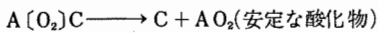
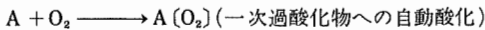


ノクラックMB、MBZ、MMB、MMBZについて (4)

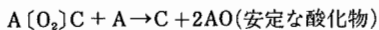
¹⁾ 前回はイミダゾール系老化防止剤(例、ノクラックMB、MBZ等)の加硫系への影響について述べた。

このイミダゾール系老化防止剤(例、ノクラックMB、MBZ等)は通常一次老化防止剤として用いられているアミン系(例、ノクラック810-NA、224等)およびフェノール系(例、ノクラック200、NS-6等)老化防止剤と化学構造が異なることから、作用機構も異なることが考えられる。このため、このイミダゾール系老化防止剤の作用機構の歴史的考察を略述することにした。

前回¹⁾にも述べたイミダゾール系老化防止剤(例、ノクラックMB、MBZ等)による不活性剤(deactivator)が加硫ゴムの老化による物理的性質の劣化を著しく遅延するが、酸素吸収速度には大して関与しないと伝うことが認められたのは、1943年のことである。これらの不活性剤の作用を説明するために、その頃の人々は老化という現象について持っていた簡単な考えを基礎として、ゴム中の一次過酸化物の不活性化が起り、ゴム分子の切断が生ずることなく酸素が分子鎖に固定されるという仮説をたてた。²⁾この場合、反応の一般式はLe Follによって、次式で表わされている。



または、

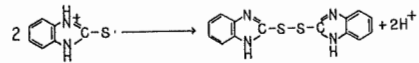
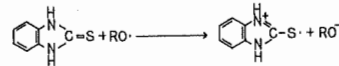
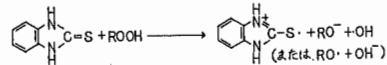


} 不活性効果

上式の「C」はイミダゾール系老化防止剤による不活性剤を示す。

この仮説によると、この不活性剤とある酸化防止剤の作用を組合せれば、老化防止効果は向上させることになる。このことは経験的に確かめられている。⁴⁾しかし、この仮説は十分に満足なものとは思われない。と云うのは、Le Bras と Salvetti⁵⁾が見出したように、この不活性剤は酸素の劣化作用に対して生ゴムを保護しないばかりでなく、ゴム溶液の粘度を急速に低下させるからである。このことに基づいて、Kendall⁷⁾は2-メルカプトベンズイミダゾール(ノクラックMB相当品)がアルキルヒドロパーオキシドと作用してヒドロキシラジカルとアルコキシ

ラジカルをつくり、これらのラジカルがゴム溶液、あるいはラテックスをかなり促進劣化させる作用を明らかにしている。同氏はこの2-メルカプトベンズイミダゾール(ノクラックMB相当品)とヒドロパーオキシドとの初期反応を次式で表わしている。



さらに、上式のアルコキシラジカルやヒドロキシラジカルによる切断反応は、同氏によるとGeorgeとWalshが指摘している切断反応によるものであるとしている。これ以降のこの考察については、次回へ譲る。

このような作用効果をもつイミダゾール系老化防止剤のうち、ノクラックMB、MMBそれぞれと、アミン系¹⁾老化防止剤ノクラック810-NA、224の併用については前回、紹介した。

今回はフェノール系老化防止剤ノクラック200、NS-6それぞれにノクラックMB、MMBを併用して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)および熱老化試験(表-2、図-2)から、大差が認められない。さらに、熱老化試験(表-2、図-2)から、ノクラック200、NS-6それぞれとノクラックMB、MMBの併用系はノクラック200、NS-6の単

表-1 ムーニースコーチ特性 ML-1 125°C

試料	最低値	t ₅	t ₃₅	t _{Δ30}
ブランク	7.0	16' 38"	19' 14"	2' 36"
200	5.9	18' 51"	21' 27"	2' 36"
200+MB	6.0	22' 46"	28' 50"	6' 04"
200+MMB	5.5	22' 00"	26' 57"	4' 57"
NS-6	6.0	20' 58"	23' 26"	2' 28"
NS-6+MB	5.4	24' 48"	31' 25"	6' 37"
NS-6+MMB	5.4	22' 06"	27' 14"	5' 08"

独系よりも老防効果の向上が認められる。

また、ノクラックMB、MMB等のイミダゾール系老防防止剤は前回記述した以外に、天然ゴムに対して素練促進剤として働き、ラテックスでは感熱剤、さらにクロロブレンゴムの加硫促進剤になるなど幅広く用いられている。

実験 ノクラックMBとMMBとの比較検討(その2)

1. 配合

- NR (ペールクレープ) 100
- 亜鉛華 5
- ステアリン酸 1
- 白艶華CC 40
- 軽質炭酸カルシウム 20
- 酸化チタン 15
- 硫黄 2.5
- ノクセラ-MIX No.2 0.8
- 試料 2.0

2. 試料

- (1) ブランク (無添加)
 - (2) 200(2)
 - (3) 200(1)-MB(1)
 - (4) 200(1)-MMB(1)
 - (5) NS-6(2)
 - (6) NS-6(1)-MB(1)
 - (7) NS-6(1)-MMB(1)
- 当社商品名、ノクラックを省略する。():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(φ30mm)
フルスケール50kgf.cm、オシレーティング角3°

5. 熱老化試験

試験条件: JIS K6301-'75に準拠、老化温度100°C
試験管加熱老化試験機使用

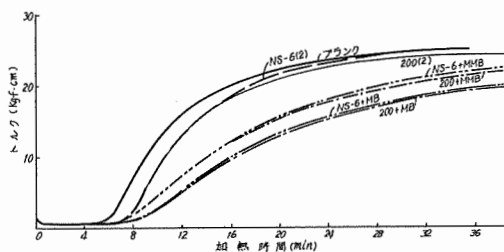


図-1. レオメータ加硫曲線 試験温度 140°C

表-2 熱老化試験結果

老化温度 100°C

No	試料	老化時間	変 化 率 (%)					変化Hs
			TB	EB	M100	M300	M500	
1	ブランク	0h	198	730	9	28	77	45
		24	-24	-7	+14	+15	+4	0
		48	-54	-18	0	-3	-18	-5
		96	-87	-57	-14	-14		-10
2	200(2)	0	196	750	10	27	71	43
		24	0	-10	+17	+38	+38	+6
		48	-10	-17	+22	+43	+44	+7
		96	-31	-22	+19	+41	+34	+5
3	200(1) MB(1)	0	182	750	8	26	67	44
		24	-4	-7	+18	+22	+20	+2
		48	-12	-11	+22	+29	+24	+2
		96	-29	-14	+24	+29	+13	+1
4	200(1) MMB(1)	0	196	740	10	28	72	45
		24	-4	-5	+5	+22	+18	+2
		48	-11	-8	+10	+30	+21	+2
		96	-32	-17	+15	+29	+14	+1
5	NS-6(2)	0	188	730	9	27	71	43
		24	+12	-7	+30	+41	+45	+7
		48	+7	-12	+36	+52	+55	+8
		96	-17	-21	+65	+66	+62	+8
6	NS-6(1) MB(1)	0	179	740	9	27	67	44
		24	+4	-7	+19	+37	+31	+4
		48	0	-10	+22	+46	+38	+4
		96	-11	-14	+39	+63	+45	+4
7	NS-6(1) MMB(1)	0	193	740	10	25	72	45
		24	+3	-6	+16	+26	+26	+3
		48	-4	-10	+26	+36	+32	+4
		96	-20	-17	+45	+51	+40	+5

※老化時間0における値はTB(kgf/cm²)、EB(%),
モジュラス(kgf/cm²)、カタサHs(JISA)
試験片加硫条件 No.1, No.2, No.5.....140°C×40分
No.3, No.4, No.6, No.7...140°C×50分

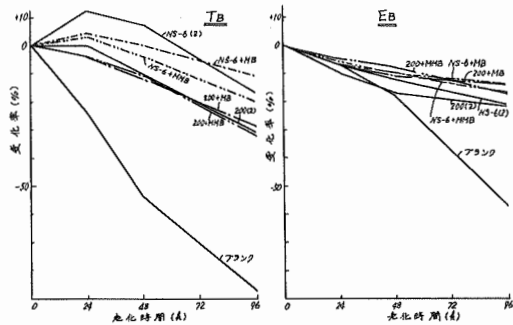


図-2. 熱老化試験結果

引用文献

- 1)NOC技術ノートNo.206
- 2)J. Le Bras, e. R. Acad. Sci, 217, 297(1943); Rev. Gén. Caout, 21, 3(1944); Rubber Chem. Techn, 18, 22(1945)
- 3)J. Le Foll, Rev. Gén. Caout, 30, 559(1953); Rubber Chem. Techn, 27, 157(1954)
- 4)J. Le Bras et Mlle F. Viger, Rev. Gen. Caout, 21, 89 (1944); Rubber. Chem. Techn, 20, 262(1947)
- 5)J. Le Bras et A. Salvetti, Proc. 2nd Rubber Techn. Confer., Londres, 1948, P. 139
- 6)J. Le Bras et A. Salvetti, Travaux non Publies; voir á ce Sujet: reference, 13, P. 206 WT
- 7)C. E. Kendall, Ind. Eng. Chem, 43, 452(1951)
- 8)P. George and A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc., 42, 94(1964)