

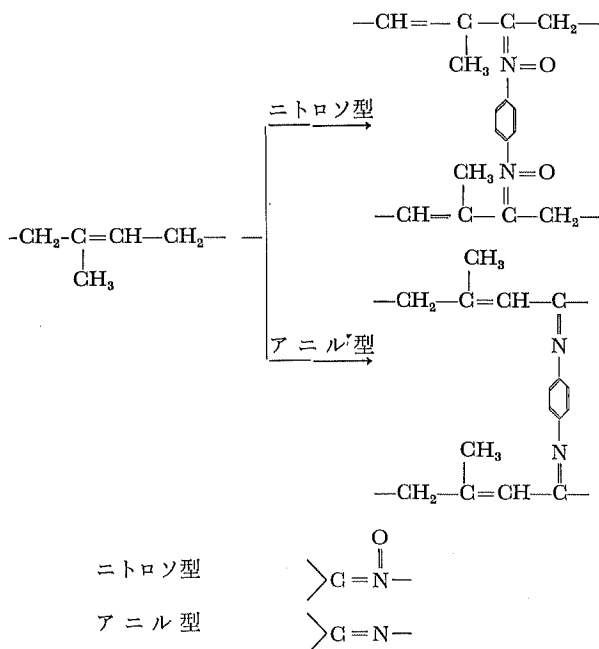
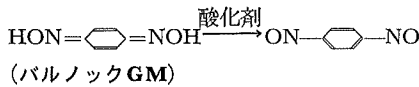
ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす 老化防止剤の影響 (5)

NOC 技術ノート No. 154 から前回 No. 157 までブチルゴムの硫黄加硫系, サルファードナー加硫系に及ぼす老化防止剤の影響について述べてきたが, 今回は, 加硫剤としてバルノックGM, バルノックDGMなどによるキノイド加硫系に対する影響について述べる。

ゴムに対するニトロソ化合物の作用は既に知られているが, その関連化合物として*p*-キノンジオキシム(バルノックGM), *p,p'*-ジベンゾイルキノンジオキシム(バルノックDGM)が実用的な加硫剤として用いられ, キノイド加硫と呼ばれている。

バルノックGMは酸化剤(例, ノクセラ-DM, 金属酸化物等)によってジニトロソベンゼンとなり, このジニトロソベンゼンがゴムと反応して, 硫黄加硫やサルファードナー加硫よりも耐熱老化性の優れた架橋を形成する。

Flory ら²⁾はその架橋点の結合がニトロソ型であると考えたが, 横瀬ら³⁾はアニル型であるとしている。



バルノックDGMについても同様な機構と思われる。キノイド加硫に与える添加剤の影響については報文も少なくあまり知られていない。Haworth²⁾はオクタデシルアミンやジベンジルアミンなどのアミン化合物が, 加硫の遅延剤として作用するとしている。

1. バルノックGM

1.1 配合

8インチオープンロールで混練した。

ポリサーブチル	400	100
亜鉛華		5
ステアリン酸		1
HAF カーボンブラック		50
バルノックGM		2
ノクセラ-DM		4

1.2 添加老化防止剤, 配合量, ムーニースコーチ試験
配合量は従来と同じくノクラックDを1 phrとするモル配合で, JIS K 6300に準拠してムーニースコーチ試験を行った。(ML-1, @125°C)

添加老化防止剤の種類とムーニースコーチ試験の結果

を次表に示す。

ムーニースコーチ試験の結果をまとめると次のとおりとなる。

- (1) ブランクよりスコーチ (t_0) が早いもの
スコノック
- (2) " やや早いもの
ノクラック NBC
- (3) ブランクとスコーチが同程度のもの
ノクラック B, ノクラック PA, ノクラック D,
ノクラックホホワイト*, ノクラック DP,
ノクラック 200, ノクラック SP,
ノクラック 400,
- (4) ブランクよりスコーチがやや遅いもの
ノクラック C, ノクラック 224, ノクラック AW,
ノクラック 810-NA, ノクラック 300*,
ノクラック NS-11*, ノクラック MB, ノクラック TNP
- (5) ブランクよりスコーチが遅いもの

ムーニースコーチ試験結果

ML-1, 125°C

試料	t_5	t_{35}	$t_{\Delta 30}$	試料	t_5	t_{35}	$t_{\Delta 30}$	試料	t_5	t_{35}	$t_{\Delta 30}$
ブランク	5'22"	7'35"	2'13"	DP	5'14"	6'55"	1'41"	NS-11	6'08"	8'41"	2'33"
G	8 22	12 00	3 38	810-NA	5 58	8 33	2 35	MB	6 23	10 07	3 44
224	6 07	8 42	2 35	200	5 23	7 42	2 19	MBZ	9 43	14 15	4 32
AW	6 48	9 50	3 02	SP	5 10	7 04	1 54	TNP	7 27	11 24	3 57
B	5 34	7 37	2 03	300	7 38	11 06	3 28	400	5 23	7 30	2 07
PA	5 30	7 45	2 15	NS-6	8 12	14 10	5 58	NBC	4 33	6 24	1 51
D	5 25	7 30	2 05	NS-7	9 57	14 00	4 03	スコノック	1 25	2 12	0 47
ホワイト	5 35	7 42	2 07	NS-10-N	8 44	15 45	7 11	(スコノック以外はノクラック)			

ノクラックNS-6*, ノクラックNS-7*, ノクラックNS-10-N*, ノクラックMBZ

* ゴムを発ぼうさせやすい。

アミン系老化防止剤はスコーチを遅らせる傾向がみられたが、その程度はわずかであり、ブランクと大差がみられないほどである。フェノール系老化防止剤の中ではノクラック 200、ノクラックSPはブランクとほとんどスコーチタイムは変わらないが、ノクラックNS-6、ノクラックNS-7は著しくスコーチタイムを遅らせ、ゴムを発ぼうさせた。イミダゾール系老化防止剤ノクラックMB、ノクラックMAZはスコーチを遅らせる傾向があるが、特に後者のほうが著しい。

また硫黄加硫のスコーチ防止剤としてのニトロソ化合物であるスコノックはスコーチを著しく早める。バルノックGMの酸化剤として添加したノクセラ-DMの代わ

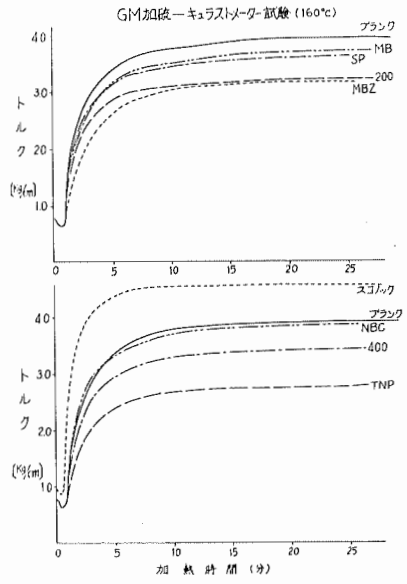
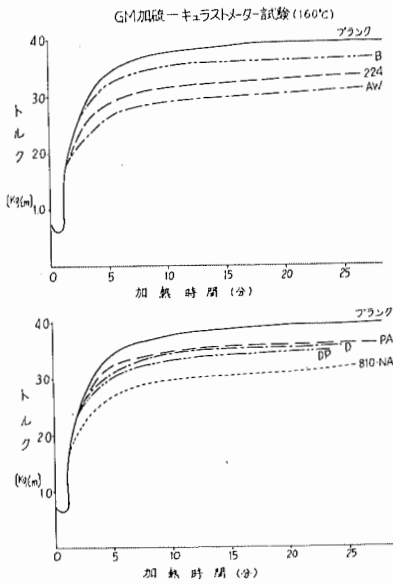
りにスコノックを加えたところ、スコーチが早くなることもわかった。このことからスコノックは熱によって分解し、バルノックGMを酸化すると推定される。ノクラックNBCもスコーチをやや早めていることから酸化反応に関係があるものと思われる。

1.3 キュラストメーター試験

各老化防止剤はブランクよりトルクがやや小さいが、加硫速度は大差がないようである。しかしニトロソ化合物であるスコノックはブランクよりトルクも大きく、加硫速度も早い。

文 献

- 1) P. T. Flory, J. Rehner : *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 500 (1946)
- 2) 横瀬, 荒井, 志賀 : 日ゴム協誌, **33**, 513 (1960)
- 3) J. P. Haworth : *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2314 (1948)



大内新興化学工業株式会社