(昭和44年 8 月 20日受理)

山 本 隆 造* 七 見 達 夫*
関 根 達 二* 黄 海 升 美*

要 旨 ゴム用反応性老化防止剤としてトリ-アリル-フェノール、ジ-アリル-クレゾールおよびアリル-プロピル-クレゾールの効果を検討した。これら3種のアリル-フェノール誘導体を配合した加硫試料の耐老化効力は非反応性老化防止剤のモデルとして対照させたジ-プロピル-クレゾール配合加硫試料と比較してその持続性が大であった。また、加硫条件をある程度までか酷にした場合、耐アセトン抽出性の効果が示されたところから、これらアリル-フェノール誘導体が加硫工程を通してゴムマトリックスと結合を起していると推定した。

1. はじめに

高分子用安定剤の研究において、その効力を化学構造的に解明し、さらに有効な薬剤の合成を目的とする研究は、しばしば行なわれている。しかし、本研究においては見地を変え、化学構造以外の要因を考慮に入れ、有効な薬剤を合成しようと試みた。すなわち、ゴム分子と安定剤が加硫工程中に結合して固定されるごとき反応基を安定剤に導入し、ゴム加硫物中に老化防止剤を固定させた場合の作用効果について検討した。したがって、表題のゴム用反応性老化防止剤とは、染料分野における反応性染料の作用機構と同様に、加硫処理中にゴム分子との結合をおこない、移行により有効な薬剤が加硫物系外に排出されることなく、その効果を長時間持続させる目的の老化防止剤である。反応性老化防止剤の研究例として、最近、天然ゴム・ニトロソベンゼン誘導体配合加硫試料を得、老化試験をなした報告がある¹⁾。ゴム分子と結合している証拠には、加硫試料とメタノール・アセトン・クロロホルム共沸溶媒による抽出加硫試料との酸素吸収の比較を行ない、変化がないことを明らかにしている。しかし本研究中に議論されている反応性老化防止剤としての特徴を有しているかどうかは検討されていない。

一方、プロピレンオキサイドゴムにおいて、プロピレンオキサイド単独重合体は通常の条件でイオウ加硫²⁾では、

容易にイオウ加硫物が得られ、しかも共重合体中に含まれるアリル-グリシジルエーテルの量により加硫試料の物性が異なることからアリルエーテル基のイオウ加硫への寄与が明らかである³⁾。そこで本研究において、2,4,6-トリ-アリル-フェノール (TAP)、2,6-ジ-アリル-*p*-クレゾール (DAC)、2-アリル-6-プロピル-*p*-クレゾール (APC) および 2,6-ジ-プロピル-*p*-クレゾール (DPC) の関連ある4種の化合物を取り上げこれについて詳しく検討した。

2. 実 験

2.1 供試薬剤の合成

上記4種の化合物の合成経路は、表1、表2のとおりである^{3,4)}。

表1 TAPの合成法

[†] 本報を「ゴム用反応性老化防止剤に関する研究 (第1報)」とする。

* 大内新興化学工業(株)

(〒530 大阪市北区梅ヶ枝町72 電子会館)

表2 DAC, APC, DPC の合成法

2.2 移行試験

移行性の尺度を判定する方法は明らかでないが、定性的な尺度を求めるための一つの試みがなされた。すなわち、白色配合加硫ゴム板を5mmずつずらせて10枚積み重ね、最下段のゴム板にのみ老化防止剤を配合しておき、各ゴム板を同じ材質のゴムのベンゼン希薄溶液で張り合わせた試料を作る。この試料を加熱することによって加熱時間とともに順に上段へ老化防止剤が移行する。これを変色の度合によって判定した⁵⁾。ただし、本報の場合は試料が非汚染性のため、りんモリブデン酸溶液によるスポットテストで判定した⁶⁾。

2.3 老化試験

東洋精機製テストチューブ法老化試験機を用い、110°Cで老化した。老化後の処理は通常の方法に従った。また応力緩和法による老化試験は東洋測器製のストレンゲージによる応力緩和測定機によった。この場合、厚み0.6~0.7mm、幅5mm、チャック間の長さ30mmの試料を作製し、40%の伸張にて試験した。測定温度は110°Cであった。

3. 結果および考察

一般にゴム用老化防止剤は移行性があるといわれており、このため老化したゴム試料における表面付近のゴム用老化防止剤の分布は高く、したがって外部から進入し

てくる酸素を防御しやすくするが、反対に加硫物の内部に存在するゴム用老化防止剤の濃度が小さくなるため、何らかのかたちで内部に進入した酸素に対しては、もはやその効力はなくなる。供試薬剤4種に対して移行性を求めた。加硫条件および結果を表3、表4に示す。

表3 SBR の配合および加硫条件

JSR # 1502	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
ホワイトカーボン*1	40
ジエチレングリコール	3
チタンホワイト	10
加硫促進剤 TT	0.3
加硫促進剤 M	1.0
イオウ	2
試料*2	0.01 モル

加硫条件 150°C

*1 ニブシル VN-3 (日本シリカ製)

*2 TAP, DAC, APC, DPC おおの

表4 SBR 白色加硫配合試料の移行試験結果

加硫条件	添加試料	加硫試料番号 (0 添加試料)									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20分 加硫	TAP	C	B	B	B	B	B	B	B	B	A
	DAC	C	B	B	B	B	B	B	B	B	A
	APC	C	B	B	B	B	B	B	B	B	A
	DPC	C	B	B	B	B	B	B	B	B	A
40分 加硫	TAP	C	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	DAC	C	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	APC	C	B	B	B	B	B	B	A	A	A
	CPC	C	B	B	B	B	B	B	B	A	A
60分 加硫	TAP	C	B	B	B	B	A	A	A	A	A
	DAC	C	B	B	B	B	B	A	A	A	A
	APC	C	B	B	B	B	B	A	A	A	A
	DPC	C	B	B	B	B	B	B	A	A	A

A: ごくわずかに着色

B: わずかに着色 C: 着色

その結果、通常に加硫条件では差がないが 150°C・60分加硫における TAP のスポットテストの着色性は最小で DAC と APC は同程度、DPC は最大であった。

このことからアリル-フェノール誘導体が少なくともゴム中に固定されたと考えられた。さらに、フェノール中に含まれるアリル置換体が加硫条件に及ぼす影響を検討するため表5の配合ゴムに対してキュラストメーターによる試験を行なった。

適当な加硫条件でアリル基がゴム橋かけ中に固定された場合、アリル基が2個以上含有する化合物は橋かけ剤

表5 ブチルゴムの配合表

IIR*1	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
MPC カーボンブラック	50
加硫促進剤 TT	1.0
加硫促進剤 M	0.5
イオウ	2
試料*2	0.01 モル

*1 ポリサージュチル #400 (Polymer Corp. 製)

*2 TAP, DAC, APC, DPC おおの

としての効果があるはずであり、またアリル基が1個またはプロピル基のみの化合物の場合はその効果はないと予想される。図1にキュラストメーター曲線を示す。

図1 IIR ゴム配合物の200℃におけるキュラストメーター曲線

図1から DPC, APC 配合試料は無添加の場合の曲線に重なるが、TAP, DAC の多アリル置換体配合試料は200℃、10分くらいを境としてトルク値の下降が抑制されている。この現象は橋かけ反応が起こされた結果であろうと考えられる。以上のごとくアリル置換フェノール誘導体は比較的高温長時間の加硫によって反応が開始され、網目中に固定されるのであろう。

通常の老化防止剤と反応性老化防止剤の作用の違いは通常のものであれば初期に有効であるが、その後効力は比較的急激に低下するであろう。しかるに反応性老化防止剤の場合は、徐々に効力を減少させるが薬剤が移行することなしに有効に働くため、長時間老化防止効力を持続するはずである。したがって両者を同一図表に図示すれば、両曲線は交差する。実際に前記移行試験を行なった SBR 加硫試料についての老化試験結果を表6および図2に示す。

表6において、促進老化後24時間経過した時点での効

表6 SBR の配合加硫物の110℃における老化試験結果

	老化時間 h	引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張応力* kg/cm ²	かたさ Hs
DAC	0	195	880	20	70
	24	148	746	26	70
	168	120	556	59	75
APC	0	194	830	22	69
	24	146	746	28	70
	168	114	473	62	78
DPC	0	196	820	24	71
	24	160	764	32	71
	168	108	407	78	80
ブランク	0	192	790	24	71
	24	146	683	34	70
	168	105	431	73	78

* 300% 引張応力

図2 SBR 配合加硫物の老化率図

力を比較すると、ゴム加硫試料の橋かけ点に固定されないと考えられる DPC の場合、加硫試料の表面付近の濃度が高いと考えられるので当然引張強さは大なる結果を得ている。しかし 168時間経過した時点においては、その効力は他の反応性老化防止剤配合加硫試料にくらべて減少している。図2の劣化率からもあきらかに理解されるごとく、この現象は前述の反応性老化防止剤の特徴である効力の持続性を示しているものと考えられる。

表7 天然ゴムの白色配合表および加硫条件

ペール・クレープ #1	100
ステアリン酸	1.5
亜鉛華	5
表面処理軽質炭酸カルシウム*1	65
チタンホワイト	10
加硫促進剤 DM	0.5
加硫促進剤 TT	0.1
イオウ	2.5
試料*2	0.01 モル

加硫条件 140℃、8 分

*1 白艶華 CC (白石工業製)

*2 TAP, DAC, APC, DPC おおの

次に天然ゴムについて、通常の加硫条件における供試薬剤の老化防止作用を検討した。配合および加硫条件を表7に示す。また、この加硫条件で老化試験を行なった結果を表8に示す。

表8 NR 配合加硫物の110℃における老化試験結果

	老化時間 h	引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張応力* kg/cm ²	かたさ Hs
DAC	0	222	780	27	43
	12	160	730	31	40
	24	91	650	26	33
	36	51	550	24	30
	48	35	410	21	31
APC	0	229	800	27	43
	12	185	710	35	43
	24	132	650	34	38
	36	75	580	28	36
	48	60	530	27	32
DPC	0	242	810	29	44
	12	199	660	44	47
	23	152	620	45	45
	36	77	530	39	41
	48	31	370	40	41
ブランク	0	221	770	29	45
	12	64	570	20	34
	24	23	380	19	31
	36	14	170	—	37
	48	15	150	—	43

* 300% 引張応力

この結果から、SBR の場合ほど顕著な差は見られない。しかし、促進老化開始後、36時間経過した時点ではやや DPC 配合加硫試料の引張強さは大であるが48時間経過後の時点では急速に差が縮まり反転しているように考えられる。さらにこの現象は引張強さの減少率曲線より明らかに理解することができる。

図3 NR 配合加硫物の劣化率

図3より24時間老化時点においては、DPC>APC>DAC>ブランクの順であるが、48時間老化時点においては、APC>APC>DAC>DPC>ブランクの順になっている。ただし劣化率が80%を越えるものについての優位を判定しても好ましくないと考えられるが、少なくとも DAC, APC 配合加硫試料の残存引張強さは DPC のそれより大である。やはり前記反応性老化防止剤の特徴を現わしているものと考えられる。

次に、天然ゴムに関して加硫条件をか酷にした場合に關しての検討を行なった。

表9に配合および加硫条件を示す。

表9 天然ゴム用黒色配合表および加硫条件

スモークドシート RSS #1	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
HAFカーボン・ブラック	40
加硫促進剤 CM	1
イオウ	2.5
試料*	0.01 モル

加硫条件 150℃, 60分

* TAP, DAC, APC, DPC おおの

加硫条件が SBR の場合と同一条件にできるような配合を選んだ。

老化試験結果を表10および図4に示す。

切断時伸びが小さいため 100%引張応力で表わした。この結果、促進老化開始後24時間の時点で DPC 加硫配合試料の引張強さは大であるが48時間後の時点では、反応性基を含有しているフェノール配合加硫試料の引張強さが大となっている。これは SBR 老化試験の場合と同

表10 NR カーボン配合加硫物の110℃における老化試験結果

	老化時間 h	引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張応力* kg/cm ²	かたさ Hs
TAP	0	124	546	12.6	51
	24	67	417	20.9	55
	48	55	317	31.7	64
	48	55	317	31.7	64
DAC	0	125	503	13.4	53
	24	70	431	16.5	56
	48	61	321	25	60
	48	61	321	25	60
APC	0	128	558	11.9	23
	24	80	388	20.7	58
	48	64	253	32	60
	48	64	253	32	60
DPC	0	137	521	12.6	53
	24	85	292	20.9	61
	48	54	146	31.7	65
	48	54	146	31.7	65
ブランク	0	135	435	18.1	59
	24	66	358	18.7	62
	48	50	257	16.6	63
	48	50	257	16.6	63

* 100% 引張応力

図4 NR-カーボン配合加硫試料の老化率図

様に、天然ゴム橋かけ中に TAP, DAC, APC が固定され、反応性老化防止剤として効力を現わしているためであろう。図4における劣化率よりさらに容易に理解できる。

この現象は、さらにか酷な加硫条件にしたブチルゴム配合加硫試料の劣化試験の場合にも同一であった。

すなわち、表5の配合に従って加硫条件 160℃, 180分のもとに調製した試料について老化試験を行なった。その結果を表11および図5に示す。

表11より、促進老化48時間後の時点では、DPC 配合

表11 IIR 配合加硫物の 110℃ における老化試験結果

	老化時間 h	引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張応力* kg/cm ²	かたさ Hs
TAP	0	173	730	50	77
	48	145	680	58	80
	168	108	650	44	81
	360	68	650	32	80
DAC	0	178	630	52	67
	48	144	620	56	70
	168	114	640	43	66
	360	77	600	34	73
APC	0	180	680	56	60
	48	148	640	53	64
	168	114	640	43	66
	360	67	630	30	67
DPC	0	175	630	52	57
	48	165	610	56	65
	168	99	610	48	63
	360	63	600	34	66
ブランク	0	170	620	66	64
	48	143	610	65	66
	168	90	600	44	66
	360	48	600	27	66

* 300% 引張応力

図5 IIR 配合加硫試料の老化率図

加硫試料の引張強さは大であるが 168時間以後は、明らかに反応性基を有するフェノール配合加硫試料の劣化は抑制されている。

表6, 表8, 表10および表11を通して引張応力や、かたさの不一致が目立つのは、DPC が固体試料であるのに対して TAP, DAC および APC がそれぞれ液体試料のため軟化効果が現われたものと考えられる。

次に応力緩和法老化試験により検討を加えた。

天然ゴムの場合には要求された特性以外の因子の影響力をできるだけ避けるため純ゴム配合でしかも引張応力が測定範囲内にあるように選んだ。配合表を表12に、老化試験結果を図6に示す。

図6から明らかなごとく、DPC 配合加硫試料は APC, DAC, TAP 各配合加硫試料より早期に劣化を受ける。

次にアセトンで8時間抽出した試料について応力緩和法による老化試験を試みた。結果を図7に示す。

図7と図6を比較すればアセトン抽出後における DPC 配合加硫試料はブランク試料とほぼ同じ程度に耐老化性が減少している。他の試料についてはその差がブランク試料に接近しているが耐老化性はかろうじて保持

表12 応力緩和法老化試験の天然ゴム配合および加硫条件

スモークドシート RSS #1	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
加硫促進剤 DM	0.8
イオウ	2.5
試料	0.01 モル

加硫条件 150℃, 30分

図 6

図 7

している程度であるので本研究の供試薬剤に関して処理条件が適当でないと考えられる。

同一の実験をブチルゴムに関して行なった。

配合表および加硫条件を表13に示す。

表13 応力緩和法老化試験ブチルゴム配合および加硫条件

IIR*	100
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
加硫促進剤 TT	1.0
加硫促進剤 M	2
イオウ	2
試料	0.01 モル

加硫条件 160°C, 60分

* ポリサンプチル #400 (Polymer Corp. 製)

老化試験結果を図8に示す。

図8より、反応性老化防止剤配合加硫試料はいずれも長時間劣化に対して耐老化持続性があり、その特徴を現わしている。

次にアセトンにて10時間抽出した加硫試料についての老化試験結果を図9に示す。

図 8

図 9

天然ゴムの場合と同様アセトン抽出後の結果は、DPC 配合加硫試料がブランクのそれとほとんど一致しているのに対して、他の試料は耐老化効力の持続性が図8と大きく変化していない。これは加硫条件が反応性老化防止剤の適当な処理条件に近づいたことを示しているにほかならない。

さらに加硫試料中に薬剤が固定されたかどうかを検討する目的で、APC 配合 IIR 加硫条件を種々変えた加硫試料のアセトン抽出加硫物についての応力緩和曲線を求めた。結果を図10に示す。

図10 APC 配合 IIR アセトン抽出加硫試料の
応力緩和
加硫温度160°C 試験温度110°C

加硫時間の増加と共に耐老化効力の持続性を示しているのは明らかである。反応性老化防止剤がアセトン抽出されなくなった現象はゴムマトリックスと結合した結果であろう。

以上のごとく、TAP, DAC, APC のアリル基が加硫中、ゴム網目構造中に反応して結合した老化防止剤の固定がなされ、反応性老化防止剤としての特有の挙動が示された。

すなわち、老化防止剤として有効なフェノール誘導体が行によって加硫試料系外に除外されることなく、有効に働き、したがって、揮発性の老化防止剤に比して長時間有効であり、また、耐溶剤抽出性に対しても有効であるため、種々の用途が期待される。

4. 結 論

反応性老化防止剤として、アリル置換フェノール誘導体であるトリ-アリル-フェノール、ジ-アリル-*p*-クレゾール、アリル-*p*-プロピル-*p*-クレゾールの3種の化合物を選び対照薬剤として、二重結合をもたないジ-プロ

ピル-*p*-クレゾールを取り上げ検討した結果、アリル基は一般用ゴムの加硫反応基に比べて共加硫しにくいため比較的高温長時間の加硫を要する。また耐老化効力に関しては、一般用老化防止剤に比べてその効果は乏しいが、反応性老化防止剤としての特徴を示した。

文 献

- 1) M. E. Cain, G. T. Knight, P. M. Lewis, J. B. Saville: *Rubber J*, **11**, 10 (1968).
 - 2) J. G. Henrickson, A. E. Gurgiolio, J. W. E. Prescott: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev.*, **2**, 199 (1963)
 - 3) C. D. Hurd, J. W. A. Yarnall: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1686 (1937)
 - 4) L. Claisen: *Ann.*, **418**, 95 (1919)
 - 5) 黄海升美, 桜本裕助: NOC, No. **39**, 3 (1967)
 - 6) 実験化学講座: **16**, 323 (1959)
- (日本ゴム協会主催 昭和44年5月22日, 研究発表講演会発表)

THE ACTION OF ALLYLPHENOLS FOR RUBBER ANTIDETERIORATION

R. Yamamoto, T. Shichimi, T. Sekine and M. Kiumi (Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

Triallylphenol, diallyl-*p*-cresol and allyl-propyl-*p*-cresol were found to be useful reactive antioxidants for rubber. Rubber vulcanizates compounded with these antioxidants were apparently more reluctant to oxidative deterioration than those compounded with dipropyl-*p*-cresol (a model of usual antioxidants). Their anti-oxidative action was not seriously affected when the sample vulcanizates were subjected to acetone extraction. It is apparent that the allylphenol derivatives become combined with rubber matrix during the vulcanization process, thus making vulcanizates highly resistive to oxidation for long aging time.

発泡体の押出機による製造法〔特許〕

シエル社は押出機を利用したブロック共重合体の発泡体の特許を取得した。従来の発泡体製品は成形中またはあとで硬化しなければならない欠点があった。溶剤法では硬化する必要がないが、溶液とする工程がふえる。本発明は押出機を用いて独立気泡の発泡体を製造する方法に関するものである。使用材料は弾性ブロック共重合体であり、A-B-Aの組成ではBビニル系芳香族炭化水素の重合体、Bは共役2重結合あるいは部分水添した誘導体の重合体である。Aとしてはポリスチレン、Bとしてはポリイソプレン、ポリブタジエンが好ましく、発泡体の平均分子量は10,000-30,000-10,000から60,000-300,000-60,000の範囲が良い。発泡剤は炭化水素「アルコール、ケトン、アルデヒド、エステル、塩化

炭化水素などの液体有機物で沸点100℃以下のものが好ましい。ペンタン、ヘキサンが適しているが、低比重発泡体を製造する場合には押出す前の熔融冷却は少なくとも50℃が必要であり、発泡剤もブタンのように室温より低い沸点のものを選ぶ必要がある。ブロック共重合体の重合度を比較的低くするためにX線照射をするとき、 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$ レントゲン量を使用する。150g/l以下の低比重発泡体を得るためには発泡剤としてイソペンタンを使用し、50℃以上冷却すればよい。さらにイソペンタンに代りブタンを15%使用し、熔融温度を102℃にするると比重43g/l、気泡径0.7mm、連続気泡率62%の製品ができた。

[H300756 英国特許 1,158,073 (公告日 1969年7月16日)
日本科学技術情報センター発行「海外技術ハイライト」より
転載許可第132号]