

ラテックス用老化防止剤

練ゴムの加硫物は時日の経過とともに老化現象が起こることは古くから知られていることであります。これに対してラテックス製品は分子破壊の過程を經過せず、しかも天然の老化防止作用のある物質も残存しがちなので、人工的の老化防止剤の添加は不必要と考えられる向きもありますが、ゴム分子は非常に不飽和で沃素価は370以上であり、酸化しやすい亜麻仁油の沃素価175~200に比すれば2倍近くの値であるので、ゴムが比較的変質しにくいのがむしろ不思議なくらいであります。またラテックス製品はその構造よりして、練ゴム製品よりも吸湿性のため練ゴムより耐老化性の劣る場合もあります。かように考えるならばラテックス製品にも老化防止剤を使用するのは当然のことであり、さらに製品の高品質維持のためには必要欠くべからざるものであります。

ゴムの老化の主原因は空気中の酸素による酸化作用であり、日光、熱、オゾン、あるいはゴムの機械的疲労などの作用は酸化を促進します。また銅、マンガ、鉄の塩類などは酸化を著しく促進します。実際にはこれらの原因が単独で作用することではなく、二つ以上が重なり合って酸化を促進するものであります。ゴムの種類によってこれらの老化条件に対する抵抗性に差があり、したがってこれらいろいろの型の老化を防止するためゴム中に配合される老化防止剤はその時々に応じて著しく異なっており、また老化防止剤はすべての型の老化に対して共通してすぐれた抵抗性を有するものは少なく、多少ともその目的によって特性を選択せねばなりません。したがって実際にはその対象となるべきゴムの種類と使用条件を考えて、それに最も適した老化防止剤を使用する必要があります。

ラテックスに老化防止剤を配合するに際しては、老化防止剤をそのまま添加すると多くのものは沈澱したり、浮遊したり、またラテックスを部分的に凝固させたりして均一にまじり合いませんので、それぞれの老化防止剤の性状に応じ、種々の方法で乳化の状態にする必要があります。

老化防止剤は化学構造上からアミン系またはフェノール系に属するものが大部分です。アミン系老化防止剤の

効果はすぐれていますが、これらはなにぶんにもゴムを汚染着色しやすく、フェノール系の老化防止剤は非染色性・非着色性であります。その他これらに属さないものにワックス類、ベンツイミダゾール、ジアルキルジチオカルバミン酸ニッケルなどがあります。

今回は紙面の都合によりラテックスの老化防止剤の中で耐オゾン性と無着色性に対する老化防止剤の二、三について次に記述することとし、他の各老化防止剤については割愛させていただきます。

ノクラック AW

(6-Ethoxy-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline)

ケトン-アミン系に属する老化防止剤で、赤褐色の液体であります。通常老化防止にもすぐれていますが、特にオゾン劣化に対して非常に優秀な防止効果を持っており、屈曲亀裂にもかなり良い成績を示します。またノクラック AW は着色性・変色性・汚染性が強いので、SBRを含有する黒色製品に好適であります。

ノクラック 810-NA

(N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine)

アミン系に属する老化防止剤で、灰紫または赤褐色の粉末、融点は70°C。ゴム製品を熱・屈曲ことにオゾンの作用から守る有効な老化防止剤であり、ワックス類、たとえばサンノックと併用しますとオゾン亀裂防止に対し、ますます有効であります。ただしノクラックAWと同様、着色性・変色性・汚染性があるので黒色製品以外には不向きであります。

ノクラック SP (Styrenated phenol)

アミン系の老化防止剤が加硫ゴムに対して優秀な保護作用を有するにもかかわらず、ゴム製品を着色したり、汚染したりする欠点を持っているのに対し、フェノール系の老化防止剤(ノクラックSP・ノクラック200)はこの欠点がなく、白色または淡色ラテックス製品に適しております。ノクラックSPは淡黄色またはコハク色の透明な液体で、加硫ゴムの酸素による劣化防止にきわめて有効な上に、これを使用したゴムは日光曝露によっても変色・亀裂を生じない特長を持っていますので、ラテックス用ことにフォームラバー用の老化防止剤として好適

であります。またノクラック SP は SBR・NBRの非汚染性安定剤としても使用されます。

ノクラック 200 (2,6-Di-*t*-butyl-4-methyl phenol)

ノクラック 200 は白色または淡黄色の結晶性粉末で融点は69°C。ノクラック 200 は無着色・無変色・非汚染性でありますので白色とか鮮明色のラテックス製品の老化防止剤として好適であります。ノクラック 200 の特長と適用はノクラック SP と同様であります。

ノクラック MB (2-Mercaptobenzimidazole)

ベンツイミダゾール系の老化防止剤、黄白色の粉末で融点は280°C。ノクラック MB・ノクラック MBZ のベンツイミダゾール系の老化防止剤は、いわゆる酸化防止剤ではなく、ゴム炭化水素の過酸化分解に基づく鎖切断を防止するので、その意味での老化防止剤といえます。いわば二次老化防止剤ともいうべきもので他の老化防止剤、ことにノクラック SP・ノクラック 200 と併用することにより、いっそうすぐれたゴムの老化防止が期待できます。ノクラック MB はラテックスに配合するとこれを不安定化し、かつチクソトロピックにし熱感性にします。しかしこの熱感性作用は時間の経過とともに減少します。これはノクラック MB がラテックス中のアンモニアと結合し、水溶性のアンモニウム塩になるからであります。ノクラック MB のラテックスでの使用は、おもにフォームラバー製造に際し使われ、老化防止剤兼二次的凝固剤の役割を果しています。

サンノック (Selected special wax)

サンノックは白色フレーク状の特選ワックスで、融点

65°C、サンノックは加硫ゴムの表面にブルームし、そのブルーム層によって外界の影響、特に光、空気的作用を物理的にしや断し、ゴムの亀裂防止効果を發揮いたします。サンノックは無着色・無変色・非汚染性ゆえ、あらゆるゴム製品に使用できます。またサンノックの乳化は容易であり、その一例を示せば、サンノック 100 部にオレイン酸 5.5 部を混合し、これを 60~70°C に加熱熔融し、同じく 60~70°C に加熱した 10% カゼイン溶液 30 部、トリエタノールアミン 5 部、水 60 部の混合物中に激しく攪拌しながら添加すると均一に乳化します。

ノクラック 200・MB などのように水に不溶性の粉末状のものは分散剤を用い、分散装置ボールミルかコロイドミルで容易に水中分散体が得られるが、ノクラック AW・SP などのような油状液体およびノクラック 810-NA のようなフレーク状のものはボールミルでの水中分散化は困難なので、乳化状態でラテックスに添加せねばなりません。

上記の各老化防止剤についての乳化試験を弊社研究室にて行ないましたので、その乳化方法の一例として御紹介いたします。

試験方法

A 液・B 液を調整し、常温で B 液に A 液を激しくかき回しながら滴下して、乳化状態の観察を行なった。

表. 各老化防止剤の乳化試験結果

	A 液		B 液			濃度	乳化状態
	試料	溶剤	水	可性カリ	オレイン酸		
ノクラック SP	50 g	トルオール 24 g	50 g	0.1 g	1 g	40%	非常に安定である
ノクラック 810-NA	10	ベンゾール 30	60	0.2	2	10	比較的安定である
	10	トルオール 30	60	0.2	2	10	A・B 液を 45°C に加温して行なったが不安定である
ノクラック AW	20	ベンゾール 20	60	0.2	2	20	比較的安定であるが濃度が大きくなれば不安定
	20	トルオール 20	60	0.2	2	20	安定である
注) ノクラック MB	10	ベンゾール 30	60	0.2	2	10	比較的安定であるが寒天状となり、長時間で不安定
	10	トルオール 30	60	0.2	2	10	安定である

注) ノクラック MB は粉末配合剤ですが参考のために溶剤を用いて乳化を行なってみた。

(大内新興化学工業株式会社)