譯文及資料

光による未加硫ゴムの酸化

J. T. Blake and P. L. Bruce

Simplex Wire & Cable 會社

I. E. C., 1941, **33**, 1198~1201

河 岡 豊 譯

要 旨

前報告に於て著者は、未加硫ゴムに光をあてた場合に起る粘着化は酸化に原因することを示した。或る物質は此速度を非常に早めるが、或るものは殆ど完全に此粘着化を阻止する。未加硫ゴム中にあつて外觀的に明かに粘着性を増加せしめたものは所謂老化防止劑であつた。粘着化は酸化の程度に比例してゐることを證明することは出来なかつた。又その結果は總て定性的で單に自己判斷に基くものであつた。

本報告に於ては光の存在に於て種々なる温度で此酸化を定量的に研究する裝置を考案した。此定量實驗は一般に前結果を確認した。此研究は豫備的のものではあるが、酸素の吸収は時間に對し殆ど直線的であることが發見せられた。所謂老化防止劑は之等の條件下に於ては酸化を促進する。ゴムの素練りとその酸化度の測定との間に時間を置くと測定値にかなりの相違を生ずる、之は恐らく過酸化物の生成に原因するものと思はれる。添加物質に原因する試料の不透明は酸化度を減少せしめる。接觸的に作用する物質を加へた試料、及び加へざる試料を作り、之を明所及び暗所に於て酸化し、比較的酸化率を測定した。酸化は空氣及び酸素中で行つた。酸化の程度は、普通ゴム中にあつて酸化阻止に關與しない物質（譯註、充填劑）に依て阻止せられる。

緒 論

空氣の存在に於て未加硫ゴムに光を當てると粘着性となり、更に進むと流れ出す様になる。光の性質及び強度はその變化速度には影響を及ぼすが考慮するに足らない。多くの場合酸化作用は過酸化物の生成と Russell 効果を伴ふ。

光による粘着化は、正又は負の有機觸媒の作用に敏感である⁽¹⁾。加硫ゴムに於て通常老化防止劑として使用せられてゐる多くの物質は、粘着化を起させる正の物質である。他の物質の多くは粘着化を阻止する爲に有效である。そして多くの場合これ等は市販の老化防止劑の粘着化作用を完全に抑制する。従て老化防止劑は、或條件の下に於てはゴムの酸化を助長し、或場合には酸化を抑制する 2 重の作用をなすことが可能と考へられる。

本論文は原料ゴムの酸化の速度を定量的に研究する方法及び裝置に就て述べたものである。前報告⁽¹⁾に於ては、原料ゴムの粘着度は止むを得ず全く外觀と觸覺から判斷した。粘着度は光に當てた時間と共に増加した

が、多くの場合最高に達した後は再び減少した。我々は此粘着性の減少は更に酸化が進行せることに原因してゐると推定したのであるが、之を證明することは出来なかつた。又異つた物質を含有するゴムが同程度の粘着性を示した場合に、同程度に酸化せられてゐるものか否かを證明する事實は發見出来なかつた。加硫ゴムの酸化は普通高温に於て、又屢々加壓下に於て空氣又は酸素に當てゝ研究せられてゐる。切斷時に於ける扯斷力又は伸張率の減少が酸化程度の尺度として取られてゐる。アセトン可溶性物質を定量してゴムの酸化を追求することも試みられてゐる^(3,4,12)。未酸化のゴムはアセトンに可溶で、酸化せるものは之に可溶と考へられてゐる。Stevens 及び Gaunt⁽¹⁰⁾ はアセトン抽出物の測定により、光に當てた後のラテックス浸漬布の劣化を評價した。彼等はフェノール系物質及び第一級のアリル・アミンは保護作用を有することを發見した。Dufraisse は⁽⁵⁾ 直接に加硫ゴムの酸化速度を研究し、普通の方法で得られる結果よりも、むしろ與へられた條件下に於て試料が酸素を吸収する速度の方がより使用生命に近い眞實の數値を與へると結論した。彼は從來の促進老化方法のあるものは數日もかゝるに反し、此方法に於ては酸化の程度は 2~3 時間で確かめられるが故に實際的に便利であると信じた。Milligan 及び Shaw⁽⁸⁾、Morgan 及び Naunton⁽⁹⁾ は差壓管中で加硫ゴムによる酸素の吸収を研究した。

装 置

Dufraisse, Milligan 及び Shaw, 或ひは Morgan 及び Naunton の使用したものは全く望ましいものではない。前者に於ては酸化が種々なる壓力下で起ることになる。

粘着化する程度はガラスの器を使用しても石英を使用しても殆ど同じである。擴散せる日光に當てた場合には粘着性は同じ特性を示すが光の強さが減少する爲徐々に粘着化する。従つて紫外線は必須のものではなく、ガラスで何か適當なる裝置が出来るとの結論に到達した。

裝置(第 1 圖)は 20mm の穴のあいたパイレックス・ガラス管よりなり、一端は擦合せガラス栓で閉ぢてある其反對の端には長さ約 75cm で 3mm の穴のあいた水平管をとりつけてあり、小管の先は開いてゐて直角に曲げ水銀の受器に浸漬してある。試料は有栓管の部分に置き光にあてる。酸素の吸収が進むに従つて水銀は小管に流れ込むからその距離を測定する。測定前に裝置は常に輕くたゞいた。讀みを立方體に換算出来る様に、各管は注意深く多くの點に於てブレットで補正し、補正表を作つた。大氣壓の變化が讀みに影響するを以て、盲驗用細管は常に同じ條件に保ち、その讀みを實際使用する管のそれと比較した。管は水平に保持せるを以て裝置中の空氣は殆ど恒壓である。恒温となす爲吸収室は恒温槽、電氣バルブ、冷却コイル、扇風機をもつた箱の中に納めた。箱の中の熱を保つ爲及び光を入れる爲に上部はセロファンで覆つた。セロファンは可視光及び紫外線に對し全く透明である。ゴム試料はシートを 105°C (221°F) に於て加硫プレスでプレスし、常に同じ大きさのものとなした。ゴム試料は總て 1.9×12.7×0.16 cm で 3.5g のものである。各管に於けるガスの容積はガラスの小片を入れて同一にした。盲驗用の管には試験中の試料の容積に等しいガラスを更に加へた。裝置を使用するに當つては先づ試料を管に入れ、箱は暗用におき、その間溫度は實驗溫度より約 3°C 高くしておいた。實驗溫度に冷却せる時水銀は管の水平面に迄上る様にした。暫時放置し、水銀の位置を讀取り光を送る。次に適當な間隔を置いて讀取り、補正表より cc 數を求める。吸収せられたる cc 數は盲驗用の管の變化から補正した。3 個の試料管と盲驗用の管はこの裝置に於ては同時に操作することが可能である。

この裝置を取扱ふには 46°C (115°F) が適當であることが明かになつた。光源用としては General Electric

S-1 ランプを使用し、試料からの位置は 18" (46cm) とした。

試料は總て同じ梱より取つたのであるが、時にはベール・クレープの酸化の程度をチェックすることが困難の場合もあつた。操作の條件は明かに同一であつた。試料間に相違の生じたのはシートを素練したり、プレスしたり、或ひは酸化率を測定する間に時間の遅れがあつた爲であらうと考へられる。ベール・クレープのシートは普通の方法で素練し、プレスしたる後、使用前に種々なる間隔を置いて室温に於て暗所に放置した。試料を 10 日間放置せる後の酸化程度は新しく素練りし、プレスせるものゝ約 2 倍であつた。仍て此誤差の原因を消去する爲に、總ての實驗に於て特別の注意を拂つた。

酸 化 程 度

ベール・クレープを短時間素練りし、シートをプレスし、試料を前記装置中にて空氣にさらした。次の實驗値は得られたる讀みの代表的のものである。

時間, Hr.	吸収, cc.	時間, Hr.	吸収, cc.
0.17	0.04	3.08	0.28
0.58	0.05	19.2	1.41
0.17	0.19	19.5	1.44
1.50	0.24	25.5	1.72
2.58	0.20	44.5	3.08

第 1 圖 酸 化 研 究 用 装 置

此數字を點綴すれば第 2 圖の如くである。此關係は明かに直線的である。直線は正確に原點を通つてゐないが、之は恐らく初めに光をあてた時に溫度が亂れたことに原因してゐると考へられる。吸収率は、使用せる特定の大きさの試料が 1 時間に吸収せる cc 數を點綴せる直線の傾斜に依て表はされる。ベール・クレープに就て 3 回測定せる結果は次の如くである。

ベール・クレープ No.

吸収率 (46°C), cc/Hr.

1	0.069
2	0.069
3	0.062
平均	0.067

阻止劑 前報告(2)に於て硫黄、ベンゼン及びハイドロ・キノンは粘着化防止に有效なる藥品であることが發見せられた。之等の物質各々 2% をベール・クレープに練り込み混和物の酸化率を測定せる結果は次の如くである。

添加せる物質	吸収率 (46°C), cc/Hr
なし	0.067
2 % 硫黄	0.028
2 % ベンゼチン	0.014
2 % ハイドロキノン	0.014

之等の物質は光による原料ゴムの酸化速度を相當に阻止することが明かである。

酸化防止剤 前報に於て 2, 3 の普通の老化防止剤を促進することが明かにせられた。4 種の老化防止剤の各 2 % をペールクレープに練込み酸化率を測定した。

添加せる物質	吸収率 (46°C), cc/Hr
なし	0.067
2 % フェニル-β-ナフチル・アミン (エーヂライト・パウダー)	0.076
2 % α-β-ナフチル- <i>p</i> -フェニレン・ジアミン (エーヂライト・ホワイト)	0.043
2 % トリメチル・ジヒドロ・キノリン (エーヂライト・レジン D)	0.062
2 % フェニル・フェノール (パラゾン)	0.050

第 2 圖 素練せるペール・クレープの實驗値

ゴム試料は何れも盲験よりずっと粘着性が大であつたが、之等の老化防止剤を入れたる試料の酸素吸収量は、盲験のそれより均一に高くはない。

老化防止剤のパーセント エーヂライト・パウダーの量を變化せしめた數種の試料について酸化率を測定せる結果は次の如くである。

% エーヂライト・パウダー	吸収率 (46°C), cc/Hr
なし	0.067
0.5	0.090
1	0.076
2	0.076
4	0.071

0.5% の老化防止剤を加へたものは著しく酸素の吸収率を増してゐるが、更に増量せるものはかへつて減少してゐる。この事實は物理的の外観との關係と相反してゐる粘着性は老化防止剤の増量と共に階段的に増大してゐた。

エーヂライト・パウダーは室温に於て原料ゴムに約 1% 可溶である。此量以下であると明るい透明なゴムであるが、増量すると漸次著しく不透明となる。不透明なゴムを光にあてると、光に表面だけに作用する爲、酸素の吸収量はかなり低下すると考へることが出来る。斯る場合には、酸化は主として表面に起り、透明な物體の場合には、全體的に酸化せられるものと思はれる。不透明の場合には低度の表面吸収が行はれるであらうが、しかし粘着性の發生には影響を及ぼさない。

充填剤の影響 不透明にする爲に、ペール・クレープに種々なる充填剤を添加した。シートをプレスし酸素の吸収率を測定した。各々の場合の關係は直線であつた計算に依て得られた恒数は次の如くである。

%	物 質	cc/Hr
ブランク	ペール・クレープ	0.067

5	二酸化チタニウム	0.020
2	亜鉛華	0.020
5	亜鉛華	0.010
5	ホワイトニング	0.036
1	P-33 カーボン・ブラック	0.018

少量(2%)の亜鉛華を添加すれば、その吸収率は、透明なベール・クレープの場合の数字の約1/3となる。更に多量の亜鉛華を加ふればこの値は更に小さくなる。5%の二酸化チタニウムを添加せる場合、1%のP-33 カーボン・ブラックを添加せる場合は何れもベール・クレープの吸収を、元の場合の1/3に減少せしめる。5%のホワイトニングを添加すればかなり吸収を減少せしめるが、他の充填剤の如く著しく不透明にするとはなく、従てそんなに効果的でない。

之等の結果は種々なる老化防止剤について得られた變則的實驗値を説明する事の可能性を暗示してゐるものである。之等の物質をゴムに添加すれば何れの場合も表面の粘着化の發達を増加する。然し乍ら之等の物質はゴムに不溶である爲不透明となり、全酸素吸収量が比較的少なかつたのであらう。

充填剤の酸化と其の影響 エーザライト・ホワイトとエーザライト・パウダーを別々に含有するベール・クレープの試料に充填剤を混和し、空氣の存在に於て光を當てた。酸化率は次の如くである。

老 化 防 止 剤	充 填 剤	cc/Hr
—	—	0.067
—	2%亜鉛華	0.020
2%エーザライト・ホワイト	—	0.043
2% "	2%亜鉛華	0.037
2%エーザライト・パウダー	—	0.076
—	2%二酸化チタニウム	0.020
2%エーザライト・パウダー	"	0.055

老化防止剤を含有するクレープ試料に充填剤を添加せるものは、充填剤を含有せざるものよりも吸収率が低かつた。之に反して、老化防止剤と充填剤を含有するゴム試料は、充填剤のみを含有する試料よりも吸収率がかなり高かつた。一定の不透明度を與へる迄充填剤を使用することによつて、老化防止剤は光に當てた場合にベール・クレープの酸化を明確に促進する。

充填剤と阻止剤の影響 ベール・クレープ試料に夫々2%のハイドロ・キノンと2%の硫黄を混和し、各々に5%の二酸化チタニウムを添加した。その吸収率は次の如くである。

添加せる物質	充 填 剤	cc/Hr
—	—	0.067
—	5%二酸化チタニウム	0.020
2%硫黄	—	0.028
2%硫黄	5%二酸化チタニウム	0.009
3%ハイドロ・キノン	—	0.014
2%ハイドロ・キノン	5%二酸化チタニウム	0.009

一定の不透明度になる迄二酸化チタニウムを添加すれば、光の存在に於けるベール・クレープの酸化率減少剤としてのハイドロ・キノン及び硫黄の効果を増大し得ることが明かである。

酸化促進剤の影響 過酸化ベンゾイルは有機物の酸化剤として周知である。RPA2は素練中にゴムの破壊

速度を増加する故を以てゴムの酸化觸媒と考へられてゐる。之等の物質各 2 % を含有する試料の酸化速度を測定した。

添加せる物質	吸収率(46°C), cc/Hr
なし	0.067
過酸化ベンゾイル	0.305
RPA 2	0.163

之等の試料は何れも短時間に粘着性となり、酸化速度が著しく増大せる結果と一致してゐる。

加硫促進剤の影響 促進剤が酸化率に及ぶ影響を知らんとし、ゴム試料をメルカプト・ベンゾ・チアゾール及びデフェニル・グアニジンと混和した。之等の試料は、盲験に比較して酸化率は僅かに減少する結果が得られた。

温度と光の影響 抵抗式コイル加熱器を用ひ 66°C(151°F) で實驗した。此温度に於ては生ゴムの酸化は充分速かに行はれ光の中に於ても暗所に於ても測定出来る。46°C は實際的でない。

硫黄、ベンゼン或ひはハイドロ・キノンを含有するベール・クレープの試料は、光の中に於ても、暗所に於ても、その酸化速度は實質的に同程度である。

ブランクのベール・クレープ試料は光の中に於ては、暗所の 4 倍の速さで酸化する。エーザライト・パウダーを含有するベール・クレープは、此温度に於て、光の中に於ては暗所の約 6 倍の速さで酸化する。

酸素の影響 上記の實驗は總て空氣中で行つた。空氣は約 20 % の酸素を含有するものなるを以て純粹の酸素を使用すれば酸化速度は 5 倍になることが期待せられると考へられる。酸素中で測定せる結果と、之に相當する空氣中で測定せる結果は次の如くである。

添加せる物質	(46°C)cc/Hr	
	空 氣	酸 素
2 % エーザライト・パウダー	0.076	0.095
2 % エーザライト・ホワイト	0.043	0.064
2 % 二酸化チタニウム	0.020	0.039

酸素を使用すれば速さは幾分増加するが、増加率は比較的小さい。結局酸化率は酸素の分壓に比例しないと結論せられる。此結論は、酸素がゴムに充分速かに浸透擴散する如くに試料の形が出来てゐない場合には、酸化速度は酸素の分壓に無關係であることを示せる Williams, Neal⁽¹¹⁾ 及び Morgan Naunton, の結論に幾分類似してゐる。

ゴ ム 溶 液

ゴム溶液に光をあてると粘度が増加するこの作用は恐らく酸素に原因してゐると思はれる。この行程は光による粘着性の發生と同斷であり、そして同じ試薬によつて阻止せられ、或ひは促進せられると推定した。

スモーク・シートをベンゾール溶液中に擴散せしめて多數の透明なゴム溶液を調製した。溶液は 5.5 % ゴムを含有するものとなした。之を 3 つに分けた：1 つはブランクとし、第 2 にはゴムに對し 2 % のエーザライト・パウダーを、第 3 のものには 2 % のベンゼンを加へた。

之等の各溶液の粘度は 27°C (81°F) で Stormer の粘度計を使用して測定した。之に使用する分銅は普通は 100 g であるが此場合に 600 g のものを使用した。溶液はガラス瓶に入れ 18 吋の距離から S-1 ランプで 18

時間光を當てた。再び粘度を測定せる結果は次の如くである。

添加せる物質	粘度, 分	
	原試料	光にあてた後
なし	2.82	0.41
エーザライト・パウダー	2.96	0.085
ベンゼン	2.80	1.62

エーザライト・パウダーは粘着發生の活性劑で光の中に於ける粘度の減少を促進し、之に反しベンゼンは阻止劑として作用することが明かである。

考 察

前報にて報告せる未加硫ゴムの酸素吸収に關する定性的結果を定量的測定によつて確かめた。多くの普通の市販老化防止劑は此種の酸化の活性なる促進劑である。硫黄、ハイドロキノ、ベンゼンの如き物質は此種の酸化をかなり阻止し、酸化に對する保護劑と考へられる。透明なる原料ゴムは光の存在に於て、不透明なゴムより多少速かに酸化せられる。加硫ゴムを劣化してふに必要な酸素の必要量に關する圖^(2,6,7)の間には幾分一致せざる處があるが、大體に於て1%吸収すれば完全に劣化してふと結論せられる。我々の實驗結果からの計算によると35gの生ゴムは3ccの酸素を吸収すると粘着性となる。之は上述の條件下に於ては0.05%に相當するものである。此量は加硫ゴムを破壊するに必要な量としては微々たるものである。一方粘着性の生ゴムは加硫しても到底使ひものにならないことが知られてをり、扯斷力は低下するが、然し、普通のゴムに於て得られる値より稍低い程度である。

我々の實驗値によれば、光の中に於ける生ゴムの酸化は、時間に對し直線的と思はれる。文獻^(9,10)によれば直線關係が得られてあるが、然し乍らKohman⁽⁶⁾に依ればS型の曲線となり、之は自己接觸反應であるとなした。直線關係は外觀上零次反應である。これは酸化の速さは酸素の量に無關係なることを暗示するものであらう。酸素の濃度が増加しても酸化速度は極僅かしか増加しないことを示してゐる更に明瞭な事實がある。多數の條件中で實驗せる結果によれば酸素の擴散速度を變化することが出来る。溫度が低いとか、觸媒の阻止作用の結果として酸化の遅くなる場合には擴散速度を制御することは出来ない。之等の條件下に於ては酸化率は酸素の濃度の影響は受けないことは有り得ることである。酸化のチェイン・セオリーは恐らく零次反應に一致するものであり、そして之を論據として老化防止劑の作用を説明してゐる説がある。此説のあるものには過酸化物の存在を考へてゐるものもある。然し乍ら前報告でRussell効果の測定に依つて示せる如く、過酸化物の生成は屢々アセトン可溶物に關連し、必ずしもゴム炭化水素とは關連してゐない。

市販の老化防止劑が暗所に於て加硫ゴムの酸化を阻止することはよく知られたことであるが、我々は、他方に於て、此同じ物質が光の中では生ゴムの酸化の促進劑となることを明かにした。ゴムの酸化及び老化防止劑の機能を満足に説明出来る理論は何れも之等の物質の變則的行爲を考慮せるものでなければならない。

引 用 文 獻

- (1) Blake and Bruce, *Proc. R. Tech. Conf., London*, (1938), 736.
- (2) Cramer, Sjothun, and Oneacre, *Ibid.*, (1938), 572.
- (3) Davey, *J. R. I.*, **4**, 493 (1929). (4) *Ibid.*, **5**, 386 (1930).
- (5) Dufraisse, in Davis and Blake's "Chemistry and Technology of Rubber," A. C. S. Monograph

- 74, P. 489, New York, Reinhold Pub. Corp., 1937
- (6) Kohman, *J. Phys. Chem.*, **33**, 226 (1929).
- (7) Margetti, *Giorn. Chim. ind. applicata*, **5**, 122 (1923)
- (8) Milligan and Shaw, *Proc. R. Tech. Conf., London*, (1938), 537.
- (9) Morgan and Naunton, *Ibid*, (1938), 599. (10) Stevens and Gaunt, *Ibid*, (1938), 686.
- (11) Williams and Neal, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 874 (1930).
- (12) 山崎, 奥山, *Rubber Chem Tech.*, **3**, 378 (1930).

捏練ゴム及びラテックスより作りたる 加硫ゴムの引き伸ばし曝露試験

W. J. Potter

(*I. R. W.*, 1940, **103**, No. 2,41)

矢 部 康 一 (石 黒) 譯

緒 論

“大氣龜裂”として知られたゴムの劣化はゴム製品の老化中最も重要な因子である。多くの研究により此等作用はゴムが引き伸ばされた時に表はされ、又緊張の度合によつて龜裂に多少の差を生ずる事が判つた。面白いことには曝露時間が短時間の時は 5 % から 25 % 程の低い伸張率の場合に大氣龜裂による抗張力の最も大なる減少が現はれ、伸張率の大きなものと非伸張の物との抗張力は殆んど同程度である。

併し Kelley, Taylor 及び Jones⁽¹⁾ 氏等は此等現象に就て長時間曝露せる場合は伸張率の大なる試料は伸張率の低い物より非常に早く劣化する事を示した。彼等は「此は多分試料が強い伸張力にて龜裂し始めた時は、龜裂は大きく開けて新しき表面が日光に曝されるに反し弱き伸張力に於ける試料の龜裂は大きく開かれず龜裂の新しい表面は直射光線から蔽はれると云ふ事實によるのであらうと説明した。

Hausalter⁽²⁾ 氏は若し伸張された状態でオゾンに曝されるならばゴムの劣化は非常に短時間に生ずるであらうと云つた。Williams⁽³⁾ 氏は曝露された周囲に於けるオゾンの存在を化學的に證明して“大氣龜裂”を生ずるにはオゾンが必要であり、日光は直接的には必要でない事を證明した。明らかに日光の紫外線はゴムを破壊する所のオゾン化された空氣を生ずる。Somerville 氏等⁽⁴⁾ は引き伸ばされたゴムの日光とオゾンによる老化が極似して居る事を示した。彼等の實驗結果は前述の方法で曝露されたゴムに 5 % から 25 % の間に非常に明らかな“臨界伸張率”の存する事を示して居る。

一方 Hausalter, Jones, Schade⁽⁵⁾ 氏は日光及びオゾン中に於ける最大龜裂は特定な伸張率よりも特定な張力に於て最も多く生ずる様に思はれると述べて居る。彼等は非伸張ゴムはオゾン中に長時間置いても劣化しない事を知つた。

遂に Kearsley⁽⁶⁾ 氏はゴム表面にオゾンの作用により生じた皮膜は殆ど伸張性を持たぬから僅かの張力によつて龜裂を生ずるのでゴムに對する張力は極く僅かに龜裂を生ぜしめてゴム中にオゾンの浸透とその局部的の接觸を許す。一方大なる伸張にては龜裂は大きく開け、大なる面積がオゾンの作用を受けるが、此の事實は明