

オゾン劣化防止剤

サンノック, サンノック N, サンノック B について (15)

タイヤ, 引布, ホース及び防舷材などのゴム製品は, 熱帯地方, 湿潤地帯, 水中また水際など高湿度及び水との接触の条件で使用される場合が多い。これらの条件においてもオゾンき裂が問題となる場合が多い。

この問題のうち湿度について, Newton¹⁾と Brady²⁾は特に影響を与えないと考えている。しかし, Beatty³⁾は0~46%の湿度で問題とならないが, 湿度100%ではオゾンき裂の成長をわずかであるが増大させるとしている。また, オゾン吸収量では, Tucker⁴⁾によると高湿度条件で高く, 乾燥状態で低くなるとのことである。

一方, 水中においては, Buist⁵⁾によると低オゾン濃度条件では水によるゴム表面被膜で保護されるが, 高オゾン濃度状態ではこの水被膜によって保護できず, き裂の発生が起こるとのことである。更に, 詳細に検討したのが Zuev⁶⁾であり, 同氏ら⁶⁾による水中及び空気中のオゾン濃度(モル濃度)が全く近似な条件におけるのゴム加硫物(NR, IR 及び BR)の耐オゾン性について結果を(表1)に示した。

この結果から, 同氏ら⁶⁾は実質的近似なオゾン濃度条件で, オゾンき裂の発生は空気中よりも水中のほうが著しく遅くなると述べている。

以上のことから, オゾンき裂に湿度, 水がなんらかの影響を与えていることは, 誤りないことと思われる。この問題に対処する一方法として, ワックスを使用する方法が考えられる。しかし, Zuev⁶⁾によると, 水中又は高湿度の条件ではパラフィンワックスの保護効果が低下

するとのことである。

一方, このパラフィンワックスなどのワックスの保護効果は, ブルーム被膜によるものであるといわれている。このブルーム被膜の特性は, 充てん剤やゴムによっても影響されると考えられる。

充てん剤については, Angert⁷⁾が種類と量について検討を行っている。その結果, チャンネルブラック, BS-50 シリカ, ランプブラック, 無添加, ホワイチングの順でブルーム速度が遅くなり, ホワイチングが最も遅く, チャンネルブラック, BS-50 シリカ, ランプブラック, 無添加, ホワイチングの順に耐オゾン性が低下し, ホワイチングが最も悪い。また, 充てん剤の量においては, チャンネルブラック 30 phr 配合でブルーム量が最高となり, その配合量が増大するに従って耐オゾン性が向上するとのことを発表している。更に, 同氏ら⁷⁾は充てん剤の種類によってブルーム結晶が異なることも指摘している。

ゴムの種類についても, Angert⁷⁾が検討を行い, その結果を(図1)に示した。

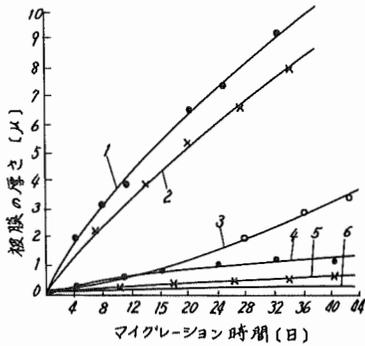
これらの Angert^{7), 8), 9)}の結果の一要因として, Jowett¹⁰⁾はワックスの溶解度が挙げられると述べている。

そこで, 弊社のワックス製品, サンノック, サンノック N 及びサンノック B についての, 水(雨), 高湿度などを含めた種々の条件に遭遇する長期(一年間)屋外暴露における弊社での検討結果, 更にサンノック, サンノック N, サンノック B の溶剤に対する溶解度も紹介する。

表1 *一定伸長を掛けたゴム加硫物(NR, IR 及び BR)の水中及び空気中におけるオゾンき裂試験結果

媒 質	N R			I R			B R		
	オゾン濃度 (ミリモル/モル)	劣化するまでの時間 (分)	時間比 水中 /空气中	オゾン濃度 (ミリモル/モル)	劣化するまでの時間 (分)	時間比 水中 /空气中	オゾン濃度 (ミリモル/モル)	劣化するまでの時間 (分)	時間比 水中 /空气中
水	0.0042	2410		0.002	1005		0.0012	520	
空 気	0.0046	180	14	0.0016	420	1.5~2	0.001	225	2.3

*NR 加硫物 150%, IR 加硫物 120%, BR 物加硫物140%



1. IR, 2. SBR, 3. NR, 4. CR, 5. オイル入り SBR, 6. NBR

図1 異種ゴムポリマー（充てん剤配合物）によるワックスのマイグレーション挙動。

屋外暴露試験結果とサンノック、サンノックN及びサンノックBの溶解度をそれぞれ（表2、3）に示した。

屋外暴露のうち、全天候暴露ではサンノック、サンノックNが良好な性能を示している。また、日陰暴露ではサンノックBが良好な結果を示し、サンノックとサンノックNとの差も認められる。更に、パラフィンワックスにおいては、暴露期間、61日間で全天候暴露と日陰暴露に大きな差が認められる（表2）。このパラフィンワックスの試験結果の一因としては、上記の Zuev ら⁹⁾の述べた水（雨）、湿度の影響が考えられる。

今回の屋外暴露試験結果（表2）、サンノック、サンノックN及びサンノックBの溶解度（表3）、更に前回¹¹⁾の結果から、サンノック、サンノックN、サンノックBのより有益な使用方法が考慮できると考えられる。

また、サンノック、サンノックN及びサンノックBの溶解度（表3）は、オイル、溶剤などと接触するゴム製品へサンノック、サンノックN、サンノックBを使用する方法に応用できる。

引用文献

- 1) R. G. Newton: *J. Rubber Research*, **14** (3), 27 (1945).
- 2) C. E. Brady and A. J. Haagen-Smit: *Rubber Chem. Technol.*, **24** (4), 750 (1951).
- 3) J. R. Beatty and A. E. Juve: *ibid*, **28** (2), 608 (1953).
- 4) H. Tucker: *ibid*, **32** (1), 269 (1959).
- 5) J. M. Buist: *Rev. Gen. Caout.*, **31** (6), 479 (1954); *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 230 (1955).
- 6) Yu. S. Zuev and V. F. Malofeevskaya: *Soviet Rubber Technol.*, **20** (6), 23 (1961).
- 7) L. G. Angert, A. S. Kuz'minskii and R. M. Mavrina: *Soviet Rubber Technol.*, **27** (4), 18 (1968).
- 8) L. G. Angert, R. M. Mavrina, A. S. Kuz'minskii, M. F. Bukhina and A.P.

Derbeneva: *ibid*, **28** (2), 16 (1969).

- 9) L. G. Angert, R. M. Mavrina, A. S. Kuz'minskii and M. F. Bukhina: *ibid*, **30** (8), 17 (1971).
- 10) F. Jowett: *Elastomerics*, **111** (9), 48 (1979).
- 11) NOC 技術ノート No. 227, No. 228, No. 229.

実験

サンノック、サンノックN、サンノックBの長期間屋外暴露条件による性能検討と溶剤による溶解度。

1. 試料	2. 配合	
1. サンノック	SBR (JSR 1500)	100
2. サンノックN	酸化亜鉛	5
3. サンノックB	ステアリン酸	1
4. パラフィンワックス	HAF ブラック	40
	硫黄	2
5. 無添加	ノクセラール CZ	1
	試料	2

3. 屋外暴露試験

試験条件: ASTM D518-57TB 法に準拠。

試験片加硫条件: 150°C×30 min.

全天候暴露試験: 南面の45° 斜面に直射日光下セットし、昼夜晴雨にかかわらず連続暴露した。

日陰暴露試験: 北面の日陰に昼夜連続暴露した。

暴露期間: 昭和53年8月26日～昭和54年8月25日の1年間。

全天候、及び日陰暴露試験は弊社志村工場本館屋上で行った。

表2 屋外暴露試験結果

試料	全天候暴露		日陰暴露	
	61日間	1年間	61日間	1年間
サンノック	き裂なし	き裂なし	き裂なし	B-2
サンノックN	"	"	"	A-2
サンノックB	"	B-2	"	き裂なし
パラフィンワックス	*13(B-4)	C-2	"	G-2
無添加	*1(B-4)	切断	*1(B-4)	切断

*1印のあるものの評価法、例3(B-4):3はき裂が発生した暴露期間、[日]を示し、()内はその時点でのJIS K6301-75による評価。ただし、*1印のないものの評価は、暴露期間61日間及び1年間後の評価。

表3 サンノック、サンノックN及びサンノックBの溶解度 (g/100 ml, 20±5°C)

試料	溶剤	溶剤							
		水	メチルアルコール	エチルアルコール	アセトン	クロロホルム	ベンゼン	トルエン	n-ヘキサン
サンノック		0.002	0.03	0.06	0.32	11.57	4.75	4.64	5.95
サンノックN		0.005	0.02	0.03	0.18	8.37	7.16	7.49	8.67
サンノックB		—	0.008	—	0.06	10.33	5.47	—	9.86
溶剤のSP値		23.4	14.8	12.7	9.8	9.4	9.15	8.9	7.2

ゴムのSP値: NR (8.1), SBR (8.5), NBR (9.5), CR (9.1), EPDM (8.0)

大内新興化学工業株式会社