

無着色性、非汚染性オゾン劣化防止剤 オゾノック33について (2)

無着色性、非汚染性オゾン劣化防止剤の要求は近年益々高くなってきている。

その対処方法として、一般ジエン系ゴムに低不飽和ゴムの EPDM 等をブレンドする方法が考えられる。この方法は関根¹⁾や Ossefort ら²⁾によって検討され、EPDM 30%以上ブレンドすると耐オゾン性が著しく改良されることである。また、近藤³⁾によって「オゾン防止剤としての EPDM」と題した概説も発表されている。

この場合、一般ジエン系ゴムと EPDM との共加硫が問題視されるが、パーオキサイド加硫、又は共加硫促進剤(例、ノクセラ EP-60)を用いて共加硫性を向上させる方向にある。この共加硫促進剤、ノクセラ EP-60については、NOC 技術ノート No. 194~No. 196, 204を参照されたい。

上記の問題についての他の対処方法として、化学的オゾン劣化防止剤を用いる方法が考えられる。この方法は多数研究が行われ、特許、報文等が出されている。これらのうち、尿素およびチオ尿素誘導体がオゾン劣化防止能を持つことである⁴⁾。また、渡辺ら⁵⁾や Hodgkison ら⁶⁾も、このチオ尿素誘導体がオゾン劣化防止剤として有効であると述べている。さらに、弊社の無着色性、非汚染性オゾン劣化防止剤ノクラック NS-10-N も、このチオ尿素誘導体の一種であり、その性能については既に、NOC 技術ノート No. 88 で紹介した。

また、弊社の特殊タイプの無着色性、非汚染性オゾン劣化防止剤オゾノック33については、前回⁷⁾紹介した。

今回は、このオゾノック33とノクラック NS-10-N の併用効果についての実験結果を紹介する。

オゾノック33は変量しても、スコーチ(表1)、加硫速

度(表1)および加硫物性(表2)にさほど影響を与えず、前回⁷⁾と同様の傾向である。

ノクラック NS-10-N 単独、およびオゾノック33とノクラック NS-10-N の併用系はスコーチ(表1)および加硫速度(表1)に影響を与えている。このことについての解決方法として、低硫黄配合が推奨される⁸⁾。

耐オゾン性(表3)については、オゾノック33、2 phr 以上用いれば著しい効果が認められ、このことも前回⁷⁾と同様の傾向である。また、ノクラック NS-10-N 単独でも、かなり良好な効果が認められ、さらに、オゾノック33とノクラック NS-10-N の併用系では、相乗効果も認められる。

ノクラック NS-10-N のような置換アルキルチオ尿素誘導体において、オゾン劣化防止能(ゴム溶液の粘度低下防止率)と配合ゴムのスコーチ時間との間に相関性がある⁹⁾。

実験 オゾノック33とノクラック NS-10-N の併用効果

1. 配合

SBR 1502	100	酸化チタン	10
亜鉛華	5	ジエチレングリコール	2.4
ステアリン酸	1	硫黄	2.0
ニブシル VN ₃	30	ノクセラ DM	1.5
白艶華 O	50	ノクセラ TS	0.2

試料[2.の試料項に示す.]

2. 試料

- 1) オゾノック33 [2.0]
- 2) " [4.0]
- 3) " [6.0]
- 4) ノクラック NS-10-N [2.0]

表1 ムーニースコーチ特性およびレオメーター特性

試料	ムーニースコーチ試験				レオメーター試験		
	V_m	t_5	t_{35}	t_{430}	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$	M_{HR} [kgf·cm]
オゾノック 33 [2.0]	89	17'51"	21'11"	3'20"	6'10"	9'20"	55
[4.0]	90	18'57"	22'45"	3'45"	5'50"	9'30"	57
[6.0]	91	19'46"	23'29"	3'43"	6'00"	10'00"	55
ノクラック NS-10-N [2.0]	87	6'40"	7'56"	1'16"	2'00"	5'30"	53
オゾノック 33 [2.0] + ノクラック NS-10-N [2.0]	88	6'28"	7'27"	0'59"	2'20"	4'00"	55
ブランク	92	18'00"	20'50"	2'50"	6'20"	9'30"	57

[]: 配合量 (phr)

- 5) オゾノック33[2.0]+ノクラック NS-10-N [2.0]
- 6) ブランク(無添加), []: 配合量(phr).

3. 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

4. レオメーター試験

試験条件: SRIS 3102-'77 に準拠, 東洋精機製レオメ

ーター使用, 試験温度150°C, ローターS型 (φ30 mm)
 オシレーティング角 3°, オシレーティング速度 6
 c.p.m., フルスケール 100 kgf·cm

5. 加硫試験

試験条件: JIS K 6301-'75 準拠, 加硫温度150°C

表2 加硫物引張特性

試料	加硫時間(分)	T_B (kgf/cm ²)	E_B (%)	Modulus (kgf/cm ²)				H_S (JIS A)
				100%	300%	500%	700%	
オゾノック 33 [2.0]	15	221	710	16	33	74	215	73
	20	212	700	16	31	73	212	73
	25	210	690	17	33	72	—	74
オゾノック 33 [4.0]	15	218	720	16	31	68	204	73
	20	209	700	16	32	73	209	74
	25	207	700	17	32	71	207	74
オゾノック 33 [6.0]	15	198	700	16	31	69	198	74
	20	210	720	16	33	68	196	74
	25	209	720	16	31	68	189	74
ノクラック NS-10-N [2.0]	10	184	630	15	39	101	—	73
	15	189	590	17	47	120	—	73
	20	193	600	16	40	101	—	74
オゾノック 33 [2.0] + ノクラック NS-10-N [2.0]	10	180	610	17	43	106	—	73
	15	182	610	17	41	104	—	74
	20	184	620	17	41	102	—	74
ブランク	15	221	690	16	37	85	—	73
	20	226	680	16	35	85	—	74
	25	220	690	16	35	83	—	74

[]: 配合量 (phr)

6. オゾン劣化試験

試験条件: JIS K 6301-'75に準拠, オゾンウェザーメ
 ーター使用, オゾン濃度 50 ppm, 試験温度40°C

試験片加硫条件 オゾノック33[2.0, 4.0, 6.0] ブラ
 ンク→150°C×20分, ノクラック NS-10-N[2.0], オ
 ゾノック33[2.0]+ノクラック NS-10-N[2.0] →150
 °C×15分, []: 配合量(phr)

表3 オゾン劣化試験結果

試料	き裂発生時間(時間)	
	伸び20%	伸び30%
オゾノック 33 [2.0]	27	6
〃 [4.0]	>290	290
〃 [6.0]	>290	>290
ノクラック NS-10-N [2.0]	8	5
オゾノック 33 [2.0]+ ノクラック NS-10-N [2.0]	45	15
ブランク	2	2

[]: 配合量 (phr)

引用文献

- 1) 関根: NOC 誌, (第40号). 12, No. 2, 15 (1967)
- 2) Z.T. Ossefort et al: Rubber Age, 101, No. 9, 47 (1969)
- 3) 近藤: ポリマーの友, 15, No. 1, 71 (1978)
- 4) USP 2766219 (1956)
 USP 2781330 (1975)
 USP 2788338 (1957)
- 5) 渡辺, 外: 日ゴム協誌, 41, 605 (1968). *ibid*, 41, 613 (1968)
- 6) Hodgkinson et al: Proc. 4th Rubber Technol. Conf. London, 1963. p. 711
- 7) NOC 技術ノート No. 212
- 8) 桜本, 外: 日ゴム協誌, 41, 1012 (1968)
- 9) 渡辺, 外: 日ゴム協誌, 41, 657 (1968)

大内新興化学工業株式会社