

ノクラックM-17, NS-5, NS-30, NS-40, NS-90および450について(2)

フェノール系老化防止剤は一般的に無着色性、非汚染性老化防止剤と云われております。しかしながら、フェノール系老化防止剤のうち、最も簡単な化学構造をもつ2, 6-di-tert-Butyl-4-methyl phenol(ノクラック200相当品, 以下, #200と略す)を実際にゴム等を使用した場合、猿渡ら¹⁾が示す#200の老化防止機構にて生成された化合物, 又, さらに酸化が進んだ状態と考えられる化合物のうちには(図-1)²⁾に示されている様に黄色を示すものがある。さらに、Kempermann³⁾の実験結果によると、2, 2'-Methylene-bis(4-methyl-6-tert-butyl phenol)(ノクラックNS-6相当品, 以下, NS-6と略す)がピンク変色するとのことである。このピンク変色は(図-2)²⁾との関係から、NS-6が酸化されてキノイド構造をもつ化合物に変化したためと考えられる。このキノイド構造をもつ化合物, すなわちキノイドは化学大辞典(共立出版(株), 縮刷版 No.2(1963) p.770)によると、特異の共役二重結合系を構成しているため、強力な発色団であって、キノイド構造をもつ化合物は一般に色をもつとのことである。

これらのことから、#200, NS-6等のフェノール系老化防止剤を使用する場合、用途によっては問題が発生する可能性がある。このことより、#200, NS-6等より変色性が少なく、かつ良好な老化防止効果をもつフェノール系老化防止剤が要求されている。

この要求に対処するためと同時に、前回⁴⁾の老化防止効果の持続性、特に老化防止剤の揮発性を加味して、今回はノクラック200, NS-6との対比で、前回⁴⁾紹介したフェノール系老化防止剤、ノクラックM-17, NS-5, NS-30, NS-40, NS-90およびNS-450の老化防止効果および変色性についての実験結果を紹介する。

試料として用いたフェノール系老化防止剤の熱老化試験結果は(表-1)に示す。この結果から、これらのフェノール系老化防止剤試料のうち、最も耐老化性が優れているものはノクラックNS-6, NS-5およびNS-40であり、これらの3試料間には大差が認められない。次いで耐老化性が優れているものはノクラック200, NS-90, NS-450およびM-17であり、これら5試料間には大差がない。

次に、未加硫物および加硫物の紫外線着色試験結果(5)では、ブランクを含めた全試料間には大差が認められない。さらに、酸化チタン(TiO₂)と老化防止剤の混合物の日光、ギャーオープンおよびサンシャインウェザーメータによる変色試験結果(表-2)では、ノクラックNS-6に対比して、最も変色性が少ないものは、ノクラックNS-30であり、次いでノクラックNS-5, NS-40の順となっている。

以上の結果より、ノクラックNS-6とノクラックNS-30, NS-5の耐老化性およびTiO₂と老化防止剤の混合物の変色性の関係はKempermann³⁾の結果とよく一致している。さらに、ノクラックNS-6とノクラックNS-40の耐老化性およびTiO₂と老化防止剤の混合物の日光、

ギャーオープンによる変色性の関係も、同氏の結果とよく一致している。また、同氏はノクラックNS-450相当品がノクラックNS-6相当品との対比で、全く変色性を示さないとしている。

実験 フェノール系老化防止剤の老防効果と変色性についての検討

1. 配合、および2. 試料については前回⁴⁾と同一。

3. 熱老化試験

試験条件：JIS K6301に準拠、試験片加硫条件140℃×20分、試験管加熱老化試験機使用、老化温度100℃

4. 変色試験

4-1. 未加硫物および加硫物の紫外線着色試験、

試験条件：試験機はNOC技術ノートNo.144に記載してある紫外線ばく露試験機を使用し、高圧水銀灯として東芝製褪色試験用水銀ランプH400-Fを用いた。試験片加硫条件140℃×20分、ばく露時間48時間。

4-2. TiO₂と老化防止剤の混合物の変色試験

(1)日光による変色試験

試験条件：TiO₂(富士チタン製TA-100)(10)と老化防止剤(1)の混合物をガラス製シャーレに入れ、大内新興化学工業(株)志村工場ゴム研究部前庭にて日光ばく露させた。但し、()は重量比を示す。

(2)ギャーオープンによる変色試験

試験条件：上記と同一混合物を上記と同一のシャーレに入れ、東洋精機製ギャーオープン、100℃でばく露させた。

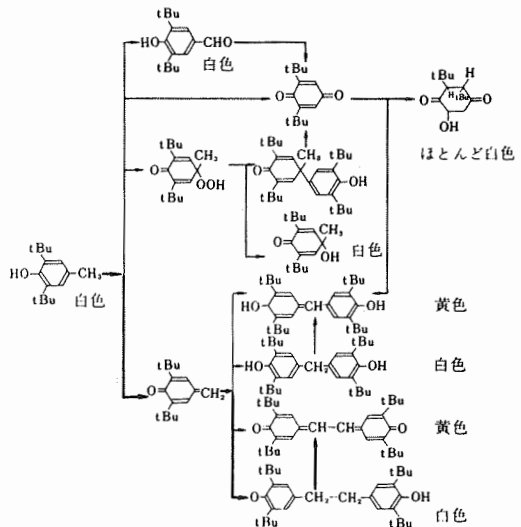


図-1. 2, 6-di-tert-Butyl-4-methyl phenol (ノクラック200)の酸化生成物²⁾

(3)サンシャインウェザーメータによる変色試験
 試験条件：上記と同一混合物をポリ袋に入れ、スガ試験機製サンシャインウェザーメータにてばく露させた。ブラックパネル温度63℃、スプレーサイクル、60分間で12分間、ガラスフィルターおよび、カーボ

ンアークランプ使用。

5. 未加硫物および加硫物の紫外線着色試験結果
 未加硫物、加硫物共にブランクを含めた全試験間には大差が認められない。

表-1. 老化物性

老化温度：100℃

試料	老化時間(時)	変 化 率							変化	試料	老化時間(時)	変 化 率							変化
		T _B	E _B	Modulus				H _s				T _B	E _B	Modulus				H _s	
				100%	300%	500%	700%							100%	300%	500%	700%		
NS-30	0	234	710	11	39	112	231	50	NS-5	0	235	710	10	37	109	226	51		
	24	-6	-14	+36	+28	+32	-	+5		24	-8	-14	+38	+33	+34	-	+7		
	48	-15	-23	+40	+33	+38	-	+7		48	-13	-18	+42	+43	+38	-	+7		
	96	-48	-35	+30	+31	-	-	+4		96	-40	-25	+35	+45	+31	-	+8		
NS-40	0	229	700	10	38	108	231	51	200	0	233	720	11	37	108	220	51		
	24	-10	-16	+38	+32	+34	-	+7		24	-10	-15	+36	+29	+33	-	+5		
	48	-16	-24	+42	+33	+38	-	+7		48	-26	-23	+42	+35	+36	-	+7		
	96	-39	-27	+33	+35	+31	-	+8		96	-47	-33	+30	+31	-	+2			
NS-90	0	237	730	11	37	106	227	51	NS-6	0	237	720	11	37	106	228	51		
	24	-12	-15	+27	+35	+32	-	+7		24	-6	-14	+36	+41	+38	-	+6		
	48	-24	-27	+19	+3	+4	-	+2		48	-16	-18	+38	+52	+40	-	+6		
	96	-49	-40	0	-5	-	-	-4		96	-33	-25	+40	+60	+55	-	+7		
NS-450	0	230	710	10	37	104	227	51	ブランク	0	227	710	11	35	105	225	52		
	24	-9	-13	+30	+38	+31	-	+6		24	-39	-11	-9	-15	-18	-	-3		
	48	-30	-30	+20	+5	-	-	+4		48	-58	-44	-29	-38	-	-	-5		
	96	-50	-37	0	-3	-	-	-3		96	-82	-52	-38	-44	-	-	-10		
M-17*	0	235	720	11	36	105	231	51	(注) 0時間の単位はT _B (kgf/cm ²), E _B (%), Modulus(kgf/cm ²)およびH _s (JISA)である。										
	24	-9	-13	+35	+26	+31	-	+5											
	48	-23	-21	+41	+32	+37	-	+7											
	96	-50	-33	+28	+30	-	-	+3											

表-2. 日光、ギャーオープンおよびサンシャインウェザーメーターによる

^{*1)} ^{*2)} TiO₂(10)と老化防止剤(1)の混合物の変色試験結果

変色評価基準 (変色の少ないもの)○>△>×(変色が激しいもの) 但し、ブランク(無添加)は全く変色しない。

試験項目 ばく露時間 15日間の試験	日光による変色試験		ギャーオープンによる変色試験				サンシャインウェザーメーターによる変色試験				
	ばく露時間 *3) 15日間	摘 要	ばく露時間 100℃				摘 要	ばく露時間			摘 要
			11.5時間	35.5時間	79.5時間	130時間		22時間	44時間	66時間	
NS-30	○		○	○	△	×		○	○	○	ばく露22時間で薄黄変。
NS-40	×		×	×	×	×	ばく露30分でピンク。	△	△	×	
NS-90	×	試料自体、始めから多少着色していた。	-	-	-	-	試料自体、多少着色していたため試験行なわず。昇華性考慮して試験行なわず。	-	-	-	試料自体、多少着色していたため試験行なわず。昇華性考慮して試験行なわず。
NS-450	×		-	-	-	-		-	-	-	
M-17	△		-	-	-	-		-	-	-	
NS-5	×		△	△	×	×		△	×	×	
200	△		-	-	-	-	昇華性考慮して試験行なわず。	-	-	-	昇華性考慮して試験行なわず。
NS-6	×		×	×	×	×		×	×	×	

*1) TiO₂: 富士チタン製TA-100, *2) (): 重量比, *3) 15日間: 昭和53年2月21日から日光が出た日のみ15日間ばく露した。

引用文献

- 1) 猿渡ら, “酸化防止剤ハンドブック” 大成社, (1976) p. 27
- 2) 同上 p. 26
- 3) Th. Kempermann. “Relations Between Chemical Structure and Effects of Polynuclear Phenolic Antioxidants” Bayer Technical Notes for the Rubber Industry, No.45, (1972) (J.R. Dunn: Rubber Chem. Technol., 47, 960 (1974).)
- 4) NOC技術ノートNo.214.