

ノクラックMB、MBZ、MMB、MMBZについて

(6)

1) 前回に引き続き、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。

2) ScottはSheltonとCox³⁾の研究結果から、加硫ゴムの老化中におけるイミダゾール系老化防止剤(例、ノクラックMB、MBZ等)の様な不活性剤(deactivator)の効果が、最小限度、加硫反応に関与していると云う結論へ導くとしている。このことについては、既に前回述べた。

この不活性剤の作用効果をより明確に表わす方法として、Le FollはTobolskyらによる応力緩和法を提案し、連続緩和法と不連続緩和法を用いて、通常老化防止剤(フェニルβ-ナフチルアミン、以下、PBNと略す)との挙動の差を明確に測定する方法を確立している。

6) 次いで、Le Brasらはこの連続、不連続の応力緩和法を用いて、DPG(ノクセラ-**D**相当品)配合加硫物およびMBT(ノクセラ-**M**相当品)配合加硫物におけるコントロール(無添加)(T)、老化防止剤(PBN)(T+A)、不活性剤(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)(T+D)および老化防止剤+不

活性剤(T+A+D)の挙動の差を検討している。この結果を図-1,2に示した。この結果から、老化防止剤(PBN)は老化中の主鎖切断を遅延する効果があり、この不活性剤は老化中の主鎖切断を部分的に修復することができる⁷⁾架橋を生成する効果があるとしている。さらに、前々回述べた老化防止剤と不活性剤の組み合わせによる老防効果の向上も、この試験法によって立証されるとしている。さらに、同氏らによると、この不活性剤の作用効果は、この不活性剤が老化中、緩慢な加硫促進剤として働き、主鎖切断を分子間架橋または分子内架橋によって補足するものであるとし、このことを老化時間による加硫物中の遊離硫黄の減少挙動の差(表-1)にて示している。また、この不活性剤の挙動の裏付けとして、同氏らは、この不活性剤がパーオキシド加硫物の老化に全く効果がないことをあげている。

これらのことによって、イミダゾール系老化防止剤(例、ノクラックMB、MBZ等)の様な不活性剤の二次老化防止剤としての作用効果の位置づけが確立されている。

表-1 DPG(ノクセラ-**D**相当品)加硫物、およびMBT(ノクセラ-**M**相当品)加硫物における老化中の遊離硫黄の減少

70°Cでの老化日数	DPG(最適加硫: 60分)		DPG+MTBZ(最適加硫: 45分)		MBT配合(最適: 25分)		MBT+MTBZ1%(30分)	
	遊離硫黄(%)	P*	遊離硫黄(%)	P*	遊離硫黄(%)	P*	遊離硫黄(%)	P*
0	0.35	0	0.30	0	0.49	0	0.51	0
5	0.24	31	0.15	50	0.27	44	0.27	52
10	0.17	50	0.10	67	0.17	65	0.16	72
15	0.16	60	0.06	80	0.11	78	0.09	84

加硫温度: 143°C (*) P = $\frac{\text{最初の遊離硫黄の結合量}}{\text{最初の遊離硫黄}} \times 100$

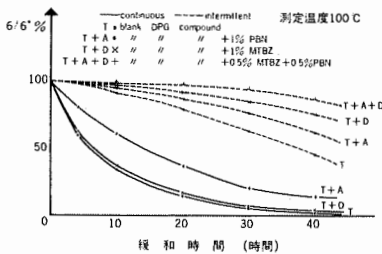


図-1 DPG(ノクセラ-**D**相当品)加硫物の応力緩和に見られる酸化防止剤(PBN)と不活性剤(ノクラックMBZ相当品)の効果

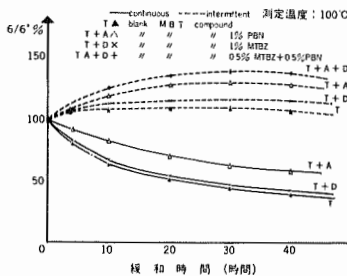


図-2 MBT(ノクセラ-**M**相当品)加硫物の応力緩和に見られる酸化防止剤(PBN)と不活性剤(ノクラックMBZ相当品)の効果

硫黄加硫ゴム中のイミダゾール系老化防止剤の作用効果は、上記の不活性剤作用が大部分を占め、前回述べたネイマンによるヒドロパーオキシド分解機構による作用が僅少かと思われる。このヒドロパーオキシド分解機構による作用が僅少である理由として、イミダゾール系老化防止剤がポリオレフィンの酸素吸収速度をかなり遅延させる¹⁰⁾が、加硫ゴムの場合には、そのことに大して関与しないことが認められているからである。

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加硫系(硫黄-促進剤系)への影響については従来多数検討され、この影響について、SheltonとCoxおよびHa-

13) eh)によって考察されている。しかし、不明の点が多いため、この問題の解決の一助として、イミダゾール系老化防止剤のうちのノクラックMB、MMBの変量による加硫系(硫黄-ノクセラ-M、またはMSA系)への影響について、今回検討を行ったので紹介する。

試料(ノクセラ-M+ノクラックMMB、ノクセラ-MSA+ノクラックMMB、またはノクラックMB)のムーニースコーチ試験およびレオメータ試験の結果を、それぞれ図-3と図-4に示した。これらの結果から、試料(ノクセラ-M+ノクラックMMB)は従来云われているようにスコーチタイム(t_0)および加硫速度($t_c(90)$)をノクラックMMB無添加に比べて遅延させている。しかし、試料(ノクセラ-MSA+ノクラックMMB、またはノクラックMB)の場合は、ノクセラ-MSAの分子量が(252.36)、ノクラックMMBの分子量が(164.23)およびノクラックMBの分子量が(150.20)であることから、ノクセラ-MSAとノクラックMMB、またはノクラックMBのモル比が等しい配合量の点でスコーチタイム(t_0)の変曲点が認められるのに対して、加硫速度($t_c(90)$)には、さほど大きな影響がないようである。このスコーチタイム(t_0)に変曲点が認められることは、黄海ら¹⁴⁾によってノクセラ-CZとノクラックMB、またはノクラックMBZの間に初期加硫段階で何らかの反応を推定していることを立証したものと思われる。また、今回用いたノクラックMMB、またはMBの代りとして、それらの亜鉛塩であるノクラックMMBZ、またはMBZを用いれば、加硫系(硫黄-促進剤系)¹⁵⁾への影響がかなり小さくなると考えられる。

実験 硫黄-ノクセラ-MまたはMSA系に対するノクラックMB、MMBの配合量による影響

1. 配合	2. 試料
NR(R.S.#1) 100	ノクセラ-M(0.6)+ノクラックMMB
亜鉛華 5	(0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0)
ステアリン酸 1	ノクセラ-MSA(0.6)+ノクラックMMB
HAFブラック 50	(0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0); または
Sundex 790 10	ノクラックMB(0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 2.0)
硫黄 3	() : 配合量 (phr)
	以下、当社商品名、ノクセラおよびノクラックを省略する。

3. ムーニースコーチ試験

試験条件: JISK6300-74に準拠, ML-1, 120°C

4. レオメータ加硫試験

試験条件: SRIS 3102-77に準拠, レオメータ使用
試験温度 145°C, ローターS型(φ30mm), オシレーティング角3°
オシレーティング速度6c.p.m. フルスケール50kgf·cm

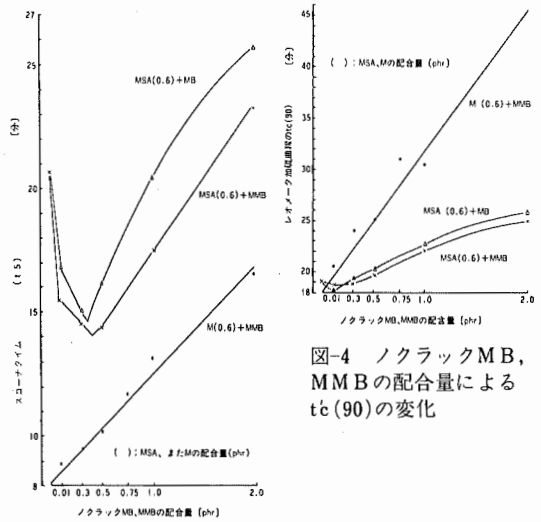


図-4 ノクラックMB, MMBの配合量によるtc(90)の変化

図-3 ノクラックMB, MMBの配合量によるスコーチタイム(t0)の変化

引用文献

- 1) NOC技術ノート No.208
- 2) G.Scott: "Atmospheric Oxidation and Antioxidants", Elsevier Publishing Co. (1965) P.455~P.456
- 3) J.R.Shelton and W.L.Cox: Ind. Eng.Chem., 43, 456 (1951)
- 4) J.Le Foll: Rubber Chem.Technol., 27, 157 (1954)
- 5) Tobolsky, Pretty man and Dillon: J.Applied Physics, 15, 380 (1944)
- 6) J.Le Bras, J.C.Danjard and M.Boucher: Rubber Chem Technol., 31, 849 (1958); ゴム, 5, No.8, 506 (1958)
- 7) NOC技術ノート NO.207
- 8) J.Le Bras, J.C.Danjard and M.Boucher: J.Polymer Sci., 27, 529 (1958)
- 9) M.B.ネイマン: 高分子の劣化, 産業図書(1966) P.103
- 10) M.B.ネイマン: 高分子の劣化, 産業図書(1966), P.109~119
- 11) J.Le Bras: C.R.Acad.Sci., 217, 297 (1943); Rev. Gen. Caout., 21, 3 (1944); Rubber Chem.Technol. 18, 22 (1945)
- 12) J.Le Bras and R.Hildenbrand: Rubber Chem. Technol., 20, 684 (1948); M.Jones: Inst. Rubber Ind., 13, 284 (1937); NOC誌, 第16号, P.5 (1959), 大内新興化学工業(株)
- 13) A.Haehl: Rubber Chem. Technol., 27, 147 (1954)
- 14) 黄海, 外: NOC誌, 第16号 P.5 (1959), 大内新興化学工業(株)
- 15) J.Le Bras et R.Hildenbrand: C.R.Acad. Sci., 223, 724 (1946); Rubber Chem. Technol., 20, 427 (1947)

大内新興化学工業株式会社