

## ノクラック630について(1)

今回は、ゴムの耐熱性、耐屈曲性及び耐オゾン性向上に有効な老化防止剤ノクラック630（混合ジアリール-*p*-フェニレンジアミン）の特徴について紹介する。

ノクラック630は、表1に示したように熱による揮散性が小さく、また油類（*n*-ヘキサン）に対する溶解度も小さいため、持続性の優れた老化防止剤となる。また、ノクラックDPも持続性の優れた老化防止剤であるが、ノクラック630に比べてブルームしやすく添加量は限定される（1 phr 以下）。一方、ノクラック630は、ゴムとの相溶性が大きく、ブルーム性は小さいため、多量に添加することができ、ゴムの耐久性をより向上させることができる。

(表1)

老化防止剤	溶解度 <sup>1)</sup> (g/100 ml)(20±5°C)			減量率(%) <sup>2)</sup> , 150°C加熱		
	クロロホルム	トルエン	<i>n</i> -ヘキサン	1h	6h	10h
630	32	20	0.2	2.9	5.1	7.0
DP	4.6	2.5	0.2	0.4	2.8	7.1
810-NA	49	64	1.1	12.1	68.7	82.4
6C	73	—	5.3	13.8	58.1	74.9

ノクラック630をNR、CR及びNBRに配合した場合のムーニスコーチ及びレオメータ試験、熱老化試験、屈曲試験、オゾン試験の結果を、表2から表8に示す。

ムーニスコーチ及びレオメータ試験結果(表2)から、ノクラック630は、耐スコーチ性及び加硫速度に悪影響を及ぼさないことがわかる。熱老化試験結果(表3)から、ノクラック630は、DP、810-NAと同程度の酸化防止効果を持つことがわかる。また、屈曲試験結果(表4のNR配合)から、ノクラック630は、高温(100°C)でのきれつ成長の抑制及びきれつの発生の抑制に、特に有効であることがわかる。また、オゾン試験結果(表5~8)から、NR配合(表5)及びNBR配合(表6)では、ノクラック630はノクラック810-NAに比べ耐オゾン効果は劣るが、CR配合(表7~8)では、ノクラック810-NAより優れたオゾン劣化防止剤となり、燃料油浸漬ゴム試料においてもノクラック630の持続した耐オゾン効果が認められる。

*p*-フェニレンジアミン系老化防止剤の中で、ノクラック

ク630のようなN、N'-混合ジアリール-*p*-フェニレンジアミンは、CR配合において、耐オゾン効果が最も優れ、かつ耐スコーチ性が最もよいことが知られている<sup>3)</sup>。

### 引用文献

- 1) 大内新興化学工業(株): NOC誌, 第51号, 3(1979)
- 2) 大内新興化学工業(株): NOC誌, 第52号, 3(1982)
- 3) Geschwind, D.H.; Gruber, W.F.; Kalil, J: Rubber Age, 99(11), 69(1967); Rubber J., 150, No. 1, 14~19, 43(1968)

### 実験

#### 1. 配合

##### (NR配合)

NR 100, ステアリン酸 3, 酸化亜鉛 5, HAF ブラック 50, プロセスオイル 10, 硫黄 3, ノクセラール MSA 0.6, 老化防止剤試料 1

##### (CR配合)

CR(W)100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, 酸化マグネシウム 4, SRF ブラック 30, エチレンチオウレア 0.5, 老化防止剤試料 1

##### (NBR配合)

NBR(中高ニトリル, 非汚染性) 100, ステアリン酸 1, 酸化亜鉛 5, SRF ブラック 50, DOS 5, 硫黄 0.5, ノクセラール TT 2, ノクセラール CZ 1, 老化防止剤試料 2

#### 2. ムーニスコーチ及びレオメータ試験

ムーニスコーチ: JIS K 6301 に準拠, ML-1(125°C)

レオメータ (ODR): 6 cpm, 振幅 3°

(表2)

		630	DP	810-NA	無添加
<b>(NR配合)</b>					
スコーチ	$V_m$	18	18	18	18
	$t_5$	17.5'	17'	13.5'	17.5'
	$t_{35}$	22'	21.5'	18'	22.5'
ODR (145°C)	$M_H(N \cdot m)$	3.6	3.6	3.6	3.7
	$t'_{(10)}$	6.5'	6.5'	5'	6.5'
	$t'_{(90)}$	20'	19.5'	17.5'	20.5'

〔CR 配合〕

スコーチ	$V_m$	42	42	42	45
	$t_5$	8'	8'	7'	8.5'
	$t_{35}$	14.5'	14'	13.5'	15.5'
ODR (150°C)	$M_H(N \cdot m)$	3.7	3.7	3.7	3.7
	$t'_{c(10)}$	4.5'	4'	4'	4.5'
	$t'_{c(90)}$	27'	26.5'	23.5'	27.5'

〔NBR 配合〕

スコーチ	$V_m$	37	36	35	38
	$t_5$	18.5'	19.5'	14'	21.5'
	$t_{35}$	22'	26'	16.5'	28'
ODR (150°C)	$M_H(N \cdot m)$	3.6	3.6	3.6	3.7
	$t'_{c(10)}$	5'	5'	3.5'	6'
	$t'_{c(90)}$	8.5'	8'	7'	12'

3. 熱老化試験〔NR 配合, CR 配合〕

JIS K 6301 に準拠, 試験管加熱老化試験機

(表 3)

	老化時間(h)	$T_B$	$E_B$	$M_{100}$	$H_c$
		変化率 (%)			(JISA)
〔NR 配合〕 老化温度 100°C, 145°C×35分プレス加硫物					
630	0	23.6	490	2.7	66
	24	-29	-35	+38	71
	48	-51	-50	+42	72
DP	0	23.6	490	2.7	66
	24	-29	-35	+39	71
	48	-52	-52	+41	72
810-NA	0	24.0	500	2.5	65
	24	-28	-32	+40	71
	48	-48	-48	+43	72
無添加	0	23.3	480	2.9	66
	24	-46	-40	+13	68
	48	-68	-55	+24	67
〔CR 配合〕 老化温度 120°C, 150°C×30分プレス加硫物					
630	0	21.7	430	2.4	65
	96	-7	-19	+64	72
	168	-13	-41	+135	75
DP	0	21.9	410	2.4	65
	96	-10	-21	+58	71
	168	-11	-40	+134	75
810-NA	0	22.1	410	2.4	65
	96	-12	-24	+60	71
	168	-15	-35	+125	76
無添加	0	21.5	390	2.5	65
	96	-36	-71	+382	82
	168	-33	-83	-	88

(注) 老化時間 0(h) は初期物性を示す。T<sub>B</sub>, M<sub>100</sub> は [MPa], E<sub>B</sub> は [%]

4. 屈曲試験〔NR 配合〕

145°C×40分プレス加硫物, De Mattia 試験機

(表 4)

	きれつ成長 (mm/1000回)*1		きれつ発生 (回)*2	
	室温	100°C	室温	100°C
630	0.9	1.5	3万	2万
DP	0.9	1.5	2.7万	2万
810-NA	0.7	1.6	2.5万	1.8万
無添加	1.1	2.0	1万	0.5万

\*1 2mm のきれつが12mm まで成長する屈曲回数の1000回までの平均成長 (mm)

\*2 きれつが発生するまでの屈曲回数

5. オゾン試験 JIS K 6301 に準拠

〔NR 配合〕 (表 5)

145°C×35分プレス加硫物, 50pphm, 40°C

	5%伸長	7.5%伸長	10%伸長
630	5h(A-2)	3h(A-2)	1h(A-2)
DP	5h(A-2)	3h(A-2)	1h(A-2)
810-NA	8h(A-1)	5h(A-1)	3h(A-1)
無添加	3h(A-2)	1h(A-2)	1h(B-2)

〔NBR 配合〕 (表 6)

150°C×10分プレス加硫物, 50pphm, 40°C

	常 態		燃料油浸漬試料*3
	5%伸張	10%伸張	5%伸張
630	10h(A-2)	2h(A-1)	5h(A-2)
DP	10h(A-2)	2h(A-1)	5h(A-2)
810-NA	12h(A-1)	4h(A-1)	5h(A-2)
無添加	9h(C-1)	1h(A-1)	4h(C-1)

\*3 燃料油 D に約22h (約20°C) 浸漬, 乾燥試料

〔CR 配合〕 150°C×30分プレス加硫物

(表 7) 静的オゾン試験

	常 態*4		燃料油浸漬試料*5
	40%伸張	80%伸張	20%伸張
630	なし(>480h)	なし(>480h)	200h(A-1)
DP	なし(>480h)	なし(>480h)	200h(A-1)
810-NA	なし(>480h)	なし(>480h)	50h(A-2)
無添加	8h(C-2)	8(C-2)	24h(A-2)

\*4 100pphm, 40°C

\*5 50pphm, 40°C, 燃料油 B に約24h (約20°C) 浸漬, 乾燥試料

(表 8)

動的オゾン試験, 50pphm, 40°C

	常 態		燃料油浸漬試料*5
	0~30%伸張	0~15%伸張	
630	28h(A-1)	10h(A-1)	
DP	30h(A-1)	10h(A-1)	
810-NA	25h(A-1)	8h(A-1)	
無添加	6h(A-1)	4h(A-1)	

大内新興化学工業株式会社