

老化防止剤ノクラック 200 の熱安定性について

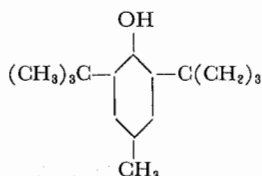
(5)

一般に有機化合物は無機化合物に比して熱に対して敏感であり、比較的低い温度で融解し熱分解する傾向がみられます。有機ゴム薬品もその例外ではなく熱安定性の大小が加硫促進、老化防止その他の作用効果に関連があるものと考えられます。今回は前回ノクセラ C Z (No. 40)、ノクセラ MSA (No. 41)、ノクラック SP・ノクラック C (No. 42)、ノクラック 224・ノクラック White (No. 43) について報告いたしました。引き続き第 5 報として老化防止剤ノクラック 200 の熱安定性について御報告します。

ノクラック 200 の紹介

ノクラック 200 はフェノール系に属し、日光・熱・空気による着色性が皆無にひとしいことと、接触した他の物を汚染せしめないことを最大の特徴とする老化防止剤であり、天然ゴムにも合成ゴム（特に GR-S ならびにニトリルゴム）にも適用できます。またノクラック 200 は加硫ゴムの空気酸化による老化・熱による老化疲労による老化・銅害による老化・加硫戻り等を防止し抗張力・伸長率の保持がすぐれています。白色とか鮮明色のゴム製品の老化防止はノクラック 200 によりはじめて期待できます。従来ビニール樹脂製品の劣化防止には各種の安定剤に依存してきましたが、ビニール樹脂にノクラック 200 を配合しますと、耐熱・耐日光バクロのきわめて良好な製品が得られます。ノクラック 200 のビニール樹脂への分散は容易で、かつ普通の使用量では透明度を減少するおそれはほとんどないようです。従って透明・鮮明色のきわめて良好な耐劣化性ビニール樹脂製品が得られます。

化学名 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol



性状

- ・外 観 無色ないし淡黄色の結晶性粉末
- ・融 点 68.7~70.7°C
- ・水 分 0.1%以下
- ・灰 分 0.1%以下

5.1 方法

5.1.1 定温加熱試験

試料ノクラック 200 を 1 g 秤量ビンに正確にはかり取り竹田製熱風循環式小型精密恒温槽の中で加熱し、重量減（試料 3 個の平均値）および融点を測定した。

5.1.2 昇温加熱試験

重量減は島津製トーシヨンバランス式熱天秤により昇温速度 1°C/min で測定した。

5.2 結果および考察

5.2.1 定温加熱試験

加熱による重量減は大きく 75°C、100°C、125°C の一定温度加熱によって時間とともに直線的減量を示し、125°C では 3 時間でほとんど 100% 減量する（図 1）。試料約

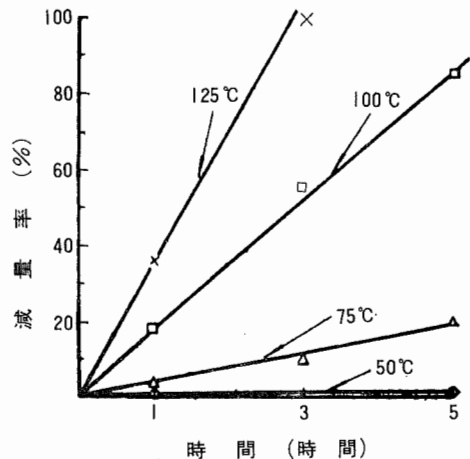


図 1 ノクラック 200 の定温加熱減量

0.05 g をガラス封管中で加熱すると、125°C、5 時間では変色・融点低下が起らないが、150°C では 2 時間から徐々に黄色に着色し始め、3 時間で 0.7°C、5 時間で 1.5°C の融点低下がみられる。試料をフラスコに入れて熱浴につけ、融解させてかきまぜながら熱すると、165°C では 40 分で淡黄色になり 60 分から融点低下が始まる (図 2)。220 分までに 3°C 位の融点低下がみられるが IR スペクトルの変化はない。195°C では 10 分で着色し始め、次第に黄色が濃くなって 180 分頃から橙色をおびてく

る。40 分位で融点低下が始まり、300 分までに 10°C 位さがる。IR スペクトルは 40 分で 5.19 μ に新しい吸収があらわれて次第に強くなり、340 分では 5.95 μ にも新しい吸収があらわれる。同じような測定を炭酸ガスを吹込みながら行なうと 200°C の一定温度で 7 時間加熱しても試料は着色も融点低下も起さない。これらの現象からみてノクラック 200 は蒸気圧の高い物質であるが熱安定性は大きいと思われる。空気存在しない系ではかなり厳しい熱的環境下でも安定である。

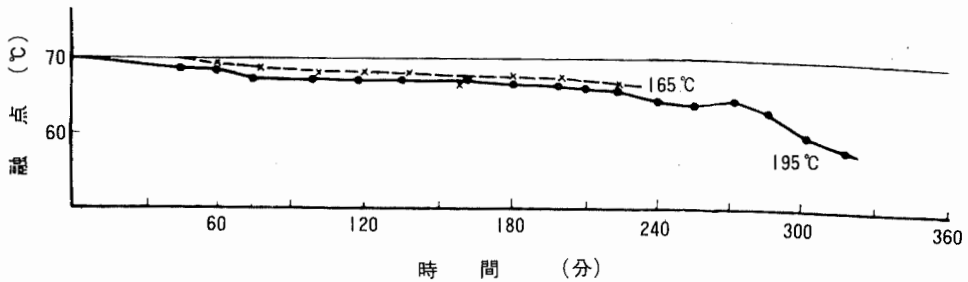


図 2 ノクラック 200 の定温加熱による融点変化

5.2.2 昇温加熱試験

熱天秤による加熱減量の測定では、ノクラック 200 は 60~70°C から減り始め、120~130°C から急に減量が激しくなって 170°C 位までに全量消失する。同様の実験を炭酸ガス気流中で行なったが重量減の傾向はほとんど同じであった。これらのことから、ノクラック 200 は加熱温度の上昇とともにほとんど変化せずに蒸発してしまうものと思われる (図 3)。

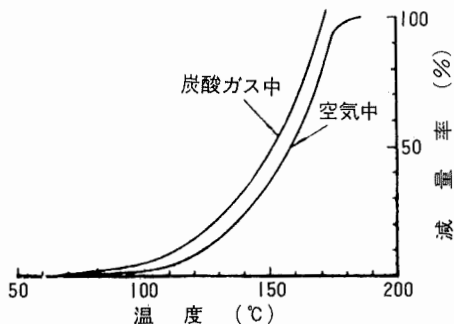


図 3 ノクラック 200 の昇温加熱減量

5.2.3 酸化生成物の分離・確認

ノクラック 200 を 200°C で 5 時間加熱し、生成した赤橙色固体を減圧蒸留 (b.p. 160~170°C/40~70 mmHg) にかけて未変化のノクラック 200 と濃赤褐色固体 (m.p.

57.5~103.0°C) とに分け濃赤褐色固体をジオキサンから 2 回再結晶して、淡黄色結晶の少量を得た。このものは融点 171.4~173.3°C 分子量 410 (Rast 法) で IR スペクトル・融点・分子量から、3, 5, 3', 5'-tetra-tert-butyl 4, 4'-dihydroxy diphenyl-ethane (分子量 434 m.p. 170~1°C) とみられる。その他の物質は分離、確認しなかった。

5.3 要 約

老化防止剤ノクラック 200 の熱安定性を定温および昇温加熱の条件下に調べた。ノクラック 200 は酸素の存在しない時は熱安定性の高い物質であり、酸素の存在下でも比較的熱安定性の高い物質である。150°C では 2 時間、165°C では 1 時間の加熱後から徐々に酸化が起るようである。ノクラック 200 は非常に加熱減量が大いだが、これは固有の蒸気圧が高いためであろう。

大内新興化学工業株式会社