1959年の米国の合成ゴム加工技術の進歩

R. C. Bascom⁺訳 古谷正之⁺⁺1. 米国における NBR ゴム及び高
スチレンレジン工業の近況

現今世界の NBR ゴム及びラテックスの全生産量は10万トン/年内外と推定せられ、その中米国が6~7万トン/年を占め、カナダを含めた米州が過半を生産していることになる。米国の NBR 生産量のうち、今まではその15~20%を輸出に向けていたが、最近欧州はじめ他の国々が NBR の生産を始め、グッドリッチ系でも昨年から英国ゼオンが、次いで本年夏から日本ゼオンがそれぞれスタートし、目下オランダにも工場建設中であるから、今後の米国の NBR 輸出は漸減するであろう。米国では NBR ラテックスの需要が近年急激に増えて、全量の 1/2 近くを占めて来たことも注目に値する。

NBR ゴムの用途は、自動車用その他の工業用成型品が60%以上を占め、耐油ホース等の押出品が10~15%、工業用ロール類10%、搾乳器のような酪乳業用品約5%、耐油履物類数%で、コットロールやエプロンのような紡績用品の比重は日本に比べて小さく、NBR ゴムの需要は自動車の生産台数にほぼ正比例して上下している。

NBR ラテックスは、1946 年以来グ社が特に力を入れて開発育成した分野であるが、その需要の約1/2は製紙工業に向けられ、次いで繊維工業、不織布、皮革工業、エマルジョン接着剤など一般ゴム工業以外の用途に消費される部分が比較的多い。

米国の高スチレンレジン及びマスターバッチの全生産量は約1.5万トンと推定せられ、履物工業その他が主にバンバリー混練によっているため、今日でもかなり多量の高スチレンレジンが消費されているが、近年はマスターバッチの需要も漸次増加しつつある。その最大の用途は、日本と同じく合成ゴム靴底に SBR ゴムと混用されるものであって、ソリッド型が80%、スポンジ型が20%と推定せられ、日本ほどスポンジ型の比率が大きくな

い。耐油靴底は数%位で工場安全規則の適用を受ける作業靴が主である。また最近の傾向としてリブドソール(やや深い凹凸の筋目のついた靴底)が流行しつつある。ゴム底履物の製造方式としては、金型に未加硫混和物を充して、甲皮部分と接着すると同時に、底の加硫を行うモールド・イン法がいよいよ広範囲に普及しつつある。

2. ハイカーニトリルラテックスの応用

前述の如く米国では非常に多量のハイカーラテックスの需要があり、その国産化を契機として日本でも今後急速な発展が期待されるので、まずハイカーラテックスの代表的な応用例を説明したい。

元来 NBR ラテックスの特徴として、(1)耐油、耐化学薬品性、(2)接着性、(3)他の天然及び合成極性ポリマーとの広範囲な相溶性等があげられる。ハイカーラテックスの加工にあたっては、各品種の乳化剤系、粒径、全固形分、粘度、pH、含有イオン等の諸因子を、その用途、目的、加工設備、加工条件などに応じて適切に考慮せねばならぬ。たとえば紙布等への浸透性を要する場合には粒径の微細なものを選び、表面に塗膜を形成せしめ内部への過度の浸透を欲しない場合には、比較的粒径の大きなラテックスを用いる。しかし微粒子ラテックスは粗粒子に比してコロイド的安定性が劣るため、全固形をあまり高く濃縮しえず40%内外で出荷している。また実際のラテックスの配合にあたっては各種の界面活性剤等を加えるが、粒子の細かいものは粗いものよりも実効全表面積が大きいため、活性剤の添加量を増さねばならぬ。重合時に用いた界面活性剤の種類によって、配合時に新たに加えた活性剤との置換 (Soap change) に要する時間が異なり、一般に脂肪酸石ケン短時間で終るが、ロジン酸石ケンは平衡に達するまでにかなり長時間を要する。

2.1 製紙工業への応用

乾燥紙又は半乾燥紙をラテックス浴を通して含浸する。あるいはピーター内でパルプスラリーにラテックスを加えて、NBR サイズの特殊加工紙がえられるが、量

⁺ B. F. グッドリッチ・ケミカル社⁺⁺ 日本ゼオン株式会社

的には含浸法が主体で、ビーターサイズ法は耐油ガスケットペーパーのような硬紙などに限られる。ハイカー含浸紙は強靱で伸びがあり、破裂並びに引裂強度が大きく、耐油、耐水、耐化学薬品性に富み、柔軟でなめし皮に似た触感を有する。用途は耐油包装紙、疑革、ビニルレザー、壁紙、床敷材、接着テープ等の基紙、製靴材料、研磨紙、製本材料など極めて広汎である。紙処理に用いられるハイカーラテックスは主に1552と1562である。ハイカーは尿素メラミンレジン、フェノールレジン、塩ビレジン、カゼイン、膠、松脂等とも相溶するので、これらと組合せて色々な加工紙が作られている。

ハイカー含浸紙を用いた製品で、最近非常に伸びているものとしてマスキングテープがある。これは名前の如く自動車等の吹付塗装時にある部分をマスクするために考案された感圧接着テープであるが、その他の一般色装材料等として工場でも家庭でも広く利用されている。基紙は長繊維パルプのクレープ紙に1562を含浸し、表面には下塗を施した上に天然ゴムまたは SBR と水素添加ロジンを主体とする感圧接着剤を塗布し、裏面には粘着防止に1577を塗布したものである。また1552に、トリフェニルフォスフエートやディフェニルフタレートのような固体可塑剤粉末のディスパーションを加えて塗布した紙は、熱接着性を有する。酪乳製品や食料品の包装に用いるワックス紙のクレープインダーとして、ハイカーラテックス1552を用いているが、この理由は SBR ラテックスでは少量の残留ステレンが食料品に不快臭を与える故である。デュボン社が研究しているナイロン紙のインダーとしても1562、1571等が好結果を示した。

2.2 繊維工業への応用

米国の不織布 (Non-woven fabric) 工業は近年急速に発展しつつあり、今日全繊維消費量の2~3%は不織布に向けられているが、将来まだまだ伸びつづけるであろう。現在不織布インダーに用いられている各種合成

ラテックスの特長を表1に比較して掲げるが、最も優れているのは NBR ラテックス、次いでネオブレンラテックスである。不織布にも種類が多く、最も安い低級品 (一度使ったら廃棄する軽便オシメ、衛生綿カバー、ナプキン等) は、低廉な SBR、塩ビ、酢ビラテックス等を用いるが、洋服の芯地、ビニルレザー基布、汙過布等の高級品には、ハイカーラテックスが最良で、特にカルボキシルラテックス1571はドライクリーニング溶剤に堪える唯一のバインダーとして多量に使用されつつある。この問題に関心をもたれる方は、グ社の N. H. Sherwood 氏の "Binder for Non-woven Fabrics" (*Ind. Eng. Chem.*, 51, 907, 1959, Aug.) なる報文を参照していただきたい。その他デニム布の経糊として耐摩耗性向上と色止め、樹脂加工の変性剤、顔料捺染糊のバインダー等に1512、1561、1562などが用いられている。

2.3 皮革、接着剤、その他

所謂床皮の表面仕上塗料や再生皮革のバインダーに、1561、1571、1572等が用いられる。また水溶性変性フェノールレジン、尿素メラミンレジン、カゼイン、ビンゾールレジン、酢ビラテックス等と組合せて各種のエマルジョン接着剤が発展しつつある。各種の着色顔料を含むハイカーラテックスは、再生ゴムマットなどの表面塗装に利用される。キャンバス上にハイカーラテックスを塗布して耐脂性の食料品用コンベヤベルトも造られている。

またグ社は最近冷凍凝集処理したハイカーラテックスから、ダンロップ法による連続気泡耐油スポンジの製造に成功し、このスポンジは貨車のシャフト潤滑函の吸油充填物として多量に消費されつつある。

従来のハイカーラテックスの非加硫キャストフィルムは抗張特性は極めて低かったが、表2に示す如く最近1562×95のようなネオブレンラテックスに劣らないものの試作に成功したので、今後は浸漬成型品などの分野にも用途が拡大されるであろう。

表1 不織布インダー用各種合成ラテックスの特性比較

種 類	弾 性	熱熔接性	柔軟性	洗 濯 堅牢性	耐ドライ クリーニング 溶剤性	変色抵抗性	
						熱	光
NBR ラ テ ッ ク ス	優	良	優	優	優	可	可
SBR "	優	不可	優	良	可	可	可
ポリアクリルエステルラテックス	可	不可	良	良	良	優	優
ポリ塩化ビニル "	不可	優	可	良	良	良	優
ポリ酢酸ビニル "	不可	可	不可	不可	良	優	優
ネ オ ブ レ ン "	優	不可	優	優	可	不可	不可
天 然 ゴ ム "	優	不可	優	優	可	可	可

表2 各種合成ゴムラテックスの非加硫
キャストフィルムの物理特性

ハイカーラテックスの種類	1552	1561	1571	1562 Neoprene ×95	753
引張強さ(kg/cm ²)	7	11	4	22	10.5
伸び(%)	80	150	77	550	800
常温30分後の面積収縮率(%)	6.5	12.5	12.5	9.5	14.2
全固形分(%)	65	53	48.5	60	48.5
Graves 引裂抵抗(kg/cm)	5.2	7.0	2.5	17.8	25.5

3. ハイカーの新製品

本年度に新発売したハイカーの新製品の2,3を紹介したい。

3.1 ハイカー1042×82

本品は架橋度の高い高ゲルポリマーをコールドラバーにラテックスブレンドしたもので、これを標準1042に20～50%混用するとナーブと収縮が減少して、特にカレンダー圧延、押出において著しく加工が容易となり、加硫物の抗張特性、耐油性、耐老化性等は変らない。

本品は薄肉乃至は複雑な断面形状をもつ押出品や、正確な仕上り寸法を厳密に要求される成型品に適し、塩ビとの混用にも推奨しうる。表3に1042と1042×82のそれぞれ単独の加硫物の特性を比較して掲げる。

表3 ハイカー1042と1042×82との比較

	1	2
ハイカー1042×82	100	—
“ 1042	—	100
亜鉛華	5	5
硫黄	1.5	1.5
SRFブラック	65	65
DOP	15	15
TS	0.4	0.4
ステアリン酸	1	1
計	187.9	187.9
154.5°C×30分加硫物の物理特性		
引張強さ(kg/cm ²)	151	167
伸び(%)	290	490
100%モジュラス(kg/cm ²)	37	—
300% “ “ “ “	—	114
ショア硬さ(Duro A)	67	66
圧縮歪(ASTM-B法, 100°C×70時間)(%)	27	29
老化試験(70時間)		
(1)ASTM#1油(149°C)		
引張強さ変化率(%)	0	-13
伸び “ (%)	-34	-45

硬さ “ (度)	+ 3	+ 7
容積 “ (%)	- 9	-9.2
(2)ASTM#3油(149°C)		
引張強さ変化率(%)	-41	-60
伸び “ (度)	-52	-63
硬さ “ (度)	- 8	- 9
容積 “ (%)	+ 8	+9.6
(3)ASTM燃料B(常温)		
引張強さ変化率(%)	-47	-45
伸び “ (度)	-45	-47
硬さ “ (度)	-17	-11
容積 “ (%)	+22	+22
(4)蒸溜水(100°C)		
引張強さ変化率(%)	- 4	+ 4
伸び “ (度)	-14	-23
硬さ “ (度)	- 8	- 7
容積 “ (%)	+ 9	+10.8
(5)空気中(121.5°C)		
引張強さ変化率(%)	- 7	+ 8
伸び “ (度)	-48	-43
硬さ “ (度)	+ 4	+ 6
重量 “ (%)	- 6	- 6

注：各老化試験後の180°屈曲試験には全試料合格

3.2 ハイカー1051 (旧104×11)

高ニトリル、低転化率のコールド NBR で、ホット1001やコールド高転化率の1041に比して、架橋や分岐が少なく加工性が著しく良好である。次の2種の試験配合で1041との比較試験を行なった。

非可塑化配合	可塑化配合
ゴ ム 100	ゴ ム 100
亜鉛華 5	亜鉛華 5
ステアリン酸 1	硫黄 1.5
FEFブラック 40	ステアリン酸 1
TT 3.5	SRFブラック 65
	DOP 15
	TS 0.4

試験データは省略するが、次の点が注目された。

- 1) ロールシーティング時の収縮率は、1041の約50%に対して1051は29%でかなり小さく、かつナーブが少なく平滑な表面を支える。
- 2) 可塑化配合物のガーベダイ押出試験の結果、1051は16(満点)であったが、1041は14.5に止まった。
- 3) 300%モジュラスが、可塑化配合で1041が135kg/cm²に対し1051が130kg/cm²、非可塑化配合で1041が107kg/cm²に対して1051が100kg/cm²で、ともに1051の方が僅に低かった。
- 4) その他の引張強さ、伸び、圧縮歪、120°C及び149°C

表4 硬さ、充填量の異なる配合に適するハイカーゴムの種類

硬度(Duro A)	低 硬 度 (50以下)		中硬度(50~70)		高硬度(70以上)	
充 填 量	低充填	高ゴム量	中充填	中ゴム量	高充填	低ゴム量
低ニトリル(低耐油性)	1043+1042×82 又は 1042+SBR1009		1043		1053 又は 1052+SBR	
中ニトリル(中耐油性)	1042+1042×82 又は 1042+1411*		1042		1052 又は 1042+1312**	
高ニトリル(高耐油性)	1041+1411*		1041		1051 又は 1041+1312**	

* ハイカー1411はホット1001ラテックスを噴霧乾燥した高ゲル粉末 NBR

** ハイカー1312は粘稠な液状の低分子量 NBR

Cの空気老化試験などでは両者の間に差がなく、耐油性は1051が僅かに優った。

硬度、充填量の異なる配合に対して、これら2種の新製品を含めて、各種のハイカーゴスを表4の如く使い分けられることをおすすめしたい。考え方としては低硬度、低充填配合では、高ゲル量ゴム1042×82, 1411, 又は架橋 SBR 1009 等を適量混用すると、一見粗粒充填材添加に類似の効果を表して、ゴム量を低下せしめずにナーブを殺し収縮を減じうる。逆に高硬度、高充填配合では、低転化率コールドゴム1050級か、1040級と液状ハイカー1312の5~15 PHR の混用によって、高充填時にも良好な可塑性とタキネスを維持しうる。

3.3 極高ニトリルハイカー1000×132

グ社は高芳香族系油や塩化ジフェニル系不燃絶縁油等の膨潤力の強い液体に耐える極高ニトリルゴムとして、さきに1000×88 (結合ニトリル量41~43%) を発売したが、今回更にニトリル量の多い 1000×132 (47~49%) の試売を始めた。重合法を改善した 1000×132 は、1000×82 よりも高ニトリルであるにもかかわらず、加工性が優っているが、同一配合の加硫物の硬度は結合ニトリル量に比例して高い。表5にこの2種の極高ニトリルハイカーの比較試験結果を示す。特に Pyranol 中の浸漬試験の結果は 1000×132 の方が優っている。

第5表 極高ニトリルハイカー1000×88と1000×132の比較

(試験配合)	ハイカーゴム	100
	亜鉛華	5
	硫黄	1.5
	ステアリン酸	1
	SRFブラック(Sterling S)	65
	DOP	15
	TS(Unads)	0.4
	計	187.9
ハイカーゴムの種類		
結合ニトリル量(%)	1000×88	1000×132
	42.3	48.2
ロールに捲付くまでの通過回数	4	2

ロール上のゴムの外観	ナーブで粗らい	平滑
ロール・シートの収縮率(%)	35	15
ガーベイ・ダイ押出試験 (スクリー回転数26R. P. M.)		
始動温度(°C)	81	81
停止温度(°C)	83	84
ストック温度(°C)	98	100.5
押出量(g/分)	54	61
押出速度(in/分)	22	28
単位押出長当りの重量(g/in)	2.5	2.2
評点(16が満点)	14.0	16.0
154.5°C ± 30分加硫物の特性		
100%モジュラス(kg/cm ²)	33.7	82.5
引張強さ(°C)	186	179
伸び(%)	420	260
シヨア硬さ(Duro A)	68	80
154.5°C × 45分ブロック加硫物		
圧縮歪(ASTM, B法)	38	40
100°C × 30分(%)		
シヨア硬さ(Duro A)	66	78
154.5°C × 30分加硫物の低温脆化試験 (ASTM, D-736)		
合 格(°F)	-15	0
不 合 格(°C)	-20	-5
Tb (°C)	-22	-8
153°C × 20分加硫フィルムの		
空気透過率*	0.000392	0.000130
154.5°C × 30分加硫物の浸漬老化試験		
エヤテストチューブ中121°C × 70時間		
引張強さ変化率(%)	+12	+9
伸 び " (°C)	-49	-42
硬 さ " (度)	+7	+4
重 量 " (%)	-8	-8
180°屈曲	合格	合格
ASTM3号油中149°C × 70時間		
引張強さ変化率(%)	-46	-32
伸 び " (°C)	-67	-62
硬 さ " (度)	+4	+6
容 積 " (%)	-3	-6
180°屈曲	合格	合格
燃料油B中常温 × 70時間		
引張強さ変化率(%)	-38	-44
伸 び " (°C)	-40	-27
硬 さ " (度)	-11	-14
容積変化率-70時間(%)	+18	+17

容積変化率 - 1週間(%)	+14	+14
" - 4 " (")	+ 9	+ 8
燃料油A50/トルエン50混合液中 常温×70時間		
引張強さ変化率(%)	-48	-51
伸 び " (")	-50	-42
硬 さ " (度)	-12	-17
容積変化率-70時間(%)	+24	+24
" - 1週間(%)	+21	+17
" - 4 " (")	+21	+15
Pyranol1470**中100°C×2週間		
引張強さ変化率(%)	-52	-39
伸 び " (")	-62	-61
硬 さ " (度)	-31	-20
容 積 " (%)	+63	+37

* 空気透過率の単位は、厚さ 0.025mm、面積 1ft² のフィルムを通じて、圧力差 1 lb で24時間に透過する空気の容積を ft³ で示す。

** Pyranol 1470 は GE 社製塩化ジフェニル系不燃絶縁油。

3.4 ハイカー1203

グ社はかなり古くより NBR と塩ビのラテックスブレンドポリマーとして、ゼオンポリブレンド 503H (NBR 45%, 塩ビ55%) を販売しているが、今回 NBR 70%, 塩ビ30%のポリブレンドとしてハイカー1203を新発売した。1203の加硫物は耐オゾン、耐油、耐候、色相、製品の表面仕上などがネオプレンに優っているので、次のような分野に一部代用されつつある。実用例として、電線工業では電気ヒーター、アイロン用HPNコード(90°C, 300V)の絶縁被覆に次のような配合を推薦する。

	(1)	(2)
ハイカー1203	100	100
Ferro 1825(塩ビ安定剤)	—	0.3
Age Rite Superlite(老防)	—	2
亜鉛華	3	3
硫黄	1.5	1.5
ステアリン酸	1	1
水和シリカ	—	25
硬クレー	50	35
炭カル	50	35
酸化チタン	20	20
Didecyl phthalate	15	15
ワックス	2	2
M	1.5	1.5
Diorthotolyl guanidine (DOTG)	0.4	0.4
計	244.4	241.7

また伸縮自在のコイル型電話器コードのジャケットとして、

ハイカー 1203	100
亜鉛華	3
硫黄	1.5
ステアリン酸	1
水和シリカ	30
硬クレー	30
DOP	15
ヂエチレングリコール	2
M	1.5
DOTG	0.4
ワックス	2
計	186.4
引張強さ(kg/cm ²)	173
伸 び(%)	600
ショア硬さ(Duro A)	75
圧縮歪(ASTM, B法)66.7°C×22時間(%)	42
121°Cムーニー・スコーチ (大ローター)	
最 小 値	75
4 分 値	83
スコーチ時間, Δ5(分)	4.75
加硫時間, Δ30(分)	6.25

次に耐油性スポンジ靴底配合として、

ハイカー 1203	100
DOP	20
硬クレー	35
水和シリカ	35
ステアリン酸	1.5
Age Rite Stalite(老防)	1.0
発泡剤 H*	10
硫黄	1.5
亜鉛華	3.0
M	1.5
Methyl Zimate**	1.5
163°C×6分プレス後, 153°Cの空気炉中で20分膨張	
ネオプレン	ハイカー1203
比 重	0.49(31.5lb/ft ³) 0.44(28lb/ft ³)
硬 さ(Duro A)	
表 皮 付	— 47
" 無	38 44
Split tear(lb/in ²)	11.0 15.25
Cold flex(-40°F)	合格 合格
NBS摩耗試験(ASTM D394-47)	
Rev. /0.1" wear	26 41
Wt. loss/100Rev.	3.79g 1.82g
* P, P'-Oxy bis benzene sulfonyl hydrazide	
** Zinc dimethyl dithiocarbamate=PZ	

なお1203靴底と皮革との接着剤には、

ハイカー 1042	8
ゼオン 400×110A	18
トリフェニルフォスフェート	2
MEK	73
計	102

また極度に優れた耐摩耗性を要する高硬度製品には、次の配合を試みられたい。米国ではたとえばフットボール靴のクリート (cleat) とか、婦人靴のトップリフトに実用されている。

ハイカー 1072	100
" 1203	50
Durez 12687	40
Vultril(焼防止剤)	1.75
ステアリン酸	5
硫 黄	1.75
AC-6ポリエチレン	2
EPCブラック	125
バインター	10
クマロンインデンレジン	10
ハイカー 1312	10
DM	1.75
亜鉛華	5
計	362.25
121°Cムーニー・スコーチ (大ローター)	
最小値	59.5
4分値	60
スコーチ時間, $\Delta 5$ (分)	8.75
加硫時間, $\Delta 30$ (分)	23.25
154.5°C×30分加硫物の特性	
引張強さ(kg/cm ²)	211
伸 び(%)	110
ショア硬さ(Duro D)	65
比 重	1.245
NBS耐摩耗係数	205

要するにハイカー1203の特徴は、

- 1) 白色ないし明色配合が可能で、屋外曝露または Fade-O-Meter 試験後の変色が小さい。
- 2) 製品の表面が美しい光沢を有し塵埃が附着しない。
- 3) 耐油、耐オゾン、耐化学薬品性が優れ、繰返し屈曲試験によって亀裂を生じがたい。
- 4) 耐摩耗性が非常に良好である。
- 5) 耐寒性が良い。

用途としては、上述の如く電線用ジャケット (耐熱、耐油、耐オゾン、明色、光沢等)、耐油靴底、ホースその他の押出品、耐油ゴム引布などがあげられる。

3.5 ハイカーラテックスの新製品

ハイカーラテックス1572は、中ニトリルのカルボキシリック・ラテックスで、1571より低コストであるのみでなく、常温乾燥、高度の浸透力、高コロイド安定性などの長所を有する。

ハイカーラテックス2600級 (2601, 2600×30, 2600×39

等) は、非イオン乳化剤を用いたポリアクリルエステルラテックスで、全固形分約50%, pH約7.0であり、いづれも無色透明なフィルムを与え、耐熱、耐光性が優秀でコストが4501より安い。

4. 新しいポリウレタンゴム Estane 5704×1 (旧Estane VC)

エステーンはゴム状弾性を有する熱可塑性ポリマーで普通のプラスチック加工機械によって、カレンダー圧延、押出、成型、溶液塗布等を行ないうる。エステーンは卓越した物理特性、耐寒性、耐摩耗性、耐オゾン性を具備し、石油系溶剤や化学薬品にも耐える。表6にその物理特性を掲げる。

表6 エステーン 5740×1の物理特性

比 重	1.20
シ ョ ア 硬 さ(Duro)	88A
引 張 強 さ(kg/cm ²)	390
伸 び(%)	535
100%モジュラス(kg/cm ²)	60
200% "	78
300% "	96
400% "	155
500% "	269
Lupke Rebound(%)	42
圧 縮 歪 -70°C×22時間(%)	76
Emerson Flex	95,000
耐 寒 性(D-746)	-74°Cで合格
Taber 耐摩耗性(mg. loss/3000 廻転)	
耐衝撃性硬質塩ビ	75.1
エステーン 5740×1	4.7

エステーンに関する詳細なデータは、グ社の C. S. Schollenberger 氏の報文 "Polyurethan VC, a Virtually Crosslinked Elastomer" (Rubber World, 1958 Jan. p. 549) を参照せられたい。

5. ハイカーとチオコールの混用

自動車用耐油ゴム部品は、御承知の如く ASTM によって SA, SB, SC に分類せられ、最も耐油規格の苛酷な SAは一般にチオコールを主体とする配合によっており、極高ニトリルゴムは辛うじてこの規格に入るが耐寒性に乏しい。

かかる低アニリン点の高芳香族油に耐えうる配合として、NBR とチオコールの混用は興味があったので、ハイカー1001とチオコール ST 及び FA のブレンドを試験した。ハイカーとチオコールの混合は、予め次記の如く

表7 ハイカーとチオコール ST の混用試験

MB-1		MB-2			
チオコール ST	100	ハイカー 1001	100		
亜鉛華	0.5	亜鉛華	5		
GMF*	1.5	GMF	2		
ステアリン酸	3	ステアリン酸	1		
SRF ブラック	60	SRF ブラック	50		

* GMF は Naugatuck Chem. Co. 製 p-Quinone dimoxime で、同様な品として ICI の Vulcafor BQ, Bayer の Vulcanizer CDO 等がある。

チオコールST/ハイカー1001比	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
148°C×30分加硫物の物理特性					
引張強さ (kg/cm ²)	81	113	134	158	207
伸び (%)	270	370	460	570	560
200%モジュラス (kg/cm ²)	56	60	56	56	65
ショア硬さ (Duro A)	70	68	67	66	67
耐寒試験 (ASTMD1043-51)					
G 10,000(°F)	-59	-29	-4	-2	-
圧縮歪 25%, ASTMB法					
70°C×22時間 (%)	45	50	45	35	18
100°C×70時間 (%)	100	95	94	89	50
引裂抵抗, ASTM D624-54 (kg/cm)	13.37	20.3	31.0	40.7	37.1
浸漬試験 (常温×30日後の容積増加%)					
トルエン	69	79	90	95	99
キシレン	45	56	67	68	82
MEK	46	93	141	185	206
MIBK	24	67	105	140	176
四塩化炭素	46	42	40	42	39
アセトン	33	76	109	141	176
SR-6	13	14	20	23	27
SR-10	1	2	1	1	3
水	8	6	6	5	3
ブチルアセトン	29	46	65	82	99

表8 ハイカーとチオコール FA の混用試験

MB-3		MB-4			
チオコールFA	100	ハイカー1001	100		
亜鉛華	10	SRFブラック	50		
SRFブラック	60	ステアリン酸	1		
ステアリン酸	0.5	亜鉛華	5		
DM	0.3	硫黄	1.5		
DPG	0.1				

チオコールFA/ハイカー1001比	100/0	80/20
148°C×40分加硫物の物理特性		
引張強さ (kg/cm ²)	89	88
伸び (%)	420	640
300%モジュラス(kg/cm ²)	78	61
ショア硬さ (Duro A)	70	70
浸漬試験(常温×30日後の容積増加%)		
SR-6	10	13
SR-10	1	2
酢酸エチル	17	50

アセトン	17	84
MEK	28	119
MIBK	13	63
四塩化炭素	36	38
水	4	13

別々のマスターバッチを作って、これらを最後に混合する必要がある。表7はハイカーとチオコール ST との混用、表8はハイカーとチオコール FA との混用の試験結果を示す。

表7の結果からは、

- 1) ハイカー量を増すと引張強さ、伸び、引裂抵抗が向上し、チオコール ST/ハイカー1001比が70/30のブレンドは、チオコール ST 100%に比してやや良好である。
- 2) 圧縮歪はハイカー量が50%を超えないと改善されない。

表9 ハイカー 1072 のエポキシ加硫

配 合 番 号	1	2	3	4	5
ハイカー 1072	100	100	100	—	—
“ 1042	—	—	—	100	100
ステアリン酸	2	2	2	2	2
HAF ブラック	40	40	40	40	65
N-Methyl morpholine	—	0.5	—	—	—
Epon 828	4	4	—	—	—
亜鉛華	6	6	6	6	6
TT	—	—	3.5	3.5	3.5
計	152	152.5	151.5	151.5	176.5
154.5°C×45分加硫物の物理特性					
引張強さ (kg/cm ²)	281	295	300	264	244
100%モジュラス (“)	88	91	77	19	40
伸 び (%)	280	300	380	580	350
ショア硬さ (Duro A)	87	86	85	69	79
圧縮歪, ASTM B法, 100°C×70時間(%)	41	40	39	29	28
154.5°C×30分加硫物					
耐寒性, ASTM D 746					
合 格 (°F)	—45	—60	—50	—40	—30
不 合 格 (°F)	—50	—65	—55	—45	—35
Tb (°F)	—67	—64	—61	—49	—40
NBS耐摩耗係数	1340	1810	1800	304	421
100°Cの抗張特性					
引張強さ (kg/cm ²)	127	137	176	100	117
伸 び (%)	300	300	410	310	310
149°Cの抗張特性					
引張強さ (kg/cm ²)	104	98	126	56	72
伸 び (%)	220	230	360	230	170
比 重	1.173	1.173	1.174	1.168	1.229
老化試験(試料は154.5°C×30分加硫)					
ASTM#3油中149°C×70時間浸漬					
引張強さ変化率 (%)	—27	—36	0	—37	—17
伸 び “ (%)	—63	—68	—43	—36	—28
硬 さ “ (度)	—1	0	0	—15	—12
容 積 “ (%)	+21	+21	+17	+23	+20
エヤテストチューブ中121°C×70時間					
引張強さ変化率 (%)	—7	—7	+8	—6	—6
伸 び “ (%)	—67	—65	—55	—47	—56
硬 さ “ (度)	+4	+5	+5	+7	+6
180°屈曲	合格	合格	合格	合格	合格
イソオクタン50/トルエン50混合物中常温×1週間浸漬					
容積変化率 (%)	+64	+64	+60	+67	+58

3) 耐寒性はハイカーが増えるにつれて悪くなる。

4) 耐油性は、30%ハイカー添加はそれほど悪くなく
70%ハイカー配合物も100%ハイカーに比べるとやや良くなっている。

表8から、チオコールFAへの20%ハイカー1001のブレンドは、伸び、引裂抵抗、圧縮歪等を僅かに良くした以外に、明かな改善は認められない。

要するにこれらの実験結果から見ると、チオコールへのハイカーのブレンドは、期待したほどの好結果はえられなかったけれども、何らかの御参考とはなりうるであろう。

6. ハイカー1072のエポキシ・キュア

グ社はさきに硬質ゴム配合において、1072にEpon

1001の75PHRを加えると、著しい補強効果を発揮することを発見したが、最近 Epon 828(Shell Chem. Corp. 製品)の4PHR前後を金属酸化物と併用すると、1072をキュアしうることを知った。表9にこの試験結果を示す。

上の結果において、1072のエポキシ・キュアは普通のTT無硫黄加硫に比して格別の長所をもたぬが、硫黄または含硫黄化合物を全然使用しないキュア法の可能性を示唆するものとして興味があろう。

★

追 記

講演後の質疑応答の中で、合成ゴムスポンジ靴底に関連して、スポンジゴムの発泡膨脹過程に関するバスコム氏の考え方を大変興味深く聞いたので、その要点を附記したい。

まずスポンジゴム製造工程におけるゴム混和物の見掛けの固本粘度(または可塑性)と加熱時間(または混和物の温度)との関係は、模型的に図1の如く考えられる。即ち天然または合成ゴムに加硫剤、発泡剤等を加えたゴム混和物を金型に入れて加熱すると、最初混和物の温度上昇によってゴム粘度は低下するが、ある温度に達すると初期加硫が開始するので、ゴム粘度は最低点をこえた後に漸次上昇し始める。ゴム混和物の固体粘度曲線の谷(A)の附近で発泡剤を分解せしめると、気泡壁のゴム強度が弱いので分解ガスの膨張圧力に耐えられず、部分的に破れて貫通した連続気泡構造のスポンジがえられる。

またこの谷をこえてやや加硫度が進み、ゴム粘度がか

図1 ゴム混和物の粘度・温度特性と連続並びに独立気泡スポンジの適正発泡温度域

なり高くなった(B)領域附近で、発泡剤が分解するように調節すると、気泡壁のゴム強度が半加硫によって増大して分解ガス圧力に耐え、独立気泡構造のスポンジを形成する。勿論実際の作業時には、金型に加わるプレス圧力と発泡剤からの分解ガス圧力、分解速度等とのバランスや、ゴム生地の変形率などの他の複雑な要因を総合的に考えあわせる必要があるが、熱加硫途中のゴム混和物の固体粘度の変化曲線と、発泡剤の分解温度の適正点との関係についての考え方は原理的には妥当であると思う。

次にゴムの素練を非常に強く行うか、あるいは適当な軟化剤が液状ポリブタジエンや液状ハイカー1312のような低分子量ポリマーの添加によってゴム粘度を下げると粘度-温度曲線の形はよりシャープになって谷が深まると同時に低温側に移行して、膨張率の大きい連続気泡構造の軟質ゴムスポンジが作り易くなる。

逆に天然ゴム、SBRに高スチレンレジン、あるいはNBRに塩ビレジンなどの如き、ゴムと相溶する熱可塑性レジンのブレンドは、ゴム混和物の粘度-温度曲線をより平坦化して、谷が広く浅くなると同時に全体が高温側に移り、独立気泡構造の半硬ないし硬質ゴムスポンジを容易に製造しうるものと思われる。これを模型的に示すと図2の如くである。

図2 組成を異にする3種のゴム混和物の粘度・温度特性

このバスコム氏の解釈は、筆者等の塩ビペーストからの連続及び独立気泡スポンジの製造研究の経験と理論的解析の結果と完全に一致する。ゴムスポンジの場合には塩ビペーストよりも遙に高粘度であるから、実験技術的に困難であるが、面白い研究課題であらう。(古谷)