

## 非汚染性酸化防止剤について(1)

〔NR 配合〕

ゴム用酸化防止剤の中には、ゴムに対して着色(汚染性)するものと着色しない(非汚染性)ものがある。アミン系の酸化防止剤は一般に汚染性であるが、フェノール系、ベンツイミダゾール系、リン酸系、有機硫黄エステル系の酸化防止剤は非汚染性である。非汚染性酸化防止剤は、合成ゴムの安定剤としても有効であり、合成ゴムの発展と、白色ゴム製品の普及に伴い、著しく進歩してきた。現在、非汚染性の酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系が最も多く使用されている。

先に<sup>1)2)</sup> NR 配合において、弊社の一部のヒンダードフェノール系酸化防止剤(ノクラック200, M-17, NS-5, NS-6, NS-30, BOP)について紹介したが、加硫物の着色性のデータについては、不十分であった。

そこで、更に今回及び次回にわたって、弊社のすべてのヒンダードフェノール系酸化防止剤(表1)の酸化防止効果と加硫物の着色性について、NR 配合及びSBR 配合で検討したデータを紹介する(今回はNR 配合について)。

加硫特性に及ぼす影響(表2, 表3)については、ノクラック300がスコーチタイム(表2)を若干遅くするが、ほかのものは加硫特性に影響を及ぼさない。

また表4の老化試験結果から、ノクラックNS-5,

NS-6, NS-30, 300のようなビスフェノール系が、酸化防止効果に優れている。また、加硫ゴムの着色性(変色性)について、表5に示す。加硫直後では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の着色性は認められないが、日光ばくろ及び紫外線照射した場合に着色し、各酸化防止剤によって着色性(変色性)の程度に違いが認められる。ノクラックNS-6は、日光ばくろ及び紫外線照射後にピンク色に着色する(ピンキング)。そして、更にピンク色から黄褐色に変化する。ヒンダードフェノール系の中で着色性の少ないものは、BOP, 200, SP, NS-5, NS-30であり、特にBOP, NS-30が良好である。各種フェノール誘導体のゴムに対する着色性については、R. W. LAYER<sup>3)</sup>が非汚染性酸化防止剤と題して詳細にまとめているので参照願いたい。

### 引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 214, 215: 日ゴム協誌, 51, (10) (11), 830, 884 (1978)
- 2) NOC 技術ノート No. 225, 226: 日ゴム協誌, 52, (9) (10), 597, 661 (1979)
- 3) R. W. LAYER: "Developments in polymer Stabilisation-4", G. Scott Ed., Applied Science Publishers Ltd (1981), Chapter 5

### 実 験

#### 1. 配 合

NR(ペールクレープ) 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, 炭酸カルシウム(活性) 60, 酸化チタン 15, 硫黄 2, ノクセラー MIX No. 2 0.8, 酸化防止剤(表1に示す) 1

表1 非汚染性酸化防止剤(フェノール系)

商品名(ノクラック)	化 学 名
1. 200	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methyl phenol
2. M-17	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-ethyl phenol
3. SP	Styrenated phenol
4. BOP	Alkylated phenol
5. NS-5	2,2'-Methylene bis (4-ethyl-6- <i>tert</i> -butyl phenol)
6. NS-6	2,2'-Methylene bis (4-methyl-6- <i>tert</i> -butyl phenol)
7. NS-30	4,4'-Butylidene bis (3-methyl-6- <i>tert</i> -butyl phenol)
8. 300	4,4'-Thio bis (3-methyl-6- <i>tert</i> -butyl phenol)
9. NS-7	2,5-Di- <i>tert</i> -butyl hydroquinone
10. DAH	2,5-Di- <i>tert</i> -amyl hydroquinone

#### 2. ムーニースコーチ試験

表2 JIS K 6300 に準拠. ML<sub>-1</sub>(125°C)

酸 化 防 止 剤	V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>35</sub>
1. 200	12	11.8'	14.3'
2. M-17	12	11.6'	14.1'
3. SP	12	11.5'	13.9'
4. BOP	12	12.3'	14.6'
5. NS-5	12	12.2'	14.7'
6. NS-6	12	12.2'	14.7'
7. NS-30	12	11.5'	14.0'
8. 300	11	15.3'	18.0'

9. NS-7	12	10.2'	12.0'
10. DAH	12	10.7'	12.7'
11. CD*1	13	10.9'	11.9'
12. 224*2	18	8.9'	10.5'
13. 無添加	13	12.0'	14.8'

6. NS-6	0	23.0	760	7.1	43
	48	-7	-13	+46	+6
	96	-24	-22	+68	+6
7. NS-30	0	22.8	760	7.2	43
	48	-13	-11	+27	+6
	96	-25	-17	+37	+5

### 3. キュラストメータ試験

表3 キュラストメータ III型(145°C)

酸 化 防 止 剤	$M_{HF}$ [N·m]	$t'_{C(10)}$	$t'_{C(90)}$
1. 200	1.9	2.8'	11.5'
2. M-17	2.0	2.7'	11.5'
3. SP	2.0	2.7'	11.5'
4. BOP	2.0	3.6'	12.4'
5. NS-5	2.0	2.8'	12.0'
6. NS-6	2.0	2.7'	11.5'
7. NS-30	2.0	2.9'	12.7'
8. 300	2.0	3.5'	12.4'
9. NS-7	2.0	2.7'	11.5'
10. DAH	2.0	2.8'	12.0'
11. CD*1	2.0	2.7'	11.7'
12. 224*2	2.4	2.5'	10.0'
13. 無添加	2.1	3.3'	12.0'

\*1 アミン系:4,4'-( $\alpha, \alpha$ -Dimethyl benzyl) diphenylamine

\*2 // :Polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinolin

### 4. 老化試験 JIS K 6301 に準拠

表4 加硫物:145°C, 20分プレス加硫  
老化温度:100°C(試験管加熱老化試験機)

酸 化 防 止 剤	老 化 時 間(h)	$T_B$	$E_B$	$M_{500}$	$H_S$
		変化率(%)			
1. 200	0	21.6	730	7.4	43
	48	-15	-10	+19	+4
	96	-31	-14	+14	+2
2. M-17	0	24.3	740	8.6	43
	48	-26	-15	+22	+5
	96	-50	-22	-5	+1
3. SP	0	21.9	720	7.8	43
	48	-16	-8	+11	+4
	96	-39	-17	+1	+2
4. BOP	0	23.1	720	8.5	43
	48	-15	-14	+29	+5
	96	-37	-21	+29	+4
5. NS-5	0	22.9	730	8.3	43
	48	-5	-11	+45	+5
	96	-27	-23	+56	+7

8. 300	0	22.1	720	8.2	44
	48	-10	-12	+30	+7
	96	-19	-18	+42	+7

9. NS-7	0	22.3	750	7.4	43
	48	-15	-8	+13	+5
	96	-34	-19	+20	+2

10. DAH	0	22.3	750	7.1	43
	48	-14	-11	+21	+4
	96	-32	-19	+31	+2

11. CD	0	23.8	740	7.8	43
	48	-6	-12	+44	+8
	96	-21	-19	+49	+7

12. 224	0	23.5	710	8.9	46
	48	-9	-11	+30	+5
	96	-17	-15	+38	+5

13. 無添加	0	22.6	720	8.7	46
	48	-46	-14	-9	-3
	96	-80	-30	-49	-11

(注) 老化時間0(h)は初期物性を示し、単位は  $T_B$ ,  $M_{500}$  が<sup>2</sup>(MPa),  $E_B$  が<sup>2</sup>(%)を示す

### 5. 加硫物の着色性・変色性

表5 加硫物:145°C, 20分プレス加硫  
熱老化:ギアオープン, 紫外線照射:東芝褪色試験用水銀ランプ H400-F

酸 化 防 止 剤	加硫直後	熱老化後 (100°C, 96h)	紫外線照射後 (30h)	日光ばくろ後 (1ヶ月)
1. 200	◎	△	△	△
2. M-17	◎	△	×	△
3. SP	◎	△	△	△
4. BOP	◎	△	○	○
5. NS-5	◎	○	△	△
6. NS-6	◎	△	×	×× (ピンキング)
7. NS-30	◎	○	○	○
8. 300	◎	△	×	△
9. NS-7	◎	△	△	△
10. DAH	◎	△	△	△
11. CD	◎	△	×	×
12. 224	△	△	××	××
13. 無添加	◎	△	○	△

[着色性・変色性の評価基準]目視  
(変色の少ないもの) (変色の激しいもの)

白色◎>○>△>×>×× → 黄褐色

大内新興化学工業株式会社