

## ノクラック 600 について

### (1)

ゴム製品を使用するとき、使用目的に適合するポリマーの選択はもちろん、さらに老化防止剤の選択も重要である。使用される老化防止剤はポリマーのもつ長所を生かしながら耐久性を向上させるためのものである。このことから、老化防止剤の化学作用をもっとも効果的に発揮させるためには、ゴムへの溶解性あるいは分散性が重要であると考えられる。

これまでの報告では老化防止剤の作用機構について数多く報告されているが、老化防止剤のゴムへの溶解性に関する報告は少ない。この溶解性についての一例として、T. M Morris<sup>1)</sup> はフェニル-β-ナフチルアミン（ノクラック D 相当品）のゴムへの溶解性について、恒温槽中で顕微鏡観察している。しかし、実際の使用状態では常温の場合が多いので、ゴムへの溶解性は室温で検討すべきである。田中ら<sup>2)</sup> は、室温で NR へ老化防止剤を混合し、その試料の約 0.5 mm フィルムを 80~140°C で加熱し、室温で一昼夜放冷後、T. M Morris<sup>1)</sup> と同様に顕微鏡にて観察している。田中ら<sup>2)</sup> の結果のうち 140°C で

加熱した場合の結果から、試料 224（ノクラック 224）、PA（ノクラック PA）、200（ノクラック 200）、SP（ノクラック SP）は 10 phr まで良好に NR 中に分散溶解する。中程度に溶解性がよいと推定される試料は 810（ノクラック 810）、810-NA（ノクラック 810-NA）、D（ノクラック D）、HP（ノクラック HP）である。同氏らは、この結果が加硫ゴムにおける場合にまで適用できるものでないと述べている。実際には、加硫ゴムでの老化防止剤の溶解性であり、溶解した老化防止剤が加硫ゴムの使用時に抽出されずに、老化防止効果を持続させることが重要である。このことから、一定の条件下における老化防止剤の溶媒への溶解を検討してみた。その結果を表 1 に示す。

測定法：溶媒に試料を飽和状態で攪拌後、ろ過し、ろ液を 20 ml のホールピペットで採取し、ロータリーエバポレーターで完全に溶媒を留去したのち減圧乾燥後秤量し、100 ml 中への溶解度に換算し、溶解度とした。

表 1 老化防止剤の溶解度 (g/100 ml, 20±5°C)

試料	蒸留水	メタノール	アセトン	クロロホルム	ベンゼン	トルエン	n-ヘキサン
ノクラック C	0.01	1.73	68.45	37.46	32.80	56.72	0.34
ノクラック D	0.00	9.08	38.00	23.85	18.30	15.51	0.53
ノクラック PA	0.01	17.96	100<	100<	62.60	73.76	2.72
ノクラック B	0.00	100<	100<	100<	100<	100<	82.45
ノクラック 224	0.00	63.80	100<	100<	100<	60.34	2.01
ノクラック AW	0.02	100<	100<	100<	100<	100<	100<
ノクラック ODA	0.00	100<	100<	100<	100<	100<	100<
ノクラック DP	0.00	1.30	17.00	4.61	2.10	2.49	0.23
ノクラック 600	0.00	16.90	63.52	32.31	18.68	26.59	0.05
ノクラック White	0.00	0.14	0.97	0.37	1.72	0.43	0.05
ノクラック 810-NA	0.01	22.24	56.80	48.84	30.90	63.60	1.08
ノクラック MB	0.05	3.48	2.50	0.04	0.02	0.03	0.02
ノクラック MBZ	0.07	6.16	20.57	0.19	0.42	0.04	0.02
ノクラック MMB	0.02	2.73	2.30	0.07	0.00	0.02	0.02
ノクラック NBC	0.00	0.13	12.03	72.35	52.43	43.40	0.24
溶媒の SP 値	23.4	14.8	9.8	9.4	9.15	8.9	7.2

ゴムの S P 値：NR (8.1), SBR (8.5), NBR (9.5), CR (9.1), EPDM (8.0).

老化防止剤は一般に水にはほとんど溶解しない。油に対する溶解性については液状のものを除き、ジフェニルアミン系 (例えば、ノクラック PA, D) に比較して、芳香族性の高いもの (例えば、ノクラック DP, 600) の方が溶解性が小さい。このノクラック DP とノクラック 600(注) を比較すると全般的にノクラック 600の方が溶解性がかなり大きい。また、アルキルアリール-p-フェニレンジアミン系 (例えば、ノクラック 810-NA) がジアルール-p-フェニレンジアミン系 (例えば、ノクラック 600) より n-ヘキサンに対する溶解度が大きく、ノクラック 810-NA が油に溶出し易いことがわかる。更に、ノクラック MB, MMB, MBZ などのイミダゾール系の老化防止剤が各有機溶剤に対する溶解性が極めて小さいことから、二次耐熱性老化防止剤として新しく見直されている。

老化防止剤の効果をより高く発揮させるためには、上記のゴムへの溶解性、分散性、加硫ゴムからの溶出性とならんで使用時の加硫ゴムからの揮発性が重要であると

配合表

天然ゴム (RSS# 1)	100
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
硫黄	2.5
ノクセラール MSA-F	1
試料	5

考えられる。老化防止剤単独の揮発性については田中ら<sup>3)</sup>が行なっている。更に、老化防止剤の加硫ゴムからの揮発油性も検討してみた。その結果を表2に示した。

測定法：上表に示した配合により試料を除くマスターバッチ 87.6±0.876 g をとり、これに試料 4±0.04 g を練り込んで得た未加硫ゴム配合物を、44~45 g 秤量し、140°C×30分プレス加硫を行ない、得られた加硫物を約25×50mmの大きさ (約2.4 g) に切り、重量を秤ったのち、ギャー式熱老化試験機中、80°Cで熱処理を行ない加熱前後の重量を秤って加熱減量を算出した。

表2 熱処理による老化防止剤の減量

	加熱処理日数								
	5日			10日			20日		
	加硫物の減量 (g)	配合老防量 (g)	老防の減量率 (%)	加硫物の減量 (g)	配合老防量 (g)	老防の減量率 (%)	加硫物の減量 (g)	配合老防量 (g)	老防の減量率 (%)
ブランク	0.00	—	—	0.00	—	—	0.00	—	—
ノクラック D	0.04	0.10	40.0	0.06	0.10	60.0	0.08	0.10	80.0
ノクラック B	0.07	0.10	70.0	0.07	0.10	70.0	0.07	0.10	70.0
ノクラック 224	0.01	0.10	10.0	0.01	0.10	10.0	0.01	0.10	10.0
ノクラック DP	0.00	0.10	0.0	0.00	0.10	0.0	0.00	0.11	0.0
ノクラック 600	0.00	0.10	0.0	0.00	0.10	0.0	0.00	0.10	0.0
ノクラック 660	0.00	0.10	0.0	0.00	0.10	0.0	0.00	0.10	0.0
ノクラック 810-NA	0.06	0.10	60.0	0.07	0.10	70.0	0.08	0.10	80.0
ノクラック 880	0.01	0.10	10.0	0.01	0.10	10.0	0.02	0.10	20.0
13 P.D*	0.03	0.11	30.0	0.03	0.10	30.0	0.04	0.10	40.0

\* 13 P. D: N-1, 3-ジメチルブチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

この結果より、ノクラック D, B などの、ジフェニルアミン系はゴムよりの揮発性が予想外に大きいことがわかる。また、p-フェニレンジアミン系ではアルキルアリール系のノクラック 810-NA が非常に揮発性が高い。これに対してジアルール系のノクラック DP, 600, 660 の揮発性が極めて小さいことが特徴となっている。また、アルキルアリール-p-フェニレンジアミンではアルキル基を大きくすると、揮発性が小さくなる傾向がある。

(注) ノクラック 600

ノクラック 600 は、混合ジアルール-p-フェニレンジアミン誘導体で、次の規格で生産されています。

- 外観 黒褐色ペレットあるいはフレーク
- 融点 80.0°C以上 (とけ始め)
- 灰分 0.50%以下
- 水分 0.50%以下 (50~55°C×4 h)

文献

- 1) T. M. Morris: Ind. Eng. Chem., 24, 584 (1932)
- 2) 田中, 沢田: 日ゴム協誌, 37, 761 (1964)
- 3) 田中, 沢田: 日ゴム協誌, 39, 107 (1966)

大内新興化学工業株式会社