は低いことがわかった。

特にニトリルゴム—塩ビポリブレンドにおいて本法の加硫を用いた場合、ポリマー間の架橋が進行していることが予想され、高モジュラス、高硬度の製品に適する。

また加工性向上の点から流動塩化パラフィンを反応性可塑剤として使用し得る点、非常に興味がありモジュラス、硬度、切断時力などの諸性質を低下させない点有利であることが示された。

VULCANIZATION OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE RUBBER USING A METAL CHLORIDE-HALO-ORGANIC COMPOUND SYSTEM.

NON-SULFUR VULCANIZATION OF SYNTHETIC RUBBERS. II.

J. Furukawa, S. Yamashita (Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University),
H. Matsushita, S. Oka (The toyo Rubber Ind. Co., Ltd.)

An attempt was made to vulcanize butadiene-acrylonitrile rubber using a binary system of stannous chloride or zinc chloride and a halo-organic compound such as liquid chloroparaffin, polyvinyl chloride or polychloroprene.

These polyhalo-compounds exhibited powerful co-catalytic effects and the vulcanizates cured with these non-sulfur curing system showed higher values of abrasion resistance, modulus, hardness and tensile strength at break than those of vulcanizates cured with sulfur, but the former stocks had more tendency to premature vulcanization.

It is interesting from practical view point that liquid chloroparaffin and polyvinyl chloride may be used in rubber stocks as a reactive plasticizer and a reactive filler respectively.

ルイス酸と有機ハロゲン化合物による SBR, シス 1.4 ポリブタジエンの架橋[†]

(昭和37年12月25日 受理)

古川 淳二* 山下 晋三*
松下 秀夫** 岡 昭二**

要 旨 SBR, シス 1.4 ポリブタジエンの $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —ベンゾトリクロライド系による加硫反応において亜鉛華、ステアリン酸、カーボンブラック等の影響を検討した結果、亜鉛華は本法による加硫を妨害し、ステアリン酸及びステアリン酸亜鉛はモジュラスをわずかに低下させ、カーボンブラックは特に EPC ブラックが加硫反応を促進することがわかった。また実用配合において本加硫法はスコーチしやすく、SBRでは耐油性がイオン加硫ゴムに比して若干劣った。

1. 緒 言

第1報で液状 SBR がルイス—酸共触媒系で注型加硫し得ることを報告したが、本報では固形 SBR, シス 1.4 ポリブタジエンの同加硫法による加硫を行い、各種添加

剤の影響を検討し、実用配合における加硫ゴムの物理的性質につき研究した。

本加硫法は第一報で報告した如くルイス酸と共触媒よりカルボニウムカチオンが形成される結果、炭素—炭素不飽和結合間の架橋反応が進行することが予想されるため、今後本硫法をイオン加硫と記す。

2. SBR イオン加硫

2.1 SBR 純ゴム配合のイオン加硫および亜鉛華、ス

[†] 本報を〔無のオウ架橋に関する研究(第3報)〕とする

* 京都大学工学部 合成化学科

** 東洋ゴム工業株式会社 中央研究所

テアリン酸亜鉛の影響

表1に示すように亜鉛華を配合したもの(No.2.)は全く加硫が進行しない。亜鉛華はベンゾトリクロライドと常温で発熱して反応する結果、共触媒効果を失ったものと思われる。ステアリン酸亜鉛は塩素に対する安定剤となるが、これを配合したもの(No.3)は配合しないもの(No.1)に比して加硫初期のモジュラスがやや少さく伸び率が大きく、一般に硬さが小である以外特に顕著な影響は見られない。

2.2 SBRイオン加硫におけるカーボンブラックの影響

SBR イオン加硫におけるカーボンブラックの影響を見るために、特に軟化剤を配合しないで、表2に示す如く、HAF,EPC ブラックについて検討した。

イオウ加硫による場合は、HAFブラック配合(No.1)の方がEPCブラック配合(No.3)よりもモジュラス、切断時力、硬さが大きく切断時伸び率が小であるに反して、イオン加硫によるものはEPCブラック配合(No.4)の方がHAFブラック配合(No.2)よりもモジュラス、切断時力、硬さが大きく、切断時伸び率が小である。このようにEPCブラックはイオン加硫において充填剤としての効果が大きく、pHの小さなカーボンブラック程有効である。また本配合ではイオン加硫はイオウ加硫に比して加硫が早く、モジュラス、切断時力、および硬さ

表1 SBRイオン加硫における亜鉛華、ステアリン酸亜鉛の影響

配 合	No.1	No.2	No.3
SBR-1500	100	100	100
SnCl ₂ ・2H ₂ O	4.6	4.6	4.6
ベンゾトリクロライド	4.0	4.0	4.0
亜 鉛 華	—	4.0	—
ステアリン酸亜鉛	—	—	1.0

加硫ゴム特性	加硫時間 (min)	(加硫温度 150°C)
300%モジュラス (kg/cm ²)	10	13 — 9
	20	13 — 9
	30	14 — 14
切断時伸び(%)	10	567 — 707
	20	478 — 584
	30	538 — 382
切断時力(kg/cm ²)	10	33 — 36
	20	23 — 30
	30	34 — 25
硬さ(ショアーA)	10	42 — 38
	20	43 — 40
	30	43 — 42

が大である。この加硫曲線を切断時力およびモジュラスに関して図1に示す。

表2 SBRイオン加硫におけるカーボンブラックの影響

	No.1	No.2	No.3	No.4
(加硫温度 150°C)				
SBR 1500	100	100	100	100
HAF ブラック	40	40	—	—
EPC ブラック	—	—	40	40
亜 鉛 華	4.0	—	4.0	—
ステアリン酸	2.5	—	2.5	—
促進剤 CZ	1.25	—	1.25	—
イ オ ウ	2.0	—	2.0	—
SnCl ₂ ・2H ₂ O	—	4.6	—	4.6
ベンゾトリクロライド	—	4.0	—	4.0

図1 カーボンブラック種類とモジュラス切断時力の関係

図2 SBRイオン加硫実用配合におけるモジュラス切断時力の関係

表3 SBRイオン加硫実用配合

配合	No.1	No.2	No.3	No.4
SBR1500	100	100	100	100
HAF ブラック	40	40	40	40
Circosol 2 XH	10.7	10.7	10.7	10.7
亜鉛華	4.0	—	—	—
ステアリン酸	2.5	—	2.5	—
ステアリン酸亜鉛	—	—	—	2.5
イオウ	2.0	—	—	—
促進剤CZ	1.25	—	—	—
SnCl ₂ ・2H ₂ O	—	4.6	4.6	4.6
ベンゾトリクロライド	—	4.0	4.0	4.0
ムーニスコーチ (測定温度 250 °F)				
5点上昇	55'24"	2'45"	2'36"	2'50"
10点上昇	58'57"	3'47"	3'06"	3'20"
20点上昇	64'24"	6'32"	3'57"	4'46"
加硫ゴム特性 (加硫温度 150°C)				
300%モジュラス (kg/cm ²)	10	—	54	42
	20	80	67	57
	30	77	90	77
	40	84	—	—
切断時伸び率 (%)	10	—	700	788
	20	519	634	688
	30	528	563	608
	40	410	—	—
切断時力 (kg/cm ²)	10	—	169	180
	20	168	182	190
	30	182	193	188
	40	129	—	—
硬 さ (ショアー)	10	—	61	60
	20	60	62	62
	30	60	64	64
	40	60	—	—
耐油性(%)重量増加率 # 120マシン油 常温 -70 hrs.	10	—	29	31
	20	17	29	30
	30	17	29	30
	40	13	—	—

2.3 SBR イオン加硫実用配合並びにステアリン酸、ステアリン酸亜鉛の影響

表3および2図に示すようにSBRのイオン加硫においてステアリン酸 (No.3) またはステアリン酸亜鉛 (No.4) の混合は加硫速度を少し速くするがモジュラスを低下し、伸び率を大とする。

イオン加硫速度は一般にイオウ加硫 (No.1) に比して非常に迅速であり、スコーチし易い。また加硫終了後モールドを開放した場合幾分発煙し、モールド表面が黒く汚れ易い。またイオン加硫ゴムはモジュラスおよび硬さが大となり、伸び率も比較的大である。耐油性はイオウ加硫に比して若干劣る。

3. シス1.4ポリブタジエンのイオン加硫

3.1 シス1.4ポリブタジエン、カーボンブラック配合

のイオン加硫

軟化剤を使用せずカーボンブラックのみ配合した場合のイオン加硫 (No.1) とイオウ加硫 (No.2) との比較を表4および図3に示す。軟化剤を使用していないため、カーボンブラックの分散不良が考えられるが、ポリブタジエンも SBR と同様にイオン加硫が進行し、切断時力、モジュラス共にイオウ加硫より大である。

表4 ポリブタジエンのイオン加硫

配 合	No.1	No.2
ポリブタジエン	100	100
HAF ブラック	40	40
SnCl ₂ ・2H ₂ O	4.0	—
ベンゾトリクロライド	4.0	—
亜鉛華	—	5.0
イオウ	—	1.5
促進剤CZ	—	1.5

(加硫温度 150°C)

図3 ポリブタジエンのイオン及びイオウ加硫におけるモジュラス、切断時力の関係

3.2 Cis-4 イオン加硫実用配合

Cis-4 イオン加硫における触媒-共触媒量の影響およびステアリン酸の影響を検討した結果を表5および図4に示す。Cis-4 のイオン加硫は極めてスコーチし易く、特に触媒、共触媒量の多い場合 (No.4) は迅速であった。

加硫ゴムのステアリン酸の影響は顕著でなく (No.5) すなわち No.3, 5 に大差は見られない。

イオン加硫ゴムは通常のイオウ加硫ゴム (No.1) より切断時力が幾分大である以外に顕著な差は認められない。

また触媒-共触媒量の過剰な場合 (No.4) はスコーチの結果、切断時力が比較的小さく、過加硫の場合には切断時力は急激に低下した。

表 5 Cis-4 イオン加硫実用配合

配 合	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Cis-4	100	100	100	100	100
Philblack-O	40	40	40	40	40
亜鉛華	5.0	—	—	—	—
Sundex 53	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
クマロン樹脂(液状)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	2.0	—	—	—	2.0
促進剤 C Z	1.5	—	—	—	—
イオウ	1.5	—	—	—	—
SnCl ₂ · 2 H ₂ O	—	3.45	4.60	5.75	4.60
ベンゾトリクロ ライド	—	3.0	4.0	5.0	4.0

4. 結 論

前報に引き続き SBR, シス 1.4 ポリブタジエンの SnCl₂ · 2H₂O—ベンゾトリクロライド系無イオウ加硫の研究を行った結果次のことが判明した.

- i) SBR, シス 1.4 ポリブタジエンのイオン加硫はスコーチしやすい.
- ii) EPC ブラックは HAF ブラックよりイオン加硫における充填剤効果が大である.

図 4 Cis-4 イオン加硫における触媒量とモジュラス切断時力の関係

- iii) 亜鉛華はイオン加硫を妨害する.
- iv) ステアリン酸, ステアリン酸亜鉛はスコーチし易くなりモジュラスを低下する.
- v) イオン加硫ゴムは一般に切断時力, 伸び率, 硬さが大きくモジュラスも本質的には大となるがステアリン酸, 軟化剤等の影響で低下する場合がある.

VULCANIZATION OF BUTADIENE-STYRENE RUBBER AND CIS-1,4 POLYBUTADIENE USING A METAL CHLORIDE HALO-ORGANIC COMPOUND SYSTEM.

NON-SULFUR VULCANIZATION OF SYNTHETIC RUBBERS. III.

J. Furukawa, S. Yamashita (Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University),

H. Matsushita, S. Oka (The Toyo Rubber Ind. Co., Ltd.)

It was found that a metal chloride—halo-organic compound system was able to vulcanize stocks based on butadiene-styrene rubber or cis-1, 4 poly-butadiene.

Curing rates of such rubber stocks were very high and the stocks were more scorchy than sulfur curing system. The strength, elongation and hardness of the vulcanizates from these non-sulfur curing systems indicated higher values than those of sulfur cured vulcanizates.

In these non-sulfur vulcanizations, EPC black exhibited better reinforcing ability than HAF black but zinc oxide inhibited these vulcanizations, where as stearic acid and zinc stearate enhanced scorching tendency and lowered the modulus of the vulcanizates.