

## 反応性老化防止剤 ノクラック G-1 について (1)

従来から数多くの老化防止剤が用いられてきているが、これらの老化防止剤の多くは比較的単純な化学構造をもち、適度な揮発性や移行性、溶解性を持っており、ゴムの表面を物理的および化学的に保護することで、その機能を果たす場合も多い。

ところが、最近では老化防止剤の使用条件が苛酷になるに従い、そのゴム中への溶解性や移行性、揮発性または油などによる抽出性が問題になってきている。

これらの問題を解決する方法として、Dunn<sup>1)</sup>によつて、老化防止剤の分子量を大きくすること、混合中にゴムへ老化防止剤を化学的に結合させることなどが発表されている。

まず、老化防止剤の高分子量化については、高分子量の老化防止剤とまでは云えないが、比較的分子量の大きい老化防止剤として考えられる 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) が市販されており、長年の間、耐熱老化防止剤として使用されてきている。このものは田中ら<sup>2)</sup>によると、ゴムへの溶解性が大きく、かつ揮発性の小さい老化防止剤であることが立証されている。

さらに、Kay, Wright と Thomas<sup>3)</sup> はハイドロキノロンと $\alpha$ -フェニレンジアミンの重縮合による高分子量老化防止剤、およびキシリレングリコールジメチルエーテルと芳香族環を持つ老化防止剤との間のフリーデルクラフト反応による高分子量老化防止剤がパーオキサイド加硫にほとんど影響がなく、良好な効果を示すと述べている。

また、Huglin ら<sup>4)</sup> は $\alpha$ -クレゾールとホルムアルデヒドの縮合物が EPDM 用の高温老化防止剤であることを見出している。

また、Braddon と Falkehaug<sup>5)</sup> は求核試薬の存在で、加熱処理されたクラフトリグニンによって生成された高分子量老化防止剤の使用についての検討を行っている。

つぎの反応性老化防止剤についてはゴムに老化防止剤を付加反応させる試みが Cain ら<sup>6)</sup>によって行われた。それによると、彼らは反応基としてニトロ基を選び、 $p$ -ニトロソジフェニルアミン (NDPA) を配合した NR, SBR, CR, NBR および BR 加硫物について、1%酸素吸収するまでの時間を、アゼオトロープ(メタノール (28)/アセトン(35)/クロロホルム(29)の混合物) 溶剤による

表1 種々のゴムにおける4-ニトロソジフェニルアミンと通常のアゼオトロープ抽出剤との比較<sup>a)</sup>  
125°Cで1%酸素吸収するまでの時間

ゴ ム	老化防止剤	抽出前	アゼオトロープ抽出後
NR	NDPA <sup>b)</sup>	48	59
	IPPD <sup>c)</sup>	57	4
SBR	NDPA <sup>b)</sup>	35	36
	IPPD <sup>c)</sup>	36	16
CR	NDPA <sup>b)</sup>	55	50
	PBN <sup>d)</sup>	91	23
NBR	NDPA <sup>b)</sup>	84	39
	NA <sup>e)</sup>	48	15
BR	NDPA <sup>b)</sup>	25	30
	IPPD <sup>c)</sup>	25	11

a) 老化防止剤の配合量は NR が 1 phr, 合成ゴムが 2 phr である。

b) 4-ニトロソジフェニルアミン

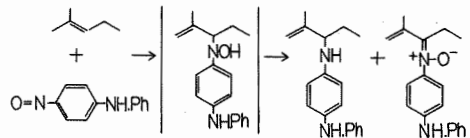
c) N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン (ノクラック 810-NA 相当品)

d) フェニル- $\beta$ -ナフチルアミン

e) アルドール- $\alpha$ -ナフチルアミン縮合物

抽出前後で測定している。その結果を表1に示す。但し、老化防止剤の配合量は NR に 1 phr, 合成ゴムに 2 phr である。

この結果から、明らかなように通常のアゼオトロープ抽出剤抽出後の酸素吸収速度が非常に速くなっているのに対して、NDPA を配合したものはその酸素吸収時間がそれほど短かくなっていない。このことから、彼らはNDPAのゴムへの付加反応が考えられるとしている。さらに、このことより、4-ニトロソアニリン類および4-ニトロソフェノール類の加硫工程中での付加反応を次のように説明している。



また、彼らは NDPA は IIR, ハロゲン化 IIR および EPDM のような低下飽和ゴムに対しては付加反応しないと述べている。

さらに、山本ら<sup>7)</sup> はアリル置換フェノール類を NR, SBR, IIR に配合加硫して、熱老化試験や応力緩和試験を行い、アリル基の二重結合が加硫中にゴム網目構造に

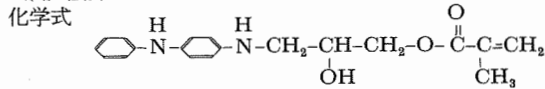
反応して老化防止剤が固定され、揮発性や溶剤に対する抵抗性を発揮すると推測している。また、ゴム用反応性老化防止剤としての総説<sup>8)</sup>もある。

このような状況をふまえ、弊社では実用上の観点も加味して、反応性老化防止剤の検討を行ってきた。

反応性老化防止剤は上述のように老化防止剤中にゴムと反応するような官能基(例えば、ニトロソ基、アリル基等)をもつものの総称であり、特に水、油などとの接触による老化防止剤の抽出が問題になるような場合には、このような反応性老化防止剤を添加する方法が有効となる。以上のような社会的ニーズに基づいて、弊社では今回、アミン系の反応性老化防止剤としてノクラック G-1 (日本特許825036)を市販したので御紹介する。

ノクラック G-1 の紹介

化学名 N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン



性状

外観 赤紫灰色粉末 (長時間の間に徐々に緑暗色に変色する)

融点 115.0°C以上

灰分 0.50%以下

加熱減量 0.50%以下 (50~55°C, 4時間)

今回はこのノクラック G-1 の性能検討をノクラック 810-NA との比較で、NR および SBR 配合によって行ったので紹介する。

NR 配合による熱老化試験結果、SBR 配合によるオゾン劣化試験結果および NR 加硫物のアセトン抽出後の熱老化試験結果をそれぞれ表 2, 3, 4 に示す。

NR 配合による熱老化試験結果(表 2)および SBR 配合によるオゾン劣化試験結果(表 3)から、ノクラック G-1 はノクラック 810-NA とほぼ同等の性能を有していることがわかる。また、NR 加硫物のアセトン抽出後の熱老化試験結果(表 4)から、ノクラック 810-NA の引張強さがほとんどブランクと同じ位低下するのに対して、ノクラック G-1 はまだかなりの引張強さを保持している。

実験 NR および SBR 配合におけるノクラック G-1 とノクラック 810-NA との比較

1. 配合

NR (R.S.S.#1)	100	—
SBR 1712	—	100
ステアリン酸	3	1
亜鉛華	5	5
HAF ブラック	40	40
ノクセラー NS	1.0	—
ノクセラー CZ	—	1.0
硫黄	2.5	2.0
試料	2.0	2.0

2. 熱老化試験結果 (NR 配合)

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 老化温度 100°C  
試験管加熱老化試験機使用, 試験片加硫条件: 140°C × 20分

表 2

特性	物性および変化率 (%)							
	引張強さ				伸び			
	老化前 (kgf/cm <sup>2</sup> )	24時 間後	48時 間後	96時 間後	老化前 (%)	24時 間後	48時 間後	96時 間後
ノクラック G-1	294	-11	-28	-31	470	-30	-40	-62
ノクラック 810-NA	298	-12	-38	-74	470	-21	-39	-68
ブランク	299	-40	-79	-84	440	-55	-68	-82

3. オゾン劣化試験結果 (SBR 配合)

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, オゾン濃度 50pphm  
試験温度 50°C, 試験時間 5時間, オゾンウェザメータ  
—使用, 試験片加硫条件 150°C × 30分

表 3

特性	き裂発生状況		
	10%伸長	15%伸長	20%伸長
ノクラック G-1	き裂なし	き裂なし	A-2
ノクラック AW	A-2	A-3	A-3
ノクラック 810-NA	き裂なし	き裂なし	A-2
ブランク	B-4	C-3	C-3

4. NR 加硫物のアセトン抽出後の熱老化試験結果

試験条件: 2. での試験と同じ試験片 (140°C × 20分)  
をアセトン中、室温で 7 日間抽出後、真空乾燥したもの  
のについて 2. と同一条件で老化を行った。

表 4

特性	物性および変化率 (%)							
	引張強さ				伸び			
	老化前 (kgf/cm <sup>2</sup> )	12時 間後	24時 間後	48時 間後	老化前 (%)	12時 間後	24時 間後	48時 間後
ノクラック G-1	285	-19	-35	-62	420	-21	-33	-50
ノクラック 810-NA	290	-27	-54	-80	420	-21	-40	-57
ブランク	291	-56	-73	-88	400	-38	-50	-65

引用文献

- 1) J. R. Dunn: Rubber Chem. Technol., **47**, (4), 960 (1974)
- 2) 田中, 沢田: 日ゴム協誌, **37**, 761 (1964), *ibid.*, **39**, 107 (1966)
- 3) E. Kay, W. W. Wright and D. K. Thomas; "Polymeric Antioxidants", paper presented at Internat. Rubb. Conf., Brighton, May 1972
- 4) M. B. Huglin, E. Kay, G. J. Knight and W. W. Wright: Makromol. Chemie, **152**, 105 (1972)
- 5) D. V. Braddon and S. I. Falkehog: J. Polymer Sci., Polymer Symposia, **40**, 101 (1973), U. S. Patent 3,789,043 (Jan. 29, 1974)
- 6) M. E. Cain, K. F. Gazeley, I. R. Gelling and P. M. Lewis: Rubber Chem. Technol., **45**, (1), 204 (1972)
- 7) 山本, 七見, 関根, 黄海: 日ゴム協誌, **43**, (4), 300 (1970)
- 8) 山本: 日ゴム協誌, **46**, (1), 4 (1973)

大内新興化学工業株式会社