譯 文 及 資 料

酸素ポンプ、ギヤーオープン及空氣ポンプ 試験の比較

E. W. Booth

永 井 宏 譯

(*Rubber Age* (U. S. A.), 1934, 34, 268~71)

梗 概

ギヤーオープン老化試験法は長時間を要するから此の代用として空氣ポンプを使用し得るか否かを研究した。ゴムストック (gum stocks) に種々の研究用物質又は市販品を加へた多數の試料に於てポンプ、ギヤーオープン、空氣ポンプ老化試験を行ひ其の結果を比較した。試験の結果がギヤーオープンと空氣ポンプとは凡て類似の結果を與へた、又空氣ポンプ試験で満足な成績を示した酸化防止劑はギヤーオープン老化試験でも良好な結果を與へた。更にトレッドストック (tread stocks) を含めて空氣ポンプ試験を行はねばならない。

ゴム工場では多數の製品に就て規定の老化試験を行ふ必要がある。凡てのゴム研究所でもゴム配合劑やゴム用藥品の研究に老化試験を利用するのである。研究室ではビーラーデビスの酸素ポンプ及びギヤーオープンが最も普通に用ひられてゐる様である。此等兩試験は既に實用上標準と認められて多年使用されて居り、此等の試験結果及び自然老化試験結果との相互關係から其ゴム配合物の壽命を豫知する事が出来る。然し酸素ポンプ試験は硫化ゴム自然老化の確實な豫知試験としては次第に其便益を失ひつゝある様である。此方法は通常 300 lbs/sq. in. の壓縮酸素中で 70°C (158°F) の溫度に 96 時間又はそれ以上保つて行ふのである。或研究所では屢々上記よりも低い酸素壓とより長い時間とが用ひられて居るが最も短時間で行ひ得る促進老化試験法として今日一般に用ひられてゐる方法である。ギヤーオープンでは通常硫化試料を 70°C の溫度で 3 日、7 日又は何週間か種種の期間加熱するのである。此のオープンでは各試料の比較値を求めたり或はそれ等の間の眞の差異を決定したりするのに 21 日或は 28 日、時としては更に長時間を要するが、斯かる時間は研究室の試験としては餘り長過ぎる様である。

Ind. Eng. Chem., 1932, 24, 555 に著者は特に耐熱チューブ配合物の研究に空氣ポンプ老化試

基本試料 B 酸化防止剤なし

300% モデュラス (国)

第 1 圖

基本試料 B 酸化防止剤-2%

200% モデュラス (国)

第 2 圖

基本試料 B

切断時 2 時の抗張力

第 3 圖

基本試料 C

300% モデュラス (国)

第 4 圖

驗を行ふ場合の方法と規格とを記述した。此の規格と云ふのはダムベル型試験片に 50% 伸長を與へながら 121°C (250°F) の温度、100 lbs/sq. in. の壓縮空氣中に置くのである。老化前後の試験結果から試験片のモデュラスと抗張力とが決定される。試験片の形さへ限定すれば空氣ポンプで満足な比較試験を行ふ事が出来る。温度や空氣壓を上記規格より下げ且伸張を出来るだけ減じてトレッド配合物の試験を行ふ場合には満足な結果が得られない、之は後の報告で發表する積りである。

Rubber Chem. & Tech., 1933, 6, 157 誌上で Charles Dufraisse 氏はゴム製造者及び使用者に對して“實際の使用條件と遙に掛離れてゐる條件で行はれた老化試験はどの程度に信頼さるべきか又どれだけの價值があるのだらうか”と云ふ質問を發してゐる。酸素ポンプ、ギヤーオープン及び最近の空氣ポンプは確に此の間に對して屈服してゐる。然し乍らゴム配合者が實驗室で行ふ試験はゴムの壽命を豫知する爲の試験ではなく研究試料と既知の標準或は製造中の配合物と目的物とを比較する爲に行ふのであると考へるならば本試験の價值が知られ、促進老化が有効であつて實際信用し得るものなる事を知り得るのである。實驗室で促進老化試験を行ふ第一の目的は多大の時間と經費とを要する自然老化試験を避ける爲である。各老化試験の價值は類似の條件を選定しさへすれば未知試料と既知試料とを比較出来る點であつて實際加速老化試験で十分満足な結果が得られてゐる。

老化試験はインナーチューブ用ゴムの發達を助ける

空氣ポンプ試験の成績及び比較はトラックやバス用の耐熱インナーチューブ用ゴムの發達に絶大なる援助を與へた事が證明された。此の事實によつても空氣ポンプを研究室用として用ひ得べきである。結局此の試験法は凡てのゴム研究所で實際に採用されるであらう。

酸素ポンプとギヤーオープンの試験結果の間にはスコット試験機によれば相當の差異のある事はかなり古くから知られてゐた。然し空氣ポンプとギヤーオープン或は酸素ポンプ老化試験法との關係は未だ知られて居ない様である。斯る試験法の相互關係を明にするのが此の論文の目的である。

先に述べた様に著者研究室で行つた豫備試験の結果によると前記條件の空氣ポンプ中ではトレッド試料の劣化が餘りに速過ぎる爲に正確な比較をなす事が出来ない、又他の豫備試験によると酸素ポンプ中では或種の酸化防止劑は他の試料中に移入して行く事がわかつた。ギヤーオープン及び空氣ポンプ中では此の傾向は少ない様である。故に以下に述べる試料に就ては一種以上の酸化防止劑が各試料の中にある場合には同時に同一ポンプ中で試験してはいけない、且又何等かの酸化防止劑の存在する所では凡ての試料を同時に同一試験に含めてはならない。酸素ポンプ、ギヤーオープン、空氣ポンプ中で試験される凡ての試料が酸化防止劑を含んで居ないものなる時或は凡てが 1~2% の同種酸化防止劑を含んで居る様な場合には同一試験器内で行つても支障ない。

前述した様に空氣ポンプ老化試験にはスコット試験機に用ひられるダムベル型試験片を用ひた。一方ギヤーオープン及び酸素ポンプの方ではダムベル型試験片の約 1.5 倍大の板狀硫化ゴム試料を老化し、老化終了後にダムベル形に打ち抜き強度を試験した。ギヤーオープン及び酸素ポンプでは各試験片間は少なくとも 1 インチの間隔で鈎に吊した。又空氣ポンプの方は各試験片を別々の架臺に掛けて伸張を與へた。

著者等は研究用の又は市販の多數の酸化防止劑及び促進劑を比較する爲に同一基本配合の中に之等を加へ酸素ポンプ、ギヤーオープン、空氣ポンプ等を用ひて老化試験を行つた。研究の爲市販の酸化防止劑及び促進劑は特によく知られてゐるものを選定した。此の論文に述べる實驗に用ひた試料は純ゴム配合物であるがトレッド用ゴムの場合と同じ酸化防止劑を用ひてギヤーオープン及び酸素ポンプ老化試験を行ひトレッド用ゴム及び純ゴム配合物の何れにても酸化防止劑の比較をなし得る事を確めた。

酸素ポンプ、空氣ポンプ、ギヤーオープンの比較試験に選んだ第 1 の基本試料は次の如き配合である。

ペールクレープ	100.
亞鉛華	5.0
硫黄	3.0
ステアリン酸	0.5

此の基本試料に各種の促進劑及び酸化防止劑を加へ溫度と時間とを種々に變へて硫化を行つた。之等の試料に就て行つた結果は基本試料 A に就て得た結果と本質的に何等差異を生じないが其の理由は述べられない。

第 1 表に示すのは下の如き配合を有する基本試料 A に就て得た結果である。

ペールクレープ	100.
亞鉛華	8.
硫黄	2.5
ステアリン酸	0.5

此の基本配合に選定された各種の促進劑を加へた。用ひた酸化防止劑はデフェニルアミンとアセトンよりの生成品で基本試料 B に選定した酸化防止劑と略類似の作用をするものである。第 1 表には各種促進劑の老化試験結果のみを記載した、従つて數種酸化防止劑の比較は後に示す事とし本論文の長くなるを避けるため次表の中に加へなかつた。

第 1 表は基本試料 A に就て行つた結果の綜合である。20 lbs 蒸氣壓 (125°C 或は 258°F) で 60 分硫化したもので、空氣ポンプ、ギヤーオープン、酸素ポンプ等で老化時間を一定にして行つたもので酸化防止劑の効果がよく表はれてゐる。

第 2 表は次の如き配合を有する基本試料 B に就て得た結果を示してゐる。

ペールクレープ	100.
亞鉛華	8.
硫黄	2.
ステアリン酸	0.5

此の基本配合に規定の促進劑及酸化防止劑を加へ 20 lbs 蒸氣壓 (125°C) の溫度で 45 分加硫した。老化時間は第 1 表に示したものと同じなる故兩基本試料の相對値を比較する事が出来る。

基本試料 A 及び B は凡ての促進劑に對し優秀な硫化範圍 (range of cure) を示してゐる。モデュラス及び抗張形は用ひた促進劑により特有である。

試験結果全體に就て考案して見ると用ひた促進劑の種類に關係なく又酸化防止劑の存否を問はずギヤーオープン及び空氣ポンプ試験では老化初期は著しくモデュラスを増加して居るが其の後は急速に試料が柔軟となりモデュラスが減少する。他方酸素がポンプ試験では最初の間は微にモデュラスを増加するが老化の進行に従つて次第に軟化して行く。酸化防止劑の使用は老化終點の抗張力 (1000 lbs 或は其以下) に到達せしめるに要する時間を長くし、且又ギヤーオープン及び空氣がポンプ老化によつて起る急速軟化も緩和される。基本試料 A は恐らくタイヤカーカス (tire carcass) はインナーチューブ用ゴムとして分類され基本試料 B はインナーチューブ用ゴムとして或は若し促進劑使用量が少ない場合には代表的トラックタイヤカーカス用ゴムとして分類されるであらう。

著者等は基本試料 B を研究中の酸化防止劑の比較に用ひ充分に満足な結果が得られた。然し乍ら此の基本試料で酸化防止劑及び促進劑を試験する際に 50 lbs 蒸氣壓 (148°C 或は 298°F) で硫化

第 1 表 基 本 試 料 A

			酸化防止劑なし				酸化防止劑—1%				酸化防止劑—2%			
			酸化防止劑なし				酸化防止劑—1%				酸化防止劑—2%			
			空気が ンブ 9 時間 老化	ギヤー ンブ 21 日 老化	酸素ボ ンブ 168 時 間老化	空気が ンブ 9 時間 老化	ギヤー ンブ 21 日 老化	酸素ボ ンブ 168 時 間老化	空気が ンブ 9 時間 老化	ギヤー ンブ 21 日 老化	酸素ボ ンブ 168 時 間老化	空気が ンブ 9 時間 老化	ギヤー ンブ 21 日 老化	酸素ボ ンブ 168 時 間老化
A	{	メルカプトベソソチアゾール	未老化	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			300 %	220	—	—	180	92	298	286	112	292	296	118
			500 %	540	—	—	540	294	723	1110	322	720	1130	352
			700 %	2050	—	—	—	—	—	—	1252	—	—	1360
			破断時	3250	195	180	980	720	1335	1725	1590	1435	1875	1568
B	{	ブチアルデハイド・アミン	伸	770	180	560	655	615	560	560	750	60	565	750
			300 %	306	—	—	330	208	442	364	196	395	394	209
			500 %	940	—	—	—	546	—	1230	704	—	1360	722
			700 %	4070	—	—	—	—	—	—	1735	—	—	1720
			破断時	4450	210	180	664	1335	725	1860	2330	895	2175	2420
C	{	ベンゾチアザール・チオベンゾエー DPG	伸	730	180	470	655	445	335	274	123	312	316	111
			300 %	247	—	—	190	87	835	740	344	710	1245	342
			500 %	602	—	—	556	288	—	—	1186	—	—	1272
			700 %	2295	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			破断時	3430	120	890	860	1495	1495	1870	1565	1560	1825	1510
D	{	ベンゾチアザール・チオベンゾエー DPG フタレート	伸	785	170	550	675	630	560	560	745	640	550	740
			300 %	280	—	—	306	153	598	390	179	374	422	194
			500 %	700	—	—	—	430	1302	1184	568	994	1174	609
			700 %	2960	—	—	—	—	—	—	1412	—	—	1480
			破断時	4100	220	854	654	1425	1425	1670	1810	1455	1915	1950
E	{	ブチアルデハイドアミン (A-32)	伸	760	185	490	540	515	555	555	735	530	560	735
			300 %	310	—	—	325	183	453	360	188	398	408	200
			500 %	952	—	—	—	524	—	1284	684	—	1324	685
			700 %	4165	—	—	—	—	—	—	1690	—	—	1710
			破断時	4420	280	628	1365	678	1925	2125	2125	955	2135	2340
F	{	2-4 ジエトロ・フェニールチオベン ゾチアゾールと DPG の混合物	伸	720	225	460	660	430	540	540	755	495	545	755
			300 %	264	—	—	—	205	355	314	311	224	332	226
			500 %	800	—	—	—	652	—	946	720	915	1087	746
			700 %	3465	—	—	—	—	—	—	1970	—	—	2030
			破断時	4200	110	111	1320	692	1510	2470	2470	915	1755	2360
			伸	735	110	110	640	445	555	555	755	500	565	740

第 2 表 基 本 試 料 B

			酸化防止剤 — なし			アセトン・アエリン 反應生成物 — 2%			デフェニール・アミン・ア セトン生成物 — 2%			フェニール・β・ナフチ ール・アミン — 2%		
			空気が 9 時間 老化	ギヤー オン 21 日 間老化	酸素ボ ンブ ン 168 時 間老化	空気が 9 時間 老化	ギヤー オン 21 日 間老化	酸素ボ ンブ ン 168 時 間老化	空気が 9 時間 老化	ギヤー オン 21 日 間老化	酸素ボ ンブ ン 168 時 間老化	空気が 9 時間 老化	ギヤー オン 21 日 間老化	酸素ボ ンブ ン 168 時 間老化
A	{ メルカプトベンゾ チアゾール	未老化												
		300 %	238	110	365	179	258	675	172	237	455	154	233	442
		500 %	705	—	1210	612	894	2695	552	857	1530	537	846	1473
		700 %	2440	—	—	1730	—	—	1810	—	—	1690	—	—
		破断時 伸	3160	323	1355	1980	1580	3715	1810	1760	2385	1690	1435	2110
B	{ ベンゾチアゾール チオベンゾエー DPG	未老化												
		300 %	295	156	438	204	329	655	216	297	492	165	284	467
		500 %	822	—	1520	654	1085	2745	632	935	1836	608	922	1724
		700 %	3010	—	—	2080	—	—	—	—	—	—	—	—
		破断時 伸	3555	410	1520	2080	1595	3795	2125	1455	2560	1840	1022	2045
C	{ ベンゾチアゾール チオベンゾエー DPG	未老化												
		300 %	278	202	419	195	254	595	163	265	422	143	250	403
		500 %	820	—	1425	592	930	2505	542	913	1502	520	903	1424
		700 %	3020	—	—	1855	—	—	1700	—	—	1520	—	—
		破断時 伸	3755	320	1465	1855	1445	3495	1700	1580	2670	1520	1245	2280
			765	310	505	700	560	550	700	570	570	700	525	555

したものを用ひると其の結果を正確に比較する事が出来ない、之は多量の促進劑の爲に過硫化或は不足硫化の部分が増加する爲と思はれる。

第 3 表は次の配合を有する基本試料 C に就て得た試験成績である。

スモークドシート	100.
P-33 ブラック	40.
亜鉛華	5.
硫黄	0.8
ステアリン酸	1.0

第 3 表 基 本 試 料 C

		酸化防止劑——なし				酸化防止劑——2%			
		未老化	空気ポンプ 9 時間 老化	ギヤー オープン 21 日 間老化	酸素ポンプ 168 時 間老化	空気ポンプ 24 時間 老化	ギヤー オープン 35 日 間老化	酸素ポンプ 192 時 間老化	
A	{ メルカプトベンゾチアゾ ール	300 %	464	523	612	270	441	591	369
		500 %	1325	1335	1610	823	1365	1613	1172
		700 %	3320	—	—	—	—	—	—
		破断時	3890	1590	2075	1715	1865	1820	1880
		伸	715	520	570	565	540	560	540
B	{ ベンゾチアヂール・チオ ベンゾエート DPG	300 %	484	547	628	315	457	614	364
		500 %	1448	1400	1628	867	1392	1635	1191
		700 %	3450	—	—	—	—	—	—
		破断時	3960	1620	2470	1750	1920	1820	1925
		伸	720	515	590	545	540	550	545
C	{ ベンゾチアヂール・チオ ベンゾエート DPG フタレート	300 %	548	623	720	425	585	733	494
		500 %	1521	1783	1924	1142	1510	1865	1327
		700 %	3845	—	—	—	—	—	—
		破断時	4515	2220	2875	2090	2090	2260	2215
		伸	725	530	560	630	550	515	445

此の基本配合に特定の促進劑及びデフェニルアミン・アセント型の酸化防止劑を加へ 20 lbs 蒸気壓 (125°C 或は 258°F) で 50 分硫化する事とした。

更に所謂耐熱性インナーチューブ或は“super aging”用ゴムに就ても研究した。然るに抗張力を 1000 lbs 或は之れ以下に低減せしめるに要する老化時間は基本試料 C の方法が A 及び B よりも長い。のみならず之と同じ關係が酸素ポンプ、空気ポンプ及びギヤーオープン等の老化試験にも存するのである。

基本試料 A, B 及び C の間には硫黄及び促進劑の割合に關して 2 つの大きな差異がある。古い 2; 3 の文獻には遊離硫黄及び化合硫黄は硫化ゴムの老化性 (酸化) に何等の影響も與へないと報告してゐる。基本試料 B, C に示される様に、よい老化性を與へ様として促進劑を増量した爲に此の點を見逃したのであらう。然し著者の研究結果から見ると少量の硫黄を用ひた B 及び C 試料は

ギヤーオープン及び空氣ポンプでは明かに良い老化性を示す、されど酸素ポンプではそれ程顯著ではない。

圖示せる曲線は基本試料 B 及び C に就て得た數値を點綴したものである。試料 A に就ては空氣ポンプ中でモデュラスの變化を起させるに要する時間を短縮した爲に曲線を示さない。

以上の實驗結果から得た概括的な結論は次の五項目である。

1. 採用した配合、用いた促進劑に關係なく且又酸化防止劑を用ひない場合或は 1~2% 用ひた場合でも、空氣ポンプ及びギヤーオープン老化試験では最初に著るしいモデュラスの増加を示し老化の進むに従つて急速にモデュラスを減少する。酸素ポンプ老化試験では最初に極微かモデュラスを増加するが老化の進行に伴ひ次第にモデュラスを減少する。

2. 採用した實驗條件ではゴム試料に對する酸化防止劑の効果は酸素ポンプ試験よりもギヤーオープン及び空氣ポンプ試験の方がよい結果を與へる。

3. 空氣ポンプによる一定時間の老化がギヤーオープン老化の幾時間に相當するかは確めてないが、先に述べた試料の劣化狀態を考察すれば兩者の間に或關係の存する事は明白である。例へば 2% の酸化防止劑を含む試料 B に就ては空氣ポンプ 9 時間老化はギヤーオープンの大約 35 日又酸素ポンプの 192 時間に相當する。

4. 基本試料 B を用ひて 9 時間の空氣ポンプ老化を行ひ酸化防止性を表はすやうな物質は何れも例外なく 28 日間のギヤーオープン老化試験にも有効であり酸化防止劑として用ひる事が出来る。(但純ゴム配合物或はトレッド用ゴムに用ひた場合)、又空氣ポンプで一定時間老化して満足な結果を得られなかつた酸化防止劑は例外なくギヤーオープン試験でも不結果に終つた。

5. 著者は研究室内の試験では空氣ポンプをギヤーオープンの代用となす事が出来且市販品或は研究中の酸化防止劑の比較をなし得ると斷言する。然して純ゴム配合物には 2% の酸化防止劑を用ひ且必要に應じて酸化防止劑の促進或は遲延を調節すべきを附言する。試料 A は餘りに急激に劣化し又多量の促進劑と P-33 ブラックを含んでゐる試料 C は酸化防止劑の微かな促進或は遲延を知る事が困難である故之等の研究には試料 B の使用を勧める。