

## CR 用加工安定剤としてのノクラック ODA, B および 600 の性能について

クロロプレンゴム(CR)は耐熱性、耐候性、耐油性等のすぐれたゴムで、工業用品、自動車部品等に幅広く使用されている。これらの特性は構造上、他のジエン系ゴムと異なり、塩素を含有することにより二重結合部の活性度がかなり低下するためと考えられる。このために、硫黄加硫に用いる加硫促進剤が限定される。したがって、CR、金属酸化物、充填剤、軟化剤、老化防止剤、加硫促進剤を用いる配合系が一般的に用いられている。

上記の金属酸化物は酸化亜鉛 5部、酸化マグネシウム 4部の組合せで用いられ、加工安全性と加硫速度とのバランスがとれ、しかも耐熱性が良好なものが得られる<sup>1)</sup>。耐水性を向上させるには、これらの代りに鉛酸化物(通常は鉛丹、 $Pb_3O_4$ )が10~20 phr 用いられる。

酸化亜鉛は適正加硫を行うのに必要で、平坦加硫性、かつ初期加硫を早め、耐老化性を向上させる。この酸化亜鉛は通常、一般ゴム用亜鉛華が用いられる。

酸化マグネシウムは加工温度において安定剤として作用し、貯蔵安全性をよくし、スコーチ防止剤となり、また素練り時のゴムの可塑化を促進する。加硫温度においては加硫剤となり、加硫時発生する塩化水素の受容体として働き引張応力を高める。この酸化マグネシウムの品質は加工安全性、加硫速度、加硫物性に大きな影響を与える。例えば、Gタイプに用いた場合<sup>2)</sup>、またWタイプで加硫促進剤にジカテコールポレートのジオルソトリルグアニジン塩(ノクセラ PR 相当品)を用いた場合に認められる。但し、Wタイプで加硫促進剤にエチレンチオウレアを使用した場合はあまり認められない<sup>3)</sup>。さらに、酸化マグネシウムは空気中に放置すると $CO_2$ 、水分等を吸着して活性度が低下し、加工安全性を悪くする。これらのことから、酸化マグネシウムは品質および取り扱いに注意しなければならない。

加硫促進剤は上記のエチレンチオウレア、ジカテコールポレートのジオルソトリルグアニジン塩(ノクセラ PR 相当品)などが用いられ、これらの促進剤は上記の酸化亜鉛、酸化マグネシウムの組合せの上で、申し分のない加硫特性および加硫物性を得るために用いられる<sup>3)</sup>。

老化防止剤は加硫物の耐老化性を高めるとともに、上記の酸化亜鉛、酸化マグネシウムの組合せによる未加硫物の貯蔵および加工時の安全性をさらに向上させる安定剤として用いられている。通常、この種の老化防止剤として、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン(ノクラック PA 相当品)、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンが用いられるが、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン(ノクラック PA 相当品)は相溶性がよいため、2 phr 程度使用すると殆んど目的に応用できる。さらに、これ以上の耐熱老化性および耐オゾン性を向上させるためには、配合系の変更、またはこの系の上に老化防止剤を追加する方法が用いられる。この老化防止剤の選択に当って、著しく加工安全性を阻害するものがあるので注意が必要である<sup>4)</sup>。

上述した加硫物の耐老化性を高め、さらに未加硫物の貯蔵および加工の安全性を向上させるために用いられる老化防止剤のうち、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンは最近、衛生思想の向上とともに、使用が凝視される傾向にあるため、性能上フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンに代りうるものが必要となった。このために、特に未加硫物の貯蔵および加工安全性の面から、フェニル- $\beta$ -ナフチルアミンと同等性能を有する老化防止剤の選択について検討を行ったので紹介する。

各種老化防止剤試料を配合した CR 未加硫物を40℃で放置した場合のムーニスコーチ試験結果を表1に示す。この試験結果(表1)のうち、放置時間に対するムーニスコーチ最低粘度( $V_m$ )と $t_{95}$ の変化をそれぞれ図1、図2に示す。この結果から、ノクラック ODA, B, 600がフェニル- $\beta$ -ナフチルアミンに近似な挙動を示しているのに対して、ノクラック 224はかなり異なる挙動を示している。但し、ノクラック 224は配合系を異にすれば、これらの老化防止剤と異なる特徴ある性能が期待できる<sup>4)</sup>。

このことから、ノクラック ODA, B, 600は CR 用の貯蔵および加工安全性を向上させる安定剤としてのフェニル- $\beta$ -ナフチルアミンに代りうるものとして、使用が可能と考えられる。

## 実験

### 1. 配合

ネオプレンW	100
マグネシア	4
亜鉛華	5
ステアリン酸	1
SRF ブラック	30
エチレンチオウレア	0.5
試料	1.0

### 2. 試料

1. 無添加
2. フェニル-β-ナフチルアミン (以下Dと略す)
3. ノクラック ODA
4. ノクラック B
5. ノクラック 600
6. ノクラック 222

### 3. 実験方法

上記の配合物にて、配合直後および配合物をギヤ老化

試験機中に40°Cで20, 44, 68時間放置後ムーニースコーチ試験を行った。

### 4. 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

表1 ムーニースコーチ試験 (ML-1, 125°C)

試料名	1 無添加	2 D	3 ODA	4 B	5 600	6 222
練り生地	$V_m$ 62	53	55	54	54	56
放置時間	$t_5$ 5'54"	6'50"	6'11"	6'23"	6'00"	6'00"
直後	$t_{35}$ 10'32"	11'42"	11'10"	11'15"	11'09"	10'24"
20時間	$V_m$ 70	59	62	60	61	66
	$t_5$ 5'53"	6'08"	5'58"	6'10"	5'50"	5'35"
	$t_{35}$ 10'15"	10'49"	10'57"	10'59"	10'40"	10'01"
44時間	$V_m$ 82	66	70	68	70	86
	$t_5$ 5'50"	5'48"	5'48"	6'00"	5'48"	4'40"
	$t_{35}$ 9'31"	10'37"	9'46"	10'32"	10'16"	7'55"
68時間	$V_m$ 93	72	75	74	76	107
	$t_5$ 6'11"	5'53"	5'53"	5'45"	6'00"	2'52"
	$t_{35}$ 8'51"	10'15"	10'37"	10'15"	10'31"	5'36"

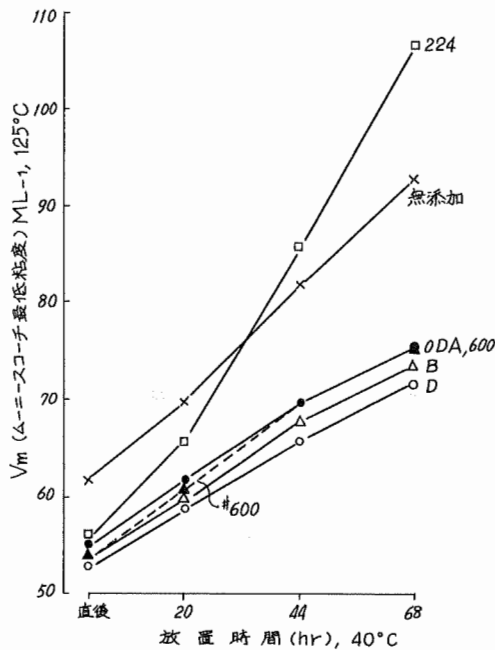


図1 放置時間に対するムーニースコーチ最低粘度 ( $V_m$ ) の変化

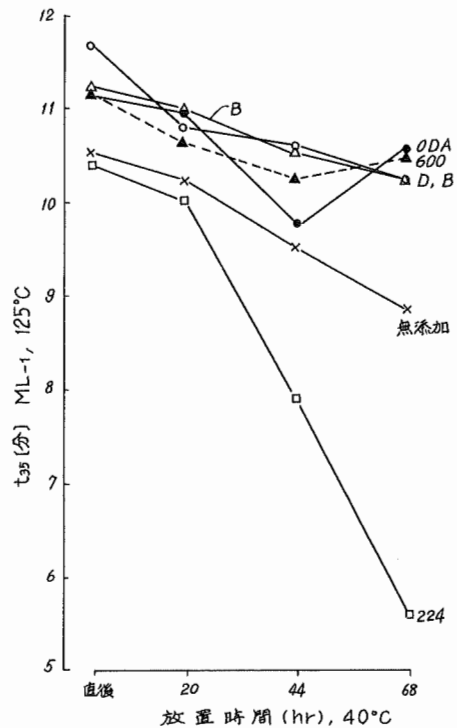


図2 放置時間に対する  $t_{35}$  の変化

### 引用文献

- 1) 郷田兼成: クロロプレンゴム (合成ゴム加工技術全書), 大成社
- 2) Neil L. Catton: ネオプレン (1953) p. 41

- 3) D. B. Forman, R. R. Radcliff and L. R. Mayo: Ind. Eng. Chem., 42, 686(1950)
- 4) NOC 技術ノート No. 199

大内新興化学工業株式会社