

## ノクラック 600 について (3)

CR は耐オゾン性が良好なポリマーであることは衆知のことである。このことは Biggs<sup>1)</sup> によっても確認されている。しかし、CR とオゾンの反応はオゾン吸収速度の測定によれば固相でも液相でもきわめて容易であるとの報告がある<sup>2)</sup>。CR の耐オゾン性は Salomon ら<sup>3)</sup> によれば、CR とオゾンとが反応しにくいことによるのではなく、むしろゴム表面のレオロジー的性質によるものである。おそらく、オゾンと反応して生成した切断分子鎖の分離が CR の場合には遅いためであろう<sup>4)</sup>。

CR の耐オゾン性をさらに向上させるためには、配合によるところが大である。すなわち、ゴム分の高い配合で、充填剤の分散を良くして出来るだけ低モジュラスの物性をもち、強力なオゾン劣化防止剤をワックスとの併用で用いることが必要である<sup>5)</sup>。

CR 用のオゾン劣化防止剤については、Geschwind<sup>6)</sup> によると、N,N'-置換-*p*-フェニレンジアミンが最も優れており、N,N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン(ノクラック DP 相当品)は耐オゾン性が良好であるが、CR 加硫物中への溶解度が余り大きくなく、1 phr 以上配合するとブルームしやすが、モノアルキルフェノール誘導体(例えば、N,N'-ジ-*o*-トリル-*p*-フェニレンジアミン)は CR に対する溶解度が、N,N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン(ノクラック DP 相当品)より大きく、2 phr 配合してもブルームしない。さらに、同氏ら<sup>6)</sup> は CR における各種 *p*-フェニレンジアミン類の加工安定性と耐オゾン性について発表している。

それによると、*p*-フェニレンジアミンの位置の置換基効果が [ジアルキル]→[アルキル-アリール]→[アリサイクリック-アリール]→[ジアリール]となるに従って、耐オゾン性は増大し、スコーチ性は減少する。それ故、N,N'-ジアリール-*p*-フェニレンジアミンは耐オゾン性が最も優れ、スコーチ性が最も少ない。さらに、N,N'-ジアリール-*p*-フェニレンジアミンの N,N'-フェニル核の *o*-または *p*-の位置にメチル基をつけると、オゾン劣化防止剤の特性であるスコーチ性を減少させ、しかも耐オゾン性の減少はほんのわずかで、そのフェニル核にメチル基が 2 個結合している N,N'-ジキシリル-*p*-フェニレンジアミンはそのフェニル核にメチル基が 1 個結

合している化合物に相当するジトリル誘導体よりも CR に対する溶解性が良好で、ジキシリル誘導体のスコーチ性はジトリル誘導体の場合と同じであるとしている。

CR 加硫物の動的条件下での耐オゾン性については、Murray<sup>7)</sup> がローラー法、ベントループ法、テンション法の各法で実験を行ない、2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合体(ノクラック 224 相当品)などの老化防止剤が良好であるとしている。

さらに、CR 加硫物の水抽出後の耐候性については、ワックスとオゾン劣化防止剤を併用すると、水にオゾン劣化防止剤がほとんど抽出されなく、良好な耐候性が得られ、CR の場合、特にオゾン劣化防止剤の選択と量が重要であると報告されている<sup>8)</sup>。

そこで、特に最近、CR に対する過酷な条件での耐オゾン性の向上が要求され、このことにこたえるために、CR の耐熱配合におけるノクラック 600 を含む各種老化防止剤の動的、静的、40±1°C、70±2°C、溶剤による抽出などの諸条件を組合わせたオゾン劣化試験を行なったので紹介する。

### 1. 配合

CR (ネオプレン WRT)	100
マグネシア	4
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	0.5
2-メルカプトイミダゾリン	1
MAF ブラック(シースト116)	40
ナタネ油	10
ノクラック ODA	4
ノクラック TD	1
老化防止剤	2~4

### 2. ムーニースコーチ試験

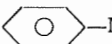
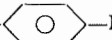
試験条件: JIS K 6300-74 に準拠, ML-1, 125°C

### 3. オゾン劣化試験

試験条件: JIS K 6301-75 に準拠, 150°C×30分加硫物, 溶剤抽出方法: 試験片を燃料油 B (イソオクタン 70 vol%, トルエン 30vol% の混合物) に約 20°C で 24 時間浸漬し、その後試験片を風乾させ、更に 2 昼夜真空乾燥させる。

各種老化防止剤のスコーチ ( $t_5$ ) への影響 (表 1) は、

表 1

老 化 防 止 剤	配 合 量	V <sub>m</sub>	t <sub>5</sub>	t <sub>430</sub>
ブランク	—	32	7'36"	6'12"
ノクラック 224	2	32	7'55"	4'54"
ノクラック AW	2	29	7'36"	6'24"
ノクラック B	2	29	7'00"	5'36"
ノクラック White	2	32	7'24"	5'30"
ノクラック DP	2	31	7'06"	5'24"
ノクラック 600	2	30	7'12"	5'18"
ノクラック 660	2	30	7'24"	5'24"
ノクラック 810-NA	2	29	7'24"	5'24"
ノクラック 810-NA	4	26	6'38"	5'17"
ノクラック 800	2	30	6'54"	4'57"
ノクラック G-1	2	31	6'24"	4'48"
ノクラック 810-NA +ノクラック MBZ	2+1	29	7'12"	4'12"
*1,3P.D.	2	29	7'00"	5'25"
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH—  —NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	30	6'25"	3'38"
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH—  —NHCH <sub>13</sub>	2	29	6'55"	5'30"

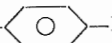
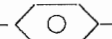
\*1,3P.D.: N-1,3-ジメチルブチル-N'-フェニル-α-フェニレンジアミン

ほとんど認められない。各種老化防止剤の耐オゾン性(表2)は、総合的に判断すると、ノクラック 224, DP, 600, G-1 が CR のオゾン劣化防止剤として、特に耐溶剤抽出性に優れている。ノクラック DP, 600, G-1 は溶剤抽出後の動的にも優れており、ノクラック DP がブルームしやすいことから、ノクラック 600, G-1 が最も好ましい CR 用のオゾン劣化防止剤であると考えられる。

引 用 文 献

- 1) B. S. Biggs: Rubber Chem. Technol., **31**, 1015 (1958)
- 2) Gilbert: Pro. 4th Rubber Technology Conf., London, 1963, p. 696
- 3) Salomon and Bloois: ibid., 1963, p. 722
- 4) 高野良孝: ゴム協誌, **40**, No. 4, 248 (1967)
- 5) 郷田兼成: クロロブレンゴム (合成ゴム加工技術全書) 大成社
- 6) D. H. Geschwind, W. F. Gruber and J. Kalil: Rubber J., **150** (No. 1), 14 (1968), Rubber Age., **99** (No. 11), 69 (1967)
- 7) R. M. Murray: Rubber Chem. Technol., **32**, 1117 (1959)
- 8) M. J. Nix FIRI, FPI: European Rubber J., **156**, 12 (1974)

表 2

老 化 防 止 剤	配 合 量	き裂発生時間 (観察は一定時間後) (h)						
		比較的弱い条件 (40±1°C, 50±5 ppm)			比較的強い条件 (70±2°C, 100±10 ppm)			
		抽出前 静的 (60%)	抽出後 静的 (30%)	抽出前 動的 (0~30%)	抽出前 静的 (60%)	抽出後 静的 (30%)	抽出前 動的 (0~30%)	抽出後 動的 (0~30%)
ブランク	—	32	24	32	6	6	16	3
ノクラック 224	2	>800	>700	>190	>800	>800	62	12
ノクラック AW	2	>800	76	100	6	6	39	9
ノクラック B	2	400	24	48	6	6	22	12
ノクラック White	2	130	72	100	22	22	39	12
ノクラック DP	2	>800	>700	152	>800	>800	62	15
ノクラック 600	2	>800	>700	120	>800	>800	45	15
ノクラック 660	2	>800	>700	168	>800	>800	39	12
ノクラック 810-NA	2	>800	>700	100	>800	45	45	12
ノクラック 810-NA	4	>800	>700	136	>800	>800	45	12
ノクラック 800	2	>800	>700	100	>800	22	45	6
ノクラック G-1	2	>800	>700	168	>800	>800	39	15
ノクラック 810-NA +ノクラック MBZ	2+1	>800	>700	152	>800	>800	39	12
*1,3P.D.	2	>800	>700	100	>800	22	45	6
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH—  —NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	>800	240	100	>800	6	39	6
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NH—  —NHC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2	>800	300	100	>800	6	39	6

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

大内新興化学工業株式会社