

ノクラック NBC, NEC について (3)

最近、ゴム製品、特に工業部品関係では、目的が複雑多岐にわたっており、その使用条件も厳しくなる傾向にある。したがって、ゴムポリマー及び老化防止剤の選択が重要なポイントと考えられる。例えば、異種ポリマーの配合物同士を接合して製品にする場合に、一方のポリマー配合物に含有されている老化防止剤が他のポリマー配合物へ移行して問題を起すことがある。すなわち、phenyl-2-naphthylamine (老 D) や N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (ノクラック 810-NA 相当品) は、エピクロルヒドリンゴム (CHC) の耐オゾン性を著しく低下させる¹⁾。それゆえに、このような老化防止剤を含有するポリマー配合物をエピクロルヒドリンゴムの配合物に接合する場合には、これらの老化防止剤の代わりに、Nickel dialkyldithiocarbamate 類(ノクラック NBC 及び NEC) が酸化防止剤、又はオゾン劣化防止剤として使用される場合がある。

ノクラック NBC, NEC などの Nickel dialkyldithiocarbamate 類の酸化防止機構は、大勝²⁾によると、ヒドロペルオキシドをレドックス的にラジカル分解する作用であるとのことである。

一方、アミン系及びフェノール系老化防止剤の酸化防止機構は、通常、ペルオキシラジカルの安定化剤として作用する³⁾。

これらの作用機構の違いは、当然、化学構造の違いによるものと思われる。

ところが、上記の大勝²⁾によると、Nickel dibutyldithiocarbamate (ノクラック NBC 相当品) は、Nickel diethyldithiocarbamate (ノクラック NEC 相当品) よりもヒドロペルオキシド分解剤して効果が優れているとのことである (表-1)。

表-1 *Ni-R-DTC によるテトラリンヒドロペルオキシドの分解における速度定数 (50°C)

*Ni-R-DTC	k' _D (M ⁻² sec ⁻¹)
Me	1.63
Et	4.63
iso-Pr	5.31
n-Bu	7.69

*Ni-R-DTC: Nickel dialkyldithiocarbamate

そこで、老 D と比べて、SBR におけるノクラック NBC 及び NEC の弊社での性能検討結果を今回紹介する。

ムーニスコーチ試験、レオメータ加硫試験、老化試験及びオゾン試験の結果をそれぞれ (表-2, 3, 4) に示した。

ノクラック NBC 及び NEC は、老 D よりも多少ムーニスコーチ及び加硫速度を速めている (表-2)。熱老化防止能においては、ノクラック NBC 及び NEC 2phr 配合の場合は老 D (2phr 配合) と大差ない (表-3)。耐オゾン性については、ノクラック NBC が優れた性能を示し、次いでノクラック NEC であり、老 D は無添加と大差なく、耐オゾン性はほとんど認められない (表-4)。ノクラック NBC とノクラック NEC の耐オゾン性の傾向は小谷ら⁴⁾ による研究と同一であった。

以上の結果から、ノクラック NBC と NEC は熱老化防止能において、ほぼ同一性能を有していると考えられる。

ノクラック NBC は CR 配合物において、スコーチ安全性に優れ、しかも良好な耐オゾン性を示す⁵⁾。

引用文献

- 1) 紙屋, 斎藤, 福嶋: “アクリルゴム, エピクロルヒドリンゴム (合成ゴム加工技術全書 (12))”, 大成社, p. 101 (昭和55年).
- 2) 大勝: 石油学会誌, **17** (8), 686 (1974).
- 3) ゴム工業便覧 (新版), 日本ゴム協会編, p. 1416 (昭和48年).
- 4) 小谷, 古川, 山下, 諸藤: 日ゴム協誌, **38** (11), 998 (1965).
- 5) 郷田: “クロロブレンゴム (合成ゴム加工技術全書 (6))” 大成社, p. 32 (昭和47年).

実験, SBR におけるノクラック NBC 及び NEC の性能検討

1. 試料	配合量 [phr]
1. ノクラック NBC	1
2. “	2
3. ノクラック NEC	1
4. “	2
5. フェニール-2-ナフチルアミン (老 D)	2
6. 無添加	—
2. 配合	
SBR (JSR 1502)	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
HAF ブラック	40
硫黄	2
ノクセラール MSA	1
試料 (老化防止剤)	1. 試料の項に示す

3. ムーニースコーチ試験

試験条件：JIS K 6300-74 に準拠，ML-1, 135°C

4. レオメータ加硫試験

試験条件：SRIS 3102-77 に準拠，東洋精機製オシレーティングディスクレオメーター使用，試験温度150°C
 ローター (φ 30 mm)，振幅 3°，振動数 6 cpm.

表-2 ムーニースコーチ及びレオメータ加硫特性

試料	配合量 [phr]	ムーニースコーチ試験 ML-1 135°C				レオメータ加硫試験150°C		
		V _m	t ₅	t ₃₆	t ₄₅₀	M _{HF} [kgf·cm]	t' _c (10)	t' _c (90)
ノクラック NBC	1	45	24'10"	32'41"	8'31"	42.0	13'10"	25'20"
"	2	43	22'40"	31'51"	9'11"	42.1	12'30"	23'40"
ノクラック NEC	1	45	22'15"	30'00"	7'45"	43.3	11'30"	21'50"
"	2	43	22'35"	30'29"	7'54"	42.9	11'40"	22'20"
老 D	2	41	29'03"	36'01"	6'58"	40.9	14'30"	26'00"
無添加	—	44	28'56"	36'45"	7'49"	42.6	14'40"	26'30"

5. 老化試験

試験条件：JIS 6301-75 に準拠，老化温度 120°C，

6. オゾン試験

試験条件：スガ試験機(株)製低温型オゾンウェザーメータOMS-1型使用，オゾン濃度 50±5pphm，試験温度 40°C，試験片加硫条件 150°C×30min，試験片の形状短冊状(140mm×15mm×2mm)，標線距離 80mm 静的

表-4 オゾン試験結果

試料	伸び	5%
ノクラック NBC*(1)		13(—)
" * (2)		13(—)
ノクラック NEC*(1)		4(A-1)
" * (2)		4(A-1)
老 D * (2)		3(A-1)
無添加		3(A-2)

*配合量 [phr]

評価の記載方法：例4 (A-1).4 はき裂発生時間。(A-1)はその時点での JIS K 6301-75 評価，ただし(—)はき裂なし.

試験片加硫条件 150°C×30min，試験管加熱老化試験機使用

表-3 加硫物老化特性

試料	老化時間 [h]	変 化 率 (%)					変 化 H _s
		T _B	E _B	M ₁₀₀	M ₂₀₀	M ₃₀₀	
ノクラック NBC * (1)	0	— (295)	— (440)	— (28)	— (83)	— (176)	— (68)
	24	-35 (193)	-44 (250)	+ 60 (45)	+ 64 (136)	—	+ 3 (71)
	48	-46 (166)	-54 (200)	+ 88 (53)	+100 (166)	—	+ 5 (73)
	72	-50 (152)	-61 (170)	+135 (66)	—	—	+ 8 (76)
	96	-51 (151)	-65 (160)	+182 (79)	—	—	+ 9 (77)
ノクラック NBC * (2)	0	— (281)	— (420)	— (28)	— (84)	— (174)	— (68)
	24	-30 (198)	-40 (260)	+ 58 (43)	+ 62 (135)	—	+ 3 (71)
	48	-37 (175)	-52 (200)	+106 (57)	+108 (175)	—	+ 5 (73)
	72	-48 (157)	-60 (180)	+125 (62)	—	—	+ 7 (75)
	96	-55 (128)	-66 (150)	+166 (73)	—	—	+ 8 (76)
ノクラック NEC * (1)	0	— (270)	— (400)	— (28)	— (85)	— (181)	— (69)
	24	-26 (202)	-37 (260)	+ 58 (45)	+ 67 (142)	—	+ 2 (71)
	48	-47 (151)	-60 (180)	+104 (58)	—	—	+ 4 (73)
	72	-45 (150)	-59 (170)	+144 (69)	—	—	+ 8 (77)
	96	-46 (152)	-60 (170)	+200 (85)	—	—	+ 8 (77)
ノクラック NEC * (2)	0	— (281)	— (400)	— (29)	— (89)	— (186)	— (69)
	24	-41 (170)	-45 (220)	+ 67 (48)	+ 69 (148)	—	+ 2 (71)
	48	-43 (157)	-54 (180)	+113 (62)	—	—	+ 5 (74)
	72	-52 (136)	-61 (150)	+165 (77)	—	—	+ 6 (75)
	96	-63 (108)	-70 (120)	+154 (74)	—	—	+ 9 (78)
老 D * (2)	0	— (282)	— (450)	— (26)	— (75)	— (155)	— (67)
	24	-34 (184)	-44 (250)	+ 74 (45)	+ 82 (136)	—	+ 3 (70)
	48	-39 (177)	-52 (220)	+115 (55)	+128 (166)	—	+ 5 (74)
	72	-39 (174)	-57 (190)	+149 (64)	—	—	+ 8 (75)
	96	-37 (176)	-66 (180)	+153 (66)	—	—	+10 (77)
無 添 加	0	— (288)	— (430)	— (28)	— (79)	— (174)	— (68)
	24	-33 (193)	-45 (230)	+ 67 (46)	+ 84 (146)	—	+ 4 (72)
	48	-48 (152)	-59 (170)	+152 (69)	—	—	+ 6 (74)
	72	-54 (135)	-67 (140)	+172 (75)	—	—	+ 8 (76)
	96	-61 (118)	-74 (110)	+308 (110)	—	—	+10 (78)

* 配合量 [phr]

() : 測定値 T_B, M₁₀₀, M₂₀₀, M₃₀₀ [kgf/cm²], E_B [%], H_s [JISA]

大内新興化学工業株式会社