

非汚染性酸化防止剤について (2)

〔SBR 配合〕

ゴム中でのフェノール系酸化防止剤の着色、変色の程度は、原料ゴム、充てん剤、加硫促進剤、加硫活性化剤などによって影響を受けることが考えられる。表1に酸化チタンとノクラック NS-6(フェノール系酸化防止剤)の混合物を日光にばくろした時の着色性(変色)について示す。表1から、ノクラック NS-6の着色性は酸化チタンと混合すると着色しやすく、特にアナターゼ型の酸化チタンが着色を促進していることがわかる。

フェノール系酸化防止剤の着色は、キノン構造に変化するためと言われている¹⁾。

前回²⁾に、弊社のすべてのフェノール系酸化防止剤(表2)の酸化防止効果と加硫ゴムの着色性について、NRの白色配合ゴムでの実験データを紹介した。今回は、SBRの白色配合ゴムの場合について紹介する。

SBR 配合では、フェノール系酸化防止剤はいずれも、スコーチタイムを若干遅らせる傾向が認められるが(表3)、加硫性能(キュラストメータ試験)には影響を及ぼさない(表4)。また、各種フェノール系酸化防止剤の効果は、原料SBR(非汚染性タイプ)中に安定剤として、既に酸化防止剤が添加されているため、NR配合の場合ほど著しい効果は認められないが、熟老化後の伸び(E_B)、引張応力(M_{300})の低下率から判断すると、ノクラック200、M-17、NS-5、NS-6、NS-30などが良好であ

る(表5)。また、加硫ゴムの着色性(変色)について表6に示す。加硫直後では、いずれのフェノール系酸化防止剤も着色はないが、紫外線照射後では、ノクラック NS-6、NS-7、DAH がほかのものに比べて着色性(変色)が大きい。ノクラック NS-6は前回²⁾のNRの白色配合の場合には、ピンク色に変色し、著しい着色を示したが、今回のSBRの白色配合では、ピンク色の着色は見られず、黄褐色に変色し、着色の程度は小さいものであった。

実 験

1. 配 合

SBR(1502)100, ステアリン酸1, 酸化亜鉛5
 ホワイトカーボン(シリカ)30, 炭酸カルシウム(活性)50
 酸化チタン15, ジェチレングリコール2, 硫黄2,
 ノクセラ-MIX No. 2, 酸化防止剤(表2に示す) 1

表2 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-methylphenol
2. M-17	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-ethylphenol
3. SP	Styrenated phenol
4. BOP	Alkylated phenol
5. NS-5	2,2'-Methylene bis(4-ethyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)
6. NS-6	2,2'-Methylene bis(4-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)
7. NS-30	4,4'-Butylidene bis(3-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)
8. 300	4,4'-Thio bis(3-methyl-6- <i>tert</i> -butylphenol)
9. NS-7	2,5-Di- <i>tert</i> -butylhydroquinone
10. DAH	2,5-Di- <i>tert</i> -amylhydroquinone

2. ムーニースコーチ試験

表3 JIS K 6300に準拠, ML-1(135°C)

酸化防止剤	V_m	t_5	t_{35}
1. 200	48	8.7'	11.1'
2. M-17	49	8.1'	10.4'
3. SP	51	6.7'	8.5'
4. BOP	52	6.3'	8.0'
5. NS-5	51	8.3'	9.2'

表1 フェノール系酸化防止剤の着色性に及ぼす酸化チタンの影響(ノクラック NS-6)

試 料	着 色 性 (日光ばくろ後)		
	7 h	15h	30h
NS-6+酸化チタン (アナターゼ)	ピンク	ピンク	ピンク (着色大)
NS-6+酸化チタン (ルチル)	なし	なし	ピンク (着色小)
NS-6単独	なし	なし	なし
酸化チタン(アナターゼ)単独	なし	なし	なし

試験方法) ノクラック NS-6 と酸化チタンを重量比1:20でビーカー中にて混合し、その混合物を日光にばくろさせ、着色を目視で観察した

6. NS-6	51	7.0'	8.9'
7. NS-30	50	7.8'	10.0'
8. 300	49	8.6'	11.0'
9. NS-7	51	6.7'	8.2'
10. DAH	50	6.7'	8.3'

11. CD* ¹	54	6.8'	8.8'
12. 224* ²	57	4.9'	6.0'
13. 無添加	57	5.8'	7.6'

*¹ アミン系：4,4'-(α,α -Dimethyl benzyl)diphenylamine
 *² アミン系：Polymer of 2,2,4-trimethyl-1, 2-dihydroquinolin

3. キュラストメータ試験

表4 キュラストメータⅢ型 (160°C)

酸化防止剤	M_{HF} [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. 200	2.7	2.7'	14.4'
2. M-17	2.7	2.7'	14.0'
3. SP	2.7	2.5'	13.2'
4. BOP	2.7	2.3'	12.5'
5. NS-5	2.7	3.5'	12.5'
6. NS-6	2.7	2.3'	12.0'
7. NS-30	2.7	2.5'	13.2'
8. 300	2.7	2.8'	14.3'
9. NS-7	2.7	2.2'	12.0'
10. DAH	2.7	2.3'	12.3'

11. CD	2.8	2.5'	13.8'
12. 224	3.0	1.4'	7.4'
13. 無添加	2.9	2.3'	11.6'

5. 加硫物の着色性、変色性

表6 加硫物：160°C, 30分加硫
 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	加硫後	熱老化後 (120°C, 96h)	紫外線照射後	
			20h	30h
1. 200	◎	○	○	△
2. M-17	◎	○	○	△
3. SP	◎	△	○	△
4. BOP	◎	○	○	△
5. NS-5	◎	○	○	△
6. NS-6	◎	△	○~△	×
7. NS-30	◎	○	○	△
8. 300	◎	△	△	△
9. NS-7	◎	△	×	×
10. DAH	◎	△	×	×

11. CD	◎	△	×	×~××
12. 224	×× (ピンキング)	××	××	××
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

4. 老化試験 JIS K 6301に準拠

表5 加硫物：160°C, 30分加硫
 老化温度：120°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_{300}	H_S
		変化率 (%)			
1. 200	0	17.2	840	2.2	64
	48	-16	-19	+63	+10
	96	-27	-29	+127	+11

2. M-17	0	18.0	840	2.1	63
	48	-22	-19	+62	+11
	96	-34	-30	+133	+12

3. SP	0	17.9	830	2.2	65
	48	-30	-26	+82	+9
	96	-44	-44	+173	+10

4. BOP	0	15.9	800	2.2	65
	48	-24	-21	+64	+9
	96	-40	-40	+145	+12

5. NS-5	0	18.9	840	2.1	64
	48	-27	-19	+71	+9
	96	-40	-36	+167	+12

6. NS-6	0	17.5	820	2.1	65
	48	-30	-22	+63	+9
	96	-36	-37	+154	+11

7. NS-30	0	16.8	820	2.0	63
	48	-21	-22	+95	+9
	96	-32	-36	+175	+12

8. 300	0	18.2	840	2.0	65
	48	-29	-26	+100	+9
	96	-34	-37	+185	+10

9. NS-7	0	18.2	830	2.1	65
	48	-29	-24	+95	+11
	96	-49	-54	+238	+13

10. DAH	0	18.0	830	2.0	64
	48	-43	-27	+110	+10
	96	-54	-57	+260	+14

11. CD	0	17.6	800	2.4	65
	48	-27	-24	+63	+9
	96	-32	-32	+125	+11

12. 224	0	16.1	710	2.9	67
	48	-38	-31	+63	+9
	96	-39	-39	+117	+11

13. 無添加	0	17.3	790	2.5	65
	48	-37	-29	+76	+10
	96	-54	-61	+200	+13

(注) 老化時間0(h)は初期物性を示し、単位は T_B , M_{300} が (MPa), E_B が (%) を示す。

引用文献

- 1) R. W. Layer: "Developments in polymer Stabilisation-4", G. Scott Ed., Applied Science Publishers Ltd (1981), Chapter 5
- 2) NOC 技術ノート No. 297: 日ゴム協誌, 58, (9) (1985)

大内新興化学工業株式会社