天然ゴム工業における最近の発展[†]

Ham Ah Lui*

(訳) 山 田 準 吉*

1. は じ め に

マレーシアは現在天然ゴム研究開発局(MRRDB, Malaysian Rubber Research and Development Board)の下にマレーシアと英国にそれぞれ長い歴史をもつ研究機関をもち(前者はマレーシアゴム研究所, RRIM Rubber Research Institute of Malasia, 後者はマレーシアゴム生産者研究協会, MRPPA Malaysian Rubber Producers' Research Association), 天然ゴムの基本的な生合成の研究とともに生産技術に, 用途開発に不断の努力を重ね, 大きな成果を挙げて参りました。今日では天然ゴムは単なる農産物でなく工業生産物となる可能性すら見えてきております。また用途開発についても従来の天然ゴムとしての一層の用途開発とともに合成化学を適用した新しいゴムの製造研究にまできております。

以下に最近の成果の要点を紹介し, 皆様の御参考に供したいと思ひます。

2. 生物学的, 農学的発展

マレーシアゴム研究所(RRIM)の過去50年間の研究によって著しい生物学的, 農学的進歩が行われ, 農園でのラテックスの生産性は増大し, 生産コストは下り, 農園への投資意欲を盛んにしてきている。

図1はラテックス収量の著しい改良を示す。系統的な植物(学的)育種, 選種計画によってラテックス収量は1920年の560 kg/ha/年から1970年の3,400 kg/ha/年まで6倍に増加した。将来の品種は多分10 t/ha/年の水準

まで達し得ると予測されている。新しい研究成果は有効な植替計画と国家的拡張援助機関によって実施され, これらの努力を通じて, 2000年までには全国平均収量はエステートと小農園のそれぞれについて3,400 kg/ha/年及び2,200 kg/ha/年を達成することが期待されている。

試験管内ゴム樹ともいえる組織培養による種の繁殖試験の最新の発展はヘベア樹の遺伝的ひずみをより早く改良すると思われる。

高いラテックス収量と, 葉の病気, 風害への抵抗性を兼ね備えたゴム樹の完成が外科的接ぎ木法によって達成されている(図2)。すなわち生長の早い品種の台木に高収量の幹を作る品種を芽接し, 更にその幹に葉の病気や風害に強く正しい形と大きさの樹冠を作る品種を接芽する3部分樹(three parts tree)と呼ばれるものがそれである。

短期間の市場要求にこたえるために化学的収量刺激剤, 例えばエスレル(2-クロロエチルホスホン酸)の使用

図1 収量の向上

[†] 本講は去年6月18日に日本ゴム協会関東支部の御好意でプリヂストンホールで行った紹介講演の訳である。

* マレーシアゴムビューロー (マレーシアゴム研究開発局) (〒105 東京都港区浜松町2-4-1. 世界貿易センタービル1213号)

図2 理想的なゴム樹

品 種	収 量 (kg/ha/年)	
	刺激せず	刺 激 す
実 生 樹	1520	2340
Tjir 1	1440	2130
P B 86	1430	2760
RRIM 600	2240	5440

右の写真は切付け線の下側に刺激剤を塗布しているところ。

図3 収 量 刺 激

によって2倍の生産が可能となる(図3)。刺激剤の使用はゴム樹の切付け線の長さを短くすることができ、それによって樹皮の消費を少なくし、労働生産性を上げることができる。切付け長さを短くして行き、究極として長さをゼロに、すなわち小孔にまでもって行ければ将来必要となるだろう切付けの自動化も可能となる。

ゴム栽培への投資は同時に新しい刺激を与えられつつある。ブラジルから持ってきた初期のゴム樹の7~8年という長い不経済な未熟期は4~5年と大きく短縮され更に若芽接ぎ(green budding)、枝の誘導(適当な場所に枝を出させる)、賢明な施肥、及びその他の農耕的手段の発展によって多分3年に縮めることができると期待されている。

またヘベア樹はその種子からゴムシードオイル、脂肪酸を採ることができ、不要になった樹から木炭、紙パルプ、また最近開発された方法によってヘベア材として家具、寄せ木床張り、鏡床張り用などに利用することができる(図4)。

ゴムの家具

同細片ボード

寄木組工床

左よりブロックボード、木炭、チップ

図4 ゴム樹の利用例

3. 新しい品種の開発(生ゴム製造工程の発展)

技術的な信頼性が高く、取扱いが容易で、製造工程の合理化につながる天然ゴムとして、需要家のニーズにこたえて幾つかの新形態のブロック状の天然ゴム、——SMR タイラパーなど——が開発されている。

3.1 SMR(標準マレイシアゴム)

SMR はその代表的なもので、図5に示すように、市場化以後の SMR の出荷量の推移は、世界的にこのゴムが受け入れられて行った様子を示す。すなわち1965年の707 t 出荷が1975年には433,005 t と急速に伸びている。

図5 SMR の出荷

表1に原料ゴムとしての SMR の代表的な物性を示す。SMR は従来の天然ゴムと異なりゴミ量、揮発分、窒素分、灰分、可塑性、可塑性残留率 (PRI) について規格で規定していて、更に、以上の項目のほかにグレード5 L と EQ については色を、グレード CV と LV についてはムーニー粘度も規定している。また包装に関しても規格がある。

SMR についての今日までの消費者の経験からエネルギー節約、労力節約、生産性の増大、品質均一性の点で全体として従来の天然ゴムよりかなりコスト節減となることが確認されている(表2)。今日米国では天然ゴム消費の約50%がこれらのブロック状ゴムに変えられている

表2 SMR の経済性

- ハンドリングコストを低減:
ベールカットを必要としない最適のベールサイズ。1 t パレット積にしてあるからフォークリフトでの移動が容易。
貯蔵面積が少なく済む。(例えば、4 t の貯蔵面積が RSS だと 36 ベールで 5.6 m² 要するのに対し、SMR だとパレットで 1.5 m² でよい)
明瞭な色分けコードがなされているから倉庫管理が容易。
- 加工コスト低減:
ごく短時間の素練りが全く素練り不要、特に SMR 5CV がそうである。
ストレージング不要。
高い生産性と低い不良率。
- 他のコストメリット:
低い揮発分とゴミ量。
ベールコーティングをしていない。
均一な高品位の製品を得ることができる。

表1 SMR 各グレードの規格

項 目	EQ**	5L*	5*	10	20	50
ごみ——45 μm メッシュ						
ふるい (最高値) 重量%	0.02	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
灰 分 (") "	0.50	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50
窒 素 (") "	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
揮 発 分 (") "	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
PRI (最低値)	60	60	60	50	40	30
ウォーレス可塑性 (最低値)	30	30	30	30	30	30
色級 (ロビボンド目盛) (最高値)	3.5	6.0	—	—	—	—
グレードの色コード	淡青	淡緑	淡緑	茶	赤	黄
ベール包装			無 色 透 明			
ベール帯の色	無色	無色	乳白	乳白	乳白	乳白

* ラテックスゴムに限る。

** MOD 加硫指標は SMR・EQ については強制。
試験法の細目は SMR Bulletin No. 7.

3.2 タイアラバー

タイアラバーはタイヤ工業その他多量にゴムを使用する分野に適していて、しかも多量に供給し得る原料として次の二つの重要な点を考慮して製造されるようになった品種である。

(1) 従来多くのゴム工場では違うグレードの天然ゴムをブレンドして使用することが行われているが、複数のゴム貯蔵、ブレンドのため余分のエネルギー、労力、機械の稼働時間をとっていたが、これを平均的な単一のグレードを造ることによって経済的に天然ゴムの生産者側に移す。

(2) 天然ゴムの需要と供給の長期的な見地からの不均衡を是正する必要がある。すなわちゴム栽培者側からみるとゴムの形態の配分は80%がラテックスで、これはSMRでいえば高品位の5, 5L, CV, LVの原料となる。一方20%が野外凝固物で、これはSMRでいうとグレード10, 20, 50の低品位グレードに使用される。ところが消費者側の需要はちょうどこれの逆になっている。

以上の2点のほかに小農園で造られる未くん煙シート(アンスモークドシート)の大きな利用性がある。これらのゴムも高品位グレードにもって行くことができる。

タイアラバーの組成を表3に示す。

表4はタイアラバーの代表的な原料ゴム物性を示す。すなわちSMR 10の規格に近く造られており、更に、粘度はCV, LVと同様に恒粘度に安定化されている。更に、使用者側にとってのこのゴムの利点を要約すると、

a) 図6に示すように、素練り、ベール切断、ストレ

表3 タイアラバーの組成

ラテックスからのゴム	30%
未くん煙シート	30%
農園凝固ゴム	30%
プロセス油*	10%

* 芳香族系 TR-A

ナフテン系 TR-N

表4 タイアラバー生ゴムの代表的性質

性 質	範囲/限度
ムーニー粘度 $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$	55—65
ウォーレス可塑性 (P_0)	33—40
PRI (%)	60以上
MR_{100} (kg/cm^2)	6.0—7.0
ごみ (wt%)	SMR 10 規格
アセトン抽出物 (wt%)	11—15
窒素 (wt%)	SMR 10 規格
灰分 (wt%)	SMR 10 規格

ーナー通しなどの中間工程を省くことによって大きいコスト節減ができる。このほかにSMRのところで述べた利点も持っている。

b) タイアラバーはSMRのCVグレードと同様に恒粘度性を持っているから貯蔵中に硬化することがない。また、図7に示すように、冬期にタイアラバーは通常の天然ゴムよりも凍結(結晶化による硬化)に対し少なくとも3倍の抵抗性を持っている。

c) カーボンブラックの分散が良いから、図8に示すように動的特性、発熱性を向上する。

d) ブタジエンゴムとの混和性が良い。

SMR, タイアラバーのほかに特定の用途のために開発された幾つかの品種がある。すなわち、油展天然ゴム、脱タンパクゴム、粉末天然ゴム、湿式法カーボンブラック/天然ゴムマスターバッチ、グラフト天然ゴム(ヘベアクリル MG) その他の化学的改質ゴムなどがそれである。

3.3 DPNR(脱タンパクゴム)

DPNRは、タンパク質及び他の親水性物質が酵素処理

図6 ゴム工場での通常のNRとタイアラバーの前処理の比較

図7 ベール表面が完全に硬化するまでの日数(4℃)

で除かれた高度に純粋化した天然ゴムである。表5に代表的な DPNRの特性を示す。ごみ量、窒素分、灰分が非常に低いことがわかる。低窒素分、低灰分のためDPNR

の加硫物は水分吸収性が非常に小さい。これらの特性は、厳密な精度を要求されるエンジニアリング用途に特に重要で次のような点に寄与する。

1) 優れた電気的性質

2) 相対湿度の変化によって起こる配合物のスコーチ問題を減らす。図9は DPNR 配合物のスコーチタイムが配合物の貯蔵中の相対湿度の変化によってほとんど影響されないことを示している。

図8A 発熱(NRトレッド配合)

図8B 発熱(NR/BRブレンドのトレッド配合)

図9 RSS #1 とDPNR配合物(可溶性EV配合)のスコーチタイムに対する貯蔵時の相対湿度の影響

表5 DPNR の代表的性質

性 質	典型値	平均標準偏差	規格限度試案
ご み (wt%)	0.0057	0.0027	平均 0.01 0.015 以上がないこと
揮 発 分 (wt%)	0.267	0.033	0.5 以上がないこと (生産者限度)
窒 素 (wt%)	0.0662	0.0090	平均+3 s.d. = 0.09 0.10 以上がないこと
灰 分 (wt%)	0.052	0.0082	平均+3 s.d. = 0.1 0.15以上がないこと
PRI (%)	66	3	50以下がないこと
P ₀	38.9	1.6	30以下がないこと
アセトン抽出物 (wt%)	3.34	0.19	
加硫指標 MOD kg cm ⁻²	5.4	0.29	
ムーニー粘度	64	2.2	

表6 DPNR, RSS 加硫物の引張応力の精度

加 硫 系	セ ッ ケ ン	ゴ ム	引張応力値の95% 信頼限界	18か月後の変化
在来の硫黄/CBS	ステアリン酸亜鉛	RSS	±13%	±3%
可溶性 EV	ステアリン酸亜鉛	RSS	±4%	±3%
可溶性 EV	2-エチルヘキサン酸亜鉛	DPNR	±2%	0%

3) DPNR配合物は表6に示すように優れた引張応力保持性と再現性を持っている。

4) DPNR を使って可溶性加硫系配合をすると、クリープを非常に改善することを図10に示す。いろんな架橋度で DPNR は通常の RSS # 1 よりもクリープ性が少ない。

3.4 OENR(油展天然ゴム)

OENRは冬期用タイヤに特に適していることが、包括的な実験室及び実走試験で確認されている。DPNRの耐摩耗性とすべり抵抗性は、濡れた低温条件では図11に示すように OESBR/BR より優れており、濡れた面では同等である。表7は、スカンジナビアで3回の冬期にわたって行われた実走試験の結果で、OENRの優れたすべり抵抗性を示している。

4. 消費者向け新しい開発

高温並びに厳しい環境条件下での NR の性能が、MR PRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association) で開発された新しい加硫系、ゴムに結合させた老化防止剤、表面改質、分子工学的な改良などの研究によって大きく向上している。

図10 天然ゴム加硫物の一次応力緩和に対する架橋度の影響、—100% 伸びの緩和モジュラス (MR_{100}) は加硫剤レベル (硫黄/促進剤比は一定に保って) を変えることによって変わる。 MR_{100} は架橋度の尺度として使用
Conv. ZL. RSS #1: RSS#1, ラウリン酸 2 phr を使用 (在来の加硫)
SEV. ZEH. DPNR: DPNR, 2-エチルヘキサン酸亜鉛 2 phr (可溶性 EV 加硫)

4.1 加硫の化学

高温加硫, 加硫もどりのない加硫, より良好な耐高温性, 耐老化性が必要な場合に, EV (有効加硫), semi-EV (半有効加硫), 可溶性有効加硫, ウレタン架橋方法は, 配合上より大きい融通性を与えるものとして現在利用することができる。

周知のように, 硫黄 2.5 phr/加硫促進剤 0.5 ~ 1 phr を使う通常の硫黄加硫系は, 安価で多様性があるため一般に使われ, 図12Aに示すように優秀な初期強度を与え

図11 スキッド抵抗と温度

表7 スカンジナビアの氷上での OENR と OESBR/BR トレッドタイヤの制動性の比較

試験年度	1967	1969	1971
試験回数	143	392	1,423
制動比較値*	140	115	115

* OESBR/BR の値を100としたときの OENR の比較値。

図12 加硫時間による架橋形態の変化

る。しかし、高温加硫や加硫時間を延ばすと、“加硫もどり”や熱劣化を起こし物性が低下する。これは、熱に不安定なポリスルフィド架橋が優先的に形成されているためと説明されている。

特定の用途でのこの高温問題に適応するために EV系が開発された。これは、熱に安定なモノスルフィド架橋が優先してできるように硫黄を有効に利用し、優秀な温度特性を与える。この方式は、低硫黄／高促進剤配合又は無硫黄加硫配合に基づいている(図12B)。

EV 系の加硫物は、初期物性は通常の加硫物よりも劣るが、加熱の継続又は老化で通常の加硫系では急速に劣化する物性が、EV 系加硫物では保持され、又は改善さえされる。

EV 系と通常の加硫系の良い面を妥協したものがセミ EV 系で、個々の要求に応じて利用される。表8は、セミ EV 系の適当な選択で通常系と EV 系の最良の性質に近づくことができることを示している。すなわち、セミ EV 系の加硫物は、引張強さ、耐摩耗性、耐疲労性は通常加硫系のものに近く、発熱挙動と圧縮永久ひずみは EV のものに似ており、加硫もどりと耐老化性は両者の中間にある。

特定のエンジニアリング用途には、通常の加硫系は製品性能のばらつき、非再現性、更に高温問題によって不適当なことが見いだされている。往々にして使用中製品破壊につながる品質のばらつきは通常加硫系の分散不良に起因する。これは、溶解していない硫黄や、酸化亜鉛とステアリン酸の反応生成物であるステアリン酸亜鉛が配合物の貯蔵中に再結晶することによっても起こり得る。これを防ぐために、低硫黄(20℃での溶解度である

0.8%以下にする)とステアリン酸の代わりに、2-エチルヘキサン酸亜鉛のような天然ゴムに可溶性亜鉛セッケンを使った可溶性加硫系が開発された。可溶性加硫系の利点を最大に利用したものは、DPNR との組合せである。

表9に示すように、この系は優秀なモジュラスの再現性を示し、図13に示すように高温での良好な弾性と低発熱性を示す。

ウレタン架橋剤は、MRPRA が基本的発明をライセンスして現在米国の Hughson Chemicals で“NOVOR”として市販している。ウレタン加硫の原理を図14に示す。140~160℃の加硫温度でウレタン架橋剤は遊離の *p*-ニトロソフェノールとジイソシアナートに分解し、*p*-ニトロソフェノールはゴム分子鎖と反応して活性なアミノフ

表9 天然ゴムの純ゴム加硫物でのモジュラス再現性

	従来の方式	可溶性半有効加硫方式	
ゴ ム	100	100	
酸化亜鉛	5.0	5.0	
ステアリン酸	2.0	—	
ラウリン酸	—	2.0	
硫 黄	2.5	0.5	
TBBS	0.5	—	
MBS	—	1.2	
TBTD	—	0.5	
加硫 (140℃, min)	40	60	
平均100%緩和			
モジュラス (kg/cm ²)	8.6	7.0	7.1*)
標準偏差	0.45	0.16	0.09
偏差係数 (%)	5.28	2.2	1.3
99%信頼限界 (%)	12.7	5.7	3.4

*) 同じベールのゴムから10回繰返しテストをした。

表8 セミ有効加硫方式の配合処方と加硫物の性質

基本配合 (ゴム 100 につき)	従来の方式	半有効加硫方式	有効加硫方式	
硫 黄	2.5	1.2	1.5	0.33
CBS	0.5	1.8	—	3.0
MBS	—	—	0.6	—
TMTD	—	—	—	2.0
DTM (Sulfasan R)	—	—	0.5	—
ムーニースコーチ, 120℃における t ₅ (min)	18.5	16	26.5	8
加硫 (140℃, min)	30	30	40	30
引張強さ 老化前 (kg/cm ²)	280	293	288	266
“ ” 100℃で3日老化後 (kg/cm ²)	156	243	211	240
アクロン摩耗指数	100	76	92	59
NRPRA のリング試料による疲労寿命, ひずみ0—89% (kc)	162	120	130	50
グッドリッチ屈撓計による内部発熱, 120℃, 破損まで…(min)	27	84	—	>120
圧縮残留ひずみ (70℃で24時間, ひずみ25%) (%)	31	18	—	13

プロセスオイル 4, 老化防止剤 2, 酸化亜鉛 35, ステアリン酸 2.5, RSS 1 100, HAF ブラック 50.

図13 加硫系による天然ゴムカーカス配合物のレジリエンスと発熱

図16 タイヤ配合物の発熱に対する加硫系の影響
a: 通常加硫系, b: ウレタン, c: 可溶性 EV (RSS), d: 可溶性 EV (DPNR)

図14 ウレタン架橋の原理

配合: NR 100, HAF 50:
硫黄加硫系: 硫黄2.5, BBS0.5, 酸化亜鉛5, ステアリン酸3, Caloxol WSG3
NOVOR系: NOVOR913 10.7, ZnMDC2, Caloxol WSG3
曲線 A-D 硫黄系+ZnMDC, B-C NOVOR系, A-B 混合系,
○印 Caloxol なしの混合系
* 特殊処理をした酸化カルシウム

図17 NOVOR 913 と硫黄の混合加硫系の相乗効果

エノール基を造り、これがジイソシアナートと反応して架橋が生成する。

図15に示すように、ウレタン加硫物は、通常の加硫系での最良の初期物性を示し、老化防止剤を加えなくてもEV系での最良の耐老化性を示す。ウレタン加硫系の良好な動的性質を図16に示す。ウレタン系を使ったタイヤ配合物の発熱は可溶性加硫系のものと同程度に低い。

図17は、ウレタン系が硫黄との混合系としても使えることを示している。この場合有利な共同効果がみられる。

ウレタン加硫系は、防振ゴム、シール、CV 押出し、

図15 100°C加熱空気老化試験後の物性保持

ドックフェンダー、工業用ロール、コンベアベルト、高性能のタイヤのカーカスやトレッドに有効に使えと考える。

4.2 ゴム結合老化防止剤

老化防止剤が高温での揮発や水、溶剤との接触で洗い流されて減少することは、ゴム糸、ブレーキシール、ホース、ゴム長ぐつやタイヤなど多くのゴム製品が使用中直面する問題である。この問題は、図18で示されるようなゴム結合老化防止剤の使用によって防ぐことができる。すなわち、加硫温度でニトロソ化合物(例えばニトロソジフェニルアミン)をゴム鎖にグラフトさせる。

表10は、ゴム結合老化防止剤配合の加硫物が通常の老化防止剤配合剤に比べ、溶剤抽出に対し非常に安定であることを示している。ゴム結合老化防止剤の研究過程である重要な発見、すなわち図19に示すように、キノンジイ

図18 通常の老化防止剤とゴム結合老化防止剤の比較、矢印は老化防止剤分子の可動性を示す。

表10 有機溶剤による加硫物からの抽出に対するゴム結合老化防止剤の効果

老化防止剤	引張強さが30%低下するまでの 100°Cでの老化時間(h)	
	未 抽 出	抽 出
な し	24	7
在 来	64	8
ゴム結合	46	56

図19 ゴムとの反応による *p*-フェニレンジアミンの生成

ミンから耐オゾン劣化防止剤である *p*-フェニレンジアミンが生成する可能性をみつけた。また、図20に示されるように、生じた *p*-フェニレンジアミンはスコッチ挙動と加硫効果を改善する。

4.3 分子改質

天然ゴムの分子構造を化学的に改質することによって、天然ゴムに広範囲に新しい性質を与えることができる。研究経過は、液状ゴム、熱可塑性ゴム、NR/SR グラフト共重合体、更に織物や金属との接着を強化したり、自己補強性を与えたりするように活性なペンダント基を持った新しい天然ゴム誘導体などを注文生産する無限の可能性を示している。例えば、図21に示すようにニトロベンゼンの存在で光化学的に液状天然ゴムを造ることができる。この場合、天然ゴムの長い鎖は二重結合の開裂で平均分子量が3,000程度に下げられ、短くなった鎖にカルボニル基が導入される。しかも天然ゴムの本来のミクロ構造は維持されているからビスヒドラジドのように2官能カルボニル試薬によって鎖延長され、続いて通常の架橋が起こり、従来どおりの優れた性質の加硫物を生ずる。

熱可塑性天然ゴムは、常温では閉じているが、高温で

図20 天然ゴムトレッド配合物のムーニースコーチタイムと加硫効果に対する *N*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミンとそのキノンジイミン先駆化合物の比較 (SMR 5 100; HAF 45; Dutrex R5; 硫黄2.5; CBS, 0.6; 酸化亜鉛 5; ステアリン酸 3; 加硫 140°C-40 min)

図21 光化学反応による鎖切断

表11A 引張強さ、摩擦性へのゴム表面臭素化の影響

	コントロール (臭素化せず)	臭素処理時間 (s)			
		10	20	30	60
引張強さ (kg/cm ²)	320—340	310—330	310—340	330—350	340—360
伸 び (%)	700—780	720—800	700—800	720—780	720—780
永久伸び (%)	18—22	15—20	18—20	17—20	18—20
摩擦係数	2.85	1.42	0.85	0.60	0.56
せん断力	8.20	4.80	2.10	1.75	1.80

表11B ゴム表面臭素化後ウレタン塗布したものの保護作用

	ウレタン 塗装なし	ウレタン 塗装
耐オゾン試験： (オゾン濃度約0.01%, 20%伸び)	15 min	24 h 以上
空气中老化： (亜熱帯気候条件, 20%伸び)	31 d	1 y 以上
ディーゼル燃料油浸せき試験, 容積増加%		
1 h	24.0	0.12
24 h	83.3	0.46
5 h	84.0	1.14
15 h	87.5	1.61
30 h	88.12	1.58

図22 使用温度では閉じ、高温で可逆的に開く熱反応性架橋を持つ天然ゴム加硫物の模型

図23 天然ゴムの射出成形品に光沢のあるポリウレタン塗装をした自動車用バンパー

開き、温度を下げると再び可逆的に結合を生ずる特殊なタイプの架橋を起こす基を天然ゴムに導入することにある（図22）。

自己補強性を促進して硬さを増加するために、高度の極性又は結晶性を与えたり、接着性を良くしたり、又は他の分子がグラフトしやすい活性点を与えるようなペンダント基を導入することも可能である。

4.4 表面改質

天然ゴム製品の表面改質は、多くの新しい可能性を与える。天然ゴムを塩素、臭素や4-フェニル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジエンのようなアゾ化合物で処理してポリウレタンその他のペイントを塗布すると、ゴムと塗膜の接着を良くし、耐オゾン、耐油性を改善、摩擦係数を減らし、製品に一層の光沢ある外観を与える。

天然ゴムの表面臭素化の効果を示す表11は、1975年のクアラルンプールでの国際ゴム会議で、モスクワのゴム工業科学研究所(The Scientific Research Institute of Rubber Industry, Moscow)の報告から採ったものである。表面臭素化は、引張特性には影響しないが摩擦係数とせん断力を著しく低下させている。メチル側鎖の臭素置換と二重結合への付加は加硫物表面の反応性を増加し、接着性を高める。表11Bは、表面臭素化しポリウレタン塗料を塗布するとオゾン、老化、油への抵抗性を大きく改良することを示している。

図23は、MRPRAで行った射出成形による自動車バンパーに表面処理をし、ポリウレタンを塗装したカラフルな見本である。これらは優れた外観と摩擦抵抗、良好な耐候性を示した。この開発が容易に応用し得る天然ゴム製品としては、頑具、履物、耐オゾン、耐油性の工業用ローラー、日光にさらされる製品、その他の工業用品がある。

5. む す び

以上に天然ゴムの技術開発についてのマレーシアの成果の主要なものを紹介しましたが、これらは明日の新しい要求に対し質的にも量的にも天然ゴムが充分こたえて

るだろうことを示しています。更に、日本の使用者の皆さんに NR 研究開発が日本の特定の要求にも一層役立つように、技術視察その他の方法でマレーシアの生産者と一層交流を深めていただくことをお願いします。

最後に、この紹介の機会を与えて下さった日本ゴム協会、特に関東支部の皆様、及び日本ゴム協会誌編集委員の皆様に厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) J. I. Cunneen: "Research & Improvement of tyre performance"; NR Technology, Part 4, (1973) ("天然ゴム" 誌, 6, #4-5, 151 (1974) 訳)
- 2) M. Porter: "Improved methods of vulcanising NR"; ibid, Part 4 (1973) (訳: 天然ゴム誌, 6, #7, 233; 6, #8, 283 (1974))

- 3) D. Barnard: "Consumer-Oriented Research at MRPAR"; Planters' Conference, 1973
- 4) V. H. Oslov: "Surface Bromination of NR"; IRC '75, Kuala Lumpur
- 5) Planters' Bulletin, Nov., 1974, Jan., 1974, Sept., 1973
- 6) K. M. Loke: SMR Monthly Bulletin, Dec. 1975
- 7) S. F. Cheony: "Tyre Rubber"; (訳 "天然ゴム" 誌, 6, #11-12, 406 (1974))
- 8) P. S. Chin: "DPNR"; Rubber in Engineering Conference, Kuala Lumpur, 1974
- 9) J. F. Smith: "NR compounding for engineering applications"; ibid
- 10) IRSG Monthly Statistical Bulletin
- 11) NR News, March 1976

H1100015

パルプ蒸解装置のスケール防止の新薬品

Additives chip away at pulp mill scale

商品名 Drewfax 335 という高分子電解質がパルプの連続蒸解装置の壁面へのスケール (かん石) の付着防止に大きな効果を有することが認められつつある。その効果は蒸解処理時間の短縮と、従来、カルシウム源としてきらわれた樹皮をパルプ材として活用させるという利点をもたらした。Drewfax のメーカーである Drew Chemical 社以外にも Buckman Lab. 社, Nalco Chemical 社などでも同様の高分子電解質系のスケール防止剤を発売している。

この系統の薬品はカルシウムを懸濁させて沈殿するのを防ぐもので、高分子鎖にイオン性基を含む構造を有する。カチオン系とアニオン系があり、主として液の固形

分の浮遊凝集処理、油井泥のクレイの分散、土壌改良、パルプ廃液処理などに使用されている。

パルプ連続蒸解への使用は新しい用途であり、潜在市場の規模は 150 t/d と予想されている。薬品の価格は 50 ~ 60 セント/lb (330 ~ 400 円/kg) である。また、6 か月の操業で蒸解装置の酸洗浄までの運転時間は 2 ~ 4 倍に延長されている。さらに、蒸気量の減少、蒸解温度の低温化パルプ品質の均一化、蒸解薬品の低減など多くの効果が認められている。

カルシウムのスケールはバッチ式の蒸解装置では問題にならないが、高温蒸解を必要とする連続蒸解装置では大きな問題であり、以上のような効果に加えてパルプ収率を向上させることも検討されている。写真 I

B258A Chem Week 120 [1] 35 (Jan, 5, '76)

〔日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」より転載許可第文-12号〕