譯 文 及 資 料

主要なる硫化促進劑の理論的分類

(R. Thiollet & G. Martin: *Caout.* 1929, 26, 14494)

今日市場に現はれて居る硫化促進劑の種類は實に數多いが、さてその中の何れの促進劑が自分の工場に最も適當して居るかを決定することは甚だ困難なことである。

吾々はこれ等の促進劑を屢々緩、中庸、速、及超速の名によつて分類する、然しこの分類は各々の促進劑の性質を明示するには未だ不充分であつて同一の部類に入つて居る促進劑で相互に代用するここの出來ぬ程異つた性質を有するものが屢々ある。

本研究の目的は單にそれ等促進劑の促進度のみでなくその他の重要な性質を考慮に入れて主要なる促進劑を理論的に分類しようとするものである。

吾々は次の諸點に就て逐次研究した。

1. 異なつた温度に於て護謨混合物が離型化 (Fixation) する迄に要する時間。(譯者註: Fixationとは型離れのよくなつた時を云ふので離型化と云ふ文字をあてた)。
2. 異なつた温度に於て最高の機械的性質を示す硫化護謨を得るために要する時間。
3. 老化防止性。
4. 軟化劑の必要及種々の配合物が促進劑の性能に及ぼす影響等を研究した。

I. 異なつた温度に於て護謨混合物を離型化するに要する時間。

試験は次の如き配合物に就て行つた。

ペール・クレープ	100
亞鉛華	5
パルム油	1
ステアリン酸	0.5
促進劑	—
硫黃	—

硫黃及促進劑の配合割合は次の如くて、實際工場に於て普通に用ひて居る様な割合である。

硫黃及促進劑を配合しない基礎配合物を作りこれを同様に分割して最後に硫黃及促進劑を正確

に均一な時間で且硫化が全く起らぬ程度の温度で配合した。

促 進 剤	護謨に對する硫 黄の配合量(%)	護謨に對する促進 剤の配合量(%)
1. イソプロピルキサントゲン酸亜鉛 (Zinc Isopropylxanthate)	2.	2.
2. メチル・フェニル・チチオカーバミン酸亜鉛 (Zinc Methyl-phenyl-bithiocarbamate)	1.8	0.4
3. テトラメチル・チウラム・ジサルファイド (Tetramethyl-thiuram disulphide)	1.8	0.4
4. マーキャプト・ベンゾ・チアゾール (Mercapto-benzo-thiazol)	2.5	0.7
5. ディフェニル・グアニジン (Diphenyl-guanidine)	3.	0.7
6. ディオルソトリル・グアニジン (Diorthotolyl-guanidine)	3.	0.6
7. フェニル・トリル・キシリル・グアニジン (phenyl-tolyl-xylyl-guanidin)	3.	0.6
8. エチリデン・アニリン (Ethylidene aniline)	3.5	7.
9. パラニトロソ・ジメチル・アニリン (Paranitroso-dimethyl aniline)	3.5	1.
10. チオカーバニライド (Thiocarbanilide)	4.	2.
11. アンヒドロフォルムアルデハイド・パラトルイジン (Anhydroformaldehyde paratoluidine)	3.5	1.
12. トリフェニル・グアニジン (Triphenyl guanidine)	3.5	1.
13. アンヒドロフォルムアルデハイド・アニリン (Anhydroformaldehyde aniline)	4.	2.

離 型 化 す る 點 の 決 定

試験せんとする混合物をアルミニウム製の小硫化用型に入れプレスで硫化した。型を10分毎に10回引出し直ちに試験試料を取出した。

混合物(厚さ2 mm)は1分間で寒暖計にて測定し調節してある卓の温度に略々なつた。

かくして測定温度に於て $10; 10 \times 2 \dots 10 \times n \dots 10 \times 6$ 分間加熱せる各種試料を得た。

一般に $10n$ を離型化しなかつた加熱時間、同時に $10(n+1)$ を混合物が離型化した加熱時間として得た。

そこで離型化試験を次の如き時間で行つた。 $10n+2; 10n+4; 10n+6; 10n+8$; これで離型化の時間を2分の開きに縮めた。 離型化の甚しく早いものに對してはこの加熱操作を前記の時間の

間で各分毎に繰返し行つた。

この方法によつて離型化の時間を次の如き誤差の範囲内に於て決定し得ることを知つた。

離型化の甚しく早い場合	±30秒——±1分
加熱 20——30分を要する離型化のもの	±2分
加熱 1時間 の如き甚しくゆるやかな離型化のもの	±5分

第 1 圖 各温度に於ける離型時間の曲線

1. イソプロピルキサントゲン酸亜鉛
2. メチル・ノニル・ヂチオカーバミン酸亜鉛
3. チオカーバニライド
4. エチリデン・アニリン
5. マーキャプト・ベンゾ・チアゾール
6. テトラメチル・チウラム デサルファイド
7. フェニル・トリル・キシリル・グアニジン
8. ギャフェニル・グアニジン
- 8.bis. パラニトロソヂメチル・アニリン
9. チオールトリル・グアニジン
- 9.bis. アンヒドロ・フォルムアルデハイド・パラトルイジン
10. アンヒドロ・フォルムアルデハイド・アリニン
11. トリフェニルグアニジン
12. 2 + 10
13. 5 + 8
14. 5 + 4

離型化の點の性質

混合物の離型化から次の如き性質を知り得

た。

1. 硫化することなしに混合物は容易に型から取離し得る。
型よりはづすに壁に少しも粘着せず、又は糸を引張るこゝがない。
2. 切り開いても尙元の如くすることが出来る。
3. 離型化の直ぐ前の瞬間（高い温度に於ては急に變化する）混合物は軟かである。又離型化の直ぐ後の瞬間は（高い温度では急に變化す）甚だしく強靱である。

ロールの上又はカレンダー間で「やけ」を起した混合物に就ても同様に離型化點の測定をした。

離型化に必要なこの時間の測定は今迄のべた目的に對し又行はれる製造工程の條件に應じ硫化の非常な安全さ及良結果をもたらすべき促進劑の撰擇に與づかる。

代表的曲線一互に垂直なる二軸を取り縦軸に温度をとり横軸にそれに相當する離型化の時間をさる促進劑の離型化の速さを表はすところの特性曲線が得られる。（圖を見よ）

明かにこれ等の促進劑は規則正しく圖上に配分せられたる幾つかの種類を集りを形成し

て居る。

即ち此等は 6 種の屬に分類出来る。

I——イソプロピルキサントゲン酸亞鉛

II——メチルフエニルヂチオカーバミン酸亞鉛

III——チオカーバニライド及エチリデンアニリン

IV——マーキャプトベンゾチアゾール及テトラメチルチウラムヂサルファイド

V——グアニデン置換體及バラニトロソヂメチルアニリン

VI——トリフエニルグアニデン、アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン及アンヒドロフォルムアルデハイドパラトルイデン

第一屬に屬するものは低溫度に於ても同様急速に離型化せしめるものである。

第二屬のものは稍々急速にしてロール上作業中特殊の注意を要す。

第三屬、第四屬、第五屬は順次容易に離型化し次第に安全度をます。

然しながらテトラメチルチウラムヂサルファイドは離型化の速さのみより見れば第四屬に屬するも離型化すると共に甚だ急速に硫化をなすものである。このことを假に爆發的硫化と稱す。これが爲にこの物質による焼けは離型化の後徐々に硫化をなさしむ促進劑によるものより甚だ烈しいのである。

第六屬は甚だしく高溫度に於てのみ離型化する。それ故此等のものはカレンダー操作の如き高い溫度に混合物を長時間保持するが如き場合には推賞すべきものと考へる。

此等の結果は離型化の速さ即ち一種の作用の早熟性を以て表はした處の I—6 の分類に凡ての促進劑が入ることを示す。

この研究は同一の類に屬すると屢々考へた所の二つの促進劑の間に存在する根本的の差異の存在を明かに示して居る。

即ちトリ・フエニル・グアニデンとチオカーバニライドは硫化の時間は殆んど同等であるがその作用の早熟性は根本的に異なる。

二種促進劑の併用による影響

吾々は同様に異種の促進劑を併用して種々の性質のものを得ることの可能なるか否かを研究した。

試験は混合型に就て行ひ先に定めた條件に於て行つた。

使用した促進劑及硫黄の割合は次の如くである。

促 進 劑	護謨に對する 硫黃の%	護謨に對する 促進劑の%
{ マーキヤプトベンゾチアゾール	2.5	0.3
{ エチリデン・アニリン	2.5	0.45
{ マーキヤプトベンゾチアゾール	2.5	0.3
{ デフェニール、グアニジン	2.5	0.4
{ ナチルフエニルデチオカーバミン酸亞鉛	1.8	0.7
{ アンヒドロフロムアルデハイド、アニリン	1.8	1.

この結果促進劑の併用によつてその各々と異つた新しい性質を持つた促進劑が得られることが判つた。

例へば圖に於て

3%の硫黃と 0.7%のデフェニールグアニジンの混合物は105°C に於ても離型化しない。

2.5%の硫黃と 0.7%のマーキヤプトベンゾチアゾールは105°C で45分で離型化する。

然るに0.3%のマーキヤプトベンゾチアゾールと0.4%のデフェニールグアニジンと2.5%の硫黃の混合物は105°C に於て僅か23分で離型化する。

上記の二種の促進劑混合物は兩促進劑の各々よりも作用が早熟となるものである。

之に反し他の場合に於ては他の促進劑を併用することによつて速い促進劑の作用の早熟性を遅くするものがある。例へば 1.8%の硫黃と 0.7%のメチルフエニルデチオカーバミン酸亞鉛の混合物は約100°C に於て10分間で離型化する。このものに1%のアンヒドロフロムアルデハイドアニリンを混用すると100°C に於て離型化せしめるのに30分間かかる。

この二つの例は尙他のものに適用出来る、そして促進劑混用の系統的研究の重要さを示すものである。この方法によつて屢々各種護謨配合物に對しその製造及使用の特別の状態に應じて硫化の促進を甚だよく一致せしめることがある。

以上の研究に對する結論は次の如くである。

或促進劑を使用せんとする時にはその力量を知るばかりでなく、同時に作用の早熟性を測らねばならぬ。そのものに對する上記の如き曲線を試験すれば直ちにこの目的が達せられる。

勿論この研究は初めにきめた特殊の混合物に對してのみ價值があるので他配合物の添加した場合に對してはこれを少しく修正することによつて知ることが出来る。

然しながら吾々は護謨技術者が吾々の理論的に混合したものに就て得た結果に興味をもち吾々のとつた方法を彼等の工場の配合物に應用する興味を見出されることを信ずる。

II 各溫度に於て最大機械的性質を與へる硫化を得る時間に關する研究

混合物が離型化すると引續いて硫化が起る護謨の機械的性質の値が増加する、遂にその値は最大となるが尙長く硫化が進むと減少する。

吾々は次の如き諸點に就て研究を進めた。

1. 與へられた溫度に於て混合物が最大機械的性質を示すに要する硫化時間？
2. 最も優秀な機械的性質を示すための硫化溫度？

次の如き混合物によつて試験を行つた。

ペールクレツブ	100
亞鉛華	5
バーム油	7
ステアクン酸	0.5
促進劑	——
硫 黃	——

試験に使用した促進劑及硫黃の割合は次表の如くである。

番號	促 進 劑	護謨に對する 硫黃の%	護謨に對する 促進劑の%
1.	イソプロピルキサントゲン酸亞鉛	2.	2.
2.	メチルフエニルデチオカーバミン酸亞鉛	1.8	0.7
3.	テトラメチルチウラムヂサルファイド	1.8	0.4
4.	マーキヤプトベンゾチアゾール	2.5	0.7
5.	ヂフエニルグアニジン	3.	0.7
6.	デオルストリルグアニジン	3.	0.6
7.	フエニルトリル・キシリル・グアニジン	3.	0.6
8.	エチリデンアニリン	3.5	1.
9.	バラニトロソヂメチルアニリン	3.5	1.
10.	チオカーバニライド	5.	2.5
11.	アンヒドロフォルムアルデハイドパラトルイジン	3.5	1.
12.	トリフエニルグアニジン	3.5	1.
13.	アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン	4.	2.

凡ての試料は同一の護謨配合物より作り、全く等しい時間にて同様の状態で混和した。

硫化の試験——各混和物に就て一定溫度に對して一組のプレス硫化を行つた、硫化時間は
10分、——10×2分、……10×n分。

非常に活性の促進劑に對しては、5分毎に5つ硫化をした。

硫化のこの一組は、次の溫度に於て繰返し行はれた、蒸氣壓にて示せば

3.5kg; 3kg; 2.5kg; 2kg; 1.5kg; 1kg; 0.5kg; 壓力無し

或種の促進劑に對してはやゝ高溫度に於てのみ作用せしめ、低溫度に於ては作用せしめなかつた。

同様にして得た各硫化膜混合物に於て三つの試料を採りそのものに就き伸長率、扯斷力を測定してその三つの平均値をとつた。

代表的曲線——直交二軸の一つに硫化温度他に扯斷力をまじり、各促進劑の硫化時間の變異に伴ひ、扯斷力の如何に異なるかを異温度曲線で表はした、伸長率に就ても同様に研究した。

第 2 圖

イソプビルキサントゲン酸亞鉛

第 3 圖

メチルフエニルデチオカーバミン酸亞鉛

第 4 圖

テトラメチルチウラム・デサルファイド

第 5 圖

マーキヤプトベンゾ・チアゾール

曲線の各々は抗張力の變化を示し、x 軸に平行にとつた。最少の線をよぎる一般に抗張曲線が明かに上昇の止まる頃に伸長が一定となる。硫黄の含有量の少い配合物に於ては、(メチルフエニルデチオカーバミン酸亞鉛によつて硫化を行ふ場合の如き)伸長が減少の後扯斷力の減少の間に再び増加する。即ち配合物が軟化するのである、これは一種の硫化戻りを示すのである。

扯斷力の殆んど最大の點に於ては伸長の變化が少いと云ふことを知つて吾々は吾々の分類をす

るために硫化時間を函数とし、破断時の抗張力變化曲線をしらべるのにこれを結び付ける。

後に掲げる圖に於ては X 軸に硫化時間 (分) を採つた。

X 軸に近くある曲線群は左の Y 軸に示した g/mm^2 で表はした扯断力に相當するもので X 軸に遠くある曲線群は右の Y 軸に示した破断時に於ける伸長率 (%) に相當するものである。各曲線に附せられた數字は其れに相當する硫化の行はれる蒸氣壓を示す。

第 6 圖
チ フェ ニ ル グ ア ニ デ ン

第 7 圖
テ オ ル ソ ト リ ル グ ア ニ デ ン

第 8 圖
ノ エ ニ ル ト リ ル キ シ ル グ ア ニ デ ン

第 9 圖
エ チ リ デ ン ア ニ リ ン

分類の方法——決定せらるゝ促進劑の作り出す曲線の一群に於て吾々は優秀なる機械的性質を示す、即ち破断時に於ける抗張力の最大なる場合の時を選ぶ。その製品の特性温度 (Characteristic temperature) と稱する温度はこの曲線に相當する。

この温度が各促進剤に就て一様に測定せられたならば次に特性温度に於て硫化する時に最も優秀なる機械的性質を示すに必要な時間で分類した。吾々は各促進剤に就て二つの表から得た結果を纏めた。即ち第一に特性温度 T 第二にこの特性温度に於て硫化した時最大機械的性質を示す爲の硫化時間 t を纏めた。

例——エチリデン・アニリンは 2.5kg (蒸氣壓) の温度に相當する縦の線と 50 分の示す横の線との交點によつて示されて居る即ち 2.5kg (特性温度) に於て 50 分硫化をするに適當なる機械的性質が得られることを示すのである。

この圖式表によつて各促進剤に就て最も良い條件の硫化の温度及條件を知ることが出来る。

同様にこの表を 20 分毎に横線を入れて分割して各促進剤を特性温度に於ける作用の早熟性で各群に分類した。そして特性温度に於ける作用の早熟性によつて各促進剤を 1—6 に分類した。

第 10 圖
パラニトロソザメチルアニリン

第 11 圖
チオカーバニライド

第 12 圖
アンピロフォルムアルデハイドパラトルイジン

第 13 圖
トリフェニルグアニジン

二種促進劑を併用せる場合の影響

吾々は二種の促進劑を同時に用ひた場合に就て前表の如き結果を得た。そして甚だ興味あるものである。

促 進 劑	護膜に對する 硫黄の割合	護膜に對する 促進劑の割合
マーキヤプトベンゾチアゾール	2.5	0.3
エチリデンアニリン	2.5	0.45
マーキヤプトベンゾチアゾール	2.5	0.3
ヂフェニルグアニジン	2.5	0.4
メチルフエニルヂチオカーバミン酸亞鉛	1.8	0.7
アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン	1.8	1.

結局吾々の圖によればマーキヤプトベンゾチアゾールにエチリデンアニリン或はヂフェニルグアニジンを混じたものは甚だ活性な促進劑の如く働き、此等の各々によつて出来るものより遙かに良性質をもつた硫化物が得られる。之に加ふるにこの促進劑の混合物が硫化護膜に對して抗張力及最大伸率を甚だ満足なものとする事は非常に興味深きことである。

例——マーキヤプトベンゾチアゾール 0.3% エチリデンアニリン 0.45% の混合物は 133°C (2 kg) に於て 20 分間にて硫化しその抗張力は 2100g/mm² 伸長率は 630% を示した。

マーキヤプトベンゾチアゾール及ヂフェニルグアニジンの混合物を以て同様程度の性質を得ることが出来るが然し特性温度は前者より尙低く 125°C である。

第 14 圖

アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン

第 15 圖

マーキヤプトベンゾチアゾール+エチリデンアニリン

他の促進劑の併用によつて超促進劑の作用の調節

吾々は既にこの研究の始めに超促進劑の急激な作用を他の促進劑の併用によつて遅らしめるこ

との可能なことを述べた。この特殊な作用をメチルフェニルジチオカーバミン酸亜鉛で硫化した配合物に就て研究しアンヒドロフォルムアルデハイドアニリンが如何にこの促進劑の早熟性を遅らすかを見た。

吾々はこの研究を硫化の速さの見地から續けメチルフェニルジチオカーバミン酸亜鉛が異つた温度に於ける作用の速さがアンヒドロフォルムアルデハイドアニリンの添加によつて同様となることを確めた。後者の存在はそれ故硫化の進行及離型化の速さを遅さぬのみならず最大機械的性質の得らるゝ硫化時間が同一である。然しながらアンヒドロフォルムアルデハイドアニリンの存在によつて硫化物の機械的性質が微妙に改良せられて居ることが認められる。つまり吾々は超促進劑をその活性を減少せしめることなくしてより取扱ひやすくすることが出来る。

第 16 圖

マーキヤプトベンゾチアゾール + フェニル
グアニジン

キサントゲン酸鹽に就ての注意——吾々は他の促進劑に對する如くこれ等の促進劑の一として選んだイソプロピルキサントゲン酸亜鉛で多くの硫化を行はなかつた。キサントゲン鹽は實際に於ては例へば溶液中に於ける自己硫化 (Autovulcanisation) の如き特殊の場合に最も屢々用ひられる。吾々は單に 100°C に於て硫化を行ひ比較的高い温度に於て如何なる性質を示すかを見た。(實際常温に於て作用を始める) 吾々は圖の上に於てこの混合物はその最大機械的性質に甚だ短時間で到達しその後硫化を續行しても一定に保持せられて居ることを確かめられた。これはこの促進劑が熱の爲

に分解して短時間にしてその作用が止まることを示して居る。それに對する硫化度はこの状態に於ては促進劑の量によつてのみ變化する。

硫化の平坦性——硫化の平坦性 (硫化曲線に於て最大の性質を示して後曲線が平坦なること) に對する注意は護謄工業に於て甚だ重要なことである。長い平坦性は實際に於て過硫化になる危険少く多量の護謄に對して正しい硫化をなさしめる。硫化中に分解するもの以外の急速な超促進劑を用ふる時は硫化時間を充分に注意する要があつて硫化時間が數分長過ぎても過硫化になる恐れがある。

興味あることにはマーキヤプトベンゾチアゾール・エチリデンアニリン又はフェニルグアニジンの混合物は第 15 及 第 16 圖を見て知られる如く明かに硫化の平坦性があつて然も超促進劑として働く、これに反してテトラメチルチウラムジサルファイドは第 4 圖の如く促進力は甚だ強きも硫化の平坦性は甚だ少い。

な變ずること外面の部分の長い硫化に向くものを使用する。エチリデンアニリンはこの状態に對して適して居る。

結 論

促進劑の活性に就て吾々が見て來た硫化現象の物理的試験法は大體次の三つである。

1. 早熟性
2. 正常の作用をなす温度（特性温度）。
3. 各温度に於ける硫化速度及特に特性温度に於けるもの。

次に掲ぐる表は吾々の研究した促進劑に對して測定する爲に用ひた配合物に就て各々によつて得た性質を集めたものである。

早熟性に關しては數字 1 が最も早熟性大であつて 6 が最も少である。

又特性温度に於ける作用の速さは數字が最も速く 6 が最も弱い。

番號	促 進 劑	早熟性 係數	特性温度に 於ける作用 の速度係數	特性温度 (蒸氣壓)
1.	メチルフエニルヂチオカーバミン酸亞鉛	2	2	1kg.
2.	チオカーバライド	3	6	3
3.	エチリデンアニリン	8	3	2.5
4.	マーキャプトベンゾチアゾール	4	3	8
5.	テトラメチルチウラムヂサルファイド	4	1	2
6.	フエニルトリルグアニジン	5	4	3
7.	ヂフエニルグアニジン	5	4	3
8.	バラニトロソヂメチルアニリン	5	4	2.5
9.	ヂオルソトリルグアニジン	5	4	3
10.	アンヒドロフォルムアルデハイドバラトルイジン	6	4	3
11.	アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン	6	5	3
12.	トリフエニルグアニジン	6	5	3
13.	メチルフエニルヂチオカーバミン酸亞鉛+ アンヒドロフォルムアルデハイドアニリン	3	2	1
14.	マーキャプトベンゾール+ヂフエニルグアニジン	3	2	1.5
15.	マーキャプトベンゾチアゾール+エチリデンアニリン	3	2	2
13.	イソプロピルキサントゲン酸亞鉛	1		

(國澤譯)