譯文及資料

老化防止劑と工場に於けるその 使用に關係ある諸問題

M. Jones

Trans. I. R. I. 1937, **13**, 281

河 岡 豊 譯

(1937 年 2 月 24 日 Leicester 工業大學に於ける講演)

緒 言

1865 年にミラー及スピラー兩氏は早くも先づゴムに關する酸素の有害作用に着目し、次で 1885 年にはトムプソン氏の仕事に依り酸素の破損的影響は直接に化學的に證明された。特許の文献の研究は屢々特殊部門の發達の起原とその程度を示す良き指針になるが、この例に於ても最初の特許は 1870 年 (U. S. P. 99,935) にマーフィー氏に依りフェノール又はクレゾールでゴムを保存すると言ふ特許が取られてゐる。併し乍ら戦争の直前、當時非常な研究問題であつた合成ゴムの保存の特許が取られるまでは殆ど發展しなかつた。1910 年に (E. P. 10,361) オストワルド氏は獨逸の合成ゴムに窒素物質を添加してゴムの永續性を改良する特許を得 1912 年には (U.S.P. 1,039,741) ホフマン氏の名に依り合成ゴムをアムモニア又はデメチルアニリンで處理する特許がとられてゐる。

眞に發達して來たのは 1920 年からで當時から數百種の物質が特許されそして多くの特許がゴム老化防止劑として採用された。數種の例を除けば使用して好結果を得てゐるものは限られた化學型を持つたものに屬してゐる。即ちアルデハイド及ケトンアミン類及び第 2 級のアミン類及びそれに關係した普通より複雑した誘導體である。而も多數の積り積つた證據があるにも不拘老化防止劑の眞に満足な化學的説明とか又はその作用機構は未だ明かにされてゐない。

老化防止劑の初期時代の一般的説明、發達と應用はナウントン氏 (*Trans. I. R. I.* 1930, **5**, 317) に依り行はれてゐる。本論文に於ては、老化防止劑の機能とか、その選擇法とか或ひはその最適量とか評價の際起り得べき誤り等の數種の實際的方面につき取扱つて見たいと思ふ。

老化防止劑の機能

今日に於けるゴム配合物は非常に廣範圍の異つた使用條件の下に於て相當長期間使用出来るので

ゴムが破損し易い物質であると言ふことは必ずしも認められない、又酸素の破損作用のみならず熱、オゾン、光線の如き他の風化的の原因となる物質及び物理的化學的の行爲に對しても同様に考へられる。これら何れの作用でも遅延せしめる物質を漠然と老化防止劑 (antioxidants) と言つてゐるが混合を避ける爲に老化防止劑を“主として酸化を遅延する爲にゴムの生命を延長させる物質”と定義することゝする。成程ある種の老化防止劑は第2次的の影響を與へるが、これ等の影響は普通酸化の或種の表明に關係づけることが出来るものである。一口に言へば、老化防止劑は配合とか製造工程に於ける誤りを安全に守るべきものと見なさるべきものではなくむしろある種の條件の下に使用された場合にゴム配合物の大部分の生命を助長せしめることが出来るものでなければならない。

老化防止劑使用に關係ある工場の諸問題

その物理的性質は廣範圍に互つて異つてゐるが老化防止劑に於ては稀に古いゴム配合劑には存在しない取扱上の問題がある。理想的の老化防止劑と言ふのは恐らく微粉末状のもので使用せんとする量以上にゴムに溶解するものであらう。又加硫に影響なく無臭、無揮發性のもので刺激のないものでなければならないが、此等の條件を完全に満足させてゐる老化防止劑はない。ある種の見解から言へば液狀老化防止劑は興味あるものである。液狀のものはその軟化作用により素練りや粉碎を或程度除くものとして屢々歡迎されるが一般に言ふと配合物が可塑性に影響あることはかへつて不利であると考えべきである。實際工場に於て液狀のものゝ困るのは特に粘度が異なることであるが、入物から取出したり秤量したり工場に移す事の困難である。樹脂狀の老化防止劑は液狀のものゝ中最も困難なもので特に低軟化點のものは貯藏溫度で凝固することである。老化防止劑のゴムに對する溶解度はブルームに關係してゐるから重要な問題である。ゴムに全く溶解しない老化防止劑は一般にブルームの心配はない、又熱時にも冷時にもよくゴムに溶解する老化防止劑もブルームの心配がない。冷時には極く僅かゴムに溶解し高温に於て、例へばその加硫溫度又は粉碎溫度に於てさへ良く溶解する様な老化防止劑は一般にブルームする傾向がある。斯る條件にあるものに於ては普通のブルームで經驗する以上に厄介になるものである。老化防止劑のブルームする傾向は溶解度に依るばかりでなくその粉末度とか配合物中の他の配合劑にもよるものである。

第1圖は100部のパールクレープの中に色々の老化防止劑一部を混合した場合に起る代表的の影響を示したものである：—

第1圖の寫眞(a)及び(b)は粉碎溫度(70°C)に於ける如く室温に於てゴムに殆ど溶解する老化防止劑を取扱つたものである。(a)に於ては1%が完溶し再結晶してゐないそして熱時に於ても溶解度が増加してゐないことを示してゐる。寫眞(b)は1%追加すると70°Cにしても溶解しないことを示したものである。(c)の場合には室温に於ける溶解度は非常に小さいが粉碎溫度に於て老

第 1 圖

(a) アルドール・ナフチラミン 1%
(b) アルドール・ナフチラミン 2%

(c) アルコオキシヂフェニルアミン 2%
(d) アルコオキシヂフェニルアミン 2%

化防止剤は殆ど完全に 2% まで溶解してゐることが解る。この例に於ける結晶は均一である。そして老化防止剤は一様に分散してゐる。しかし (d) に於ては同じ老化防止剤の分散度が悪いことが判る。粒子の大きい時又は粉碎する時の粘着は老化防止剤の濃度を部分的に大きく冷却すると結晶點の如く作用するものである。かかる條件に置かれた時はブルームし易く且つゴムに溶解し易い老化防止剤に起り得ることを示してゐる。老化防止剤を工場で使用する場合にこれに関係してゐる他の重要な點は加硫に對する影響である。理想的の老化防止剤は加硫に中性で一般にどんな促進剤を使用しても加硫を促進し、或ひは遅延することがないものでなければならない。殆んど大多數の老化防止剤はこれ等の條件を満足してゐるが市販には非常に遅延作用のあるものや或ひはある促進剤の場合には加硫を促進しある促進剤の場合には加硫を遅延する老化防止剤もある。成程此等の困難は配合及び加硫を適當に是正すれば征服出来ることであるが望ましいことではない。

最も一般の老化防止剤は大部分例へばフェニル α 又はフェニル β ナフチラミン、アルドールナフチラミンは加硫にたいした影響はない、そしてそれを入れても促進剤の量とか加硫時間等を是正する必要がない。しかし 2~3 のものには是正を必要とするものがある。所謂無汚染性の老化防止剤を使用する時には加硫にかなり影響がある。第 2 圖はこの點を示す爲によく知られてゐる老化防

止剤を使用しマーキャプトベンゾチアゾールで加硫せる場合の加硫結果を示したものである。

老化防止剤の試験と評價

老化防止剤を使用する利益は見ただけで直ちに得るものではない。老化防止剤をゴムに配合しそしてその能率とか有効性の絶對的確認を得るまでにはかなりの時日が経過しなければならない。従つて研究室とか工場に於てはその様子を正しく示してくれる迅速な促進老化試験をすることが大切である。而して促進老化試験が眞に役に立つ爲には2つの非常に大切な條件が満足されねばならない。第1に試験は出来るだけ特にその使用條件に近似的でなければならない。第2には研究せんとする物質の特殊の性質の使用條件に於ける生命を示すものでなければ

ならない。弾性、硬度、伸張度又は摩滅抵抗を保つことが重要な時には配合物の老化の性質は屢々その扯斷力のみに依り評價されるものであるから上記の條件は重要なことになつて来る。このことに關しては後章に於て述べることにする。促進老化試験には主として3つの方法が採用されてゐる。そして經驗上これ等の少くとも2つは老化防止剤の行爲を一般的に示してゐるものと認めることが出来る。3つの方法と言ふのは70°C 常壓下で行ふギヤーオヴン試験と70°C, 300lb/in²の酸素壓で行ふビーラーダビスボンベ試験と120°C, 100lb/in²で行ふ空氣ボンベ法である。

これ等の3試験法中最初の2つは比較的最近の所産である。第3のものより更に廣範圍に使用されてゐる。オヴン法とボンベ法の得失に關しては長い間論争されたが一般の目的の爲には餘り劇しくないオヴン試験法の方がよい結果を示してゐる様である。酸素ボンベ試験法が廣く一般に採用されてゐるのは疑ひもなく迅速に試験が出来るからである。この迅速に試験出来ることは更に迅速な空氣ボンベ試験の採用に影響してゐるが、而しこの方法は普通でない高温でゴムの行爲を評價する特別の效能を持つたものである。3つの試験法の詳細な比較がブース氏に依り行はれてゐる。(R. Age, 1493, 34, 6)

例へばボンベで2日、オヴンで3週間で終るものは何年の使用を期待し得るかと言ふことを述べることは困難なことである。このことは使用条件のみならず被試験物の特殊の配合に關するものであるが、非常に注意するならばその程度を數字的に引用することは可能である。その一例として

第2圖 老化防止剤の加硫に及ぼす影響

配合: ベールクレープ 100; 酸化亜鉛 10; フランクフィクス 75; ステアリン酸 1; 硫黄 2.5; マーキャプトベンゾチアゾール 0.75; 老化防止剤 1.0

老化防止剤A=ピペリジン・フォルムアルデハイド・ヂクレシロル・プロパン縮合體

老化防止剤B=フェニルナフチラミン

老化防止剤C=マーキャプトペンツイミダゾール

第3圖 促進老化試験

配合：ペールクレープ 100；酸化亜鉛 5；ガスブラック 40；ステアリン酸 4；硫黄 3.25；デフェニルグアニジン 1.25；老化防止剤 1.0

A = 空気ポンペ、4 時間

B = 酸素ポンペ

C = ギャー オゾン

標準のタイヤの配合がオゾン、酸素ポンペ及空気ポンペの3つの促進老化試験でどの位たへるかを第3圖に示した。

老化防止剤の最適量

老化防止剤の使用に關係して考へられる最も重要な點はその使用量である。

實際にどのゴム配合に於ても老化防止剤を使用すれば利益があることを示すのは比較的容易のことであつて、老化防止剤を殆ど一般に廣く使用して見れば適當な試験で全く了解出来ること

とであるがある條件の下に置かれた時どれ位使用したらよいかを決めることは困難な問題である。老化防止剤の量を増せばそれと共にかなり廣い範囲内でその使用から受ける利益は増加する。そしてその量を決定するには多くの場合その經濟量即ちその配合に依り價額が許す範囲内に於て老化防止剤を使用すればよい。而し乍らこの價額の點を全く離れた場合には老化防止剤の使用量は例へば老化防止剤の性質とか配合物の性質とか使用の状態を満足する等の幾多の因數に依つて決定さるべきものである。老化防止剤には各々その最適量と言ふものがある。大多數の老化防止剤は 10% まではその量が増加すると漸増的に老化を保護する力は大きくなることを示してゐるが、そんなに大量に使用することは稀である。あるものはゴムの 0.25% 使用しても驚くべき程良好なる護保作用を示すが 1~1.5% に増加しても比較的にその保護作用の増加が少いものがある。又 2.0~2.5% まではその量を増せば著しく保護作用を増加しそれ以上増加すると老化防止能の増加率が漸次減少するものもある。この最適濃度係數は老化防止剤に依り異なるがこれが試験及評價に及ぼす影響は後章に於て述べることにする。

老化防止剤の最適量に關して考へなければならぬ他の大切なことは酸化に對する抵抗以外に老化防止剤が他の配合物の性質に及ぶ影響である。このことは恐らく特に龜裂の場合に適應することで老化防止剤が龜裂に對し

第4圖 老化防止剤の最適量

配合：ゴム 100；酸化亜鉛 5；ステアリン酸 2；バインタール 2；カーボンブラック 40；硫黄 3；マーカープトベンゾチアゾール 0.75；

A = 0.5 部のアルドール α 及 β ナフチラミン

B = 1.0 "

G = 1.5 "

D = 2.0 "

て保護を與へる最適と老化を保護する最適とは異つたものである。尙其他調節しなければならない事項は加硫、加硫促進、ブルーム及汚染の影響である。

第4圖は代表的のタイヤトレッド配合に於てアルデハイドアミン系老化防止劑の量を増した場合の影響を示したものである。

第4圖に於て老化防止劑を1.5から2%に増しても老化の性質を改良する影響は1から1.5%に増した時に比較して非常に少いのは注意すべきである。この場合特に老化防止劑としてアルドール α 及 β ナフチラミンの混合物を使用した。そしてその量を10%まで増して見た所その性質は改良されるが高温状態でない限り2%以上に増加させてよいか悪いかは疑問である。而して乍ら普通以上の高温に遭遇する耐熱チューブ等にはこの特許型の老化防止劑を5%まで使用してゐる。

老化防止劑の試験に起り得べき誤差

老化防止劑の試験には2つの起り得べき誤差がある。第1は取扱上の技術的のことであり第2は結果の解釋である。

ギヤーオヴン法と酸素ボンベ法は共に非常に良く標準化されてゐるから取扱上の技術に於ては多くの誤差がない様である。而して乍ら老化室に於ける試料の特殊の配列に依る大きな困難に遭遇する可能性がある。この問題は特にその様子が知られてゐない新しい物質の老化防止作用を試験する場合に起つて来る。普通の方法は多數の試験片(環狀又は啞鈴形)を老化室で互に他の試験片に接觸しない様に垂直に保つて行ふ。かかる方法は充分のものではない、何となればその近くにある試料からお互に揮發性成分を移す爲に容易に結果を誤るからである。實際盲驗(老化防止劑を含んでゐないもの)に於て老化防止劑を含むでゐる他の試料から揮發性成分を移されて最も良い老化防止劑を含んでゐるものと同じ老化を示す場合が起つて来る。かかる困難を除くことはその作用既知な老化防止劑を試験する時はかなり容易であるが、未知老化防止劑の價値を老化防止劑を含んでゐないものと比較する時斯る困難を除くことは更に困難のことである。普通實際試験をする時には平均値をとる爲に試験片がでたらめに置かれずに前述の如く老化室に均一に分布されてゐることを確める爲に配合物の各々から6つの環狀試験片又は啞鈴型試験片をとつて試験することである。此の方法でやつた所6つの環狀試験片については非常に均一な値が得られてゐる。

第5圖は酸素ボンベに於て環狀試験片を保つ爲のアルミニウム支持枠を示したものである。この寫眞はボンベから取出してすぐ撮つたもので、各種の試験片を二重にする場合の空間の取り方を示してゐるものである。

本論文に於て前に酸素ボンベとギヤーオヴンの結果は平行してゐることを指適したが2つの製品の老化防止價値を比較する時に1つだけの試験ではオヴンの場合でもボンベでも一般に結果を誤り

第 5 圖

第 6 圖 オブエンとボンベ老化結果の逆轉

配合: ゴム 100; 酸化亜鉛 5; カーボンブラック 40; ステアリン酸 4; 硫黄 3.25; デフェニルグアニジン 1.25; 老化防止剤 1.0

老化防止剤 A = アセトン・アニリン縮合體

老化防止剤 B = アセトン・デフェニルアミン縮合體

第 7 圖 老化防止剤の最適量

配合: ゴム 100; 酸化亜鉛 5; カーボンブラック 40; ステアリン酸 4; 硫黄 3.25; デフェニルグアニジン 1.25; 老化防止剤, 變數

A = アルドルナフチラミン

B = フェニルナフチラミン

易い。第 6 圖はこの事實を示したものである。第 6 圖は異つた 2 つの老化防止剤を含んだ化合物をギヤーオブエン及酸素ボンベに於て老化しその際の扯断力の落ちを示したものである。

ボンベ試験では A なる老化防止剤は B なる老化防止剤より優れてゐるがオブエン試験に於ては B の方が A より優れてゐる。此の差の大きさはその目的に従つて製品を選択するのに大いに關係あるものである。

試料をどの位とつて 2 つの老化防止剤を比較すべきかを決定する時に他に同様な變則が起つて来る。異つた老化防止剤の最適濃度は各々異つてゐる。そして與へられた目的に最も適當な老化防止剤の選擇試験をする爲には次の仕事に於て使ふことが出来る丁度よい量の老化防止剤を取つて研究する様に注意すべきである。一般に第 2 級のアミンとアルコキシデアリルアミン型の老化防止剤

はアルデハイドアミン及ケトンアミン型のものより少量で最高能率を發揮する。第7圖はこの點を示してゐるものである。

代表的アルデハイドアミン老化防止劑Aの量を變へた時と代表的第2級のアミン型老化防止劑Bの量を變へた時のタイヤ・トレッドの配合を作り之を酸素ボンベで70°Cで4日間300 lb./in²の酸素壓で老化して扯斷力の落ちを測定した。

この評價法に依り0.5%で行つた場合を比較して見ると第2級のアミンの方が優れてゐるが2%以上に於てはアルドールナフチラミンの方が優れてゐる。この事實が恐らく特別の熱抵抗が要求される場合にアルデハイドアミンが廣く使用されそしてこの目的の爲には2%以上のアルデハイドアミンを使用することが認められてゐる事實を説明してゐるものであらう。例へば耐熱性チューブではアルデハイドアミン老化防止劑を5%以上も含んでゐるものが作られてゐる。

前述の考への興味ある議論は促進老化試験はゴムがどの程度悪くなつた時に行ふべきかを決定する問題である。即ちボンベで老化した際に完全にゴムが悪くなる日數により評價すべきか又は比較的短期間の老化に依る扯斷力の變化に従て評價すべきかの問題である。これに對する解答は全くその時の環境に依るものであつて例へばタイヤの如きはゴムが完全に破損した爲とか又はその物理的性質が完全に廢れた爲に駄目になることは稀であつて、むしろゴム接地部が尙優秀な物理的狀態にある爲に駄目になるものである。従つて破損の初期階程を遅延せしめる期間の長い老化防止劑を見つけることが更に必要なことになつて來る。このことは必ずしもゴムが完全に破損するのを遅延せしめる期間の長い老化防止劑を見つけることと同義ではない。例へば電線の如きは扯斷力が非常に低下した後も充分使用することが出来るが、電線の仕様書を見ると屢々ギヤー・オヴンで70°Cでたつた1週間と言ふ様な箇條が含まれてゐるし又配合物の扯斷力が180°Fで5日間オヴン試験して30%以上落ちてはいけなと明記してある。かゝる目的の爲には更に思ひ切つた試験に頼るべきであらう。

特殊の目的の老化防止劑

扯斷力低下の測定は一般にゴム製品の破損の重要な標準と見なされてゐるが他の物理的性質に於ける變化を精細に考慮することが更に大切な場合が澤山起つて來る。このことは扯斷力の變化は必ずしも例へば硬度とか剛性とか一定荷重の時の伸張度とか或ひは永久伸に嚴密に關係してゐるものではないと言ふ事實によつたものである。同様に老化防止劑の評價は屢々扯斷力以外の性質を保持する作用を基礎として行はなければならないものである。磨滅抵抗を保持する老化防止劑の作用は老化中の扯斷力の變化の研究に依り充分良く示されてゐる、そして徹底的な試験に依り老化防止劑の廣い範圍に對して老化中の磨滅抵抗の變化は殆んど確實に扯斷力の變化に平行してゐることを示してゐる。

耐龜裂老化防止劑

龜裂は全く別種の問題で老化防止劑が扯斷力を保持する爲の能力と龜裂を防ぐ爲の能力との間にはよく定義された關係はないが、老化防止劑はその酸化を遅延する能力の爲のみならず（恐らく主として）配合物の或種の他の物理的性質に依る影響に依つて龜裂を遅延することを助けるものであらうと言ふことが出来よう。タイヤの生命を延長する爲に必要なこの龜裂の問題は最近その配合を變へるのに注意を拂はれる様になつて來た。更にひどい條件に於ても同等の生命を得る爲に疑ひもなく龜裂の問題が強調されてゐる。龜裂を緩和する爲に色々有效な方法があるが、その中で老化防止劑を使用する方法は恐らく磨滅抵抗やトレッドの生命に對して損失を與へずに龜裂を改良出来る點で唯一の方法であらう。

Williams and Neall (I. E. C., 1930, **22**, 874) 氏は龜裂の大部分は酸化に依るものであつて窒素の如き不活性瓦斯氣流中で行はれる龜裂は空氣又は酸素の中で行つた試験による龜裂に比較して非常に長時間を要することを示した。従て老化防止劑の助けに依り龜裂を減少させ又は除去することを期待することは理論上當然のことであるが、次の試験に依ればよい老化防止劑が必ずしもよい龜裂防止劑とはならないことを示してゐる。

實際ある種の老化防止劑は全く龜裂を保護しないことを示してゐる。一般に言ふと第2級のアミン類はアルデハイド及びケトンアミン類は良い結果を與へてゐるが最近の發見によれば或種の複雑なアルコオキシジアリルアミン類例へば 4:4' デメトオキシジフェニルアミンの如きは比較的少量使用しても著しい保護性を與へる重要なものである。

第8圖は扯斷力で表はされる老化保護作用と龜裂に對する保護作用とは直接の關係がないことを示したものである。

各種の老化防止劑を含んでゐる標準トレッドから取つた試料を4日間酸素ボンベ

で老化し扯斷力の低下を測定し同時に同じ配合の護謄を Du pont のベルド屈曲試験機で屈曲し1/8 吋の深さの割目を生ずるまでの時間を測定した。

圖中空柱は老化後の實際の扯斷力を示し黒柱は各種の試料の龜裂生命を示したものである。即ち

第8圖 屈曲と老化性

配合：ゴム 100；酸化亜鉛 5；カーボンブラック 40；ステアリン酸 4；硫黄 3.25；デフェニルグアニジン 1.25；老化防止劑 1.0

A = フェニルナフチラミン

B = デメトオキシジフェニルアミン

C = デメトオキシフェンチアチン

D = アセトン・アニリン縮合體

E = アセトンナフチラミン縮合體

柱の長い程製品がよいとなることになる。老化と屈曲間に相互關係がないことの正確な理由は明かでないが Cassie, Jones 及 Naunton 氏等に依りこの問題に 2, 3 の光明が與へられてゐる。(Trans, I. R. I. 1936, 12, 49) 彼等は扭りと伸びによる變形の下に測定した内部的摩擦損失の増加に依て一般に老化防止劑がゴムの物理的性質に作用することを示した。又最も良い耐龜裂老化防止劑は内部摩擦抵抗に全く作用しないことを示した。又老化防止劑の老化の性質は内部摩擦抵抗作用と結合してゐる龜裂作用に數學的に關係してゐることを明かに暗示した。即ち龜裂に關する老化防止劑の能率は 2 つの因子によつてゐる。第 1 は老化に關する作用であり、第 2 は摩擦損失又は疲勞に關する作用である。この方面の研究をすれば新しいもつとよい製品が出来るであらうか、どんな老化防止劑でもその耐化性を有する爲にのみ選定することは出来ないもので必ず龜裂が問題になつて来る。實際問題として龜裂試験は大切なものであるが少くとも 2 つの異つた型式の屈曲試験により有望な結果を得られなければ良好な龜裂防止性を有するものと認めることは出来ない。

無汚染性老化防止劑

最近までよい老化防止劑は何れも光線に暴露するに着色する爲に白色ゴムには使用することが出来なかつた。ゴムは加硫したものも加硫しないものも光線的作用を受け易く加硫中に又は次に光に暴露すると凡んど常に暗色になる傾向がある。不幸にもよく確立された老化防止劑例へばアルデハイド及ケトンアミン類及び第 2 級のアミン類は暴露中に着色し屢々加硫中にさへ汚染するので白色又は明色ゴム製品に於ては使はれてゐない。明色製品が一般に増加して來たので無汚染性の物質を探することが大切なことになつて來た、そして今日に於ては光に長期間暴露しても汚染しないものが出来てゐる。無汚染性の老化防止劑は古のもの程強くないがよく使用されてゐる。例へばタイヤの側面を白色にし又は着色することの進歩等の様にこの問題が益々緊急であると言ふ見解から完全に無汚染性のものでアルデハイドアミン及び第 2 級のアミンと同能率を持つたものが期待されてゐる。

無汚染性の老化防止劑に密接な關係ある問題は無汚染性であると同時に光線に對して保護作用を有するもの即ち日光により生ずるゴム製品の表面龜裂を防ぐ老化防止劑である。これまでこの點に關して眞の保護作用を持つた老化防止劑は知られてゐない。

光線に依て促進老化試験をすることには明かに異議のあることであるが、無汚染性の老化防止劑の評價には相當の注意を拂はなければならない。光線的作用を知るには一般に水銀蒸氣とか炭素弧光を使用することが出来るが少量の差異をきめるには自然暴露試験が必要である。もう 1 つの問題は老化防止劑による汚染は屢々他の配合劑特に促進劑に影響するものであるから出来る丈け澤山の化合物の代表的のものにつき試験すべきである。

最後に冷加硫製品に使用する老化防止劑に注意すべきである。大部分の老化防止劑は冷加硫製品

に使用出来ない。これは恐らく鹽化硫黄に依る分解に依るものであるが冷加硫に有効であつて無汚染性の老化防止劑が現在要求されてゐる。

結論として老化防止劑はクロロブレンとかブタジエン型の近代的合成ゴムに使用されてゐるが之は可塑性状態から弾性状態になる重合を遅延させる爲に使用されてゐるものである。こゝに老化防止劑が順環して使用されて完成してゐる興味ある事實がある；第1は戦前に合成ゴムの不安定度を除く爲に老化防止劑が採用されたことであり、第2は天然ゴムに急速にその使用範圍を擴大したことであり、最後には合成ゴムの合成法に採用されて遂に商品として確立されるに至つたことである。

著者は本研究のなされた Imperial Chemical Industries, Ltd. に對し本研究完結果の發表を許可せられたることに對し謝意を表する。

貯藏ヘベアラテックス中の蛋白質

C. Bandy and H. Freundlich

R. Age (N. Y.), 1938, 42, 377.

永 井 宏 譯

ヘベアラヂリエンシスの乳汁即ちヘベアラテックスはゴム炭化水素の水中に於ける濃厚なエマルジョンであつてコロイド性及び結晶性の兩物質を含有してゐる⁽¹⁾。斯る濃厚なエマルジョンは十分なる乳化劑の存在する場合に於てのみ安定である事が知られてゐる。即ち乳化劑は細かく分散してゐる球狀粒子を覆ひて相互の結合を防ぐが爲である⁽²⁾。種々のラテックス中に見出される蛋白質がゴム粒子に吸着され保護劑として作用すると云ふ考へは長い間暗示されてゐた⁽³⁾。ヘベアラテックスのコロイド的作用に對して蛋白質の重要な事は多數の實驗によつて示されてゐる⁽⁴⁾。之等は明らかにラテックスが等電點を有してゐる事を示すものである。之の現象は特に蛋白質を以て覆はれてゐる表面に特性を表はし、更に此の等電點はラテックスと蛋白質との混合物の等電點と一致してゐる⁽⁵⁾。更にラテックスの安定性に蛋白質が重要な役割を演じてゐる事は、凝固の實驗⁽⁶⁾から明白な事であつて、多くの典型的な蛋白質の沈澱劑は又ラテックスに對しても極めて著るしい凝固を示す。

ヘベアラテックスの蛋白質は多くの研究題目に數へられてゐたが、之等は主として含窒素物質がゴムの製造行程に於て或は出來上つた製品に對して如何なる影響を有するかと云ふ實際上の點に就て行はれたのであつた⁽⁷⁾。ゴム粒子の周圍の蛋白質を種々に變へてラテックスの凝固状態を觀察⁽⁸⁾したが、新鮮な或は貯藏したヘベアラテックス中に存在する蛋白質に關する我々の知識は尙不完全の様に思はれる。廣範圍ではあるが主として分析に限られた Belgrave and Bishop⁽⁹⁾ の研究及び