

ノクラックMB、MBZ、MMB、MMBZについて (5)

前回¹⁾に引き続き、イミダゾール系老化防止剤(例 ノクラックMB、MBZ等)の作用機構の歴史的考察を略述する。

イミダゾール系老化防止剤(例 ノクラックMB、MBZ等)は不活性剤(deactivator)として加硫ゴムの老化による物理的性質の低下を著しく遅延することと、この不活性剤と酸化防止剤の組合わせにより、老防効果を向上させることができることについては、既に前回述べた。この時には、この不活性剤の作用機構としてLe Bras²⁾の仮説について説明した。

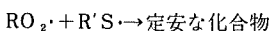
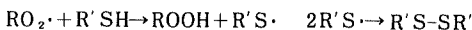
上記の不活性剤の挙動をSheltonとCox⁴⁾は酸素吸収と物理的性質の変化によって検討を行っている。その結果を表-1、図-1 2)に示す。

図-1から、この不活性剤 [2-メルカプトベンツイミダゾール(ノクラックMB相当品)]を配合した処方Cの加硫物はコントロール(処方Aの加硫物)に比較して、明らかに酸素吸収速度を遅延している。また、Scottによると酸化防止剤との併用系(処方Dの加硫物)では、初期段階で酸素吸収速度を多少速くするが、それ以降の酸化過程になると酸素吸収速度が相乗的な遅延を示していると言っている。さらに、同氏によるとこれらの効果は硫黄を含む酸化防止剤の特性であり、この作用効果はこの酸化防止剤自身の酸化防止剤の前加硫剤への転換によるものとしている。

また、図-2の引張り強さ(T_B)の値から、処方Cの加硫物は酸化の初期段階で、コントロール(処方Aの加硫物)よりも劣化を防止している。このことはLe Bras²⁾の結果を立証している。それ以後の劣化過程におけるこの両者の挙動の差から考えられることは最小限度、この不活性剤の効果が加硫反応に関与していると云う結論である。⁵⁾

さらに、図-2から酸化防止剤との併用系(処方Dの加硫物)はかなり劣化防止を向上させている。このこともLe Bras³⁾らの結果を立証している。

一方、この不活性剤の酸化防止剤としての作用機構は次式で示される。⁶⁾



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、フェノール系老化防止剤ノクラック200、NS-6およびアミン系老化防止剤ノクラック810-NA、224との併用については、前回¹⁾、前々回⁷⁾で紹介した。

今回は天然ゴム-SBRブレンド系におけるノクラックMB、MMBおよびMMBZの検討を行ったので紹介する。

ノクラックMMBはノクラックMB、MMBよりも多少ムーニースコアチ(t_8)を速くする傾向がある(表-2)。このノクラックMMBのスコアチタイムがノクラックMMBZのそれよりも速くなることはLe BrasとHildenbrand⁸⁾が示している結果と同一傾向である。しかし、キュラストメータ加硫試験結果(表-3)および熱老化試験結果の初期物性(表-4)から、ノクラックMB、MMB、MMBZ 間に大差が認められず、この三者間にはほぼ同等の老化防止効

	A	B	C	D
スモークドシート	100	100	100	100
バラフレックス ^(a)	4	4	4	4
ステアリン酸	3	3	3	3
亜鉛華	3	3	3	3
サントキュアー(ノクセラーCZ相当品)	1	1	1	1
硫黄	3	3	3	3
EPCブラック	50	50	50	50
サントフレックスB ^(b)	—	1.5	—	1.5
2-メルカプトベンツイミダゾール(ノクラックMB相当品)	—	—	1	1

アスファルチック フレックス 生成物、可塑剤および再生油
(b)アセトンとP-アミノビフェニールとの反応生成物、主成分は2, 2,4-トリメチル-6-フェニール-1,2-ジヒドロキノリン。

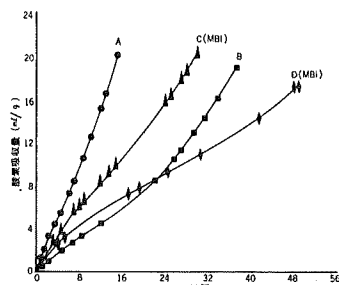


図-1 天然ゴム加硫物の酸素吸収、100°C、760mm 280F×40分加硫物における2-メルカプトベンツイミダゾールの併用効果

果が認められる。

また、ムーニースコーチ試験結果(表-2)から、ノクラックMMBZの添加量によって、スコーチタイムの調節が可能になることもわかる。

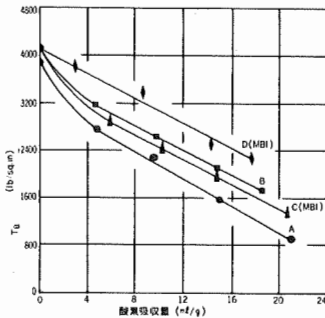


図-2 天然ゴム加硫物の酸素吸収と物性(T_B)
100°C, 760mm

280°F×40分加硫物における2-メルカプトベンツイミダゾールの併用効果

実験 ノクラックMB、MMBおよびMMBZの検討

1. 配合	2. 試料	配合量(phr)
天然ゴム(R.S.S#1) 50	①ノクラックMB	1.0
SBR(JSR1500) 50	②ノクラックMMB	1.0
亜鉛華 5	③ノクラックMMBZ	1.0
ステアリン酸 1	④ノクラックMMBZ	1.3
HAFブラック 40	⑤ノクラックMMBZ	2.0
硫黄 2.0	⑥ブランク(無添加)	—
ノクセラ-MSA-F	1.0	

試料 試料項に示す

3. ムーニースコーチ試験

試験条件: JISK6300-74に準拠、ML-1、125°C

4. キュラストメータ加硫試験

試験条件: 振幅角3°, 振幅速度6c.p.m. ダイス 2mm, 150°C

5. 熱老化試験

試験条件: JISK6301-75に準拠、老化温度120°C 試験管加熱老化試験機使用、試験片加硫条件150°C×20分

表-2 ムーニースコーチ試験結果

試料	配合量(phr)	V _m	t ₅	t ₃₅	t _{Δ30}
ノクラックMB	1.0	25	40' 34"	47' 29"	6' 55"
ノクラックMMB	1.0	24	36' 51"	42' 48"	5' 57"
ノクラックMMBZ	1.0	24	41' 46"	46' 26"	4' 40"
ノクラックMMBZ	1.3	24	43' 31"	49' 06"	5' 35"
ノクラックMMBZ	2.0	23	45' 53"	51' 58"	6' 05"
ブランク	—	24	47' 05"	51' 43"	4' 38"

表-3 キュラストメータ加硫試験結果

試料	配合量(phr)	t'c(10)	t'c(90)	MHR(kgf)
ノクラックMB	1.0	6' 36"	12' 24"	4.3
ノクラックMMB	1.0	6' 12"	12' 12"	4.5
ノクラックMMBZ	1.0	6' 48"	11' 00"	4.8
ノクラックMMBZ	1.3	7' 00"	13' 36"	4.5
ノクラックMMBZ	2.0	7' 24"	13' 12"	4.6
ブランク	—	7' 48"	13' 24"	5.0

表-4 熱老化試験結果

試料	配合量(phr)	老化時間(時間)	変化率(%)			変化Hs
			T _B	E _B	M ₁₀₀	
ノクラックMB	1.0	0	261	520	23	64
		24	-46	-52	+61	+2
		48	-61	-62	+104	+6
		96	-68	-75	+213	+10
ノクラックMMB	1.0	0	259	530	24	68
		24	-44	-51	+63	+4
		48	-56	-60	+100	+8
		96	-68	-77	+208	+11
ノクラックMMBZ	1.0	0	278	510	25	65
		24	-46	-51	+60	+4
		48	-61	-61	+104	+6
		96	-70	-78	+192	+9
ノクラックMMBZ	1.3	0	279	530	24	64
		24	-48	-51	+59	+4
		48	-57	-59	+104	+6
		96	-69	-77	+200	+11
ノクラックMMBZ	2.0	0	269	540	24	64
		24	-42	-50	+67	+3
		48	-55	-63	+100	+7
		96	-69	-80	+213	+11
ブランク	—	0	279	490	27	64
		24	-53	-51	+56	+4
		48	-65	-61	+74	+6
		96	-77	-80	+141	+9

老化0時間の測定値、T_B、M₁₀₀は(kgf/cm²)、E_Bは(%)
カタサはHs(JISA)で示してある。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No.207
- 2) J.Le Bras, C.R. Acad. Sci., 217, 297(1943); Rev. Gén. Caout., 21, 3(1944); Rubber Chem. Technol., 18, 22(1945)
- 3) J.Le Bras et Mille F. Viger, Rev. Gen. Caout., 21, 89(1944), Rubber Chem. Technol., 20, 262(1947)
- 4) J.Reid Shelton and Willam L.Cox, Ind. Eng. Chem., 43, 456(1951)
- 5) G.Scott, "Atmospheric Oxidation and Antioxidants" Elsevier Publishing Co. (1965) P.455~P.456
- 6) M.B.ネイマン, 「高分子の劣化」産業図書(株)(1966) P.103
- 7) NOC技術ノート No.206
- 8) J.Le Bras et R.Hildenbrand, C.R.Acad.Sci., 223, 724(1946); Rubber Chem. Technol., 20, 427(1947); R.Hildenbrand, Rev. Gén. Caout., 24, 436(1947); Rubber Chem. Technol., 21, 648(1948)

大内新興化学工業株式会社