%程度にすぎない。

このことは、かつて追飛氏が指摘<sup>4)</sup>されたように、硫黄の持つ激しい多面的反応性を示すことにも通じており、ゴム配合技術者としても認識しておくべきことであろう。

表-1. 硫黄系加硫剤の分類

a. 硫黄 (Sulfur or Sulphur)
(1) 粉末硫黄 (Powdered sulfur)
(2) 沈降硫黄 (Precipitated sulfur)
(3) コロイド硫黄 (Colloidal sulfur)
(4) 表面処理硫黄 (Surface treated sulfur)
(5) 不溶性硫黄 (Insoluble sulfur)
b. 硫黄化合物 (Sulfur compounds)
(1) 塩化硫黄 (Sulfur monochloride)
(2) 二塩化硫黄 (Sulfur dichloride)
(3) モルホリン・ジスルフィド (Morpholine disulfide)
(4) アルキルフェノール・ジスルフィド (Alkyl phenol disulfide)
(5) 高分子多硫化物 (Polysulfide)
(6) 硫黄を含む加硫促進剤 (Accelerators containing sulfur)

表 - 2 . 国内の総合硫黄需給バランス

単位：千トン

内訳	年度	1995年(実績)	1996年(見込み)
	生産		1,667
需要		961	1,006
	二硫化炭素	49	47
	紙・パルプ	12	12
	合成繊維	279	285
	硫酸原料	491	545
	その他	130	117
輸出		701	685

## 2.2. 各硫黄系加硫剤別の特徴と最近の配合技術

### 2.2.1. 粉末硫黄

ゴム用硫黄の中で最も多量に、かつ広範囲に使用されているのが、硫黄を粉砕（及び分級）した粉末硫黄である。

表 - 3 に J I S 規格，表 - 4 に商品リストを示す。

ゴムとの反応性は、その粉末度（比表面積）に支配されるといってもよいので、一般的には、200メッシュあるいは、それ以上の微粉硫黄が用いられている。

硫黄の分散性が劣る N B R などでは、325メッシュあたりのものが使用されるケースが多い。しかし、あまり微粉子のもを用いると、混練時に二次凝集を起こし、逆に分散不良を起こしたりする場合がある。

油処理硫黄は、硫黄の飛散防止を目的（危険性，ハンドリング性）としたものと考えられるが、オイルのみによる処理品は、長期の保管中に凝集（油ダマ）が生じやすいので注意を要する。したがって、ゴムへの分散性の改善を目的とした、後述の表面処理硫黄とは、同系列のものと考えない方がよいと思う。

なお、硫黄に関する基礎知識、具体的な用法等については、前述の追飛氏が、「イオウ談義」と題して、わかり易く報文を連載<sup>4)</sup>しておられるので、ぜひ参照願いたい。

表 - 3 . ゴム用粉末硫黄 [ JIS K6222-1977 ]

試験項目	1 種	2 種
酸性分 ( 硫酸として ) %	0.02以下	0.03以下
灰 分 %	0.1 以下	0.1 以下
水 分 %	0.5 以下	0.5 以下
ふるい残分 %	149 μm全通 , 74 μmで0.5 以下	149 μmで0.01以下
二硫化炭素不溶分 %	0.5 以下	0.5 以下

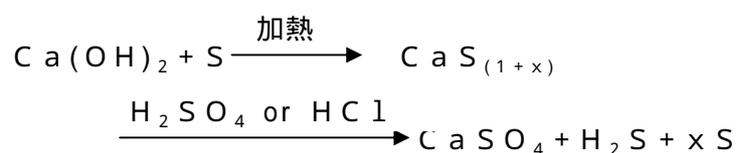
表 - 4 . 粉末硫黄の商品リスト

商品名	品 種	メーカ名
金華印微粉硫黄	150mesh(105 μ) JIS 2 種相当品 200 ( 74 ) JIS 1 種相当品 300 325 ( 44 )	鶴見化学工業
微粉硫黄	120mesh(125 μ) 150 (105 ) JIS 2 種相当品 200 ( 74 ) JIS 1 種相当品 325 ( 44 ) 500	細井化学工業

油処理硫黄 : 150,200meshの硫黄に、5,10%の油を混入した製品。  
 金華印油入微粉硫黄 ( 鶴見 )  
 オイルサルファー ( 細井 )

## 2 . 2 . 2 . 沈降硫黄

本来は、下式に示す湿式法によって沈殿させて得られる微粉硫黄であることから、沈降硫黄と称されたものである。



現在では、機械的に粉碎した500~600メッシュの超微粉硫黄のことを指しているようである。上質の製品等に用いられる特殊グレードの硫黄である。

### 2.2.3. コロイド硫黄

沈降硫黄または粉末硫黄を、分散剤とともに、ボールミルまたはコロイドミルにかけて硫黄の糊状物をつくり、乾燥して固形にしたもの、あるいは、ゾル状のものが市販されている。平均粒度は、1～3μと極めて微細である。一般的には、50%濃度の水分散体（ゾル状）がラテックス用としてよく用いられている。

### 2.2.4. 表面処理硫黄

硫黄のゴムへの混入分散性を助けるために、硫黄粒子の表面を有機分散剤（界面活性剤、オイルなど）および/または無機分散剤（カーボンブラック、炭マグなど）で処理したもので、表-5のように、各種タイプのものが商品化されている。

また、近年、国内でもかなり使用されるようになってきた、各種ポリマーをバインダーとしたマスターバッチ・タイプの硫黄（80%品、50%品など）も、この表面処理硫黄の範ちゅうに入ると思う。

以上の沈降硫黄、コロイド硫黄及び表面処理硫黄に関しては、古くから常用されていること、あるいは各社の配合上のノウハウとされていることもあるためか、最近の文献や特許上には、ほとんどでてこなかった。

表 - 5 . 表面処理硫黄の商品リスト

商品名	全硫黄分(%)	分散剤(%)		メーカー名
		有機	無機	
Salfux A	90			鶴見化学工業
200S	99.5			
200SS	97.5			
MC	98			
PS	99.5			
PMC	97.5			
Structol SU109	95	5	-	イスアント・イス・ジャパン
SU105	83	16	1	
SU135	50	25	25	
Black Bird Brand Sulfur			カーボンブラック 0.5～1.0	C.P.Hall
Spider Brand Sulfur			炭マグ 2.2	

## 2.2.5. 不溶性硫黄

不溶性硫黄は、表 - 6<sup>4)</sup>に示すように、硫黄の同素体の一種（ミュ - サルファー， $S_{\mu}$ ）であり、無定形のポリマー状硫黄（M.W. は、100,000～300,000といわれている）であるが、ゴムに不溶という性質を生かして、未加硫生地における硫黄のブルーミング防止を主目的として使用されている。

不溶性硫黄は、現在、日本国内だけで、推定で年間約1万2,000～3,000t使用されており、ゴム用硫黄の年間使用量約3万t（不溶性硫黄は、統計に含まれていない）と比較しても、その位置付けは、重要視されるべきであろう。ところが、日本ゴム協会編の単行本「ゴム技術の基礎」においても“加硫剤として使用されている硫黄は、ほとんどが粉末硫黄である。不溶性硫黄は、二硫化炭素に溶けない硫黄で、未加硫ゴムでのブルームが生じないので、淡色あるいは鮮明色のゴム製品に好んで使用される。不溶性硫黄は、加熱、経時変化によって可溶性硫黄に変化する。”と記載されているのみである。実際のところ、そのほとんどをタイヤメーカーが使用（ゴムとスチールコードとの直接加硫接着配合における硫黄のブルーミングによる接着不良の防止が目的）しているため、一般のゴム製品メーカーにはあまり関心のある硫黄ではないのかもしれない。

ここでは、不溶性硫黄に対するニーズの移りかわりについて述べることによって、その特徴の一部を明らかにしてみたい。

ゴム用不溶性硫黄は、SRIS 1102 - 1976に規格化されているが（表 - 7）、現在、商品化されているものは、60%グレード品（SRIS 1種に相当）及び90%グレード品（2種よりも高純度）である。

表 - 6 . 硫黄の同素体の性状

転移温度	同素体	性状	色相	$CS_2$ 不溶解分	比重
常温	(アルファ)	$S_8$ 斜方系結晶	黄色	可溶	2.07
96	(ベータ)	$S_8$ 単斜系結晶	黄白色	可溶	1.96
114 (融点)	(ラムダ)	$S_8$ 無定形粘体	淡白色	可溶	1.92
160	$\mu$ (ミュ)	$S_{8以上}$ 無定形ゴム状	褐色	不溶	1.95
446 (沸点)	(パイ)	$S_{6-2}$			
1000	イオウ蒸気	$S_{2-1}$			

表 - 7 . ゴム用不溶性硫黄 [SRIS1102-1976]

項目	1種	2種
酸性分（硫酸として）%	0.05以下	0.05以下
灰分 %	0.3 以下	0.3 以下
加熱減量 %	0.5 以下	0.5 以下
ふるい残分 %	0.5 以下	0.1 以下
二硫化炭素不溶分 %	60.0 以上	80.0 以上

60%グレード品(表-8)は、現在、2,000~3,000t/yの使用量と推定されるが、タイヤのスチールラジアル化が進み、より高品質である90%グレード品に年々ってかわっていったのが現状のようである。わが国では、日本乾溜工業が1958年(S33年)から開発に取り組み、1962年(S37年)から「セイミサルファー」という商品名で量産を開始し、タイヤ・メーカーなどに供給をはじめた。それまでの不溶性硫黄は、アメリカのストーファー社(現Flexsys)が世界唯一のメーカーであり、1940年代には、生産を開始していた(90%グレード品)といわれている<sup>5)</sup>。

不溶性硫黄で、現在主流をなしているのは、90%グレード品(表-9)であり、現在、1万t強/yの使用量と推定されている。不溶性硫黄の90%グレード品は、1970年後半からのスチールラジアルタイヤの市場拡大と共に需要が急増し、1981年(S56年)に鹿島工業(現Flexsys)がストーファー社の技術を導入して、生産を開始したのに続いて、1984年(S59年)から、三新化学工業及び四国化成工業が相次いで生産を開始した<sup>6)</sup>。

90%グレード品のほとんどは、20%オイルコーティング品である。これは、ゴムへの分散性の改善(通常硫黄よりもかなり劣るため)及び飛散の防止(安全対策)を主目的としている。不溶性硫黄は、通常硫黄よりも吸油量が相当高いため、油処理品であっても、長期保管等によって凝集塊をつくるようなことはない。

オイルコーティングなしのタイプもあるが、現在ではほとんど需要がない。また近年では、一部ユーザーの要求から、低オイルコーティング品(10%オイル)も出荷されている。不溶性硫黄の品質改善に対するユーザーのニーズとしては、主に次の2点が挙げられる。

ひとつは、タイヤ・メーカーからの要求が強かった熱安定性の向上である。一般タイプでは、混練り温度が110~120になると、不溶性硫黄分が大幅に低下するため、生産性の向上及び品質管理面において問題があったからである。そこで、1989年(H1年)にアクゾ・カシマ(元鹿島工業, 現Flexsys)が、110~120における耐熱性を改善したタイプを発表した<sup>7)</sup>のに続いて、三新化学工業、四国化成工業でも同等のタイプを上市し、現在では、タイヤ・メーカーの大半は、これらの耐熱タイプを使用するに至っている。

表-8. 不溶性硫黄の商品リスト(60%グレード品)

商品名	全硫黄分(%)	オイル分(%)	メーカー名
セイミ SA	(100)	(-)	日本乾溜工業
SB	(100)	(-)	
SC	(100)	(-)	
Crystex 60 OT10	90	10	Flexsys

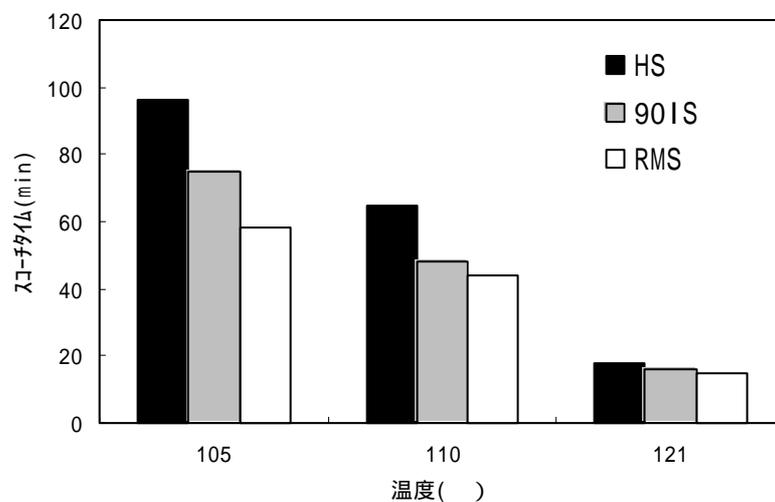
表-9. 不溶性硫黄の商品リスト(90%グレード品)

タイプ	商品名	全硫黄分(%)	オイル分(%)	メーカー名
一般タイプ	Crystex OT20	80	20	Flexsys
	サンフェル	80	20	三新化学工業
	ミュークロンOT	80	20	四国化成工業
耐熱タイプ	Crystex HSOT20	80	20	Flexsys
	サンフェルEX	80	20	三新化学工業
	ミュークロンHS	80	20	四国化成工業

不溶性硫黄は、本質的に120℃を越えた温度では、急激に通常硫黄に転移し、通常硫黄と同様の加硫挙動を示すが、耐熱タイプを用いると、120℃付近までゴムとの反応性が抑制されるため、スコーチタイムが長くなる傾向がある(図-1)<sup>8)</sup>。したがって、貯蔵中のスコーチ(ピン・スコーチ)防止に関しては、一般タイプよりも、さらに効果を発揮する。その反面、靴底などの釜加硫においては、加硫温度がゆるやかに上昇していくために、耐熱タイプを用いると、加硫時間が長くかかり、加硫不足になる可能性もあるので注意を要する。

もうひとつのニーズは、主として非タイヤ・メーカーからの分散性の改善である。

不溶性硫黄は、非タイヤ・メーカーにおいても、上述のピン・スコーチ防止及び硫黄の移行に伴う明色製品等の変色の防止を目的として幅広く使用されるようになってきた。しかし、ゴムへの分散性は、オイル処理品であっても通常硫黄よりも悪いため、細心の注意を払いながら混練りをする必要があった。そこで、各社から、分散性改良タイプの不溶性硫黄として各種形態のものが、非タイヤ・メーカー向け商品として販売されるようになってきた(表-10)。



HS:耐熱タイプ 90IS:一般タイプ RMS:通常硫黄  
 図-1. スコーチ・タイムの比較 (NR/HAFカーボン配合)

表-10. 不溶性硫黄の商品リスト (分散性改良タイプ)

商品名	全硫黄分(%)	オイル分(%)	その他の分散剤(%)	メーカー名
Crystex OT25	75	25		Flexsys
OT33	67	33		
OT50AS	50	35	15(シリカ)	
HSOT33	67	33		
HSOT33AS	67	25	8(シリカ)	
サンフェル Z	70	30		三新化学工業
サンミックス IS-60N	60	(NR <sup>+</sup> -S <sup>+</sup> -マスターバッチ)		
ミューロン OT-F		(粒度の調整による)		四国化成工業
サルファックス ISB	50	(SBR <sup>+</sup> -S <sup>+</sup> -マスターバッチ)		鶴見化学工業
Struktol SU109	75	24(有機分)	1(無機分)	イスアント・イス・ジャパン
SU 50	50	50( " )		
SU135	75	24( " )	1( " )	

不溶性硫黄から通常硫黄への移転は、熱だけではなく、他の添加剤によっても影響される。特に、塩基性の強い物質に接触すると、不安定となり、転移が促進される<sup>9)</sup>。したがって、塩基性の強い加硫促進剤や活性剤（例えば、DPG, H, アクチングSLなど）を含む配合系においては、転移が早く進むため、期待した効果（耐ブルーミング性、耐ピンスコーチ性）が得られない場合があるので注意が必要である。また、加硫促進剤とのプリブレンドによる貯蔵安定性についても同様のことがいえる<sup>9)</sup>。

老防TMQ（トリメチルジヒドロキノリンの重合体）は、耐熱性、耐屈曲亀裂性老防として、一般的によく使われているが、TMQ中の不純物が不溶性硫黄の転移に及ぼす影響が大きいといわれている。住友化学工業からは、「アンチゲンRD」（TMQ）の改良品として、このものの精製度を上げた「アンチゲンFR」が上市されており、不溶性硫黄を用いた配合系でも使用できるとしている<sup>10)</sup>。また、最近、ユニロイヤル・ケミカルからは、TMQと酸無水物との反応物（アミド化）が良いとの特許が発表された<sup>11)</sup>。

不溶性硫黄を用いた新しい配合技術に関しては、秋葉らによる研究が、いくつか発表されている<sup>12)</sup>が、実用的なゴム配合技術については、既に確立されているといってもよい。一方、その製法や品質、ハンドリング等の改良に関する特許は、現在も出題され続けており<sup>13)</sup>、今後もさらにこれらの改良は重ねられていくものと思われる。

#### 2.2.6. 塩化硫黄

#### 2.2.7. 二塩化硫黄

1846年、Parkesによって発明された冷加硫用の加硫剤である。冷加硫は、ガソリン、二硫化炭素などで2～4%程度に希釈し、これに未加硫ゴムを浸漬する加硫法であることから、薄物およびラテックス製品に適する。

ゴム用塩化硫黄（一塩化硫黄）は、SRIS 1103-1967にも規格化されているが、取り扱い上の問題（有毒、刺激臭のある液体、不安定など）もあり、現在では、いずれもほとんど使われていないと思われる。

#### 2.2.8. モルホリン・ジスルフィド

モルホリン・ジスルフィド（以下、DTDMと略す。表-11）は、EV加硫系やsemi-EV加硫系の配合において、しばしば登場する加硫剤であり、耐熱性、耐圧縮永久ひずみ性、耐スコーチ性、耐（硫黄）ブルーミング性等が要求される製品（特に、工業用品）において幅広く利用されている。

表 - 11 . モルホリン・ジスルフィド (DTDM)

化学構造式 等	商品名	メーカー名
<p>M . W . 236 ( 活性硫黄量 27.2% )            外観：白色～灰白色粉末            融点：120 以上</p>	バルノックR アクターR MS-R サンフェルR Sulfasan DTDM	大内新興化学工業 川口化学工業 精工化学工業 三新化学工業 Flexsys

放出される活性硫黄は、通常硫黄よりも反応性が非常に高いため、硫黄の一部あるいは全部を、トータル硫黄量を同量にしてDTDMで置換すると架橋度が著しく増大する。したがって、DTDMを添加して、架橋度をあわせるには、理論量の1/2程度の配合量で充分である。また、加硫ゴムは、モノ及びジスルフィド結合が多く生成するため、耐熱性等が向上する。

硫黄供与体 (Sulfur donor) としてのDTDMの性能や用法等に関しては、W.Hofmanが詳細な報文を公表<sup>14)</sup>している。

DTDMを添加すると、ほとんどの配合系において耐スコーチ性が向上する。この遅延機構については、1969年にE.N.Kavun<sup>15)</sup>らが、NR/DTDM(100/9.6)という単純な系ではあるが、UV分析によって反応過程の追跡を試み、次のように推察している。すなわち、加硫の過程において、明らかにテトラチオジモルホリンが中間体として生成していることから、この生成反応がゴムの架橋反応よりも優先して起こっているため、その間、スコーチが遅くなる、としている。

その他の応用例としては、EPDMにグラフト化をさせ、NRとの共加硫性の改質剤として用いた報文<sup>16)</sup>がある。その作用機構を図-2に示す。

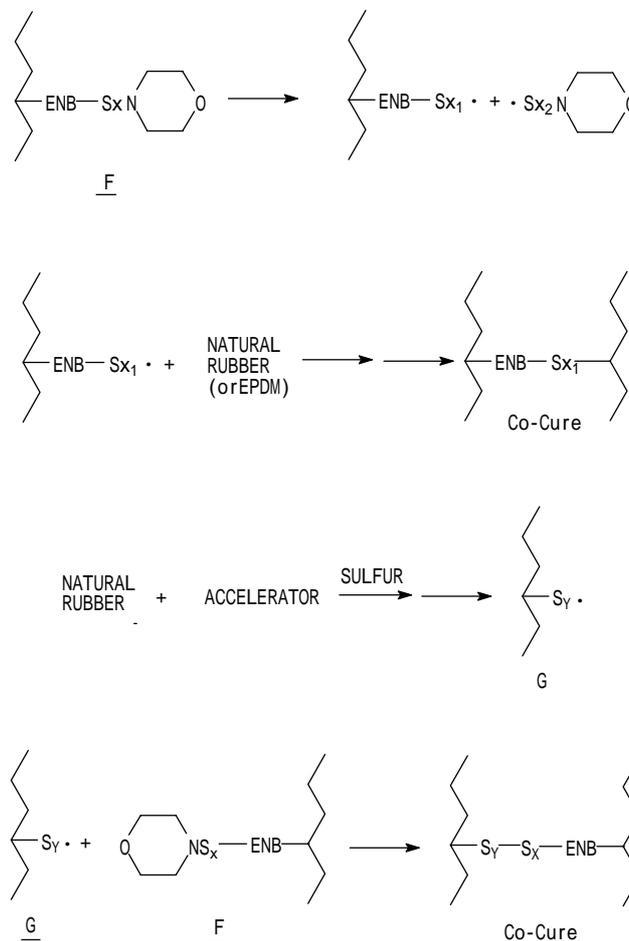


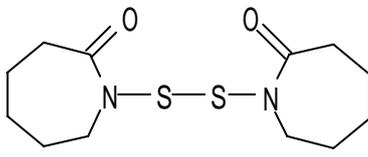
図 - 2 . EPDMへのグラフト化による改質

DTDMは、硫黄加硫が可能な、ほとんどの種類のゴムに利用できる優れた加硫剤であるといえるが、近年、ニトロソアミン(ニトロソモルホリン)による安全衛生上の問題から、特に、ヨーロッパ諸国では代替品の声が上がってきているため、その有力な候補のひとつとして、同

類の化合物であるジチオジカプロラクタム（DTDC）を併せて紹介しておく。

DTDC（表 - 12）は、日本国内においても、既存化学物質として登録（5-3874）されている。

表 - 12 . ジチオジカプロラクタム（DTDC）

化学構造式 等	商品名	メーカー名
 <p>M . W . 288 ( 活性硫黄量 22.2% )            外観：白色～灰白色粉末            融点：134 ( 原体 )</p>	Rhenocure S (80%マスターバッチ品)	Rhein-Chemie

化学構造上はDTDMに類似しているが、M.W.がDTDMよりも大きいため、活性硫黄量の比率が低く、単純にモル換算でいけば、DTDMの1.22倍の配合量が必要である。

渡辺らによって、DTDMとの比較試験例が発表されている<sup>17)</sup>が、DTDCは、DTDMと異なり、スコーチタイムがblankよりも短くなっている（表 - 13）。これは、カルボニル基の電子吸引性によって、SN結合が切れやすくなり、遊離の活性硫黄が早目に加硫に関与したためではないか、と推察している。

表 - 13 . DTDCとDTDMの比較

RCC # 1	100	100	100
ZnO # 1	5	5	5
ステアリン酸	3	3	3
硫黄	0.5	0.5	0.5
促進剤BBS (NS)	1.5	1.5	1.5
加硫剤CLDS (DTDC)		2.16 (0.0075mol)	
加硫剤DTDM			1.77 (0.0075mol)
V <sub>m</sub> (min.)	12.1	7.3	6.2
t <sub>5</sub> (min.)	70.2	39.1	85.3
t <sub>35</sub> (min.)	79.2	56.9	98.3
t <sub>30</sub> (min.)	9.0	17.8	13.0
t'c <sub>(10)</sub> (min.)	15.8	10.4	14.1
t'c <sub>(50)</sub> (min.)	17.6	14.4	16.8
t'c <sub>(90)</sub> (min.)	22.6	16.8	20.0
HL (N-m)	0.05	0.02	0.02
HM (N-m)	0.41	0.59	0.63

加硫時及び加硫後にDTDCから遊離する - カプロラクタム自体は、ナイロン6（ポリカプロアミド）の主原料であるが、DTDMから生成するモルホリンと比較して反応性が非常に高いという特徴を有しており<sup>18)</sup>、また、非汚染性耐オゾン老防として有効であることも発表

されている<sup>19)</sup>。

最近、DTDCに関して、単なるDTDMの代替にとどまらない特許が二件発表されており注目される。一件は、ゴムの発熱抑制剤としての利用<sup>20)</sup>、また、もう一件は、ホワイトカーボン配合におけるシランカップリング剤としての利用<sup>21)</sup>である。これらの特許にはその作用機構について明確な記載はされていないが、いずれも、上述した  $\gamma$ -カプロラクタムの反応性を利用したものと思われる。

以上のように、DTDCは、今後、価格及び供給面での見通しがたてば日本国内でも使用される可能性があるものと思う。

## 2.2.9. アルキルフェノール・ジスルフィド

現在、国内で市販されているアルキルフェノール・ジスルフィド（以下、APDSと略す）の商品リストを表-14に、推定される化学構造を図-3に示す。

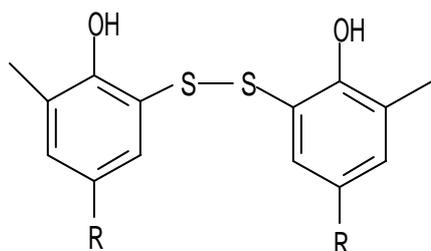
この化合物については、1946年にゴム用加硫剤としての報文<sup>22)</sup>がだされており、翌1947年には米国特許が出願<sup>23)</sup>されている。

APDSは、加硫温度で分解し、活性硫黄を放出するため、モノスルフィド、ジスルフィド結合が多く生成し、耐熱性の良い加硫ゴムが得られる。また、フェノール骨格のパラ位にあるR基は、第3級アルキル基（C<sub>4</sub>、C<sub>5</sub>、C<sub>8</sub>など）であり、タッキファイヤーとしての性能も発揮する。

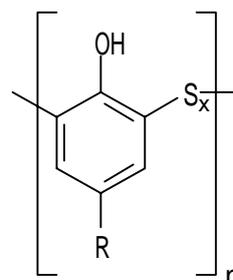
APDSは、ニトロソアミンを生成しないため、DTDMの代替にもなり得ると考えられるが、ジエン系ゴムにおいては、DTDMよりも加硫速度が遅く、架橋密度も低い。また、ゴムへの汚染性（着色）もあるため、単純に置換して用いることはできないと思われる。

表-14. アルキルフェノール・ジスルフィドの商品リスト

商品名	性状	軟化点 ( )	硫黄含有量(%)	メーカー名
Vultac2	かっ色～淡かっ色の粘性固体	50～60	21.8～23.8	Pennwalt
3	暗かっ色の粘性のない樹脂状固体	78～93	27.0～29.0	
4	かっ色の樹脂状固体	48～58	15.3～16.7	
5	かっ色の流動性粉末		20.0～22.0	
7	フレーク状	105～125	29.25～31.75	
710	フレーク状（#7のステアリ酸処理品）	75～95	26.4～28.4	
スミアンAP	淡褐色樹脂状	90～110		住友化学工業
V-200	淡褐色樹脂状	90～110		



アルキルフェノール・ジスルフィド



アルキルフェノール・スルフィド樹脂

図-3. アルキルフェノール・ジスルフィドの化学構造（推定）

主用途は、タイヤのインナーライナー用の加硫剤である。C1-IIR用の加硫剤として紹介されている例もあるが、C1-IIR単独配合では使用の意味が薄く、ほとんどは、NR/C1-IIRブレンド系における共加硫性、耐スコーチ性を目的とした加硫剤として使用されている。

1973年に、エクソン・ケミカルによって、C1-IIR/BR, C1-IIR/SBRブレンドゴムにおける詳細な試験例が報告<sup>24)</sup>されている。また、近年、同社から、サイドウォール配合(C1-IIR/EPDM/BR/NR)、カーカス配合(C1-IIR/NR)においても、APDSを使用した配合例が発表<sup>25)</sup>されている(表-15)。なお、BIIR(ブrom化IIR)のブレンド系においては、APDSを使用していないが、この系では、スコーチが非常に早くなるため<sup>25)</sup>、といわれている。

最近の報文では、NR/NBR系の共加硫剤<sup>26)</sup>としても、その有効性が確認されており、また、EPDMにグラフト化させることによって、NR/EPDMの共加硫性を改善する効果が、前述のDTDM及びDTDCよりも大きいという報文<sup>27)</sup>も発表されている(表-16)。

また、シトラコンイミド系化合物(Perkalink900など(Flexsys社品))と併用することによって、加硫戻り性が著しく改善されるという特許<sup>28)</sup>も最近発表された。

表-15. C1-IIRブレンド配合剤

サイドウォール配合		カーカス配合	
NR (SMR20)	20	C I I R (chlorobutyl 1066)	55
BR (1207)	35	NR (SMR20)	45
C I I R (chlorobutyl 1066)	35	カーボンブラック(GPF)	55
EPDM (Vistalon 7500)	10	ナフテン系オイル(Flexon 641)	5
カーボンブラック(N351)	40	フェノール・レジン(SP 1077)	8
ナフテン系オイル(Flexon 641)	12	ブレンド用均質剤(Struktol 40MS)	7
フェノール・レジン(SP 1077)	5	ステアリン酸	1
ステアリン酸	1	ワックス(Carbowax 3350)	0.4
硫黄	0.2	亜鉛華	3
亜鉛華	5	硫黄	0.75
促進剤DM	1	促進剤NS	1
APDS (Vultac 5)	0.5	促進剤DM	1
		APDS (Vultac 5)	0.8

表-16. EPDM用改質剤としての効果

EPDM用改質剤	M100 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)
なし	0.91	16.9	645
APDS	0.95	23.2	705
DTDC	0.92	21.7	730
DTDM	0.96	21.8	685

ポリマー：NR/EPDM 60/40

加硫系：硫黄/促進剤CBS(CZ) 2/0.6

## 2.2.10. 高分子多硫化物

商品名を「バルカー」と称されているこの高分子多硫化物（表 - 17）については、明確な化学構造が明らかにされていないが、一部の特許<sup>29)</sup>本文中への記載内容から、付加重合性モノマーMの大部分は、アクリロニトリルと推察される。

NBRに対する分散性が特に優れていることが一番の特徴だと思われるが、このこともアクリロニトリル変性であろうことを裏付けている。NBRの明色配合における硫黄の分散不良による色ムラの解消が可能となるばかりでなく、かなりの高硫黄配合においても、加硫後の硫黄のブルーミングがほとんどない。

また、融点が低いため、ロール上で容易に溶融分散することも特徴の一つとして挙げられており、透明ゴム配合での使用も推奨されている<sup>30)</sup>。

欠点としては、塊状物であること、及びかなり特異臭(類メルカプタン臭)がすることから、ハンドリング性に難があることである。セピオライト等との混合粉碎によるバルカーの粉末化及び消臭化を試みた特許が出願<sup>29)</sup>されているが、商品化には至っていないようである。

表 - 17 . 高分子多硫化物

化学構造式 等	商品名	メーカー名
$\left( \text{M}-\text{S}-\text{C} \right)_n$ <p>n : 数10 ~ 数100  M : 付加重合性モノマー ( 3種類 )  C : 触媒分解基</p> <p>外 観 : 黄色塊状  硫黄含有量 : <math>81 \pm 2 \text{ }^w / \text{ }^w \%</math>  融 点 : 69 ~ 95</p>	Vulcar (バルカー)	東洋化学

## 2.2.11. 硫黄を含む加硫促進剤

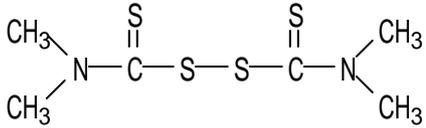
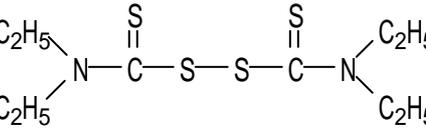
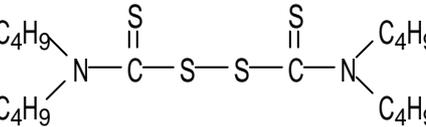
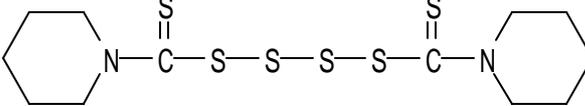
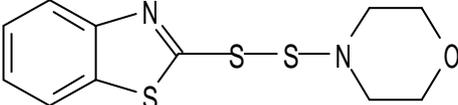
加硫時に硫黄を放出する加硫促進剤のことを指しており、チウラム・ジスルフィド（TTなど）及びポリスルフィド類（TRAなど）がその代表である。

放出される硫黄は、DTDMなどと同様に活性が高く、EV加硫，semi-EV加硫においてしばしば用いられている。

この系の加硫促進剤の使い方については数多くのデータが発表されているので、ここでは表-18にリストアップのみしておくことにした。

その他に、ポリスルフィド型シランカップリング剤であるSi69（デグサ社品，表-18）も硫黄放出型のゴム用配合剤といえるであろう。一般的にはシリカとゴムとのカップリング剤としてタイヤなどに使用されているが、カーボンブラック配合における加硫戻り防止剤としても検討されており、semi-EV加硫系において良好な結果を示している<sup>31)</sup>。（つづく）

表-18. 硫黄を含む加硫促進剤

略号	化学構造式	M.W.	放出硫黄数	活性硫黄量(%)
TT(TMTD)		240	1	13.3
TET(TETD)		296	1	10.8
TBT(TBTD)		409	1	7.8
TRA(DPTT)		384	3	25.0
MDB		284	1	11.3
Si・69	$(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3-S-S-S-S-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	550	(4)	(23.3)

[ 引用文献 ]

- 1) ラバーダイジェスト社刊：便覧 ゴム・プラスチック配合薬品
- 2) 石連統計：H7年11月
- 3) ポリマーダイジェスト, 48(6)59(1996)
- 4) 追飛初雁：ポリマーの友, 18(9)537(10)611(11)679(12)772(1981), 19(1)28(1982)
- 5) ラバーインダストリー, 18(11)41(1982)
- 6) 週間ゴム報知新聞：S61年(1986年)6月16日付け
- 7) 化学工業日報：H1年(1989年)7月6日付け
- 8) J.E.Kearnan et al.:Kautschuk Gummi Kunststoffe, 41(6)553(1988)
- 9) M.A.Fath et al.:Rubber World, 181(3)40(1979)
- 10) N.Inui et al.:Kautschuk Gummi Kunststoffe, 47(4)248(1994)  
ポリファイル, 28(8)31, 101(1991)
- 11) ユニロイヤル・ケミカル：特表平9-501984
- 12) 秋葉光雄ら：日ゴム協会誌, 67(6)439(1994), 69(6)447(1996)
- 13) 三新化学工業：特開昭61-19643, 特開昭62-537, 特開平6-256002, 特公平6-21193など  
四国化成工業：特開昭62-246944, 特開平6-115910, 特開平7-309609, 特公平8-9483など
- 14) W.Hofman:Gummi.Asbest.Kunstst., 36(11)602(1983)  
Gummi.Fasern.Kunstst., 37(3)110(1984)  
ibid., 37(4)179(1984)  
上記の報文(独語)の英語版が“International Polymer Science And Technology”  
(IPSAT)誌に掲載されている。  
IPSAT, 11(3)T/28(1984)  
ibid, 12(11)T/1(1985)
- 15) E.N.Kavun et al.:Soviet Rubber Technology, 28(6)17(1969)
- 16) K.C.Baranwal et al.:Rubber Chem.&Technol, 47 88(1974)
- 17) 渡辺隆ら：日ゴム協会誌, 68(3)197(1995)
- 18) ゴム関連の報文として：日ゴム協会誌, 39(4)241, 247(6)435, 441(7)516(1966)など
- 19) G.Bertrand et al.:Rubber World, 192(1)32(1985)
- 20) 三新化学工業：特開平5-51486
- 21) グットイヤー：特開平8-283463
- 22) G.M.Wolf et al.:Ind.& Eng. Chem., 38(11)1157(1946)
- 23) シャープルス・ケミカル：USP2, 422, 156
- 24) R.L.Zapp:Rubber Chem.&Technol., 46 251(1973)
- 25) J.V.Fusco et al.:Rubber World, 204(5)26(1991), 206(2)34(1992)
- 26) A.J.Tinker:Rubber Chem.&Technol., 63 503(1990)
- 27) A.J.Tinker:ibid., 68 461(1995)
- 28) アクゾ・ノーベル：特表平8-511050
- 29) 武田薬品工業/弘栄貿易：特開昭59-223202
- 30) 妻鹿菊夫：ポリマーの友, 17(9)569(1980)
- 31) P.P.Chattaraj et al.:Kautschuk Gummi Kunststoffe, 44(6)555(1991)