ノクラック CD について(5)

〔NBR 配合〕

今回は、老化防止剤ノクラック CD〔4,4'-Bis (α,α-dimethylbenzyl) diphenylamine〕の NBR に対する酸化防止効果について紹介する。

アクリルゴム, CR, そして EPDM におけるノクラック CD の酸化防止効果については、既に先の NOC 技術ノート No. 280~281, No. 282, No. 300, No. 306 においてそれぞれ紹介してきた。

ノクラック CD の特徴は、このものの自体揮発性が非常に小さいため、高温条件下で長期間使用されるゴム製品に対し、特に有効であり、酸化防止効果の持続性が優れていることである。

ノクラック CD の NBR に対する酸化防止効果を評価するために、130°Cでの苛酷な熱老化条件で行った。その結果を表3及び図1に示す。ノクラック CD は供試老化防止剤(表1)のうち最も酸化防止効果に優れていることが認められる。また、ノクラック CD は屈曲き裂を抑制する効果も認められる(図2)。しかし、オゾンき裂防止効果は小さいので、耐オゾン性を同時に考慮する場合には、オゾンき裂防止効果の大きいノクラック 810-NA, 6C などのp-フェニレンジアミン系の老化防止剤を併用することが好ましい。

また、ノクラック CD は、加硫特性(スコーチタイム, 加硫速度, 引張物性, 圧縮永久ひずみ)に全く悪影響を及ぼさないことも大きな特徴の一つである。

2. ムーニースコーチ及びレオメータ加硫試験

ムーニースコーチ: JIS K 6300に準拠, $ML_{1+4}(125^{\circ}\text{C})$
レオメータ: モンサント ODR-100(160°C)

ノクラック CD の化学構造

実 験

1 配 合

NBR*	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
SRF ブラック	50
DOP	10
硫黄	0.5
ノクラー TT	2.0
ノクラー CZ	1.0
老化防止剤試料 (表1)	表2~5に示す

* 中高ニトリル, ムーニー粘度 $ML_{1+4}(100^{\circ}\text{C})56$, 非汚染タイプ

表1 老化防止剤試料

商品名 (ノクラック)	化 学 名
CD	4,4'-Bis(α, α-dimethyl benzyl) diphenylamine
ODA	Alkylated diphenylamine
AD	Octylated diphenylamine
PA	Phenyl-α-naphthylamine
630	Mixed diaryl-p-Phenylenediamine

表2

老化防止剤試料 配合量 (phr)	ムーニースコーチ試験			レオメータ加硫試験		
	V_m	t_5	t_{35}	M_{HF} [N·m]	$t'_{C(10)}$	$t'_{C(90)}$
1. CD(1)	30	18.9'	5.6'	4.1	3.1'	7.1'
2. CD(2)	29	18.9'	5.9'	4.0	3.1'	7.7'
3. ODA(2)	31	18.8'	5.8'	4.0	3.2'	6.7'
4. AD(2)	29	18.9'	5.7'	4.0	3.1'	7.4'
5. PA(2)	30	17.5'	4.8'	3.9	3.0'	6.7'
6. 630(2)	29	14.2'	3.4'	4.0	2.6'	6.6'
7. 無添加	30	18.3'	5.7'	4.0	3.1'	6.7'

3. 熱老化試験

JIS K 6301に準拠 160°C, 15分加硫
老化温度130°C(ギア-老化試験機)

表 3

試料 配合量 (phr)	老化時間 (h)	T_B	E_B	M_{100}	H_S
		変化率 (%)			変化
1. CD (1)	0	12.2	390	2.0	62
	48	+8	-30	+66	+6
	96	+22	-43	+112	+9
	168	+3	-61	+231	+14
2. CD (2)	0	12.8	420	1.9	62
	48	+5	-31	+63	+7
	96	+20	-37	+102	+10
	168	-2	-60	+212	+14
3. ODA (2)	0	13.2	450	2.0	62
	48	+8	-34	+63	+7
	96	+22	-42	+113	+10
	168	-14	-71	+294	+16
4. AD (2)	0	12.5	410	1.9	62
	48	+11	-31	+82	+8
	96	+14	-44	+115	+11
	168	-12	-70	+327	+15
5. PA (2)	0	13.1	420	2.0	61
	48	+9	-31	+70	+9
	96	+8	-52	+153	+13
	168	-35	-81	—	+20
6. 630 (2)	0	12.6	400	2.0	62
	48	+7	-33	+64	+8
	96	+11	-48	+145	+12
	168	-1	-72	+398	+17
7. 無添加	0	12.2	390	2.1	61
	48	+8	-43	+75	+11
	96	-18	-68	+213	+16
	168	-25	-97	—	+27

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。 H_S は JISA

図 1 加硫熱老化後の伸び(E_B) 変化率
老化温度130°C

4. 屈曲試験

JIS K 6301に準拠 160°C, 20分加硫
デマチャ式試験機, 室温

図 2 加硫ゴムの屈曲き裂成長
(老化防止剤試料 2 phr)

5. オゾン試験

JIS K 6301に準拠 160°C, 15分プレス加硫
50 pphm, 40°C, 静的

表 4

老化防止剤試料	伸張率	10%	15%
1. CD (1)	5h(B-1)	1h(B-1)	
2. CD (2)	5h(B-1)	1h(B-1)	
3. ODA (2)	5h(B-1)	1h(B-1)	
4. AD (2)	4h(B-1)	1h(B-1)	
5. PA (2)	4h(B-1)	1h(B-1)	
6. 630 (2)	8h(A-1)	1h(B-1)	
7. 無添加	1h(C-1)	1h(C-1)	

6. 圧縮永久ひずみ試験

JIS K 6301に準拠 160°C, 20分加硫

表 5

老化防止剤試料	CS (%) 100°C, 70h
1. CD (1)	11
2. CD (2)	12
3. ODA (2)	12
4. AD (2)	12
5. PA (2)	12
6. 630 (2)	12
7. 無添加	11

大内新興化学工業株式会社