

ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ について

(9)

先に¹⁾, イミダゾール系老化防止剤の CR に対する酸化防止効果について紹介した. 今回は, NBR に対するイミダゾール系老化防止剤の酸化防止効果について紹介する.

NBR は, 耐油性, 耐溶剤性を目的とする材料として広く使用されており, 長期間使用中に NBR から安定剤, 酸化防止剤などが抽出され, 耐酸化性が著しく低下することが知られている. そのため, 非抽出性の酸化防止剤が望まれている. イミダゾール系老化防止剤 (ノクラック MB, MBZ, MMB, MMBZ) の各種溶剤に対する溶解度は, 先に¹⁾ 紹介したように, 非常に小さいため, 油などによる抽出性はほとんどないと考えられ, 酸化防止効果の持続性が期待できる.

NBR において, イミダゾール系老化防止剤と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) を併用すると, 著しく耐油耐熱性を向上せしめるという特許公報 (日本合成ゴム株式会社: 特公昭 55-4137 号公報) があるので, その一部を表 1 に示す.

表 1 配合: NBR (JSR N230S) 100, 酸化亜鉛 5, ステアリン酸 1, SRF ブラック 50, Paraplex G-25 (可塑剤) 5, 硫黄 0.5, ノクセラール TT 2, ノクセラール CZ 1.5, 老化防止剤試料 0.005 モル, 加硫: 155°C × 20min
耐油耐熱劣化試験: 120°C × 168h JIS 3 号油に浸せき後, 試験管加熱老化試験機で 130°C × 96h 劣化.

試料	配合量(phr)	耐油耐熱試験		
		変化率 (%)		
		T_B	E_B	H_S
G-1+MBZ	1.63+1.82	-20	-22	-9
G-1+MMBZ	1.63+1.96	-28	-26	-11
G-1	1.63	-38	-43	-9
MBZ	1.82	-50	-60	-8
MMBZ	1.96	-55	-62	-8
810-NA+MBZ	1.13+1.82	-55	-60	-6
無添加		-72	-70	-7

酸化防止剤を併用して, 最高の相乗効果を得るためには, 混合比率が重要とされている. ポリプロピレンの例では, 酸化の誘導期間が最高値になる酸化防止剤の混合モル比は, だいたいの場合 1 : 1 に近いが, メルカプト

ベンズイミダゾールと *p*-オキシフェニル- β -ナフチルアミンの混合物では, 20 : 1 のモル比のところに酸化の誘導期間の最高値があることが紹介されている²⁾.

弊社においては, NBR 配合におけるノクラック MMBZ (変量 1.0 phr, 2.0 phr) とアミン系老化防止剤 (ノクラック 810-NA 1.0 phr, ノクラック G-1 1.0 phr) の併用効果について, トルエン抽出前, 抽出後それぞれ老化試験を行い検討したので紹介する.

ムーニスコーチ試験, キュラストメータ加硫試験から, MMBZ 単独配合試料 (試料 1, 2) 及びアミン系老化防止剤併用配合試料 (試料 3, 4, 5, 6) は, いずれも老化防止剤無添加試料 (試料 7) に比べて, スコーチタイム, 加硫速度を速める傾向がみられる. 抽出前の老化試験では, MMBZ 単独配合試料の酸化防止効果は小さいが, 810-NA, G-1 との併用配合試料については, 著しい併用効果が認められる. しかし, MMBZ の増量 (1.0 → 2.0 phr) による併用効果は顕著にみられない. 一方, トルエン抽出後の老化試験では, 試料 6 (MMBZ 2.0 phr + G-1 1.0 phr) がほかの試料に比べて, 伸び (E_B), 引張応力 (M_{100}) の変化率が最も小さく, 抽出後でも耐酸化性が優れていることが分かり, 特許公報 (特公昭 55-4137

実験

1. 試料

	配合量 (phr)
1. ノクラック MMBZ	1.0
2. "	2.0
3. ノクラック MMBZ + ノクラック 810NA	1.0 + 1.0
4. " + "	2.0 + 1.0
5. ノクラック MMBZ + ノクラック G-1	1.0 + 1.0
6. " + "	2.0 + 1.0
7. 無添加	2.0 + 1.0

2. 配合

NBR (JSR N230S)	100
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1
MAF (シースト116)	40
DOP	10
硫黄	0.5
ノクセラール TT	2
" CZ	1
試料	1. 試料の項に示す

号公報)に記載されている **MMBZ** と **G-1** の併用において、**MMBZ** の増量 (1.0→2.0phr) による相乗効果が顕著に認められる。

引用文献

- 1) NOC 技術ノート No 238: 日ゴム協誌, **53**, No 10, 645 (1980)
- 2) M.B. ネイマン: 高分子の劣化, 産業図書(1966) p. 111~113

3. ムーニースコーチ及びキュラストメータ試験

試料	配合量 (phr)	ムーニースコーチ: JIS K6300-74に準拠, ML ₋₁ , 125°C			キュラストメータ: SRIS 3102-77に準拠, ダイス#1, 振幅3°, 振動数 6cpm, 150°C		
		V _m	t ₅	t _{Δ70}	M _{HF} (kgf)	t' _{c(10)}	t' _{c(90)}
1. MMBZ	1.0	30	11'45"	2'10"	2.6	2'00"	4'00"
2. "	2.0	32	9'10"	1'38"	2.7	1'40"	3'20"
3. MMBZ+810-NA	1.0+1.0	30	9'30"	1'47"	2.5	1'20"	3'20"
4. " + "	2.0+1.0	31	6'52"	1'32"	2.7	1'20"	3'00"
5. MMBZ+G-1	1.0+1.0	30	9'25"	1'52"	2.6	1'30"	3'10"
6. " + "	2.0+1.0	32	6'57"	1'36"	2.5	1'10"	2'40"
7. 無添加		30	18'30"	5'18"	2.3	3'00"	6'00"

4. 老化試験

試験条件: JIS K6301-75 に準拠, 試料加硫条件: 160°C×15min
 老化条件: 120°C×168h, 試験管加熱老化試験機
 抽出条件: トルエン浸せき, 40°C×72h (トルエン24h ごとに交換)
 浸せき後 1日風乾し, 老化試験を行った。

試料	老化時間 (h)	変化率 (%)				変化 H _s
		T _B	E _B	M ₁₀₀	M ₀₀₃	
1. MMBZ	抽出前	0	(177)	(420)	(26)	(65)
	168	-9 (165)	-47 (230)	+113 (54)	(118)	+8 (73)
	" 後	0	(181)	(410)	(27)	(69)
	168	-60 (76)	-92 (30)		(131)	+20 (89)
2. "	抽出前	0	(177)	(410)	(26)	(65)
	168	-2 (174)	-39 (250)	+114 (56)	(120)	+8 (73)
	" 後	0	(193)	(420)	(27)	(69)
	168	-65 (65)	-90 (49)			+15 (84)
3. MMBZ+810-NA	抽出前	0	(180)	(440)	(24)	(65)
	168	+14 (195)	-21 (340)	+73 (42)	+61 (108)	+7 (72)
	" 後	0	(188)	(430)	(25)	(68)
	168	-59 (83)	-86 (70)		(123)	+16 (84)
4. " + "	抽出前	0	(192)	(450)	(25)	(65)
	168	+1 (192)	-24 (340)	+72 (43)	+55 (129)	+7 (72)
	" 後	0	(185)	(430)	(26)	(69)
	168	-30 (127)	-67 (130)	+251 (90)	(124)	+12 (81)
5. MMBZ+G-1	抽出前	0	(176)	(440)	(23)	(65)
	168	+6 (187)	-27 (330)	+92 (44)	+70 (130)	+8 (73)
	" 後	0	(187)	(430)	(25)	(68)
	168	-28 (134)	-73 (120)	+310 (102)	(118)	+13 (81)
6. " + "	抽出前	0	(196)	(450)	(26)	(65)
	168	+2 (198)	-23 (350)	+59 (41)	+52 (171)	+7 (72)
	" 後	0	(191)	(430)	(25)	(69)
	168	-12 (176)	-52 (220)	+164 (67)	(124)	+11 (80)
7. 無添加	抽出前	0	(201)	(480)	(25)	(65)
	168	-9 (174)	-57 (200)	+163 (65)	(121)	+8 (73)
	" 後	0	(204)	(450)	(25)	(69)
	168	-58 (87)	-93 (30)		(129)	+20 (89)

(): 測定値を示す。T_B, M₁₀₀, M₃₀₀ [kgf/cm²], E_B [%], H_s [JISA].

老化時間 0 (h) は初期物性を示す。ただし, 抽出後の初期物性はトルエンを乾燥(真空乾燥機使用40~50°C)後に測定した。

大内新興化学工業株式会社