

## ゴム中の老化防止剤の残存量について

熱、酸素、オゾン、光(紫外線)などによるゴム製品の劣化を防止させるには老化防止剤の添加が必要である。長期老化防止効果を持続するためにはゴム中の老化防止剤の残存性の高い老化防止剤の使用が有利であると考え、今回は、アミン系老化防止剤配合加硫ゴムの熱処理後における老化防止剤の残存量について紹介する。

### 1. 実験

#### 1.1 老化防止剤の残存量測定

表1の配合及び加硫条件で得たゴムシートをオープン中で100℃、1、3日間熱処理を行った。熱処理後のゴムシートを約2mm角に切断し、フリーザーミル(スペック社製)で冷凍粉碎した。粉碎した試料を0.1mgまで精秤した後超音波抽出機で30分間室温にてアセトン抽出した。この抽出液を薄層クロマトグラフ法によって得られたスポットを島津製作所製クロマトスキャナー(CS-930型)によって定量し老化防止剤の残存量をもとめた。

### 2. 結果

100℃の熱処理後における加硫ゴム中の老化防止剤残存量(回収率)を表2及び図1に示す。CDの残存量が最も多い、これは表3<sup>1)2)</sup>に示すよう

にCDそのものが低揮発性に起因している。CDの老化防止効果が長期間にわたって有効である理由である。CD自体は150℃、10時間加熱してもほとんど減量しないが、加硫ゴム中では100℃の加熱である程度の減量が認められる。これは加硫ゴム中では、揮発性のほかに老化防止作用に伴う構造変化が考えられる。例えば、キノンジイミン構造への変化である<sup>3)</sup>。一方、このキノンジイミン構造は老化防止効果を有していると言われており、そのため初期に配合した老化防止剤の残存量がかなり減っても加硫ゴムは良好な耐熱性を示したと考える。特に、6C、DPの加硫ゴム中の残存量が低下しているにもかかわらず、加硫ゴムの

表1 配合

NR(RSS #1)	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
HAF ブラック	40
硫黄	2
ノクセラー CZ	1
老化防止剤	表2

加硫条件：145℃、20分加硫

表2 老化防止剤の残存量(wt %)

老化防止剤 (phr)	熱処理日数(日) 100℃		
	熱処理前	1	3
1. CD <sup>1)</sup> (2)	1.29 (97.4)	1.21 (91.4)	1.02 (77.0)
2. DP <sup>2)</sup> (2)	1.26 (95.3)	1.07 (80.8)	0.73 (55.1)
3. 224 <sup>3)</sup> (2)	1.32 (99.7)	1.09 (82.3)	0.69 (52.1)
4. 6C <sup>4)</sup> (2)	1.32 (99.7)	1.08 (81.5)	0.61 (46.1)

( )内は回収率 [%] = 抽出された老化防止剤/老化防止剤理論配合量を示す。  
 1) [4,4'-Bis(α, α-dimethylbenzyl)diphenylamine] 2) N,N'-Diphenyl-p-phenylenediamine 3) Polymerized trimethyldihydroquinoline 4) [N-Phenyl-N'-(1,3-dimethylbutyl)-p-phenylenediamine]

耐熱性が良かった理由の一つがキノンジイミン構造への変化であると思われる。

引用文献

- 1) NOC 技術ノートNo281：日ゴム協誌, 57, 337(1982)
- 2) NOC 誌No52号；P.3(1982)大内新興化学工業㈱
- 3) Fred Ignatz-Hoover, Otto Maender, Ray Lohr；Rubber World, 218(2)38(1998)

表3 老化防止剤のみの揮発性<sup>1)2)</sup>  
150℃における減量率(%)

老化防止剤	減量率(%) 150℃				
	時間	1h	3h	6h	10h
CD		0.18	0.38	0.46	0.55
DP		0.4	1.9	2.8	7.1
224		1.2	5.4	8.0	11.9
6C		13.8	21.2	58.1	74.9

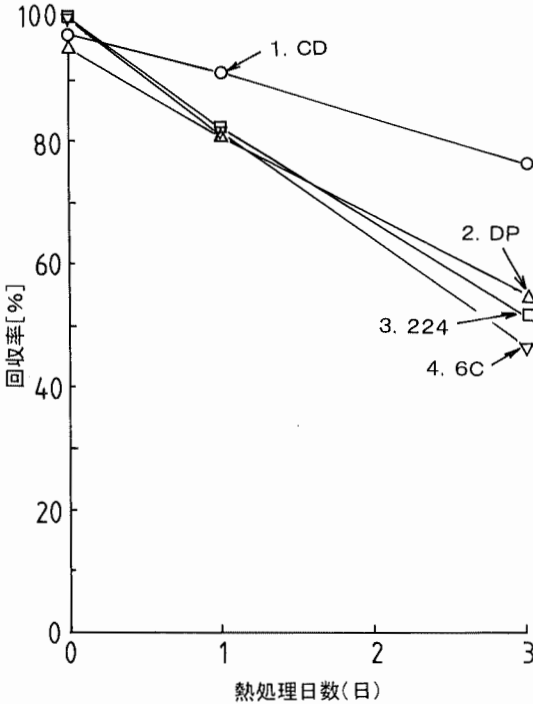


図1 熱処理に伴う老化防止剤の回収率の変化

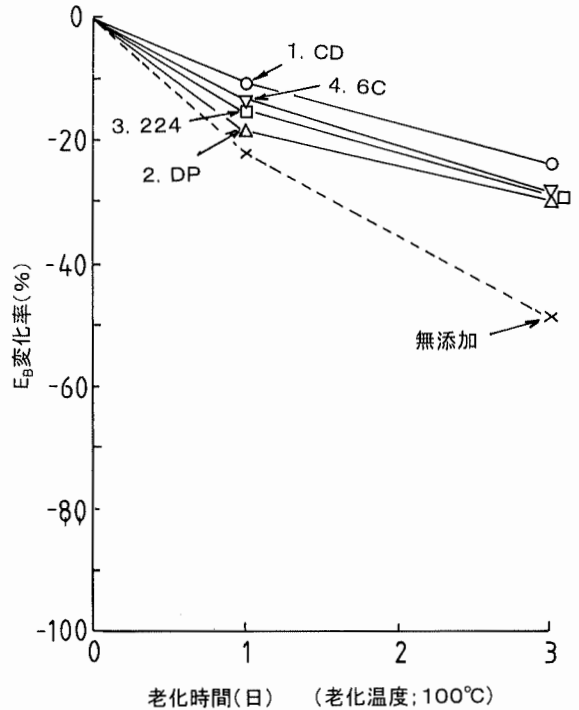


図2 老化後の伸び(E<sub>b</sub>)の変化率

ここに記載した内容は、細心の注意を払って行った試験に基づくものでありますが、結果をすべ

て確実に保証するものではありません。

大内新興化学工業株式会社