

## クロロプレンゴムに対する老化防止剤の効果

迫 村 寿 男  
井 本 博  
末 永 忠 行  
中 元 裕

## Antioxidants for Chloroprene Rubber

Toshio Sakomura  
Hiroshi Imoto  
Tadamichi Suwenaga  
Yutaka Nakamoto

It is well known that chloroprene rubber (CR) has excellent properties against oxygen, heat, light, ozone and oil, etc. And it is also well known that CR can be compounded with one or more antioxidants in its process, for example, as shown in ASTM standard formula for CR.

Recently rubber products for industrial mechanical goods have had the tendency to be used under the severer circumstances. Consequently, the severer specifications for these goods are imposed.

This encourages us to find a superior effect with an excellent antioxidant.

There are a large number of antioxidants, far more than 120, traded in and outside the country. In addition, newly developed ones are appearing every year.

As a matter of fact, however, it would indeed be impossible to test and compare the majority of them at the same time.

So the same kinds of test have been repeated independently by different persons in different sections under different circumstances.

There are the data here on the antioxidants for CR tested independently by three different individuals (labelled as A, B and C) under three different circumstances, i. e., A : 20, B : 19, and C : 11 antioxidants, but totaled 32 because some of them were overlapped each other. It would be impossible to compare one with the other that were tested under different conditions because of their different criteria.

So it is necessary to compensate the differences of test conditions by use of these overlapping data in order to understand their effects as antioxidants on the same criterion on the same base. Then, it would be possible to tabulate the effects of the whole antioxidants if they are tested by means of the same technique.

Here is the first step for the attempt.

Conclusions ;

- (1) There is no antioxidant which plays two or more excellent roles by itself, for example, superior resistances against polymer deteriorations both by heat and ozone, or an excellent antiozonant without any contamination.

- (2) Antioxidants in the black compounded CR products have little effect against ultra-violet light deterioration. It also can not be said that they have some resistance for tear growth by repeated loaded fatigue, like Demattia flexing test.
- (3) Phenyl- $\beta$ -naphthylamine is the best one for heat aging among the whole antioxidants tested here when contamination is not important.
- (4) N, N'-Diphenyl-p-phenylenediamine is one of the best antiozonants, but it considerably blooms out with 2PHR for CR products, while N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, also one of the best, does not bloom with 2PHR.
- (5) Polymerized trimethyl dihydroquinoline, one of the predominant antiozonants, that does not have diamine structure, has no possibility to bloom out. It may be compounded in rubber products comparatively large quantities.
- (6) 2, 2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol, 4, 4'-butylidene bis-(6-tert-butyl-m-cresol and some phenol derivatives have good resistance for heat aging without contaminations, which recently become more and more important for construction materials and automotive window seals, etc.
- (7) Therefore, it is necessary to combine an excellent antioxidant together with a predominant antiozonant in a CR product which needs superior resistances both for heat and ozone.

## 1. はじめに

クロロプレングム（以下CRと略称）は耐熱老化、耐候、耐オゾン、耐油、耐熔性を特徴とすることはよく知られている。しかし ASTM 標準配合が示すようにCRにも老化防止剤（以下老防と略称）を使用する。

近年、工業用ゴム部品をはじめとしてゴム製品は苛酷な条件下で使用される傾向にあり、それに応じて製品に対する規格も厳しくなる傾向にある。このためすぐれた老防を使用し、卓越した効果をあげようとする努力がはられるようになった。

老防に求める効果は広範で耐熱老化、耐酸化、耐光、耐オゾン、耐疲労劣化、耐金属害（銅害、その他）、また場合によっては耐放射線などを包含している。

国の内外に市販されている老防の種類は非常に多く、約120種類を越え、さらに年々新たな老防が開発されている。しかし実際にこれを使用する場合は多くの制約をとまらうものである。

多種類の老防の中から目的にかなない制約条件を満足する老防を選定し、かつそれを適量使用すればよいがすべての老防について同時テストし、その中から目的物を選定することは事実上不可能である。そのため同じテストを異なるセクション、研究室、企業で、それぞれ異なる個人によって繰返し行なっているという不合理なことが起こる。

このギャップを埋めるため実験計画法でいう“直和法”の考え方を応用しよう。まず20種類の老防につ

て、熱老化、耐オゾン、ブルーム、耐屈曲、耐光性などをテストした。これを仮に“A”ブロックの試験と呼ぶ。さらに手元には異なる配合条件下で19種類の老防についてテストしたデータがある。これを“B”ブロックのテストとしよう。A、B相互に重複し合う老防の種類があるが、これが直和法の考えを応用するのに役立つ。すなわちA、B共通の老防により、A、Bの条件差から来る見掛け上の老防効果を相殺すれば、同一基盤の上でA、B異なる条件下の試験結果を比較できるようになる。さらに、手元には異なる条件で11種類の老防効果をテストしたデータがある。これを仮に“C”ブロックのテストとする。“A”：20種、“B”：19種、“C”：11種、合計50種であるが相互に重複があるため、実質的には32種類の老防効果を同一基盤で比較できるようにしたTable 5を作成した。残り18種類は相互に重複している。ここでは試験“A”について主として述べる。したがって“B”、“C”の結果は参考値とみてもよい。ただし汚染性のテストは“C”でのみ行なっているのでその結果を記した。

また“A”、“B”、“C”相互比較して不審点のあるもの10種類について追試し、これを確認し、またメーカー間の差についても不審点がある場合、これを追試し確認した。

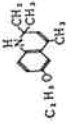

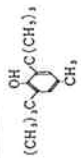
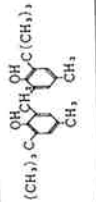
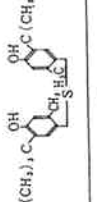
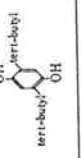
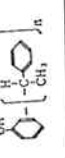
## 2. 実 験

### [1] 原料クロロプレングム

TOYO SODA SKYPRENE B-30

Table 1 Antioxidants, their Chemical Structures, and Trade Name

Name Classification	Chemical composition	Formula	Ouchi	Seiko	Kawaguchi	Sumitomo	Foreign Products	Representative Trade Name
Amine Derivatives	Phenyl- $\alpha$ -naphthylamine		PA			PA		PA
	Phenyl- $\beta$ -naphthylamine		D	D	D	D		D
	N, N'-Diphenyl-p-phenylene diamine		DP	H	DP	P		DP
	N, N'-Di- $\beta$ -naphthyl-p-phenylenediamine		White	F	F	F		F
Diamine Derivatives	N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine		810NA	3 C	3 C	3 C		3 C
	p-(p-Tolyl-sulfonylamido)-diphenylamine						Aranox (Naugatuck)	Aranox
	Mixture of diaryl-p-phenylene diamine			TP	WT-100			WT-100
	Hindered diaryl-p-phenylene diamine		A Z					A Z
	N (1-ethyl-3-methyl-pentyl)-N'-phenyl-p.p.d.			35				35
	Aldol- $\alpha$ -naphthylamine (Powder)		C		C	C		C
Polymerized trimethyl dihydroquinoline		224	RD			RD		RD

Name Classification	Chemical composition	Formula	Ouchi	Seiko	Kawaguchi	Sumitomo	Foreign Products	Representative Trade Name
Reaction products of amine	6-Ethoxy-2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline	 $C_{11}H_{19}NO$	AW	AW		AW		AW
	High temperature reaction product of diphenylamine and acetone		B	BA		BLE		B
	Reaction product of phenyl- $\beta$ -naphthylamine and acetone					DA		DA
	Reaction product of diphenylamine and diisobutylene						Octamine (Naugatuck)	Octamine
Blending products	Chemical mixture of dia. <i>yl</i> -p.p.d.	 (main product)		MP				MP
	Blend of phenyl- $\alpha$ -naphthylamine and diphenyl-p-phenylenediamine	65% PA + 35% DP	500	PC				500
	Blend of phenyl- $\beta$ -naphthylamine and diphenyl-p-phenylenediamine	67% D + 33% DP	HP	P	DP-1,2	HP		HP
	2, 6-Di-tert-butyl-p-cresol	 $(CH_3)_3C-C_6H_3(OH)-C(CH_3)_3$	200	BHT	BHT	BHT		BHT
Phenol Derivatives	2, 2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butyl-phenol)	 $(CH_3)_3C-C_6H_3(OH)-CH_2-C_6H_3(OH)-C(CH_3)_3$	NS-6	MBP	W-400	MDP		NS-6
	4, 4'-Thiobis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)	 $(CH_3)_3C-C_6H_3(OH)-S-C_6H_3(OH)-C(CH_3)_3$	300	BPS-R	RC	WX WX-R		300
	2, 5-Di-tert-butylhydroquinone	 $(CH_3)_3C-C_6H_3(OH)_2$	NS-7	ALBA	DBH			DBH
	Styrenated phenol	 $HO-C_6H_4-CH_2-CH=CH-C_6H_4-OH$	SP	WS	SP	S		SP

Name Classification	Chemical composition	Formula	Ouchi	Seiko	Kawaguchi	Sumitomo	Foreign Products	Representative Trade Name
Phenol derivatives	4, 4'-Butylidenebis-(6-tert-butyl-m-cresol)				W-200			W-200
					W-300			W-300
Thiourea	Thiourea derivative	$\text{RNH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NHR}$	NS-10-N					NS-10-N
	Thiourea derivative	$\text{RNH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NHR}$	NS-11					NS-11
Imidazole	N-Tert-butyl-N'-morpholinothiourea							BOUR
	2-Mercaptobenzimidazole		MB		MB	MB		MB
Others	Nickel dibutyldithiocarbamate	$\left( \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right) > \text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{Ni} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}} \right\} _2$	NBC		NBC	NBC		NBC
	Tri (nonylated phenyl) phosphite		TNP		TNP	TNP	AFD (Bayer)	AFD
	Reaction product of morpholinium-N-oxy-diethylene dithiocarbamate and dibenzothiazyl disulfide					3M		3M

## 〔2〕 老化防止剤の種類

老防の種類, 名称を Table 1 に示した。名称については化学名を使用するのが本旨にかなっているが機能的でないのでポピュラーな商品記号を採用することにした。商品記号が各ゴム薬品メーカーに共通しているときはそれを採用し, 異なる記号が使用されているときは同一記号がより多くのメーカーで採用されているものを使用し, 各メーカーおのおの異なる記号が使われているものは無作為に抽出し, かつ各メーカーとも公平に取扱うように留意した。試験に供した老防はメーカー間に差異のないことを確認のうえ各メーカーのものを任意に使用した。

## 〔3〕 配 合

	ASTM 標準
CR (B-30)	100 部
MgO	4
老防 (各種)	2
ステアリン酸	1
S R F カーボンブラック	29
ZnO	5
促進剤22	0.5

## 〔4〕 混練り法

## (1) バンバリー

容 量 1.7 l  
回 転 数 78r.p.m/88r.p.m  
練り温度 50~70°C

## (2) ロール

容 量 8" × 20"  
回 転 数 13r.p.m/15r.p.m  
練り温度 50 ± 10°C

## (3) 練り順序

## 1) バンバリー

- ① CR
- ② MgO
- ③ ステアリン酸
- ④ S R F カーボンブラック
- ⑤ ZnO

## 2) ロール

- ① 老防
- ② 促進剤
- ③ シーティング

## 〔5〕 ムーニー粘度およびムーニースコーチ

J I S K6300

## 〔6〕 加硫時間

特に断らぬ限り次の条件で加硫した。

150°C, 10, 20, 30, 40 (分)

## 〔7〕 引張試験

J I S K6301 (3号ダンベル)

## 〔8〕 状態調節

温度: 23 ± 1°C, 湿度: 50 ± 5%

この温度, 湿度で16~32時間状態調節し, 同温同湿度で老化前後の引張試験を行なった。

## 〔9〕 老化試験

J I S K6301 テストチューブ式  
120°C × 72時間

## 〔10〕 オゾンテスト

- 1) 試験の種類: 静的
- 2) オゾン濃度: 50 ± 10pphm
- 3) 温度: 40 ± 5°C
- 4) 試片伸長率: 50%
- 5) 加硫時間: 30分

## 〔11〕 耐紫外線

- 1) 機種: Standard Weather Meter Model 2
- 2) 温度: 30~40°C (熱老化を受けぬようなるべく低温に保った)
- 3) 噴霧: 3分/180分
- 4) 照射時間: 200 hr

## 〔12〕 デマッチャ屈曲試験

J I S K6301-1969  
温度: 室温  
試片加硫時間: 20分

## 〔13〕 老防の汚染性

2 mm厚の試験用加硫シートより1 cm × 4 cmの短冊状試片を打抜き, 白色ペイント (アクリックホワイト) を塗装した板金に密着させ, Standard Weather Meter で72時間曝露 (70°C, 18分/120分降雨) し表面ペイントの汚染状況を視覚判定した。

## 〔14〕 ブルーム試験

試片を前記〔8〕の温度, 湿度条件下で加硫後3日, および1ヶ月後の状況を視覚判定した。

## 3. 結果と考察

## 〔1〕 老防のスコーチタイム, 加硫速度への影響

各種老防の加硫速度への影響を正しく把握して, はじめて耐熱老化性の効果を正しく理解できるが実際問題として, 老防が加硫速度に影響を与えればそのこと自体が老防使用上の制約条件となろう。さらに加硫が高速になればなるほど老防の加硫速度への影響が無視できぬものとなってくる。

また, 練り生地を長期保管して使用するときスコ

Table 2 The Influences of Antioxidants on Scorch Time and Vulcanizate Properties of CR (B-30)

Antioxidants	t <sub>5</sub> (min)	t <sub>10</sub> (min)	t <sub>35</sub> (min)	V <sub>m</sub> * (—)	Hardness (°)	Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )
NS-11	4.8	5.5	7.5	49				
NS-10-N	4.8	5.5	7.7	50	68	199	330	176
RD	6.2	7.3	9.8	53	61	226	460	143
3C	7.0	7.8	11.8	43	59	223	570	103
Aranox	7.1	8.2	12.2	46				
300	7.3	8.6	12.3	46	60	232	520	106
DBH	7.3	8.7	11.5	44	61	218	540	105
C	7.5	8.8	12.1	44	60	219	470	102
DP	7.6	9.2	12.3	44	60	225	580	102
B	7.8	9.3	12.5	44	59	222	570	100
SP	8.0	9.4	12.2	44	59	219	530	103
500	8.0	9.3	12.5	46	60	228	510	108
F	8.0	9.5	12.7	46	61	209	530	102
W-300	8.3	9.7	12.8	45	62	219	530	105
NS-6	8.3	10.0	13.0	45	60	231	490	109
D	8.4	10.0	13.0	44	60	232	540	106
PA	8.5	10.0	13.5	43	61	223	570	97
HP	8.5	10.2	13.6	44	60	238	550	102
NBC	8.9	10.4	13.8	46	59	235	540	92
W-200	8.9	10.8	14.6	44	61	219	520	107
BHT	9.7	11.2	14.8	40	58	221	540	109
MB	9.8	11.4	14.5	48	71	214	660	106
AW	9.9	11.3	14.1	43				
TNP	10.5	12.2	15.6	44				
WT-100	10.9	12.2	15.6	46				

\*V<sub>m</sub> means Mooney Viscosity Minimum at 125°C

チタイムとしてはせいぜい1分程度の差が, "bincure", "焼け" の起こりやすさとしては相当異なってくることに注意する必要がある。

Table 2 に各種老防の t<sub>5</sub>, t<sub>10</sub>, t<sub>35</sub> などを t<sub>5</sub> の短かいものから長いもの順に並べて示す。チオウレア系の老防 NS-10-N, NS-11 は超促進剤並の作用がある。反面, TNP, AW, などには加硫を遅延さす傾向がみられるので留意したい。

## 〔2〕老防の加硫物物性への影響

(1) 硬さ H<sub>5</sub>

Table 2 の老防を使用した場合, 加硫時間10, 20, 30, 40分の平均硬さが62±2を示した。ただ例外は MB と NS-10N で, MB については平均値71で9ポイント高い硬さを示し, また NS-10-N は平均68で他種老防より約6ポイント高い。

(2) 引張強さ T<sub>B</sub> (kg/cm<sup>2</sup>)

Table 2 に示す各種老防とも加硫時間に対する平

均値が 220±15kg/cm<sup>2</sup> に入った。ただ NS-10-N はこの値を少し下回った。

(3) 伸び E<sub>B</sub> (%)

Table 2 の各種老防につき多くは平均 550±50% 内に入った。MB は平均伸び660%で異常値を示し, また NS-10-N は平均 320% で異常に低い値を示した。また C, RD も平均 460% で他種老防より低い伸びとなった。

(4) 300% モジュラス M<sub>300</sub> (kg/cm<sup>2</sup>)

前述各種老防につき, 平均 104±10kg/cm<sup>2</sup> に RD と NS-10-N 以外は入った。RD, NS-10-N ともに M<sub>300</sub> は高く加硫速度を特に促進していることを示す。

## (5) 物性値に異常を与える老防

NS-10-N を使用するとき H<sub>5</sub> の平均値が特に高くなること, T<sub>B</sub> が若干低くなること, E<sub>B</sub> が過

度に低下すること、 $M_{300}$  が特に高いことは加硫速度に対する超促進効果のためと解釈してよい。またRDの  $E_B$  が小さいこと、 $M_{300}$  が高いこと、これは明らかにRDの加硫促進性によるものである。ただMBは単に加硫速度から理解できぬ異常なものがある。 $t_s$  からすればMBは加硫遅延的であるが  $H_s$  の現われ方は超促進的であり、また  $E_B$  の現われ方は遅延的である。

以後老化試験結果をみる上で NS—10—N, RD, MBについてこれらのことを念頭に置いておく

必要がある。

### 〔3〕熱老化に対する各種老防の効果

老防の効果を判定する上で、 $H_s$  変化、 $T_B$  残留率  $A_R(T_B)$ 、 $E_B$  残留率  $A_R(E_B)$ 、さらに場合によっては  $M_{300}$  の変化率を勘案する必要がある。いま加硫時間10, 20, 30, 40分における  $H_s$  の変化、 $A_R(T_B)$ 、 $A_R(E_B)$ 、それぞれ4個の平均に対して Table 3 に示すような5段階の評価点を与え、最後にそれら三者の平均を老防効果の目安とした。5が最もよく、1が最も効果が少ないことになる。

Table 3 Criteria for Evaluation of Antioxidants and Antiozonants

Heat Aging						Ozone Test	
Changing of Hardness	Rating	Tensile Strength Retaining (%)	Rating	Elongation Retaining (%)	Rating	Time to Crack (Hr)	Rating
2~3	5	97~100	5	88~91	5	> 100	5
4~5	4	94~96	4	84~87	4	100~50	4
6~7	3	90~93	3	81~83	3	50~40	3
8~9	2	87~89	2	77~80	2	40~30	2
10~11	1	83~86	1	73~76	1	30 >	1

Table 4 に各種老防の  $H_s$  変化、 $A_R(T_B)$ 、 $A_R(E_B)$  (加硫時間10分、20分、30分、40分の平均値) とその評価点を示す。

Table 4 の中でHPのようにDとDPの単なる物理的混合物はDとDPの効果に還元して考えればよいので特に問題にする必要はない。CRに対し耐熱効果の大きいものは何といてもアミン系のD、PAである。

また耐オゾン剤としてすぐれているものに耐熱老化性のすぐれているものがないことは注意をひく。W—200, W—300のようにフェノール系で老防効果のすぐれているものは汚染性がないだけに貴重である。

ただフェノール系老防は耐オゾン性が乏しいことに注意したい。

### 〔4〕耐オゾン性に対する効果

耐オゾン性は試片(50%伸長)に亀裂が発生するまでの時間で評価した。その評価方法は Table 3 に示す。試験結果は Table 5 に示す通りである。

耐オゾン剤としてはジアミン系老防が効果を示すのはRDのみが著効をしめす。ジアミン系老防は汚染とブルームがはげしい。その点RDにはブルームがなく2P HR以上配合できるが、前述の通りスコーチならびに加硫速度を早める。またD、PAのように耐熱性のすぐれ

ている老防も耐オゾン性についてはさほど効果は期待できず さらにフェノール系老防についても耐オゾン性の効果はみられない。

### 〔5〕耐候(光)試験

ポリマーは光線、特にその紫外線で老化する。現在、市場に現われている耐紫外線剤のほとんどすべてが紫外線吸収剤でありポリマーマトリックス表面で紫外線を吸収し内部を保護するものである。このため黒色配合の場合、カーボンはすぐれた紫外線吸収剤として働くので、老防に対してすぐれた耐紫外線効果を期待しなくてよい。また各種老防について相互に比較テストしてみても大同小異で、すべて誤差範囲の値を示すと思われる。ここでは200時間照射後の  $H_s$  変化、 $T_B$  残留率、 $E_B$  残留率をテストしこれを Table 4 に示した。

### 〔6〕デマッチャ屈曲試験

動的疲労試験としてデマッチャ屈曲試験をとりあげた。常識的にみてもこの種の疲労試験に対し老防の効果は期待できないのであるが、ここではあえてテストした。その結果を Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 にしめす。

各種老防間に差があるのは老防に効果があったため



Table 4 The Test Results of Heat Aging and Weather Sunshine for Various Antioxidants and Antiozonants

Item Anti-oxidants	Heat Aging (120°C×72 Hr)				Weather Sunshine (200 Hr)		
	Changing of Hardness	Tensile Strength Retaining (%)	Elongation Retaining (%)	Rating	Changing of Hardness	Tensile Strength Retaining (%)	Elongation Retaining (%)
NS-11							
NS-10-N	5	83	73	2			
RD	7	87	84	3	12	100	92
3C	9	88	74	2	9	96	95
Aranox							
300	7	95	81	3	5	99	94
DBH	7	90	80	3	10	92	89
C	8	92	89	3	10	95	94
DP	8	94	82	3	11	95	91
B	6	97	89	4	9	99	89
SP	8	90	80	2	12	101	91
500	5	104	87	4	10	94	90
F	6	97	83	4	12	90	91
W-300	4	96	86	4	7	93	89
NS-6	6	96	84	4	8	102	99
D	4	97	91	5	9	101	89
PA	4	99	89	5	8	92	93
HP	5	90	87	4	10	99	93
NBC	4	93	80	3	11	99	94
W-200	5	97	85	4	8	100	96
BHT	11	89	77	2	11	96	94
MB	2	97	76	4	5	94	89
AW							
TNP							
WT-100							

はなく、老防が加硫速度に影響し、その結果が亀裂成長速度の差として現われているためである。先に指摘したようにRDは加硫を促進しておりCも加硫を促進しているためか、 $E_B$ が低い。そのため亀裂成長はほかの老防より特に早い。またMBは各種加硫物性が異常値を示したようにデマッチャの亀裂成長も異常な傾向をしめす。

[7] 汚染性

汚染性テストの結果を Table 5 に示す。

この試験ではジアミン系老防と考えられる Octamine, ならびにWT-100に汚染性がみられなかった。しかし、一般にはフェノール系老防で汚染状況は、“trace”チオウレア、ジアミン系で“strong”であることから化学構造で判定する方が安全な方法であるかも知れない。

[8] 老防のブルーム

製品によっては老防のブルームがその商品価値を阻害

する。テストの結果、ブルームが発生し、その割合の大きいものの順にあげると

- 1) DP
- 2) DBH
- 3) W-300
- 4) F
- 5) HP
- 6) 300

でフェノール系3種、ジアミン系3種のブルームがみられる。ブルームについては化学構造から推定しにくい。

4. 参考データ

[1] 概要

本稿冒頭で詳述したようになるべく多数の老防について同時に相互比較できるようにするには直和法方式をとればよい。このようにして作成したものが Table 5 で

あるが、その前に試験B, Cの試験条件, その他を簡単に記述しておく。

## 〔2〕試験 B

### (1) 配合

ASTM 標準 (純ゴム配合)

CR (B-30)	100 部
MgO	4
老防 (変種)	2
ステアリン酸	0.5
ZnO	5
促進剤22	0.35

### (2) 老化試験 JIS K6301

テストチューブ式 120°C × 72時間

### (3) オゾンテスト

- 1) 濃度; 50pphm
- 2) 試片伸張; 50%
- 3) 温度; 40°C

## 〔3〕試験 C

### (1) 配合

CR (MC-30)	100 部
MgO	4
老防 (変種)	2
ステアリン酸	1
S R F カーボンブラック	50
ナフテン系プロセスオイル	10
促進剤22	0.5

### (2) 老化試験

ギヤオープン 100°C × 96時間

### (3) オゾンテスト

- 1) 濃度; 50pphm
- 2) 試片伸張; 20%
- 3) 温度; 40°C

### 〔4〕Table 5 の作成

試験Aに加えて試験B, Cの結果をあわせて記した。A, B, Cで重複してテストしたものがかなりあるが、これは相互に試験条件の差を算出するのに役立った。なおA, B, C三者の結果があまり食違うものはこれを追試確認し、より正しい値を載せるようにした。試験Aに

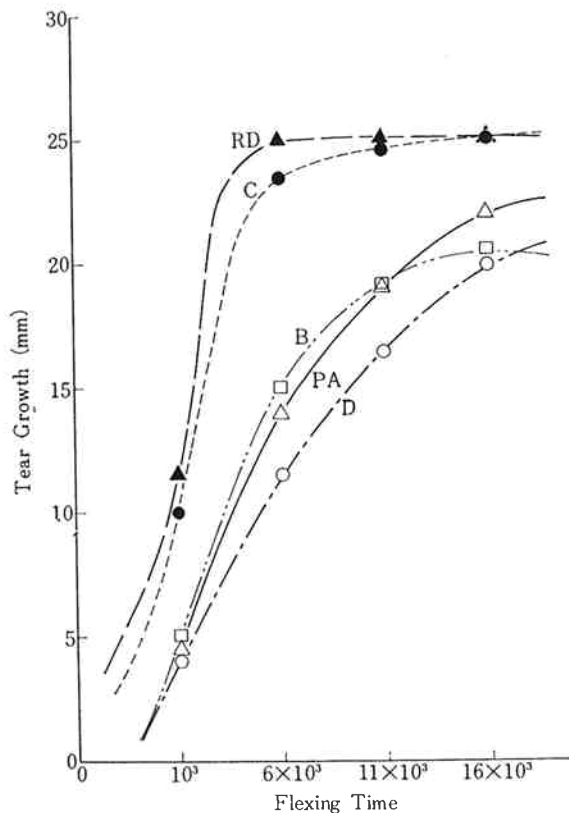


Fig. 1 Effect of Antioxidants for the Tear Growth Resistance by Demattia Flexing Test.  
Antioxidant: RD, C, PA, D, B with 2PHR.

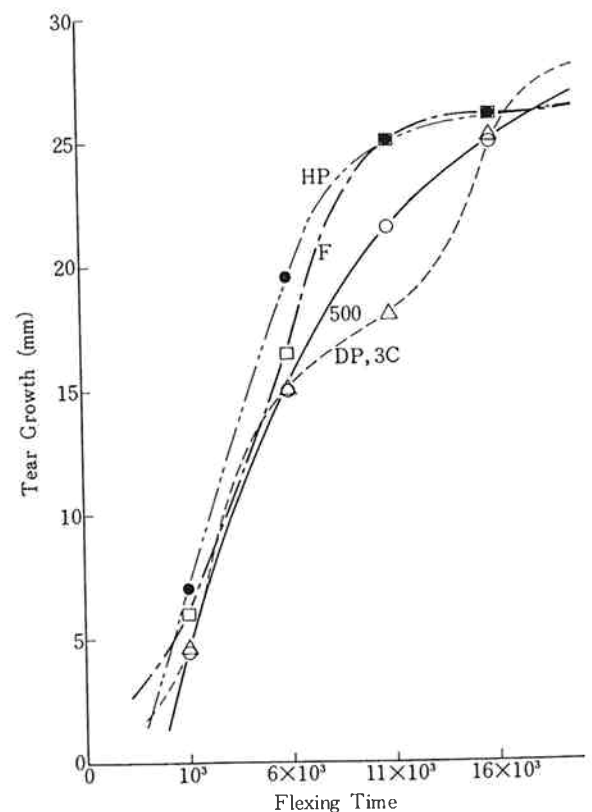


Fig. 2 Effect of Antioxidants for the Tear Growth Resistance by Demattia Flexing Test.  
Antioxidant: DP, 3C, 500, HP, F with 2PHR.

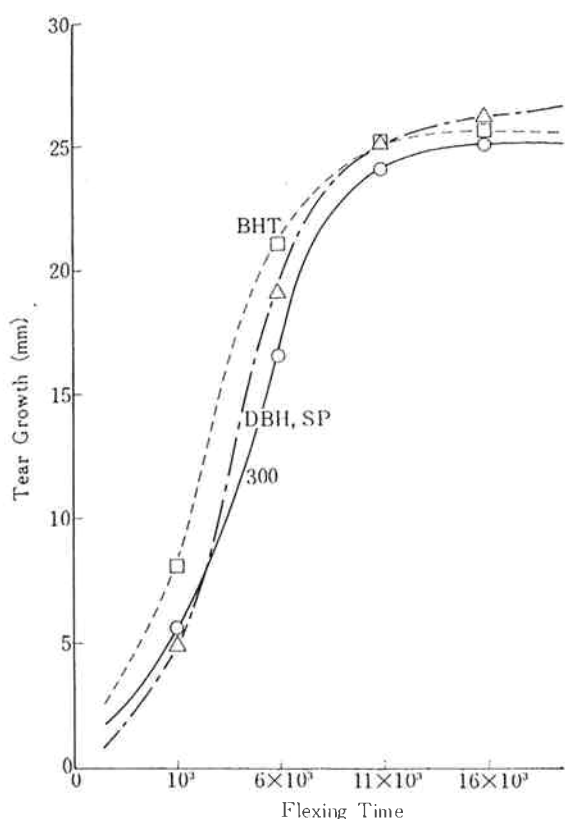


Fig. 3 Effect of Antioxidants for the Tear Growth Resistance by Demattia Flexing Test. Antioxidant: DBH, SP, BHT, 300 with 2PHR.

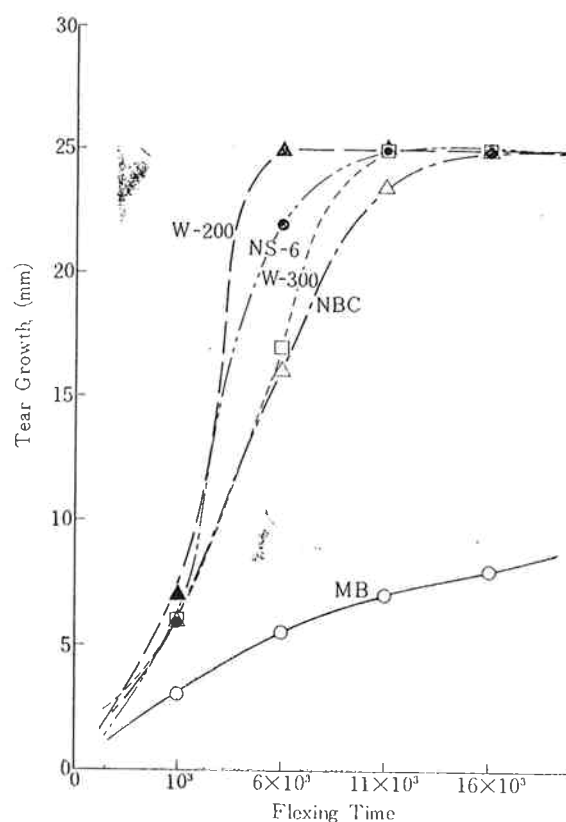


Fig. 4 Effect of Antioxidants for the Tear Growth Resistance by Demattia Flexing Test. Antioxidant: MB, NBC, W-300, NS-6, W-200 with 2PHR.

については本稿で老防効果を評価する基準を示した。試験B、試験Cは必ずしも明らかでないが、おのおの試験ブロックに含まれる老防の相互関係は少なくとも明らかとなるので問題はない。Table 5にはさらに加硫、スコーチの目安として  $t_5$  の値、汚染性、ブルーム、耐オゾン性などについてあわせて記した。

## 5. あとがき

### 〔1〕老防の効果

一つの老防で異なるいくつかの効果を同時に満足するものはまだ出現していない。たとえば耐熱老化がすぐれ、なお汚染性もなく、ブルームもなくしかも健康に害がないような老防はまだ開発されていない。また老防でデマッチャ屈曲試験のような比較的短時間に亀裂成長するものを防止することはできない。さらに黒色配合の場合、老防に耐紫外線剤の効果を期待してもさほど意味はない。したがって一般に期待されるものは耐熱老化と耐オゾンである。耐熱老化と耐オゾンは全然別個のものとすることもできるが、同類として扱うほうが便利である。

その他の効果については、製品の目的と用途に応じて毒性、スコーチ、加硫速度への影響、ブルーム、汚染性を勘案して巧みに使い分けたり、異なる老防を上手に組合せて使用することである。

### 〔2〕耐熱老化性のみを考慮すればよい場合

耐熱老化性のみを問題にする場合は、PA、Dよりすぐれた老防はまだ現れてない。PAとDの効果に差はないが、PAには発癌性物質を伴っているおそれがあるためDがもっとも推薦できる。老防DはASTM標準配合に使用されていることからスコーチ、加硫速度に対して標準的である。2部添加でブルームはないがアミン系であるため汚染性である。また耐オゾン効果はさほど期待できない。同じくアミン系老防でD、PAについて好成绩がみとめられるものは老防Bであった。

### 〔3〕耐オゾン性のみを考慮すればよい場合

ジアミンの化学構造  $R-NH-\langle \bigcirc \rangle-NH-R'$  が耐オゾン剤として効果のあることはよく知られている。反面、この化学構造のため汚染性は強く、またゴム中への溶解度が小さ

**Table 5** Summary of Antioxidant Rating on Scorch Time/or Cure Rate, Heat Aging, Ozone Cracking, Staining and Blooming for CR (B-30)

Classification	Item Name	Mooney Scorch Time (min)			Heat Aging			Ozone Test			Staining	Blooming
		A	B	C	A	B	C	A	B	C	C	A
Amine Derivatives	PA	8.5	18.0		5	5		3	4			none
	D	8.4			5			3				none
Diamine Derivatives	DP	7.6	12.2		3	3		5	5			strong
	F	8.0			4			3				strong
	3C	7.0	12.0		2	2		5	5			none
	Aaranox	7.1										
	WT-100	(7.6)	12.3		(3)	4		(5)	5		trace	
	AZ	(7.6)	12.3		(2)	2		(5)	5			
Reaction products of amine	35	(8.5)		10.3	(3)		2	(5)		5	strong	
	C	7.5			3	4		3	4			none
	RD	6.2	12.0	7.6	3	4	2	5	5	5	medium	none
	AW	9.9	14.2		(2)	2		(3)	3			
	B	7.8			4			3				none
	Octamine	(8.5)		10.7	(4)		3	(3)		3	trace	
Blending products	MP	(6.3)		7.8	(2)		2	(4)		4	strong	
	500	8.0	12.3		4	5		4	5			none
Phenol Derivatives	HP	8.5			4			3				medium
	BHT	9.7	19.0	10.5	2	3	2	2	2	2	trace	none
	NS-6	8.3	18.8		4	3	3	3	3	2	trace	none
	300	7.3	12.5		3	4	3	3	3	3	trace	medium
	DBH	7.3			3		3	2	3		trace	strong
	SP	8.0	15.0	10.8	2	2	2	2	1	2	trace	none
	W-200	8.9			4			3				none
W-300	8.3			4			3				strong	
Thiourea	NS-10-N	4.8	10.0	7.8	2	1	3	3	2	3	strong	
	NS-11	4.8	11.3	4.2	(3)	2	3	(2)	2	2	strong	
	BOUR	(7.5)	12.5		(2)	2		(2)	2			
Imidazole	MB	9.8			4			3				none
Others	NBC	8.9	13.0		3	4		3	3			none
	AFD	(8.0)	13.0		(3)	4			1			
	TNP	10.5		11.5	(3)		2	(2)		2		
	3M	(9.0)	16.2		(1)	1		(1)	1		none	

くブルームしやすい。DP (diphenylp-phenylenediamine) は耐オゾン効果も大きい、2部添加でブルームも激しかった。その点3C (phenyliso-propyl-p-phenylenediamine) はブルームはみとめられなかった。しかし同じくアミン系ではあるがジアミンの構造をもたない唯一の例外といってよいRDは重合体であるため、配合量を多くしてもブルームしない利点があるが加硫は促進されるの

でその面から制約を受ける。しかし、いずれにしてもアミン系であるので汚染性であることはやむを得ない。非汚染性ですぐれた耐オゾン剤はまだ現れていない。

#### [4] 非汚染性耐熱老化防止剤

建築物、自動車窓枠、その他非汚染性老防の要望はつよい。非汚染性といえばほとんどフェノール系老防に限られており、NS-6、W-200、W-300が好成績を

収めた。しかし効果はアミン系に匹敵するものではもちろんない。

〔5〕非汚染性耐オゾン剤

前述のごとく非汚染性ですぐれた耐オゾン剤はまだ開発されていない。

〔6〕耐熱耐オゾン剤

単一化合物で同時にすぐれた耐熱老化、耐オゾンの効果をもつものはないから耐熱老化剤と耐オゾン剤を併用

する以外にない。この場合、ブルームと汚染性を勘案しながら、また耐熱老化または耐オゾンいずれを重視するかにより耐オゾン剤なり耐熱老化剤の混合割合を適宜きめればよい。また目的にかなっていれば、HPや500などの市販品混合物を使用するのも一法であろう。

最後にこの研究を進めるにあたり協力された岸昭雄、弘中常雄、高木憲夫、原田正義、浜本孝の諸君に感謝する。