

ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ について

(3)

ベンツイミダゾール系老化防止剤 (例, ノクラック MB, MBZ 等) は, 通常, 他の老化防止剤との併用系で二次老化防止剤として使用され, それらのうちのノクラック MB については既¹⁾に紹介した。

このベンツイミダゾール系老化防止剤 (例, ノクラック MB, MBZ 等) は用いられる加硫系, すなわち硫黄-加硫促進剤系のうち, 加硫促進剤の種類に対して影響を及ぼす。具体的には, チアゾール系 (例, ノクセラール M, DM 等), チウラム系 (例, ノクセラール TT, TS 等), ジチオカルバメート系 (例, ノクセラール PZ, EZ 等) の加硫促進剤に対しては遅延効果を, 塩基性加硫促進剤 (例, ノクセラール D, BG 等) に対しては活性効果を示す²⁾。

このようにベンツイミダゾール系老化防止剤 (例, ノクラック MB, MBZ 等) が加硫に影響を及ぼす原因として, Shelton と Cox³⁾ は Le Bras⁴⁾ によって云われている2-メルカプトベンツイミダゾール (ノクラック MB 相当品) とその亜鉛塩 (ノクラック MBZ 相当品) による不活性剤 (deactivator) と, 加硫初期構造との相互作用によるものであるとしている。また, Hachl⁵⁾ は Foll⁶⁾ によって記載されている上記の不活性剤と加硫促進剤の作用の類似性から, 加硫への影響はこの不活性剤による加硫初期段階の構造的安定化によるとしている。

以上のような効果をもつベンツイミダゾール系老化防止剤として, 当社では従来, ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ を発売して来た。これらのうち, 上記にも記したが, ノクラック MB については既¹⁾に紹介した。

今回はアミン系老化防止剤ノクラック810-NA, 224 それぞれに, ノクラック MB, MMB を併用する形で, ノクラック MB と MMB との比較検討を行ったので紹介する。

ノクラック MB と MMB はムーニースコーチ試験 (表1), レオメータ加硫試験 (図1), 熱老化試験 (表2) および屈曲キレツ成長試験 (図2) から, ほとんど差が認められない。さらに, 熱老化試験 (表2) および屈曲キレツ成長試験 (図2) から, ノクラック810-NA(1) ノクラック MB(1) あるいはノクラック MMB(1), ノクラック 224(1)+ノクラック MB(1) あるいはノクラック MMB(1) は, それぞれノクラック810-NA(2), 224(2) 単独よりもすぐれた老防効果を示している。このことか

ら, ノクラック 810-NA(1)+ノクラック MB(1) あるいはノクラック MMB(1), およびノクラック 224(1) + ノクラック MB(1) あるいはノクラック MMB(1) に相乗効果を示していると解される。ただし, () は配合量 [phr] を示す。

このノクラック MB, MMB, MBZ などのベンツイミダゾール系老化防止剤は各種有機溶剤に対する溶解性が極めて低く⁷⁾, その上に田中ら⁸⁾ によると, ノクラック MB は単独および加硫ゴム中からの加熱減量が極めて低い。これらのことから, ベンツイミダゾール系老化防止剤, ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ 等が二次老化防止剤として新たに見直されている。また, 2-メルカプトベンツイミダゾールの亜鉛塩 (ノクラック MBZ 相当品) は Hachl⁹⁾ によると優秀な銅害防止剤であるとしている。

実験 ノクラック MB と MMB との比較検討

1. 配合		2. 試料	
NR (R.S.S #1)	100	1.	ブランク (無添加)
亜鉛華	5	2.	810-NA(2)
ステアリン酸	3	3.	810-NA(1)+MB(1)
HAF ブラック	40	4.	810-NA(1)+MMB(1)
硫黄	2.5	5.	224(2)
ノクセラール MSA-F	0.8	6.	224(1)+MB(1)
試料	2.0	7.	224(1)+MMB(1)

当社商品名ノクラックは省略した。
(): 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. レオメータ加硫試験

試験条件: 試験温度 140°C, ローター S 型 (φ 30 mm), フルスケール 50 kg·cm, オシレーティング角 3°

5. 熱老化試験

試験条件: JIS K 6301-75 に準拠, 試験片加硫条件 140°C×40分, 試験管加熱老化試験機, 老化温度 100°C

6. 屈曲キレツ成長試験

試験条件: JIS K 6301-75 に準拠, デマチャ屈曲試験

機, カットグロス法, 100°C, 試験片加硫条件 140°C×45分

表1 ムーニスコーチ特性 (ML-1 125°C)

No	試料	最低値	t ₅	t ₈₅	t ₉₀
1	ブランク	17.5	21'59"	26'14"	4'15"
2	810-NA(2)	15.3	20'33"	23'02"	2'29"
3	810-NA(1)+MB(1)	14.8	16'35"	19'34"	2'59"
4	810-NA(1)+MMB(1)	14.2	15'46"	18'22"	2'36"
5	224(2)	19.2	21'50"	24'40"	2'50"
6	224(1)+MB(1)	15.5	18'40"	21'15"	2'35"
7	224(1)+MMB(1)	14.3	18'12"	20'49"	2'37"

表2 熱老化試験結果

No	試料	老化時間 (時)	変化率 (%)				変化 H _s
			T _B	E _B	M ₁₀₀	M ₃₀₀	
1	ブランク	0	265	430	31	165	67
		24	-41	-32	+5	—	0
		48	-61	-44	-3	—	-2
		96	-84	-65	-12	—	-4
2	810-NA(2)	0	274	460	30	158	68
		24	-9	-19	+28	+22	+2
		48	-20	-27	+40	+25	+4
		96	-50	-51	+53	—	+5
3	810-NA(1) MB (1)	0	277	530	26	121	67
		24	-3	-18	+44	+39	+4
		48	-10	-24	+62	+50	+5
		96	-25	-39	+82	+56	+7
4	810-NA(1) MMB(1)	0	272	530	26	126	67
		24	-2	-16	+45	+37	+3
		48	-9	-23	+64	+46	+6
		96	-22	-37	+78	+54	+7
5	224 (2)	0	270	450	30	159	66
		24	-11	-21	+19	+20	+3
		48	-24	-32	+30	+28	+4
		96	-51	-49	+37	—	+4
6	224 (1) MB (1)	0	280	530	27	130	66
		24	-7	-16	+34	+28	+4
		48	-13	-23	+48	+37	+4
		96	-26	-38	+57	+44	+6
7	224 (1) MMB(1)	0	288	540	28	134	66
		24	-10	-17	+18	+22	+4
		48	-14	-23	+49	+33	+5
		96	-27	-37	+59	+40	+5

老化時間0における値は, T_B(kgf/cm²), E_B(%), モジュラス(kgf/cm²), カタサ(JISA)で示してある。

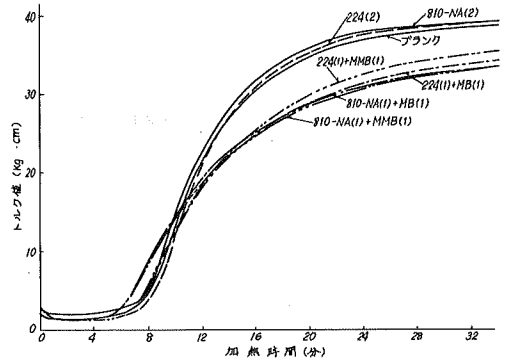


図1 レオメータ加硫曲線

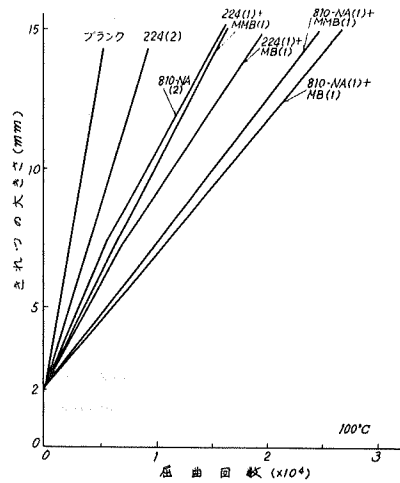


図2 屈曲キレツ成長試験結果

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 29, 30.
- 2) Le Bras, J., and Hildenbrand, R.: Rubber Chem. Technol., **20**, 684 (1948)
Jones, M.: Trans. Inst. Rubber Ind., **13**, 284 (1937)
河岡: 工化誌, **43**, 644 (1940)
NOC 誌, 第16号, p. 5, (1959), 大内新興化学工業㈱
- 3) Shelton, J. R., and Cox, W. L.: Ind. Eng. Chem., **43**, 456 (1951)
- 4) Le Bras, J.: Rubber Chem. Technol., **18**, 22 (1945)
Le Bras, J.: ibid, **20**, 949 (1947)
- 5) Haehl, A.: ibid, **27**, 147 (1954)
- 6) Le Foll: Rev. Ge'n. Cautchouc, **30**, 559 (1953)
- 7) NOC 技術ノート No. 197
- 8) 田中, 沢田: 日ゴム協誌, **39**, 107 (1966)
- 9) Haehl, A.: Rev. Ge'n. Cautchouc, **26**, 563, 619 (1949)

大内新興化学工業株式会社