硫 化 ゴ ム の 酸 化

溫度、加硫の状態及び厚さの影響

A. R. Kemp, J. H. Ingmanson & G. S. Mueller

I. E. C., 1939, **31**, 1472

大 杉 友 七 譯

ゴムを熱氣又は種々の壓力下にある酸素中にて促進老化試験する事は世界到る所のゴム實驗室に於て現在實行されて居るが之等の試験は近年に於けるゴムの用途を増さしむる上に重要な役割を持つものである。

こゝ數年來ゴムの酸化機構に關しては多數の報文が公にされて居る⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。その何れを見るも吸収された酸素の量と物理的品質低下の度合とに關聯がある。之等の研究は Geer⁽⁷⁾ が空氣オープン試験を、又 Bierer 及び Davis⁽⁴⁾ が酸素壓試験を標準と考へて居たよりも迅速な老化試験を望む所のゴム製造工業又はその消費工業に取つては特に機宜に適した事である。然し老化試験にて諸種の條件の組合せが考へられるから、その老化機構に於ける多くの變數の影響に就ては深甚なる研究をなすの要がある。

著者等⁽⁸⁾ は先に 60°, 70° 及び 80°C に於ける軟質硫化ゴムの酸化率に關し研究報告したのであるが之等の溫度にては酸化の機構に何等の變化なきものの如く溫度 10°C の變化毎に品質低下の溫度係數が 2.38 なる事を見出した。又事實上ゴムの抗張力を増す短い酸化誘導期の後は抗張力が吸収した酸素量に比例して直線的に衰へる事も判明した。

本研究は前報告の續きであつて 90°, 100° 及び 110°C に於ける酸化の程度を研究し、尙 80°C に於ける加硫の状態及厚さの酸化に對する割合をも調査したのである。

裝置及びやり方は大體前研究に使用した通りである。硫化ゴムの標準試料を乾燥及秤量後水銀柱にて初壓 60.9 ± 0.4 in (154.7 ± 1.0 cm) なる酸素中に 90°, 100° 及び 110°C の溫度にて種々の期間中懸垂せしめ、酸化の進行は壓力計を用ゐて記録せしむる方法を探つた。酸化が期待した範圍に迄進行した時は試料を容器よりはづし、秤量して破斷時の抗張力及伸を測り、同時に酸化しない乾燥試料とその數値を比較した。

配 合 體 の 準 備

3 種の配合體を作る (第 1 表) 配合體 I, II は前の研究に使つた通りである、II は老化防止劑フェニルア

第 1 表 (配合體の組成)

	I	II	III
スモークシート	100.00	100.00	100.00
亞鉛華	20.00	20.00	20.00
硫黃	3.00	3.00	—
ジオルソトリルグアニジン	0.75	0.75	—
フェニルアルファナフチルアミン	—	1.00	—
テトラメチルチウラムチサルファイド	—	—	3.00
	123.75	124.75	123.00

ルフアナフテルアミンを含むだけ I と異なる、III は老化防止剤を含まず又硫黄とチオールソトリルグアニヂンの代りにテトラメチルチウラムヂサルファイドを 3 部使つてゐる。

配合及型シートの作成に關してはアメリカ化學協會物理試驗委員會⁽¹⁾の推奨せる手順に従つた。

温度の影響を含む研究に對し I 配合體のシートは約 15.2cm^2 で 0.19cm の厚さに型づめし 142°C にて正確に 40 分加熱した、同一寸法の III 配合體のシートは 142°C で 60 分加硫した、又同一寸法の I 配合のシートは加硫状態を検する爲めに 142°C で 25, 40, 80 及 150 分間加硫した。厚さの酸化程度に對する影響を検する爲めには II 配合により約 15.2cm^2 で 0.043cm , 0.034cm , 0.140cm 及び 0.190cm の厚さのシートを 142°C で 40 分間加硫した。

I 及 II 配合の加硫時間 (142°C で 40 分) は最高抗張力より僅かに少なかるべき様を選んだのである、25 分加硫は加硫不足で 80 及 150 分加硫は加硫過である。A. S. T. M. C. 型⁽²⁾を試料切斷に使用した、以前に使つたと同じ不銹鋼の加壓器を今回も使用した、老化の影響を評價する爲には A. S. T. M. に準據し平均の抗張力及伸を計算した。

80°C で行つた酸化研究には加壓器を水浴に浸したのであるが今回則ち 90° , 100° 及 110°C では水浴の代りにグリセリン浴を使ひ、その温度の誤差を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以上ならしめない様に調節器を裝備した、その詳細は既報⁽⁸⁾の通りである。

酸化の程度に及ぼす温度の影響

40 分加硫の試料を 90°C で 6~24 時間、 100°C で 2~18 時間又 110°C で 2~7 時間老化した。重量増加及び装置内の壓力減に依て測定したる酸素吸収量及び老化前、後の抗張力並びに伸を第 2 表に收めた。

第 2 表 酸素吸収に對する温度の影響及び物理的品質低下

酸化温度 $^\circ\text{C}$	酸化時間 hr	(酸素吸収量)		抗張力 kg/cm^2	伸 %
		重量増加 %	壓力減 %		
90	6	0.32	0.27	227.1	720
90	9	0.67	0.63	186.6	705
90	15	1.03	1.03	117.4	660
90	17	1.09	0.96	101.9	690
90	24	1.45	1.21	63.6	640
		老化せざるもの (平均)		266.4	700
100	2	0.33	0.31	199.7	715
100	4	0.65	0.60	147.6	710
100	6	0.91	0.77	112.8	680
100	8	1.09	0.98	70.7	670
100	17.75	1.86	1.78	5.1	410
100	18	1.90	1.70	6.3	395
		老化せざるもの (平均)		267.8	700
110	2	0.63	0.49	153.3	680
110	4	1.03	0.85	46.4	565
110	7	1.46	1.25	10.5	370
		老化せざるもの (平均)		266.0	685

重量増加に依て定められた 3 温度に於ける酸化の状況を第 1 圖に示す、但し以前 60°, 70° 及 80°C で得た値も比較の爲に併記して置いた。

第 1 圖 69~110°C に於ける配合の割合

散する酸素の割合は普通の状態で行はれる酸化の場合よりもずつと低いと信じられる、然し乍ら酸化機構に於て變化の可能性もあるのである。例へば過酸化物がゴムの附加分子を酸化に對して活性化する爲に効果を顯はす迄に夫が分解すると云ふが如き場合もある。

上の暗示は薄い試料 (厚さ 0.084cm) を用ゐて 100° 及 110°C に於て酸化を繰返へす際には、酸化の程度は増加すると云ふ事實から幾分支持を受ける譯であるが、酸素の吸収が 0.60% 以上に増す時は酸化の割合の變化は薄い試料の變るに従て變る。

60°, 70° 及び 80°C で行つた前研究によると之等の範圍内では酸化の自働觸媒性なるものは殆んど無視し得る事を知つたが、今回の研究に於ても殆んど影響のない事が判つた。之は Morgan 及 Naunton⁽¹⁴⁾ の得た結果と合致する所である。

第 2 圖は酸素含有量の増加 (重量増加を測定) に従てゴムの抗張力の變化を示す、酸素の加はるに伴ひ抗張力は減少するが夫は酸化温度の高まるに従つてひどくなる之は先の 60°~80°C に於ても同様であつた、何れの場合に於ても抗張力は酸素の吸収量に従ひ直線的に減るらしい。

第 2 圖 3 温度に於ける酸素吸収の影響

先きに 60°, 70° 及 80°C に於ける酸化の行程に於ては老化の時間に比例して直線的に變化する事が知られた⁽⁸⁾ ののであるが 90°C に於ける酸化に對して得たる數値も大體直線的に現はれるのである。然るに 100° 及 110°C に於ける酸化に對して得た數値は酸化の進むに従ひ横軸に向つて傾いた曲線に沿つて現はれて来る。之等の結果は結局かゝる試験條件の下に於ては 90° と 100°C の間に臨界温度なるものがあるらしく、夫より先は均正に酸化が行はれるに對して豫期した通り充分の酸素が使はれない事を物語つてゐる。100°C 及 110°C に於てはゴムの中に擴

今迄實驗した中で (則ち 60°~110°C) 抗張力が 140.6 kg/cm² (則ち 2000 lb/in²) に減少するに要した酸素量を第 3 表及び第 3 圖に示す事とした。此の抗張力の減り方は物理的性質に於て略 50% の品質低下を示すものとして採つたのである。

第 3 表 種々の温度に於て抗張力が 140.6 kg/cm² に低下するに相當する酸素の吸収量と酸化時間

酸化温度 °C	酸化時間	酸素吸収量 %
60	203.00	1.30
70	80.00	1.17
80	32.50	1.08
90	12.50	0.83
100	4.50	0.71
110	2.10	0.65

第3圖 140.6kg/cm²に低下するに要する酸素量 (配合 I)

異なる温度で老化した場合に同一程度の品質低下を示すに到る迄の酸素吸収量を測定した所上記の様に差異のあるのを見出したが夫は二次的反應の増加に歸因するものらしい。60°~110° C の老化試験に於て 50 % 低下に對する全重量差異は僅かに 0.12g 程であつた。Kohman⁽¹¹⁾ は 80°C に於て加硫ゴムの酸化を研究した結果酸素吸収の機構に 2 の別々の反應が含まれて居る事を提案した。その 1 はゴム分子の二重結合の所に酸素が加はるのであり、今 1 は酸化された分子の破壊にある。この分解反應の割合は温度の上昇に伴ひ増大するものと豫期される、而して生ずる所の酸化生成物は恐らく大部分は水で、炭酸ガス、アルデハイド類及酸性物質の少量を伴ふものと信じられる。ゴムの老化試料を貯へたデシケーター(乾燥器)内の P₂O₅ の表面は褐色に變つた、恐らく之は水以外の何等か揮發性酸化物質の吸収に素づくものである。Kolman は酸化の終り頃に彼の裝置の冷却部に強い酸性の水滴の凝縮して居るのを觀察した、Williams 及 Neal⁽¹⁶⁾ は 25°C に於て固狀苛性ソーダに吸収せられたる酸化生成物の存在を報告した、Kemp Birshop 及 Lasselle⁽⁹⁾ は原料ゴムやグッタペルカ炭化水素の酸化に依て炭酸ガス、水、蟻酸及ホルムアルデハイドを検出した。

第 1 圖の酸化過程曲線は 90°C 迄酸化の機構に何等の變化をも示さない様に見えるが第 3 圖にある數値をひろつて見ると酸化機構は温度の上昇につれて連續的に變化しつつある事を示すものとして採り得る。故に促進老化試験に對する温度の條件を吟味するにはそのやり方の條件を定めて無い限り注意を要する。

種々の温度にて研究した老化時間と抗張力の變化を第 4 圖に示す。

第4圖 酸化時間に伴ふ配合 I の抗張力の變化 (60~110°C にて)

抗張力が 140.6 kg/cm² に低下するに要する時間は第 3 表にある通りである、之等の時間を縦軸とし酸化温度と共に坐標上に對數的に點取りして行けば直線

狀の變化が得られる、夫は第 5 圖に示して居るが序に以前の 60°, 70°, 及 80°C の研究も併記して置いた。

此の數値から察するに 60°~110°C の全範圍を通じて低下の割合は温度 7.5°C 増加毎に 2 倍になる事が判る、之が温度 10°C の變化に對して 2.5 なる品質低下の温度係數に該當する、但 2.3 なる係數は 60~80°C の範圍に對して先に報告した所である。

第5圖 配合 I が 140.6 kg/cm² に低下する爲の酸化時間と酸化温度との關係

第6圖 配合Iの抗張力及伸に及ぼす加硫時間の影響

第4表 炭酸ガス中にて重量及物理的性質に及ぼす加熱の影響

温度 °C	加熱時間 (時間)	重量減 %	抗張力 kg/cm ²	伸 %
80	32.5	0.003	296.7	690
110	2	0.055	307.6	700
比較試料			274.5	670

温度だけがゴムの物理性に及ぼす影響を決定するために

努力し、炭酸ガス中に 80°C で 32.5 時間及 110°C で 2 時

間乾燥試料を處置した。之等の時間は酸素中で 80° 及 110°C の温度にて約 50 % の低下を來すに要する時間に相當する、温度 10°C の上昇毎に加硫の温度係数を 2.5 と見做せば之等の加熱期間は加硫時間約 8 分の増加に相當するだらう。第 6 圖は此の量の加熱からは何等の物理性低下も起り得ないがらうと云ふ事を示して居る。之等の試験に於ては酸素は完全に消失したのではなく、試験温度に計算して約 0.2mm の分壓にまで減壓したのである、装置を炭酸ガスにより希望の壓力にもたらす爲めには氣體をぬいたり又充たしたり試験を始める迄に 10 回も繰返したのである、兩方の試験共重量は寧ろ減つた則ち 80°C でやつた時は損失は 0.6mg で 110°C の時は 10mg であつた、但し何れの場合にもゴムは約 18g 使つたのである。抗張力並に伸何れも空白試料より増加を見た、之等の試験に關する數値は第 4 表にある。物理性の善くなつたのは後加硫に因るものと想像される、之等の結果は Dufraisse 及 Etienne⁽⁶⁾ の成績と一致する、彼等は 80°C にて真空中に貯藏した試料が抗張力を増す事を見出したのであつた。

加硫状態の酸化の割合に及ぼす影響

加硫時間が酸素吸収の割合に及ぼす影響を測るために 25, 40, 80 及 150 分間 142°C で加硫したるシートより試料を切り取り 80°C で種々の期間老化せしめた、第 6 圖は破斷時の抗張力及伸の變化を現はし第 7 圖は加硫時間に伴ふ遊離硫黄含有量の差異を示したのである、之等の圖に出てゐる値は第 5 表にある。

第7圖 配合Iの遊離硫黄含有量に及ぼす加硫時間の影響

第5表 物理性の變化と加硫時間に遊離硫黄の含有量

加硫時間 (142°C)分	抗張力 kg/cm ²	伸 %	遊離硫黄量 %
15	189.0	724	—
25	221.9	692	1.11
40	248.3	668	0.74
60	268.2	658	—
80	261.8	652	0.14
150	235.4	676	0.024

重量増加に依て測定した加硫品の酸化の経過を第 8 圖に、又酸素の吸収と之に伴ふ物理試験の數値を第 6 表に示す。

第6表 加硫時間の酸化及び物理性の低下に及ぼす影響

加硫時間 (142°C) 分	酸化時間 (80°C) 時間	重量増 %	容積減 %	抗張力 kg/cm ²	伸 %
25	17	0.20	0.20	279.4	765

25	24	0.32	0.23	280.5	820
"	31	0.42	0.39	237.6	760
"	空白試料	—	—	261.5	730
40	7	0.12	0.13	282.6	725
"	17	0.44	0.38	233.7	710
"	30	0.86	1.06	171.5	685
"	空白試料	—	—	282.6	705
80	7	0.40	0.30	195.8	615
"	17	1.39	1.30	67.8	460
"	23	1.94	1.80	22.8	315
"	空白試料	—	—	266.1	640
150	4	0.49	0.39	101.6	525
"	7	1.22	1.09	20.4	300
"	11	1.71	1.57	17.6	300
"	空白試料	—	—	236.6	650

第 8 圖 配合 I の酸素吸収の割合に及ぼす加硫時間の影響

の量をば重量増加によつて測定した數値も加硫時間並びに他の變數と共に書き入れた。之等の曲線は 142°C で 40 分以上の加硫に對しては 5 時間の酸化時間でも酸化の割合が急速に加はる事を示して居る。

第 9 圖 80°C にて一定期間老化した際に酸素吸収量に及ぼす加硫時間の影響

此の數値は當配合に於ては酸化の割合が加硫時間の加はるに際し急速に増す事を物語つて居る。加硫不足品(142°C にて 25 分)及工業加硫品(142°C にて 40 分)に對しては酸素吸収の割合が老化時間に比例して現はれるが過硫化品(142°C にて 80 分及 150 分)に對してはその割合が老化の進行につれて加速度的に現はれる。第 8 圖に示された點から考へると酸化曲線は原點よりも外で時間軸と交叉する、然し壓力記錄圖は壓力が出發點から均一に減少する事を示してゐる。

促進又は自働觸媒酸化の影響は第 9 圖に於て明瞭に示して居る。80°C で 5, 10, 15 及 20 時間老化したる場合に取り込む酸素

之等の成績は Morgan 及 Naunton⁽¹⁴⁾ の提案則ち——自働觸媒的效果は老化防止劑が總て消費されて後現はれ始めると云ふ——を支持しない、つまり老化防止劑の全部はこの自働觸媒性を現はすに要する短期間老化に於て消費されて仕舞ふのでは恐らく無からう。

第 10 圖 80°C に於て一定量の酸素吸収により配合 I の抗張力に及ぼす加硫時間の影響

吸収した酸素の與へられた量に對して品質低下に及ぼす加硫時間の影響を第 10 圖に示す。酸素の吸収に従つ

て抗張力は加硫時間の直線函数的に衰へる。第 10 圖中一番上のは乾燥はさしたが老化はせしめない配合の抗張力を示して居り参考にして宜しいものである。

此の曲線は抗張力が増して行つて約 40 分加硫で最高に到る事を示してゐるが、之則ち工業的加硫であると考へられる、そして夫から加硫時間の増すにつれて漸次減少して居る第 10 圖中此の外の曲線は酸化後、たとひ 0.3 % の酸素含有量のものでも加硫時間が延びる程抗張力がどんどん減少する事を示す。

之等の結果は我々の研究に使つた促進劑とやゝ似つたヂフェニルグアニジンで促進せしめた配合を研究した所の Dufraisse 及 Etienne⁽⁶⁾ の近頃の報告とは合致しない。加硫過にするよりも寧ろ最高加硫の一寸手前で加硫不足にする事が常に利益である事は一致するが、氏等は酸化可能性が加硫時間の函数として不規則に増加せず反つて判然たる恒數となり或ひは極大値の一寸手前で減少さへすると述べてゐるのである、之は單に我々の得た結果に反するのみならずゴム工業者の一般的経験にも反する所である。

我々の研究の結果は加硫度が高まれば高まる程酸素吸収の割合が急速になる事を示して居る所の Marzetti⁽¹²⁾ Kirchoff⁽¹⁰⁾ Stevens⁽¹⁵⁾ 及 Kohman⁽¹¹⁾ 等の結果と並びにゴム工業家達の結果とも一致する。

加硫時間は又一定の物理的低下に相當する酸素吸収量にも重要な關係を持つて居る。第 11 圖は抗張力が 140.6 kg/cm² に低下するに相當する酸素の量は加硫時間の加はるに従ひ急速に減少する事を示す。

第 11 圖 加硫時間を變更したる場合
80°C にて 140.6 kg/cm² に低下する
に要する酸素量(配合 I)

良好なる工業的加硫品に對しては之に要する量が約 1% である、極端な加硫過 (150 分) に對しては酸素の必要量が僅に 0.30 % である、40 分加硫のものに要する酸素量を示す點は第 6 表に與へられた數値から數衍したものである。

酸化の割合に及ぼす厚さの影響

Williams 及 Neal⁽¹⁶⁾ は老化防止劑を含まないゴムを用ひ 100°C にて得た酸素吸収曲線が酸化の均一な割合を示さなかつたと報告したが彼等の研究はゴムの中に於ける酸素の不足に依る事を指示してゐる、彼等は又斯かる不足が 4mm (0.157in) のゴム絲に於ても 26°C で酸化した場合に起つた事を示してゐる、之等の研究では最初の酸素壓は大氣壓であつて酸化の進行につれ減少したのである。

80°C で 3.5 kg/cm² (50lb/in²) なる酸素壓の下にて、酸化の割合に及ぼす厚さの影響を定めるために配合 II を使つて研究した。此の配合體は 1% のフェニルアルファナフチラミンを老化防止劑として含んでゐるが夫は餘り早く品質低下を來たさない爲に使つたのである。型作りしたシートから約 0.43, 0.84, 1.40 及 1.90mm (0.017~0.075 in) の試料を切り取り使つた。普通の促進老化法に倣つて酸化を行つた⁽³⁾。但し 80° 及 3.5kg/cm² の酸素壓使用、老化期間は 48 96 及 144 時間とす、夫々の厚さの試料 6 片宛を同時に老化せしめた、全重量を約 50g 又はゴム炭化水素として 36g とした、此の裝置に使はれた全酸素量は約 29g であつた。

酸素吸収は只重量増加によつてのみ測定した夫はかゝる人工老化試験に於てはいつも酸素が非常に過剰にあるので壓力が殆んど均一に保たれるからである。

第 7 表 酸化の割合に及ぼす厚さの影響

老化時間	厚さ cm	重量増加 %	抗 張 力		伸	
			老化前 kg/cm ²	老化後 kg/cm ²	老化前 %	老化後 %
48	0.043	0.63	267.8	229.9	630	680

48	0.084	0.63	269.2	224.3	630	670
"	0.140	0.63	266.1	226.4	680	680
"	0.190	0.64	265.8	224.6	685	680
	平 均	0.63	267.1	226.3	681	678
96	0.043	1.04	267.8	147.3	680	625
"	0.084	1.09	269.2	154.3	680	620
"	0.140	1.20	266.1	157.5	680	630
"	0.190	1.18	265.8	145.5	685	615
	平 均	1.13	267.1	151.1	681	625
144	0.043	1.49	267.8	115.6	680	610
"	0.084	1.50	269.2	111.4	680	600
"	0.140	1.52	266.1	113.5	680	585
"	0.190	1.57	265.8	112.5	685	580
	平 均	1.52	267.1	113.3	681	594

老化に基づく重量増加及び破断時に於ける抗張力及伸の減少は第7表にあり、厚さの差異から来る試験成績の差異は極僅少にして無視してもよいと考へられる、此の結果は 0.43~1.90mm なる試料の厚さの差異に於ては本試験の條件の下では酸化の割合又は抗張力の低下の上に差異を認められない事を示してゐる、此の配合體を用ゐて 140.6kg/cm² に到る低下は酸素 1.3 % を加へると起るが、之は此配合を用ひて以前に研究報告した所と全然一致する⁽¹⁾ 此の酸素の 1.3 % なる値は老化防止劑を含まない配合について得た約 1.08 % なる數値と比肩し得る、此の差は老化防止劑によつて取られる酸素に因るのであらう。

テトラメチルチウラムヂサルファイドで加硫したるゴムの老化

テトラメチルチウラムヂサルファイドのみで加硫したるゴム配合體は酸化に非常に抵抗する事が知られて居る、かゝる理由から若しかゝる配合體の酸化機構が硫黄を含んで促進されたゴム配合體のものと違つてゐるか

如何かを決めるのは望ましく思はれた。

第 12 圖 配合 III の 80°C に於ける酸化の割合

配合 III の試料を 80°C で 504 及 978 時間酸化した、但その試料は 142°C で 60 分間加硫した型シートから切り取つたもので、之は 142°C ではその工業加硫が 15 分であるから 300 % 加硫過なる事を示してゐるのである。60 分加硫品の抗張力は 15 分加硫のものと同様であつた。酸化の割合を示す所の數値は第 12 圖にあり又その適切なる數値は第 8 表に示した。

第 8 表 配合 III の酸素吸収量及物理性低下 (80°C にて)

酸化時間	酸素吸収量		抗張力 kg/cm ²	伸 %
	重量増加 %	壓力減 %		
504	0.51	0.57	144.1	720

978	1.05	1 17	49.9	660
空白試験			235.5	670

此の配合の酸化する割合は研究した他種の配合に比較して非常に低い事が判つた。外の配合と共に酸素吸収量はこの試験条件の下では酸化時間の直線函数として變化した。酸化の機構は硫黄を含んだ配合體——但その割合が比較的少い所の——の場合と同じ様に見える。140.6kg/cm²の抗張力低下に相當する酸素の吸収量は重量増加によつて測定したのであるが夫は 0.57 %であつた。之は然し乍ら 50 %の低下を表はすものではないと云ふ理は最初の抗張力が硫黄を硫化劑として含む所の配合體から得るものよりも低いのであるから、抗張力が半減するに相當する酸素量は 0.72 %であつた。

硫黄を含む配合體の適正加硫及加硫過により得た結果を基として此の場合に於ける半減低下に對する酸素量は工業加硫の配合に對しては割高であるかも知れん。他方に於てテトラメチルチウラムヂサルファイド式の加硫は硫黄—ヂオルトトリルグアニヂン配合體の場合に要するよりも少い酸素で與へられた物理的品質低下を來たし得るかも知れんが此點を明かにするには更に研究を要する。

總 括

1. 60°, 80°C の範圍に於けるゴムの酸化の研究を更に 90°, 100°, 及 110°C迄推し進めた。
2. 抗張力の質的低下を表はすべき酸化の割合は 60°~90°Cに於ては老化の時間に比例し直線的に表はさる、然るに 100° 及 110°Cに於ては時間の直線函数としてより稍々離れ酸化が進むに従ひ減少する。
3. 酸化の割合は温度の上昇に伴ひ増加する、60°~110°Cを通じて温度 7.5°Cの増加に對してその割合は倍加する、之は酸化の温度係數に相當する。
4. 抗張力は老化時間又は酸素の吸収量に従ひ直線的に低下する。
5. 抗張力の半減に相當する酸素吸収量は、重量増加により測定したるに、酸化温度により異なる、60°Cにてはの場合酸素量がゴム炭化水素含有量に對し 1.30%を要したるに 110°Cにては 0.65 %許りでよい。
6. 酸素を炭酸ガスに依り置換したる氣中にて試料を熱する時は恐らく緩加硫效果の爲めに抗張力を増すのであらう。その理は 80°Cに於ても 110°Cに於ても抗張力が半減する爲めには同一期間を要したから。
7. 加硫時間を増すにつれて酸化の割合が増す加硫過ゴムの場合には自働觸媒的なものの如し。
8. 加硫時間の増すに従ひ、抗張力に與へられた減衰を來すに要する酸素の量は減じて来る。
9. 老化防止劑を含む試料の 0.43~1.90mmなる厚さの差異は、80°Cで 3.5kg/cm²なる酸素壓の下にて老化を行ふ時は、吸収された酸素量若しくは抗張力低下度に影響を及ぼさない。
10. 硫黄の代りにテトラメチルチウラムヂサルファイドを加硫に使用時は酸化の機構に何等の變化を認めない然し酸化の割合は減少する。

引 用 文 獻

- (1) Am. Chem. Soc. Div. Rubber Chem. Phys. Test. Comm., *R. Age. (N.Y.)*, 1930, **26**, No. 8, 429
- (2) *Am. Soc. Testing Materials, Tentative Standards*, 1936, 1109.
- (3) *Ibid.*, 1117.
- (4) J. M. Bierer & C. C. Davis: *I. E. C.*, 1924, **16**, 711.
- (5) H. I. Cramer, I. J. Sjöthun & L. E. Oneacre: *Proc. R. Tech. Conf., London*, 1938, 57°.
- (6) Ch. Dufrainse & A. Etienne: *R. Chem. Tech.* 1938, **11**, 282.

- (7) W. C. Geer: *I. R. W.*, 1916, **55**, 127.
- (8) J. H. Ingmanson & A. R. Kemp: *I. E. C.*, 1938, **30**, 1168.
- (9) A. R. Kemp, W. S. Bishop & P. A. Lasselle: *Ibid.*, 1931, **23** 1444.
- (10) F. Kirchoff: *Koll. Z.*, 1913, **13**, 49.
- (11) G. T. Kohman: *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 226.
- (12) B. Marzetti: *Giorn. chim. ind. applicata*, 1923, **5**, 122.
- (13) A. G. Milligan & J. E. Shaw: *Proc. R. Tech. Conf., London*, 1938, 537.
- (14) L. B. Morgan & W. J. S. Naunton: *Ibid.*, 1938, 599.
- (15) H. P. Stevens: *J. S. C. I.*, 1918, **37**, 305 T, 340T; 1919, **38**, 192T.
- (16) I. Williams & A. M. Neal: *I. E. C.*, 1929, **21**, 1008.