

ノクラック CD について(4) 〔CR 配合〕

先に¹⁾、ジフェニルアミン系の老化防止剤であるノクラック CD [4, 4'-Bis (α , α -dimethylbenzyl) diphenylamine]とノクラック AD(Octylated diphenylamine)について、クロロブレンゴム(CR)に対する老化防止効果を検討し、両者ともに優れた酸化防止効果を持ち、CRの耐熱配合用の老化防止剤として有利であることが認められ、そして揮発性²⁾の小さいノクラック CD は老化防止効果の持続性が特に優れていることを報告した。

今回は、ノクラック CD とノクラック PA, 6C, 224, 630などの代表的なアミン系老化防止剤(表1に化学名を示す)との比較検討を行ったので紹介する。

老化防止剤を 2 phr 及び 6 phr 配合した配合物で評価を行った。表2のキュラストメータ試験結果から、供試老化防止剤はいずれも加硫速度($t'_{c(10)}$, $t'_{c(90)}$)については大きな影響を及ぼさないが、トルク(M_H)については若干低下させる傾向が認められる。また、表3に加硫物のブルーム性について示す。ノクラック CD そして PA, 6C, 224は 6 phr 配合してもブルームは認められないが、630を 6 phr 配合したものは著しいブルームが認められた(ただし、630の 2 phr 配合ではブルームは認められない)。また、表4に熱老化試験結果を示し、各種老化防止剤を 2 phr 配合した場合の加硫物の老化後の伸び及びモジュラスの変化率を図1に示す。表4、図1から、ジフェニルアミン系老化防止剤であるノクラック CD を配合した加硫物が最も優れた耐熱性を示すことが認められる。CR に対して、オクチル化ジフェニルアミン(ノクラック AD 相当)は 2 phr から 6 phr に増量することによって、CR の耐熱性は更に向上することが報告されている³⁾。今回の熱老化試験結果において、*p*-フェニレンジアミン系のノクラック 6C 及び630, アミン-ケトン系のノクラック224, ナフチルアミン系のノクラック PA などの老化防止剤は、増量しても酸化防止効果の向上は認められなかったが、ジフェニルアミン系のノクラック CD はオクチル化ジフェニルアミンの場合と同様、配合量を 2 phr から 6 phr と増量することにより、酸化防止効果の向上が認められた。

実 験 1. 配 合

CR(W) 100, 酸化マグネシウム 4,
酸化亜鉛 5 ステアリン酸 1,
FEF ブラック 40, DOZ 15
エチレンチオウレア 1, ノクセラー TT 1
老化防止剤試料(表1) 2, 6

表1 老化防止剤試料(アミン系老化防止剤)

商品名 (ノクラック)	化学名
CD	4,4'-(α , α -Dimethylbenzyl) diphenylamine
PA	Phenyl- α -naphthylamine
6 C	N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)- <i>p</i> -phenylenediamine
224	Polymer of 2,2,4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline
630	Mixed diaryl- <i>p</i> -phenylenediamine

2. キュラストメータ試験 JSR III型, 160°C

表2

試料 () phr	$M_H(30')$ [N·m]	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(90)}$
1. CD (2)	3.2	3.0'	17.5'
2. " (6)	3.0	3.0'	17.0'
3. PA (2)	3.2	3.0'	17.5'
4. " (6)	3.0	2.8'	16.8'
5. 6 C (2)	3.2	3.0'	17.5'
6. " (6)	2.7	2.8'	16.5'
7. 224 (2)	3.3	3.0'	17.5'
8. " (6)	2.9	2.5'	15.5'
9. 630 (2)	3.2	3.0'	17.0'
10. " (6)	2.9	2.8'	16.5'
11. 無添加	3.4	3.0'	17.5'

3. 加硫物のブルーム性

評価方法: 150°C, 30分プレス加硫物を室温にて、1ヶ月放置後、目視により観察した。

表3

試 料	配合量 (phr)	ブルームの有無
1. CD	2	なし
2. "	6	なし
3. PA	2	なし
4. "	6	なし
5. 6 C	2	なし
6. "	6	なし

7.	224	2	なし
8.	"	6	なし
9.	630	2	なし
10.	"	6	著しくあり
11.	無添加	—	なし

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 282: 日ゴム協誌, 57 (6) 406 (1984)
- 2) 渡辺綱治ら: NOC 誌, 第52号(1982)大内新興化学工業株式会社
- 3) D.C.H. Brown et al: Rubber World, 185(2) (1981)

4. 熱老化試験 JIS K 6301に準拠

表4 老化試験: 老化温度120°C(試験管加熱老化試験機), 試験片(150°C, 20分加硫物)

試料 () phr	老化時 間 (h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S	試料 () phr	老化時 間 (h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S
		変化率 (%)						変化率 (%)			
1. CD(2)	0	18.2	370	2.8	63	2. CD(6)	0	17.7	400	2.4	61
	70	-5	-9	+37	+6		70	-4	-5	+42	+5
	140	-12	-27	+100	+15		140	-17	-20	+95	+13
	240	-18	-45	+186	+18		240	-20	-35	+160	+16
3. PA(2)	0	18.4	380	2.7	63	4. PA(6)	0	17.2	400	2.3	61
	70	-8	-15	+51	+8		70	-9	-16	+84	+9
	140	-23	-64	+263	+19		140	-22	-59	+284	+22
	240	-23	-73	+428	+26		240	-16	-71	+437	+26
5. 6C(2)	0	18.5	400	2.6	64	6. 6C(6)	0	17.8	480	2.2	62
	70	-8	-22	+63	+6		70	-6	-34	+101	+8
	140	-25	-61	+224	+18		140	-13	-64	+350	+21
	240	-26	-75	+425	+22		240	-12	-75	+477	+25
7. 224(2)	0	18.1	370	2.8	63	8. 224(6)	0	18.4	430	2.4	62
	70	-6	-14	+63	+7		70	-4	-25	+92	+9
	140	-17	-50	+219	+18		140	-18	-58	+300	+20
	240	-20	-71	+395	+24		240	-17	-73	+431	+25
9. 630(2)	0	18.3	400	2.8	64	10. 630(6)	0	18.3	480	2.4	63
	70	-13	-23	+66	+7		70	-16	-29	+89	+8
	140	-18	-55	+210	+17		140	-26	-66	+333	+21
	240	-27	-71	+307	+22		240	-17	-75	+458	+24
11. 無添加	0	18.0	350	2.7	65	(注) 老化時間0(h)は初期物性を示し, 単位は T_B , M_{100} が (MPa), E_B が (%) を示す。					
	70	-6	-30	+70	+6						
	140	-31	-72	+380	+21						
	240	-15	-80	—	+26						

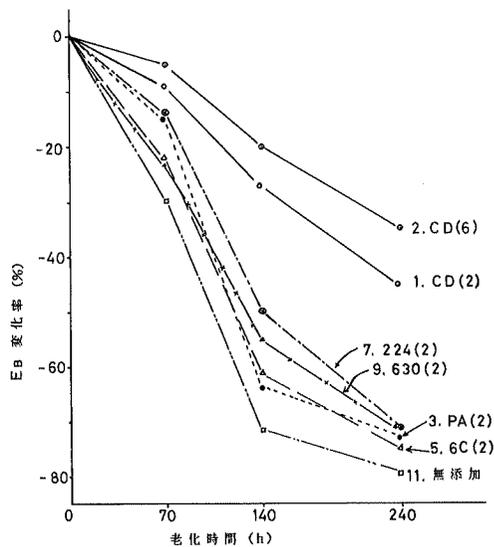
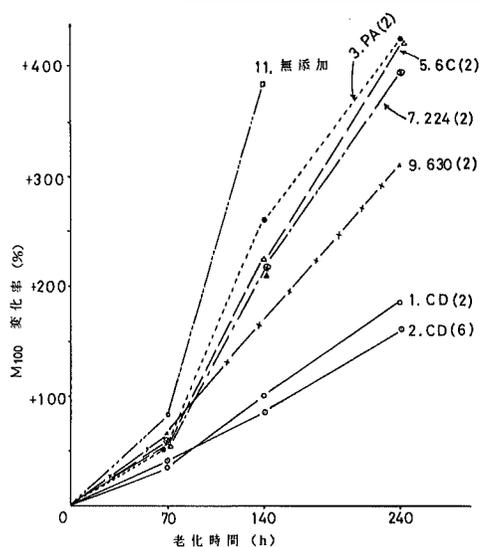


図1 CR 配合におけるノクラック CD の酸化防止効果 (老化温度 120°C)

大内新興化学工業株式会社