

ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ について

(8)

イミダゾール系老化防止剤ノクラック MBZ (Zinc salt of 2-mercaptobenzimidazole), ノクラック MMBZ (Zinc salt of 2-mercaptomethylbenzimidazole) のキノイド加硫におけるスコーチ防止剤としての効果について紹介する。

キノイド加硫は、加硫剤のキノンジオキシムが酸化されてジニトロソベンゼンとなり、このジニトロソベンゼンがゴムと反応して架橋を形成するものであり³⁾、引張強さ、耐圧縮永久ひずみ性、汚染性の点では硫黄加硫に劣るが、耐熱老化性に優れており、特に IIR (ブチルゴム) に使用した場合は、誘電率や電気抵抗などが硫黄加硫に比べて優れているため、電線関係、電気部品関係に用いられている²⁾³⁾。

キノンジオキシムによる加硫は、通常、酸化剤 (金属酸化物、ノクセラール DM, その他) との組合せによって行われ、加硫速度も早く、また、スコーチ性も大きいために、加工工程中にスコーチを起す懸念があり、配合に充分注意を払う必要がある⁴⁾。

加工工程中、スコーチを起ししやすい場合には、スコーチ防止剤を使用することが好ましい。キノイド加硫系では、一般にスコーチ防止剤として使用されている N-Nitrosodiphenylamine (スコノック) を添加すると、逆にスコーチを早める結果になる²⁾。p-キノンジオキシム (バルノック GM) 加硫のスコーチ防止剤としては、オクタデシアルアミンやジベンジルアミンが有効とされている⁵⁾。

キノイド加硫は、キノンジオキシム (バルノック GM) 又はジベンゾイルキノンジオキシム (バルノック DGM) を酸化してジニトロソベンゼンにすることが、加硫反応の第 1 段階であるために、一般の酸化防止剤は加硫を抑制する作用がある²⁾。酸化防止剤の中には、強力な加硫抑制剤となり、発ぼうの原因となることもあるため、使用にあたっては注意しなければならない²⁾。

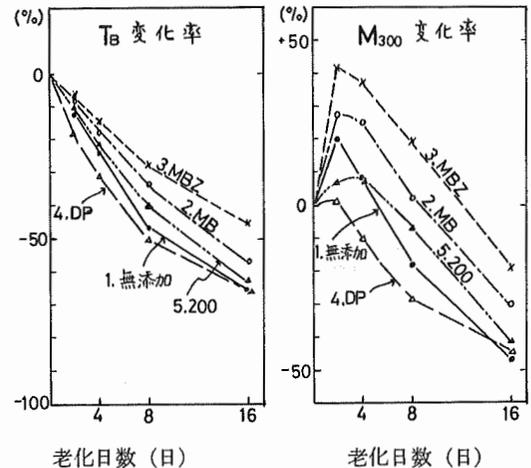
IIR のキノイド加硫に及ぼす老化防止剤の影響につい

ては、既に NOC 技術ノートにおいて紹介した⁶⁾。ノクラック MB, ノクラック MBZ, ノクラック DP, ノクラック 200 について、スコーチ防止効果を表 1 に示す。また、酸化防止効果を図 1 に示す。表 1 及び図 1 から、特にノクラック MBZ がスコーチ防止剤として有効であり、かつ酸化防止剤としても有効であることがわかる。

表 1 配合 IIR (Polysar butyl #400) 100, 酸化亜鉛 5, ステアリン酸 1, HAF ブラック 50, バルノック GM 2, ノクセラール DM 4

	配合量* (phr)	ムーニスコーチ ML-1, 125°C		
		t ₅	t ₃₅	t ₄₃₀
1. 無添加	—	5'22"	7'35"	2'13"
2. ノクラック MB	0.69	6'23"	10'07"	3'44"
3. " MBZ	1.66	9'43"	14'15"	4'32"
4. " DP	1.19	5'14"	6'55"	1'41"
5. " 200	1.00	5'23"	7'42"	2'19"

* モル配合 0.00457モル



老化温度: 150°C
試料加硫条件: 160°C × 20min
図 1 老化試験

今回は、引き続き IIR のキノイド加硫系におけるノクラック MBZ, MMBZ のスコーチ防止効果及び酸化防止効果について、検討を行ったので紹介する。

バルノック GM (*p*-キノンジオキシム) 2 phr に酸化剤としてノクセラール DM を 4 phr 配合したキノイド加硫系について、ノクラック MBZ, MMBZ を 1.0 phr, 2.0 phr 変量配合し、検討を行った。ムーニスコーチ試験結果からノクラック MBZ, MMBZ とともに配合量を増量することによって、スコーチタイム t_s は長くなることが認められる。また、スコーチ防止剤としての効果は、ノクラック MBZ のほうが MMBZ より大きいことがわかる。キュラストメーターの加硫速度 $t'_{c(10)}$ では、ノクラック MBZ 配合試料が無添加試料に比べて若干遅れる傾向がみられるが、ノクラック MMBZ 配合試料については無添加試料と差は認められない。加硫物引張特性では、ノクラック MBZ, MMBZ 配合試料は無添加試料に比べて、引張強さ、引張応力が若干低下し、伸びは大きくなることが認められる。老化試験では、ノクラック MBZ, MMBZ 配合試料とも無添加試料に比べて、老化後の引張強さの変化率が小さく、また引張応力の変化率から判断して、IIR の軟化劣化を防止していることが認められる。

引用文献

- 1) P. T. Flory, J. Rehner: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 500 (1946).
- 2) NOC 技術ノート No. 158: 日ゴム協誌, **47**, No. 2 (1974).
- 3) “ゴムの性質と加工”, 高分子工学講座 7, p. 140, 高分子学会編 (地人書館刊) (昭和45年)
- 4) NOC 技術ノート No. 38: 日ゴム協誌, **37**, No. 2 (1964).
- 5) J. P. Haworth: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2314 (1948).
- 6) NOC 技術ノート No. 158~161, No. 167~170

実験

1. 試料

	配合量 (phr)
1. ノクラック MBZ	1.0
2. "	2.0
3. ノクラック MMBZ	1.0
4. "	2.0
5. 無添加	—

2. 配合

IIR (Polysar butyl #400)	100
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1

HAF ブラック	50
バルノック GM (<i>p</i> -Quinonedioxime)	2
ノクセラール DM	4
試料	1. 試料の項に示す

3. ムーニスコーチ試験

試験条件: JIS K 6300—'74 に準拠, ML₋₁ 125°C

	配合量 (phr)	V_m	t_s	t_{35}	t_{430}
1. MBZ	1.0	66	7'30"	10'20"	2'50"
2. "	2.0	66	9'10"	13'20"	4'10"
3. MMBZ	1.0	67	6'40"	9'15"	2'35"
4. "	2.0	66	8'10"	11'32"	3'22"
5. 無添加	—	69	4'38"	6'22"	1'44"

4. キュラストメーター加硫試験

試験条件: SRIS 3102—'77 に準拠, JSR 型キュラストメーター使用ダイス #1 (2mm 厚) 振幅 3°, 振動数 6c.p.m., 試験温度 150°C

	配合量 (phr)	M_L (kgf)	M_{HF} (kgf)	$t'_{c(10)}$	$t'_{c(100)}$
1. MBZ	1.0	0.3	2.1	0'50"	8'20"
2. "	2.0	0.3	2.1	0'50"	10'50"
3. MMBZ	1.0	0.3	2.1	0'50"	6'50"
4. "	2.0	0.3	2.1	0'50"	7'30"
5. 無添加	—	0.3	2.1	0'40"	7'00"

5. 加硫物引張特性

試験条件: JIS K 6301—'75 に準拠, 加硫 160°C × 20min

	配合量 (phr)	T_B (kgf/cm ²)	E_B (%)	M_{100} (kgf/cm ²)	M_{300} (kgf/cm ²)	M_{500} (kgf/cm ²)	H_S (JIS A)
1. MBZ	1.0	142	510	21	90	141	72
2. "	2.0	137	530	20	84	131	72
3. MMBZ	1.0	139	540	20	85	134	72
4. "	2.0	136	560	19	77	125	72
5. 無添加	—	151	490	21	96	—	72

6. 老化試験

試験条件: JIS K 6301—'75 に準拠, 試料加硫条件 160°C × 20min, 老化条件 150°C × 96h, 試験管加熱老化試験機

	配合量 (phr)	変化率 (%)				変化 H_S
		T_B	E_B	M_{100}	M_{100}	
1. MBZ	1.0	-21	-37	+35	+18	+2
2. "	2.0	-16	-38	+46	+30	+2
3. MMBZ	1.0	-18	-38	+43	+21	+2
4. "	2.0	-18	-40	+44	+32	+2
5. 無添加	—	-31	-34	+27	+3	+2

大内新興化学工業株式会社