

NOC 技術ノート No. 187

ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤の影響 (17)

前回まで16回にわたり, (NOC 技術ノート No.154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 167, 168, 169, 170, 173, 184, 185, 186)ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤をのべてきたが, まとめると次のようになる。

すなわち通常の加硫促進剤を用いた硫黄及びサルフェードナー加硫物に対しては, ノクラック **810-NA** のようなアミン系老化防止剤がよく, ノクラック **200** のようなフェノール系老化防止剤や, ノクラック **MB** のようなイミダゾール系老化防止剤よりもすぐれた耐熱性(150°C 試験管加熱老化試験)を与える。

またバルノック **GM**, バルノック **DGM** を用いたキノイド加硫物に対しては, ノクラック **MB** のようなイミダゾール系老化防止剤が, 他の老化防止剤よりも, 加硫物の耐熱老化性(150°C, 試験管加熱老化試験)を著しく改良するが, スコーチタイム (125°C, t_6) をやや遅らせる。スコノックはスコーチ防止効果を示さずに逆に著しくスコーチタイム (125°C, t_6) を早める。ノクラック **NBC** もスコーチタイムをやや早め, その他の老化防止剤は, 老化防止剤無添加の場合とスコーチタイムが同等かまたは遅らせることがわかった。イミダゾール系老化防止剤のノクラック **MB** やノクラック **MBZ** は, キノイド加硫剤のバルノック **DGM** に併用する酸化剤が, 鉛丹でも, ノクラック **DM** のいずれの場合でも, 老化試験(150°C, 試験管加熱老化試験)における引張強さの変化率を減少させる。

樹脂加硫剤として, ハロゲン含有樹脂の Schenectady SP-1055 (Schenectady Chemicals 社)を用いた配合物に, ノクラック **200** 等のフェノール系老化防止剤を添加すると, スコーチタイム(125°C, t_6) に大きな影響を与えず, 150°C, 試験管加熱老化試験では, その加硫物に優れた耐熱性を与える。アミン系やイミダゾール系老化防止剤は, 樹脂加硫物の引張応力を低下させ, 伸びを増加させる。

なお, 実験に用いた基準配合, 結果のまとめの表, 参

考文献をつぎに示す。

マスターバッチ

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

加硫系

	硫黄	サルフェードナー	バルノック GM	バルノック DGM	バルノック樹脂
硫黄	2	—	—	—	—
ノクセラ—TT	1	2	—	—	—
ノクセラ—M	0.5	—	—	—	—
バルノック R	—	2	—	—	—
バルノック GM	—	—	2	—	—
バルノック DGM	—	—	—	6	—
ノクセラ—DM	—	—	4	—	—
Pb ₃ O ₄	—	—	—	10	—
Schenectady SP-1055	—	—	—	—	12

表中の判定はそれぞれの加硫系内のみにおいて, 老化防止剤無添加と比較した結果で, 絶対的なものでなく, おおよその傾向を示したものである。

参考文献

- K. U. Ingold: Chem. Rev., **61**, 563 (1961)
 M. B. ネイマン: 高分子の劣化, 103, 107(産業図書)
 C. E. Boozer, G. S. Hammond et al: J. Am. Chem. Soc., **77**, 3238 (1955)
 G. H. Denison: Ind. Eng. Chem., **37**, 1102 (1945)
 C. Walling, R. Rabinowitz: J. Am. Chem. Soc., **81**, 1243 (1959)
 J. J. Prendergast: Rubber Age, **81**, 988 (1957)
 P. J. Flory, J. Rehner: Ind. Eng. Chem., **38**, 500 (1946)
 横瀬, 荒井, 志賀: 日ゴム協誌, **33**, 513(1960)
 J. P. Haworth: Ind. Eng. Chem. **40**, 2314 (1948)
 J. I. Cuneen et al: J. Chem. Soc., **472** (1943)
 Van der Meer: Rubber Chem. Technol., **18**, 853, 861 (1945), **20**, 173 (1947)

ブチルゴムの種々の加硫系に及ぼす老化防止剤等の影響〔 〕内はノクセラ- DGM, Pb₃O₄ 配合

老化防止剤() は配合量 phr	項目	加硫系			サルファ- ードナー			バルノック GM[DGM], 酸化 剤ノクセラ- DM [Pb ₃ O ₄]			樹脂加硫 SP-1055				
		スコ ーチ	加硫	老化	スコ ーチ	加硫	老化	スコ ーチ	加硫	老化	スコ ーチ	加硫	老化		
ア ミ ン 系	ノクラック C (0.97)	++	○	○+	++	○	+	-				-	-	○	-
	ノクラック 224 (1.00)	○	○	+	○	○	+	-[○]	-○[-○]	○+		-	-	-	-
	ノクラック AW (0.99)	+	○	+	+	-○	+	-	-○			-	-	-	-
	ノクラック B (1.00)	○	○	+	○	○	++		○			○	-○	-	-
	ノクラック PA (1.00)								○			○	-○	-	-
	ノクラック D (1.00)	○	○	+	○	○	○+	○[○]	○[○]	-[-]		-○	-○	-	-
	ノクラック White (1.64)							○				-	-		
フ ィ エ ル ノ 系	ノクラック DP (1.19)							○			○	-○			
	ノクラック 810-NA (1.03)	++	○	++	++	-○	++	-	-○		○+		--	--	
	ノクラック 200 (1.00)	○	○	○+	○+	○	○	○[○]	○[-○]	+[[-]		○	○	+	
	ノクラック SP (1.00)							○			○	○	○	+	
	ノクラック 300 (1.63)							-				○	○	-	
	ノクラック NS-6 (1.55)							--				○	○	+	
	ノクラック NS-7 (1.01)							--				○	○	-	
イ ミ ル ダ ゾ 系	ノクラック MB (0.69)			○		○	○	-[○]	○[○]	++[+++]		-	-	-	
	ノクラック MBZ (1.65)							--[-]	-○[-○]	++[+++]		--	--	--	
	ノクラック TNP (3.13)							-	-○	--		-	-	-	
そ の 他	ノクラック 400 (2.34)							○	○	-○		○	-○	+	
	ノクラック NBC (2.13)							+	○	--					
ス コ ー チ 防 止 剤	スコノック (0.90)							+++	+	-○					

スコーチ 遅い ← -- - -○ ○ ○+ + ++ +++ → 早い
 加硫低下 ← (ブランクと) → 向上
 老化低下 ← (大差なし) → 向上

J. K. Sieron, K. Murray: Rubber World, April, 61 (1962)
 J. K. Sieron: Rubber World, Oct., 58 (1963)
 G. M. Ronkin et al: Soviet Rubber Technol., 23 No. 4, 17 (1964)
 P. O. Tawney et al: Ind. Eng. Chem., 51, 937 (1959)
 Rubber Chem. Technol., 33, 229 (1960)

Z. J. Dorko et al: Rubber Chem. Technol., 35, 705 (1962)
 W. Hofmann: Vulcanization and Vulcanizing Agents (1967, Maclaren and Sons Ltd)

大内新興化学工業株式会社