ジエン系ゴムに対する反応性抗酸化剤の効果*

(昭和52年3月22日 受理)

中村 儀郎*・森 邦夫*・赤石 文男*

要 旨 置換基Rとして $-N(i-C_3H_7)C_6H_4NHC_6H_5$, $-NHC_6H_5(i-C_4H_9)_2OH$ のような抗酸化性基を有する 6-R-1,3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール (それぞれ I_a , I_b) 又は 4, 6-ビス R-1,3,5-トリアジン-2-チオール (それぞれ II_a , II_b) は, BR, SBR, NBR, 天然ゴム及び EPDM のような二重結合を有するゴムの過酸化物架橋, MBTS 架橋, 又は MBTS-S 架橋に併用することによってチオール基を介してゴムと反応して架橋鎖又は側鎖を形成する。このため, 架橋ゴムに結合した I , II は溶媒抽出によっても散逸せず, ここに得られた架橋物は溶媒抽出後も老化防止剤 PBN のような一般的抗酸化剤を含むものに比してはるかに優れた耐熱老化性を保持する。

1. 緒 言

近年, 架橋ゴムに含まれる架橋剤の分解生成物, 抗酸化剤又は助剤の一部がゴム製品の使用にあたって, 高温下で空气中に又は水, 油のような環境に揮散, 移行するいわゆる環境汚染が極度に問題視されるようになった。これに対して反応性抗酸化剤¹⁾ あるいは架橋反応時に副反応又は分解生成物を生じない架橋剤²⁾ の選択が強く要望されるようになった。

著者らが先に報告したエピクロロヒドリンゴムに対する非散逸性抗酸化剤としての 6-R-1,3,5-トリアジン-2, 4-ジチオール [I] の金属錯体³⁾ 及び I を含塩素ゴムの架橋剤として用いる際に, 置換基Rに種々の抗酸化性基を付与して抗酸化剤の非散逸化を図った抗酸化性架橋剤^{4), 5)} などは, 上記要望にこたえる一種の低汚染性抗酸化剤といえる。一方, I は, ラジカル開始剤の共存下にジエン系ゴムに対しても架橋助剤となり後述する反応式(3), (4)のような熱安定性に富む架橋鎖を形成する⁶⁾。したがって, Rとして上記のような抗酸化性基を有するIを架橋助剤として用いれば, ジエン系ゴムに関しても散逸性の少ない反応性抗酸化剤としての効果が期待できる。

本報においては, Rを $-N(i-C_3H_7)C_6H_4NHC_6H_5$, $-NHC_6H_5(i-C_4H_9)_2OH$ とする2種のI (それぞれ I_a , I_b)

及び4, 6-ビス R-1,3,5-トリアジン-2-チオール (II, それぞれ II_a , II_b) についてブタジエンゴム (BR) に対する架橋助剤効果と, 得られる架橋ゴムの溶媒抽出前後の抗酸化性の比較から, これらの反応性抗酸化剤としての効果を明らかにするとともにスチレン-ブタジエンゴム (SBR), アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR), エチレン-プロピレン三元重合ゴム (EPDM) 及び天然ゴム (NR) などに応用した結果を述べる。

なお, チオール基を有するトリアジン誘導体がジエン系ゴムの硫黄を用いる架橋反応の加硫促進剤となることは既知である⁷⁾ が, 本報は主として無硫黄架橋系におけるI, IIの反応性抗酸化剤としての効果を扱った点で特徴がある。

2. 実 験

2.1 I 及びIIの合成

$I_{a,b}$ は既報⁴⁾ に従って, また $II_{a,b}$ は次の方法で合成し, それぞれの性質を表1に示した。

塩化シアヌル 36.9g (0.2 mol) をアセトン 200 ml に溶解し20℃に保ち, これに N-フェニル-N'-i-プロピル-p-フェニレンジアミン又は4-アミノ-2, 6-ジ (t-ブチル) フェノール⁸⁾ 0.4 mol のアセトン溶液 100 ml をかき混ぜながら約60分を要して滴下する。滴下後温度を40~45℃に上げ, この反応液に水酸化ナトリウム 16g (0.4 mol) の水溶液 50 ml を滴下し5時間かき混ぜた後, 全体を1,000 ml の水中に注ぎ析出物をろ過し, 水洗して2, 4-ビス R-6-クロロ-5-トリアジンを得る。これを 22.4g (0.4 mol) の硫化水素 ナトリウムのジメチルホルムアミド溶液 400 ml 中に加え, 70℃に4時間かき混ぜた後, 冷却

†本報文を「5-トリアジンチオール化合物の環境汚染制御技術への応用 (第4報)」とする。前報は *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1031 (1976)。

*岩手大学工学部応用化学科
(〒020 盛岡市上田)

表1 6-R-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール ($I_{a,b}$) 及び 4,6-ビスR-1,3,5-トリアジン-2-チオール ($II_{a,b}$) の性質

符 号	R	mp(°C)	N(%)	S(%)
I_a		202~206	18.1(18.95)	16.9(17.37)
II_a		176~178	12.0(12.47)	4.9(5.70)
I_b		251~254	14.9(15.37)	16.9(17.59)
II_b		152~153	10.2(10.16)	6.0(5.81)

() は計算値

して不溶部分をろ過し、ろ液を 2N 塩酸で微酸性としてこれを 1000 ml の水中にかき混ぜながら注ぎ、析出物をろ過、水洗後 50°C で乾燥する。 II_a はジエチルエーテル、 II_b は石油エーテルで洗浄して微量混入する原料抗酸化剤を除去した。収率はいずれも約 90% である。

2.2 ゴム試料

BR, SBR, NBR は日本ゼオン㈱のニポール 1220, 1502, 1042 を, EPDM は三井石油化学㈱ EPT 1045 を, NR は SMR-5L を用いた。これらの表記配合物約 15 g を径 5 cm, 長さ 14 cm の練りロール機で混練し、この混練物について架橋曲線を求めた。NR は 160°C, その他のゴムは 170°C で 50 kgf/cm², 40 分プレスキュアーし、得られた厚さ約 2 mm のシートを機械的強度測定用試料とした。また、上記条件で作った厚さ約 0.5 mm のゴム架橋物を酸素吸収用試料とした。

2.3 測定

架橋曲線は、東洋精機㈱オシレーティングジスクレオメーターを用い、カーボンブラック配合試料について NR は 160°C, その他のゴムは 170°C で求めた。熱老化試験は、ギヤー式老化試験機によってカーボンブラック配合試料 (JIS 3 号ダンベル) について所定温度で行った。機

基本配合：BR 100, カーボンブラック 50, ZnO 5, ステアリン酸 2 phr

1: I_a 又は I_b 3.7 phr; 2: MBTS 3.3 phr; 3: I_a 3.7, MBTS 3.3 phr; 4: I_b 3, MBTS 3.3 phr

図1 BR 架橋曲線 (170°C)

基本配合：図1と同じ

1: PH 0.5 phr; 2: PH 0.5, II_a 又は II_b 2 phr;

3: PH 0.5, I_a 3 phr; 4: PH 0.5, I_b 2.5 phr

図2 BR 架橋曲線 (170°C)

械的強度は、島津オートグラフ P-100 を用いて引張速度 500 mm/min で測定した。また、架橋ゴムの酸素吸収量は、既報の装置⁹⁾によって 140°C で測定した。 $I_{a,b}$ 及び $II_{a,b}$ の散逸性は、架橋試料を容量化 28 : 35 : 29 のメタノール、アセトン及びクロロホルムの共沸混合溶媒でソックスレー抽出器を用いて 24 時間抽出後、50°C で減圧乾燥した試料の酸素吸収量及び熱老化試験結果から検討した。また、上記抽出によって溶出した $I_{a,b}$, $II_{a,b}$ は、吸光度方法 (それぞれ 322, 323, 323, 320 nm) によって定量した。ただし、この場合の原料ゴム中に既存する抗酸化剤は、あらかじめ同様溶媒、又は NBR についてはアセトン-メタノール混合物によって抽出除去した。なお、MBTS (ジベンゾチアジルスルフィド) を用いた架橋物の抽出液からは $I_{a,b}$, $II_{a,b}$ の定量は不可能であった。

3. 結果と考察

3.1 BR に対する I の架橋助剤効果

BR に対する $I_{a,b}$ 又は MBTS の架橋効果は、図 1 に示すようにほとんど認められないが、両者の供用によって初めて BR の架橋が進行することが明確に認められる。

一方、BR の過酸化物による架橋は既に知られてい

る¹⁰⁾ように、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチル)ペルオキシヘキサン(日本油脂㈱パーヘキサ25B, PH)を用いた場合にも確認されるが、これにI_{a,b}のようなジチオールを助剤として用いると架橋密度に相関するトルク値又は架橋速度の増加が認められる(図2)。

ラジカル開始反応によるジエン系ゴムの架橋反応において、Iのようなトリアジンジチオールが、次式によってチオトリアジン架橋鎖を形成することは既に著者らによって明らかにされた⁶⁾が、本報で用いられたI_{a,b}のような抗酸化性基を有するトリアジンジチオールも同様に架橋鎖の形成に関与するものと推定できる。すなわち、ここに得られた架橋ゴムを溶媒抽出しても、用いられたI_{a,b}の大部分は溶出せず、架橋ゴムに結合して残存する(表2, 3)。この結果は、I_{a,b}が反応性抗酸化剤として応用される可能性を示すものである。

3.2 BR に対する II の架橋助剤効果

図2に示すように、PHのような過酸化物を用いる架橋系にII_{a,b}を添加しても架橋曲線は全く変化しない。したがって、過酸化物架橋に及ぼすII_{a,b}のようなトリアジンモノチオールの効果はほとんど無視できる。しかし、ここに得られた架橋ゴムを溶媒抽出すればII_{a,b}は25~26%抽出される(表3)ものの、その大部分は上式のようにチオール基を介して架橋ゴムに結合して残留する。この事実は、II_{a,b}が反応性抗酸化剤として応用され

基本配合：図1と同じ

1: MBTS 1.8, S 2, 抗酸化剤 PBN 1 phr; 2: MBTS 1.8, S 1, I_a 2 phr; 3: MBTS 1.8, S 2, II_a 又は II_b 1.5 phr; 4: MBTS 1.8, S 1, I_b 2 phr

図3 BR 架橋曲線 (170°C)

—: 溶媒抽出前の試料: 溶媒抽出後の試料
番号は表2, 3の番号と同じ

図4 BR 架橋物の酸素吸収試験(140°C)

—: 溶媒抽出前の試料: 溶媒抽出後の試料
番号は表3の番号と同じ

図5 BR 架橋物の酸素吸収試験(140°C)

る可能性を示すものである。

3.3 硫黄を用いるBR 架橋系におけるI, IIの助剤効果

ジエン系ゴムの硫黄を用いる架橋反応に対するトリア

表2 BR に対する反応性抗酸化剤 (I_{a,b}) の効果

番号	1	2*1	3	4	5*2	6
配合(phr)						
I _a	3.7	3	2	—	—	—
I _b	—	—	—	3	2.5	2
PH*3	—	0.5	—	—	0.5	—
MBTS*4	3.3	—	1.8	3.3	—	1.8
S	—	—	1	—	—	1
(170°C×40 min)						
T _B (kgf/cm ²)	174	179	135	133	180	169
E _B (%)	533	342	267	520	367	427
H (ショアー)	56	63	65	54	63	59
老化後特性保持率(%) (100°C×6d)						
T _B	89 (79)	88 (61)	84 (91)	120 (103)	67 (70)	55 (47)
E _B	71 (68)	83 (67)	82 (81)	77 (79)	65 (67)	39 (42)
H	+4 (+5)	+3 (+1)	+6 (+3)	+8 (+8)	+3 (+5)	+10 (+9)

基本配合：BR100, カーボンブラック 50, ZnO 5, ステアリン酸 2 phr

*1, 2 溶媒抽出による I_a 又は I_b の抽出率は 20.3, 10.5%

*3 2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチル)ペルオキシヘキササン

*4 ジベンゾチアジルジスルフィド

() は溶媒抽出後の試料を老化した値

表3 BR に対する反応性抗酸化剤 (II_{a,b}) 又は PBN の効果

番号	7	8*1	9	10*2	11	12*3
配合 (phr)						
II _a	1.5	2	—	—	—	—
II _b	—	—	1.5	2	—	—
PH	—	0.5	—	0.5	—	0.5
MBTS	1.8	—	1.8	—	1.8	—
S	2	—	2	—	2	—
PBN*4	—	—	—	—	1	1
(170°C×40 min)						
T _B (kgf/cm ²)	155	133	143	101	171	172
E _B (%)	343	363	366	360	350	375
H (ショアー-A)	63	56	61	55	64	63

老化後特性保持率(%)
(100°C×6d)

T _B	72 (77)	116 (45)	71 (62)	109 (59)	46 (19)	84 (0)
E _B	54 (67)	105 (53)	31 (31)	85 (52)	28 (8)	74 (0)
H	+10 (+7)	+4 (+3)	+14 (+10)	+3 (+4)	+13 (+19)	+5 (+20)

基本配合：BR100, カーボンブラック 50, ZnO 5, ステアリン酸 2 phr

*1, 2, 3 溶媒抽出による II_a, II_b 又は PBN の抽出率は 26.6, 25.5, 96.3%

*4 N-フェニル-2-ナフチルアミン

() は溶媒抽出後の試料を老化した値

ジチオール類の加硫促進効果は、既に知られている²⁾が、トリアジン環がチオール基を介して、架橋ゴムにどの程度結合しているかは今後詳細に検討される必要がある。すなわち、MBTS を加硫促進剤とする BR の硫黄架橋系に I_{a,b} 又は II_{a,b} を添加すれば、図3に示す架橋曲線から架橋密度に相関するトルクの増加又は架橋促進効果がそれぞれ認められる。更に、得られた架橋物は後述するように、一般的抗酸化剤 PBN(N-フェニル-2-ナフチルアミン)を用いた場合とは異なり、溶媒抽出後も明確な抗酸化性を維持する。したがって、硫黄を用いる架橋系においても I_{a,b}, II_{a,b} の一部は、上式のように、BR に結合して存在し、抽出によっても溶出せずゴム中に残存するものと推定される。

3.4 BR に対する I, II の反応性抗酸化剤としての効果

3.4.1 抗酸素吸収性 本報で合成された I_{a,b}, II_{a,b} を含む架橋ゴムは、いずれも既知抗酸化剤 PBN を用いたそれ (図4 No. 11, 図5 No. 12) と近似した抗酸化性を示すことは、140°Cのような高温における酸素吸収に對

配合及び架橋温度は表4と同じ

図6 各種ゴムの架橋曲線

する強い抑制効果からも明らかである。

また、その効果は、架橋ゴムを溶媒抽出することによって II_{a,b} を用いた試料についてはかなり低減するものの、I_{a,b} を用いた試料については変化が比較的少なく、更に両者ともに抗酸化剤 PBN を用いた場合に比してはるかに耐抽出性に富む抗酸化剤として有効なことがわかる。このような効果は、図4, 5からアミン系抗酸化性を有するもの (I_a, II_a) が、フェノール系抗酸化性基

表4 各種ゴムに対する反応性抗酸化剤 (I_a) の効果

ゴムの種類 配合 (phr)	SBR	EPDM	NR*1	NBR-1	NBR-2
I _a	3.3	3.3	3.3	3	—
MBTS	3	3	—	—	—
DCP*2	—	—	2	—	—
TMTD*3	—	—	—	3	3
S	—	—	—	—	0.2
PBN	—	—	—	—	2
(170°C×40 min)					
T _B (kgf/cm ²)	195	218	214	239	187
E _B (%)	607	777	407	413	393
H(ショアーA)	59	68	64	71	69
老化後特性保持率 (%)					
120°C ×3 d	150°C ×5 d	100°C ×5 d	120°C ×6 d	120°C ×6 d	
T _B	78 (74)	96 (95)	65 (64)	100 (82)	94 (25)
E _B	50 (48)	49 (45)	62 (58)	61 (49)	58 (3)
H	+6 (+9)	+1 (+4)	±0 (+1)	+7 (+10)	+6 (+18)

基本配合：ゴム100，カーボンブラック50，ZnO 5，ステアリン酸 2 phr

*1 架橋条件：160°C×40 min

*2 ジクミルペルオキシド

*3 テトラメチルチウラムジスルフィド

() は溶媒抽出後の試料を老化した値

を有するもの (I_a, II_b) より，またトリアジンジチオール類 (I_{a,b}) がトリアジンモノチオール類 (II_{a,b}) より優れている．特に，I_a は MBTS 又は MBTS と硫黄を用いた架橋系に併用することによって，反応性抗酸化剤としての効果を最も顕著に発揮する (図4 No. 1, 3)．

3.4.2 耐熱老化性 カーボンブラックを配合した架橋 BR から溶媒抽出によって溶出する I_{a,b}, II_{a,b} の量及び抽出前後の架橋ゴムの耐熱老化性を表2, 3に示した．溶媒抽出によって抽出されたそれぞれの定量は，PH

のような過酸化物を用いた単純な架橋物についてのみ可能であったが，その溶出量は添加量の10~26%程度で抗酸化剤 PBN の溶出率(96.3%)に比して著しく少ない．このため，I_{a,b}, II_{a,b} を用いた架橋物は，溶媒抽出後も PBN を用いた一般的架橋物 (表3, No. 11, 12) には見られない優れた耐熱老化性を維持する．代表的架橋系として MBTS 又は MBTS と硫黄を用いる架橋系に対して，特に I_a, II_a の応用を挙げる (表2, No. 1, 3, 表3, No. 7) ことができるが，この傾向は上述の酸素吸収抑制効果からのそれと同様である．

3.5 他のゴムへの応用

炭素—炭素二重結合を有する若干のゴムに，架橋助剤として特に I_a を用いた場合の代表的配合の架橋曲線 (図6) と得られる架橋ゴムの溶媒抽出前後の耐熱老化性を比較して表4に示した．

いずれの場合も実用的な架橋曲線を与えるのみならず，溶媒抽出後もその耐熱老化性は維持され，NBR-2 に示すような一般的抗酸化剤 PBN を用いた場合に比較して，I_a の反応性抗酸化剤としての特徴が明らかにされた．

引用文献

- 1) M. E. Cain et al.: *Rubber J.*, **No. 11**, 10 (1968)
- 2) 中村儀郎, 森邦夫: 日ゴム協誌, **46**, 779 (1973)
- 3) 中村儀郎, 森邦夫: 日ゴム協誌, **48**, 716 (1975)
- 4) 中村儀郎, 森邦夫: 日ゴム協誌, **49**, 712 (1976)
- 5) Y. Nakamura et al.: *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 1031 (1976)
- 6) Y. Nakamura et al.: *Rubber Chem. Technol.*, 「投稿中」
- 7) H. Westlinning: *Rubber Chem. Technol.*, **43**, 1194 (1970)
- 8) USP 3,334,046
- 9) 中村儀郎, 森邦夫: 日ゴム協誌, **47**, 48 (1974)
- 10) C. R. Parks et al.: *J. Polymer Sci.*, **50**, 287 (1961)

NETWORK BOUND ANTIOXIDANTS IN DIENE RUBBER

Yoshiro Nakamura, Kunio Mori, and Fumio Akaishi (Department of Applied Chemistry, Iwate University, Ueda Morioka, 020, Japan)

6-R-1,3,5-triazine-2,4-dithiol and 4,6-bis R-1,3,5-triazine-2-thiol (R: N(i-C₃H₇)C₆H₄NHC₆H₅, NHC₆H₅(t-C₄H₉)₂OH) were found to show the reactivity as crosslinking coagent on butadiene-rubber crosslinking with MBTS, MBTS-S or peroxide to give a crosslinked butadiene rubber in which 6-R-1,3,5-triazine-2,4-dithio crosslinks and 4,6-bis R-1,3,5-triazine-2-thio pendants were formed. The resulting crosslinked products were confirmed to retain an aging resistant property even after solvent extraction. Such a nonextractable antioxidant property was never observed on the products containing the conventional antioxidant such as N-phenyl-2-naphthylamine. Some typical crosslinking formulations which gave the crosslinked products with a nonextractable antioxidant property were presented for SBR, NR, NBR and EPDM.