

## 反応性老化防止剤 ノクラック G-1 について (2)

揮発や抽出等によって老化防止剤が加硫ゴムから損失するのを防止する方法は Dunn<sup>3)</sup> によって、老化防止剤の分子量を大きくする方法、配合中に老化防止剤をゴムに結合させる方法などが提案されている。この2方法については、既に前回<sup>3)</sup> 概説した。この2方法のうち、後者すなわち反応性老化防止剤については、Cain ら<sup>3)</sup> によるニトロソ化合物の研究、および弊社の山本ら<sup>4)</sup> によるアリル置換フェノール類を配合した NR, IIR 加硫物の溶剤抽出後の応力緩和についての研究を略述した。

この反応性老化防止剤については、さらに、弊社の渡辺ら<sup>5)</sup> はアクリル基をもつフェノール誘導体を検討している。それによると、彼らは下記に示す3種のアクリル型反応性老化防止剤を合成し、これらのフェノール誘導体を配合した IR のパーオキサイド加硫物のアセトン抽出物は IR スペクトルにてヒンダードフェノールが確認されたとしている。さらに、このアセトン抽出物のうち、エーテル型試料を配合したものについて、酸素吸収を測定している。その結果を図1に示す。この結果から、非反応型試料 DBPC の酸素吸収誘導期は老化防止剤無添加試料の場合とほとんど変わらないのに対して、エーテル型試料のこの誘導期は120時間以上であるとしている。

さらに、同氏は SBR ラテックスの純ゴム分に対して、5%のこれらのアクリル基をもつフェノール誘導体のエマルジョンを添加し、その凝固乾燥物を150℃で熱処理後、ベンゼン-メタノール混合溶剤で抽出し、その抽出物の90℃熱老化によるゲル生成を測定している。その結果を図2に示す。この結果から、特に熱処理抽出後において、非反応型試料 DBPC のゲル生成が著しく増大するのに対して、これらのフェノール誘導体試料の場合ほとんどゲル生成を防止しているとしている。

これらのことから、渡辺らはこれらのアクリル基をもつ老化防止剤は熱処理等によってゴムポリマーへの付加が考えられると述べている。

一方、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)が水によって加硫物より抽出されやすいという<sup>6)</sup> 現象から、反応性オゾン劣化防止剤のニーズが示唆される。

このニーズを先取りしたものが、今回当社から市販したアミン系反応性老化防止剤 ノクラック G-1 である。

そのデータを下記に示す。

このノクラック G-1 について、既に前回<sup>3)</sup>、NR および SBR における検討を紹介した。

今回は耐熱、耐オゾン性に優れた特性をもつ CR におけるノクラック G-1 の検討を行ったので紹介する。

ムーニースコーチ試験、熱老化試験およびオゾン劣化試験のそれぞれの結果を表1、表2および表3に示す。

ムーニースコーチ試験結果(表1)および熱老化試験結果(表2)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。

さらに、オゾン劣化試験結果(表3)においては、特に、オゾン濃度100 pphm、70℃、溶剤(燃料油 B)抽出後の静的、動的試験で、ノクラック G-1 はノクラック 810-NA よりも顕著な耐オゾン性を示している。

これらの結果から、ノクラック G-1 は CR 配合加硫物の油抽出後の耐オゾン性を著しく改良することができると思われる。

また、耐油性にすぐれている NBR においては、ノクラック G-1 にイミダゾール系老化防止剤(例、ノクラック MBZ, MMB 等)を併用すると、著しく耐油性を向上

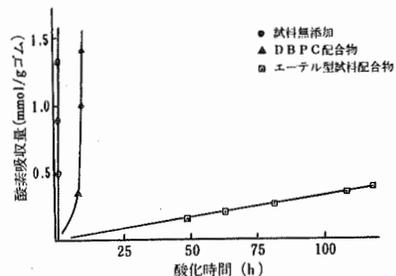
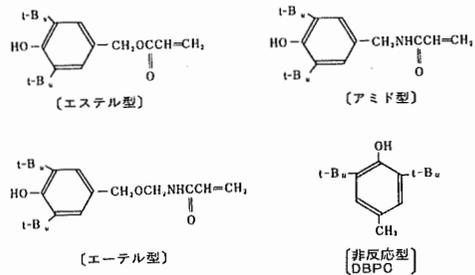


図1 ポリイソプレン-DCP 架橋物(抽出物)の酸素吸収

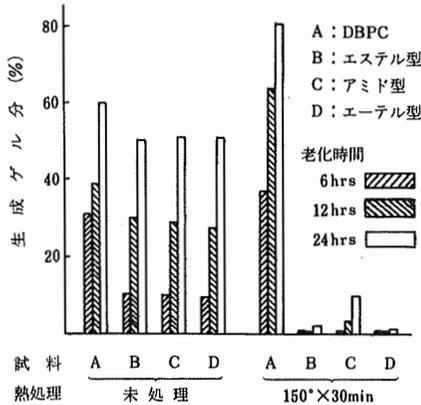


図2 SBR ラテックスへの熱処理による付加

させることができると発表されている (日本合成ゴム株式会社, 特開昭50-66544).

実験 CR におけるノクラック G-1 の検討

1. 配合

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

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

表1 ムーニースコーチ試験結果

特性値	$V_m$	$t_b$	$t_{35}$	$t_{\Delta 30}$
ノクラック G-1	31	6'24"	11'12"	4'48"
ノクラック 810-NA	29	7'24"	12'48"	5'24"
ブランク	32	7'36"	13'48"	6'12"

3. 熱老化試験

試験条件: JIS K 6301-75 に準拠, 試験片加硫条件: 150°C×30分, 試験管加熱老化試験機, 老化温度: 120°C

4. オゾン劣化試験

試験条件: JIS K 6301-75 に準拠, 試験片加硫条件: 150°C×30分, オゾン濃度 50±5 ppm, 試験温度 40±1°C 又は オゾン濃度 100±10 ppm, 試験温度 70±2°C, 加硫物の抽出は, 燃料油 B (イソオクタン70容積%),

表2 熱老化試験結果

試料	特性値	老化時間 (時)	変化率 (%)				
			$T_B$	$E_B$	$M_{100}$	$M_{300}$	$H_S$
ノクラック G-1	0	0	206	370	35	176	68
		168	-3	-4	+37	+4	+6
ノクラック 810-NA	0	0	218	380	38	179	68
		168	-11	-17	+58	+6	+8
ブランク	0	0	212	310	47	207	70
		168	-9	+12	+6	-15	+3

(注) 老化0時間の単位は  $T_B, M_{100}, M_{300}$  が  $kgf/cm^2$ ,  $E_B$  が%,  $H_S$  は JISA です.

トルエン30容積%の混合物) 中に室温で24時間浸漬を行い, 浸漬後, 2昼夜真空乾燥して試験片とした.

表3 オゾン劣化試験結果

試料	特性値	き裂発生までの時間(時)		
		50±5 ppm, 40±1°C		
		抽出前の静的 60%伸長	抽出後の静的 30%伸長	抽出前の動的 0~30%伸長
ノクラック G-1	> 800	> 700		168
ノクラック 810-NA	> 800	> 700		100
ブランク	32	24		32

試料	特性値	き裂発生までの時間(時)			
		100±10 ppm, 70±2°C			
		抽出前の静的 60%伸長	抽出後の静的 30%伸長	抽出前の動的 0~30%伸長	抽出後の動的 0~30%伸長
ノクラック G-1	> 800	> 800	39		15
ノクラック 810-NA	> 800	45	45		12
ブランク	6	6	16		3

引用文献

- 1) J. R. Dunn: Rubber Chem. Technol., 47, No.4, 960 (1974)
- 2) NOC 技術ノート No. 210
- 3) M. E. Cain, et al: Rubber Chem. Technol., 45, No. 1, 204 (1972)
- 4) 山本ら: 日ゴム協誌, 43, 300 (1970); 45, 1099 (1972)
- 5) 渡辺ら: 日ゴム協誌, 46, 225 (1973)
- 6) D.G. Lloyd: Rubber News, 6, No. 9, 26 (1967)

大内新興化学工業株式会社