

ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ について

(7)

イミダゾール系老化防止剤(ノクラック MB, MMB, MBZ, MMBZ) のゴム (NR, NR+SBR) に対する酸化防止効果, 及び作用機構については, 既に NOC 技術ノート¹⁾ において紹介してきた。イミダゾール系老化防止剤は, 二次老化防止剤として使用され, 白色製品においてはフェノール系老化防止剤と併用すると, 非常に着色性の少ない耐熱性の優れた加硫物が得られる。また, アミン系老化防止剤との併用においても相乗効果を示す。

最近, 自動車部品を始め各種の機器の性能向上, 保証期間の延長などが要求されており, 特に老化防止剤については, 非揮発性, 非抽出性で酸化防止効果の持続性が優れたものが要求されている。

イミダゾール系老化防止剤の各種溶剤に対する溶解度については表 1 に示したように, 非常に小さく, 油などによる抽出性はほとんどないと考えられ, また, 非揮発性であるため, 長期間ゴム中に存在し, 酸化防止効果の持続性が期待できる。

耐油性ゴムとして一般的に使用されている NBR において, 反応性老化防止剤のノクラック G-1 (p-フェニレンジアミン系) とイミダゾール系老化防止剤を併用すると, 特に油に抽出された後の耐熱性を著しく向上させるという特許²⁾ が出願されている。また, ジフェニルアミン誘導体の老化防止剤と併用する特許³⁾ も見られ, イミダゾール系老化防止剤が注目されてきた。

今回は, CR に対するノクラック MBZ (2-メルカプトベンツイミダゾールの亜鉛塩) の効果について弊社で行った試験結果を紹介する。

ノクラック MBZ 配合試料は, ムーニースコーチャイ

ムの $t_{\Delta 30}$ を若干速める傾向が見られるが, レオメーター加硫試験 (150°C) においては老化防止剤無添加試料と同じであり, 加硫速度に影響は見られない。また, 圧縮永久ひずみでは, ノクラック 810-NA 配合試料が良好であり, ノクラック MBZ の併用効果は特に見られない。老化試験では, ノクラック MBZ 単独配合試料 (試料 1, 2) は, 老化防止剤無添加試料に比べると, 多少ながら耐熱性の向上が認められる。一方, ノクラック MBZ とノクラック 810-NA の併用配合試料 (試料 3, 4) については耐熱性の向上が著しく認められ, ノクラック 810-NA 単独配合試料 (試料 5) に比べると, 伸び (E_b), 引張応力 (M_{100} , M_{300}) の老化後の変化率が小さく, 耐熱性に相乗効果が認められる。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No. 29, 30, 206, 207, 208, 209
- 2) 特公昭55-4137号
- 3) 特開昭54-157148号

実験

1. 試料	配合量 (phr)
1. ノクラック MBZ (2-メルカプトベンツイミダゾールの亜鉛塩)	0.5
2. "	1.0
3. ノクラック MBZ+ノクラック 810-NA	0.5+1.0
4. "	1.0+1.0
5. ノクラック 810-NA (N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン)	2.0
6. 老化防止剤無添加	

表 1 ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ の溶解度 (g/100 ml, 20±5°)

試料	溶剤	水 (蒸留水)	メチルアルコール	エチルアルコール	アセトン	クロロホルム	ベンゼン	トルエン	n-ヘキサン
ノクラック MB		0.046	3.48	2.49	2.50	0.04	0.02	0.03	0.02
"	MBZ	0.070	6.16	19.44	20.57	0.19	0.42	0.04	0.02
"	MMB	0.020	2.73	2.22	2.30	0.07	0.005	0.02	0.02
"	MMBZ	0.04	4.00	1.88	1.69	0.37	0.12	0.05	0.006
溶剤の SP 値		23.4	14.8	12.7	9.8	9.4	9.15	8.9	7.2

2. 配合

CR (ネオプレン WRT)	100
酸化マグネシウム	4
酸化亜鉛	5
SRF ブラック	30
エチレンチオウレア	0.5
試料	1. 試料の項に示す

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

試料	配合量(phr)	V _m	t ₅	t _{Δ30}
1. ノクラック MBZ	0.5	47	6'40"	3'25"
2. "	1.0	50	6'00"	3'50"
3. ノクラック MBZ + ノクラック 810-NA	0.5+1.0	44	6'00"	3'40"
4. "	1.0+1.0	41	6'10"	3'50"
5. ノクラック 810-NA	2.0	45	6'05"	4'20"
6. 老化防止剤無添加		53	5'55"	5'00"

4. レオメーター加硫試験

試験条件: SRIS 3102-'77 に準拠, 東洋精機オシレールディングディスクレオメーター使用, 試験温度 150°C, ローター S 型 (φ30 mm), 振幅 3°, 振動数 6 cpm.

6. 老化試験

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 老化温度 120°C, 試験片加硫条件: 150°C × 30分, 試験管加熱老化試験機

試料	配合量(phr)	老化時間(時)	変化率 (%)				変化 H _s
			T _B	E _B	M ₁₀₀	M ₃₀₀	
1. ノクラック MBZ	(0.5)	0	— (215)	— (390)	— (26)	— (159)	— (67)
		24	-13 (188)	-26 (290)	+34 (34)	—	+2 (69)
		48	-32 (148)	-45 (220)	+89 (48)	—	+5 (72)
		96	-50 (110)	-70 (120)	+207 (78)	—	+11 (78)
		168	-52 (104)	-79 (80)	—	—	+17 (84)
2. "	(1.0)	0	— (227)	— (400)	— (28)	— (163)	— (68)
		24	-14 (197)	-26 (300)	+28 (35)	+17 (195)	+2 (70)
		48	-24 (176)	-38 (250)	+63 (45)	—	+5 (73)
		96	-47 (117)	-65 (140)	+172 (74)	—	+10 (78)
		168	-54 (106)	-78 (90)	—	—	+16 (84)
3. ノクラック MBZ + ノクラック 810-NA	(0.5) + (1.0)	0	— (226)	— (430)	— (24)	— (137)	— (66)
		24	+3 (230)	-2 (420)	+20 (29)	+16 (159)	+1 (67)
		48	-4 (218)	-9 (400)	+22 (29)	+19 (163)	+2 (68)
		96	-6 (215)	-14 (380)	+51 (36)	+26 (173)	+4 (70)
		168	-10 (203)	-24 (330)	+85 (44)	+36 (187)	+7 (73)
4. " + "	(1.0) + (1.0)	0	— (236)	— (490)	— (24)	— (131)	— (67)
		24	-4 (228)	-13 (430)	+15 (28)	+15 (151)	+1 (68)
		48	-6 (220)	-15 (410)	+25 (30)	+22 (159)	+2 (69)
		96	-9 (212)	-17 (400)	+47 (36)	+25 (165)	+3 (70)
		168	-12 (208)	-27 (350)	+67 (40)	+36 (178)	+6 (73)
5. ノクラック 810-NA	(2.0)	0	— (221)	— (450)	— (20)	— (122)	— (64)
		24	+2 (227)	-5 (430)	+24 (25)	+21 (147)	+2 (66)
		48	0 (220)	-11 (410)	+51 (30)	+33 (163)	+4 (68)
		96	-6 (209)	-22 (360)	+88 (38)	+46 (178)	+7 (71)
		168	-11 (198)	-38 (280)	+158 (52)	—	+11 (75)
6. 老化防止剤無添加		0	— (215)	— (380)	— (23)	— (159)	— (65)
		24	-17 (176)	-27 (270)	+46 (35)	—	+4 (69)
		48	-38 (134)	-50 (190)	+127 (53)	—	+8 (73)
		96	-55 (97)	-71 (110)	+266 (84)	—	+13 (78)
		168	-56 (93)	-80 (70)	—	—	+19 (84)

() : 測定値を示す. T_B, M₁₀₀, M₃₀₀ [kgf/cm²], E_B [%], H_s [JIS A], 老化時間 0 (時) は初期物性を示す.

大内新興化学工業株式会社

試料	配合量 (phr)	M _L (kgf/cm)	M _{H(40°)} (kgf/cm)	t' _{c(10)}	t' _{c(50)}
1. ノクラック MBZ	0.5	3.1	39.4	3'20"	23'40"
2. "	1.0	3.1	39.2	3'30"	24'20"
3. ノクラック MBZ + ノクラック 810-NA	0.5+1.0	3.0	38.6	3'20"	23'00"
4. "	1.0+1.0	2.4	35.4	3'10"	23'00"
5. ノクラック 810-NA	2.0	2.8	36.8	3'20"	23'00"
6. 老化防止剤無添加		3.2	37.9	3'50"	24'00"

5. 圧縮永久ひずみ試験

試料 150°C × 35分加硫

試験条件: JIS K 6301-'75 に準拠, 試験温度 100°C,

試験時間70時間

試料	配合量(phr)	CS(%)
1. ノクラック MBZ	0.5	32
2. "	1.0	34
3. ノクラック MBZ + ノクラック 810-NA	0.5+1.0	27
4. "	1.0+1.0	32
5. ノクラック 810-NA	2.0	24
6. 老化防止剤無添加		37