譯 文 及 資 料

1936 年に於けるゴム工業の進歩

D. F. Twiss

Applied Chemistry Reports, 1936, 21, 493

仙 波 猛 譯

過去 1 年間にゴム工業界は著しい進歩の跡を残した。英國及其他の諸國に於ては研究機關を設けてゴムの新用途の發見及び其の發達に關する研究を行つてゐる。しかし此の題目は決して目新しいものではなく Thomas Hancock (1856) の“Personal Narrative” 及び Charles Goodyear (1855) の“Gum Elastic” 等歴史的な書籍中には是等のゴム工業先驅者によるゴムの用途を開發せんとせる數多くの企てが視はれるのである。本問題に關する現在の研究は勿論當時に比して遙に其の科學的基礎が強固ではあらうが、昔の如く完全に新たなる開拓すべき分野が擴がつてゐた時代から較ぶれば其の進歩の遅々たるは當然であらう。

此の様な新用途に關する研究の主なる對象物として確然としたものと云へば先づ人造皮革の製造²⁾ (普通木綿の如き天然纖維を併用して居る)、通路鋪裝及床張材料に於けるゴムの混用、新規な性質を備ふるゴム誘導體の製造等であらう。人造皮革の製造に對してラテックスは既に大いに期待すべき結果を示して居り、更に優秀な製品或ひは新様式の製品を得んとして盛んに研究が行はれて居る。栽培ゴムの異つた形態のもの、特に最近市場に現れ始めた細粉オボロゴムは從來のシートゴムではうまく應用出來なかつた新方面に於て需要を見るだらうと大いに期待されて居る。

一方世界中に擴まつて來た極端な國家主義は其結果として諸國に於て驚歎に値する成果を生んでゐる。ロシアは合成ゴムの製造に就て引續き大いに努力して居り、其の方面の研究の數が増加した結果從來のゴム工業全般に關する雜誌以外に合成ゴム専門の雜誌の刊行を見るに至つた。然し乍らロシアに於けるゴムに關する浩瀚な研究報告のあるものがオリジナリティを有せずむしろ既往の研究の繰返しに過ぎない事は同國に於て外國の過去の文獻に目を通す便宜の少い事を想像せしめる³⁾。

ドイツに於ける合成ゴムの製造は國家的見地のみならず産業的見地よりも重要なものである。今や特殊な性狀を具備せる各種の合成ゴムが製造されて居る。“Buna N” は天然ゴムをも凌駕する其の耐老化性及耐摩滅性によつて知られて居る。此様な合成ゴムは現在ドイツ國內に於て各方面に於ける其使用を法律を以て強制されて居る。生産費は栽培ゴムよりも高價であるが (1 lb に

付 3 シリング 7 ペンスと見られて居る)、特殊の目的に對しては是等合成ゴムの或種類のもが自由競争市場に於ても需要を喚起するだらうと考へられる。勿論アメリカの合成ゴム DuPrene は既に此の様な立場にあるのであつて生産消費ともに増加しつつある。

經濟上の超國家主義は又ゴム工業に於ける補助的諸材料についても發達を促した。自動車及自轉車タイヤ製造用の本綿に人造纖維を混用する事も現在ドイツに於て法律を於て強制されて居る⁴⁾。タイヤの如くゴムに極度の耐摩減性を要求する場合にカーボン黒は眞に必要缺くべからざるものである故にドイツのみならず各國に於て米國の天然ガス以外の低廉なる原料よりカーボン黒を製せんとする企が盛に行はれて居り、此の方面に於ても亦市販アメリカ製ガス黒の最上級品にも勝つた品を製し得るに到つたらしく見受けられる(價格の點は問はずとして)。ドイツに於ては此の様なゴム工業用の“合成カーボン黒”製造の原料としてナフタリンを用ひて居り、其結果として附帶的に世界的にナフタリンの缺乏⁵⁾を來し家庭用焚付けの價格の騰貴を來して居る。

栽 培

栽培は猶生産制限の管理を受けて居り、1934 年以來の全世界ゴム消費額は毎年約 100 萬 t に達して居る。市井の新聞紙の報する所によれば合成ゴムの進歩、特にドイツに於ける發達は栽培業者に若干の脅威を與へたらしく従つて栽培上の各種問題に就き生産費を更に切下げ價格の開きをより大にする爲に研究が大いに盛になるものと豫想される⁶⁾。併し此様な事を行つても合成ゴムの進展を防止する事が自由市場に於てすら不可能なる事は重合クロロブタデエン (DuPrene) の使用の増加しつつある事實に徴するも明かであらう。天然ゴムが常に價格の點に於ては同性質の合成ゴムと優に競争し得る事は疑ふべくもないが天然ゴムの有せぬ貴重な性質を備へた合成ゴムは其の様な價格の點に於ける競争を超越した存在である。

現在の技術的文獻には栽培ゴムのより良き均一性、より經濟的な生産法、新形式のゴムの市販等に関する大なる努力が視られるが品質を現在の標準以上に向上せしめんとするが如き意圖、或は特殊タイプの樹種を探索せんとするが如き氣配は更に感じられない。

ゴムの品質向上を考慮する點に於て栽培園の遣方に不精な點があるのではないかと云ふ事はラテックスの濾過に今猶眞鍮篩が普通に用ひられて居り、時折アムモニアラテックスにさえ是が使用される爲に今更の如く新しく警告を發しなければならぬ事實が之を説明して餘りあるだらう。篩の材料としては不銹鋼又はニッケルの網が推奨されて居る⁷⁾。其他上記の例程に明かではないが、品質不良の栽培ゴムの原因として用水に少量のマンガンを溶け込んで居る場合のある事が知られて居る⁸⁾。栽培業者側で需要者方面の情勢の變化に順應せんとしつつある事はラテックスが其れ自體で商品として生産されて居る事や、凝固塊を直接に加熱軟化ゴムに仕上げるプロセスの採用を見るに至つた事⁹⁾等によつても良く解る。1929 年より 1935 年に至る間に保存ラテックスの毎年の輸出

額は 4 倍に増加し、乾燥ゴムとして約 20,000t 相當の量に達した。

O. de Vries の觀察以來一般に知られて居るゴムの微生物による腐敗に就て D. Spence は最近極めて明瞭に是を指示し¹⁰⁾、更に F. Kirchhof は此の現象に就て論じ、引いてはゴムの生成機構にまで論究した¹¹⁾。ゴム又はラテックスの品質改良又は變成ゴムの製造にバクテリアを使用する事は非常に有望だと思はれるが、所謂“熟成ゴム”(Matured Rubber)の製造以外に其の様な企圖が全然行はれて居ぬ事は一考を要する次第である。

ラ テ ッ ク ス

V. Henri の 1906 年に於ける先驅的な實驗以後極く最近迄ヘヴェアラテックス中のゴム粒子数の測定は誰も行はなかつたが、E. E. Langeland の最近の研究¹²⁾によれば 35% ラテックス 1g 中には顯微鏡で見得る粒子が 640×10^9 箇あり、其平均直径は 1.04μ である。Henri の値は 218×10^9 であつた。

ヘヴェアラテックスの凝固狀況よりして其の中のゴム粒子が蛋白質又は蛋白質—リピン化合物の吸着層によつて覆れて居るとの考が近來一般に認められて來たがアムモニア保存ラテックスに於ては其他にゴムの“樹脂”より生じたアンモニア石鹼も亦吸着されて居ると考へられる。然し最近 12%以上のゴムを含む pH 8 のラテックスに就き電氣泳動の測定を行つた結果ゴム粒子の被覆層は(少くとも其の外面は)完全に蛋白質的性質を示す事が明かにされた¹³⁾。

稀釋してゴム含量を少くしたラテックスに於ては“樹脂”が保護被覆の一部となる事がある。ラテックスに他のコロイドを加ふれば保護層の成分が變化する事は勿論であつて、Y. 田中其他¹⁴⁾の行つた透折によりアンモニアを除いた保存ラテックスにコロイドを加へ凝固性狀に及ぼす影響を驗した實驗は此の事實を更に又確證するものである。他のラテックス(即ち abiarana ガッタパーチャラテックス)に於ては天然の保護コロイドはヘヴェアの場合とは全然異つた性質のものである¹⁵⁾。

保存ラテックスに於て容器の鐵が徐々に溶け込み第一硫化鐵を生じて着色する事を防ぐ爲に種々の方法が提唱されて居る。例へばゴム(ラテックスを蒸發せしめた皮膜)¹⁶⁾、ピチウメン、蠟等の内張りが推奨され或は其他の方法としてラテックス中に亞鉛華、又は炭酸亞鉛の如き亞鉛化合物の少量を加へ、硫化鐵の代りに硫化亞鉛を生ぜしめる考案がある¹⁷⁾。

從來知られて居るラテックス濃縮法、或は濃稠法を更に改良したものが幾つも現れた。クリーム化剤の新しいものとしてはアルキル化澱粉¹⁸⁾、水溶性アルキル纖維素¹⁹⁾、各種のヘミ纖維素²⁰⁾、及び種子或は植物の抽出物等²¹⁾がある。又ラテックスを豫め激しく攪拌するか或は水溶性石鹼を存在せしめる事によりクリーム化速度を促進する事²²⁾が出来る。蒸發濃縮法の一つとしてラテックス内に往復出入する加熱面によつてラテックスを少量づゝ取出し以てラテックス全量を直接加熱する事を避けた方法がある²³⁾。舊型ラテックス遠心分離器の改良に就ての記述も現れた。

ラテックス中の非ゴム成分を天然の形のまゝで分離定量せんと試みた結果、既知の成分の他に硫黄を含むアルコール不溶性の軟性物質が約 1% (ラテックス 100) も含有されて居る事が判明した²⁴⁾。更に詳細が判明する事が望ましいものである。

人工ラテックスの試みも中々盛で通常の乾燥生ゴムを再び水分散液に変化せしめる方法がしばしば記されて居る²⁵⁾。新分散剤としては tall 油²⁶⁾及びヴィスコース²⁷⁾がある。栽培園に於て凝固前にラテックスに特殊の配合を施して置き特に再分散に適するゴムを得る 特許²⁸⁾があるし、人工ラテックスを後に遠心分離又はクリーミングして分散剤を除去し精製する考案²⁹⁾もある。分散剤の如き水溶性のものが製品に残留する事は勿論望ましからぬ事である。再製ゴムの人工分散液とラテックスとを混合する場合に豫め兩者の滲透壓を略同一ならしめて置き混合を容易にするといふ方法³⁰⁾も附隨的に上記と同一の利點を特つてゐる。

従来市販されてゐた人造ラテックスの種類は天然ゴム、或は再生ゴムの水中懸濁液のみであつたが、最近に濃度約 40% の合成ゴム (DuPrene) のラテックスが現れた事は注目に値する。

各種の保護コロイドが夫々要定剤又は分散剤として使用されるにつれて必然的に之等の作用の相違を詳しく研究する必要が生じて來た³¹⁾。分散力が増すに従ひ不安定化傾向を有する配合物に對しても大なる表面を展開せしめる結果、安定效果の減少を伴ひ易く特に濃度の小なる場合に其の現象は著しい。即ち分散剤の濃度を漸次増すに従ひ安定化力は先づ最小點に達し、然る後増加し初めるのであるから大なる安定度と分散度とを同時に得る爲には此の極小點濃度以上に於て使用しなければならぬ。其他本實驗中に於て他の條件が同一なる限り亞鉛華はラテックス中の ゴムに對し 0.8~0.8% の場合にラテックスの粘度を最も高くする作用ある事が知られた。ラテックスに對する新規な、或は改良された保護剤としてはアンモニア石鹼とゴムを溶解しない揮發性溶剤との併用 (是はラテックス皮膜の乾燥中に於ても安定化作用を保持する)³²⁾；フェノール、石鹼及アルカリの混合物³³⁾；過硼酸ソーダ、又は過酸化水素³⁴⁾；セチル硫酸ソーダの如き高級硫酸アルキル³⁵⁾；トリエタノラミン³⁶⁾；アビエテン、アビエチン又はアビエタンのスルホン化物³⁷⁾；青化水銀³⁸⁾等がある。

ラテックスの應用方面には相變らず數多くの特許がある³⁹⁾が、全然新規な用途に關するものは少く、多くは従來知られて居る方法の改良に過ぎない。天然又は人工のラテックスを各種の纖維、特に木綿纖維の結着剤として用ひ、皮革様物質を製する法或は磨滅劑⁴⁰⁾、石膏⁴¹⁾又はセメント⁴²⁾の結合剤として用ふる法がある。浸漬法に關する改良としては、ゴム製の型の表面を化學的處理 (硫酸又は鹽化硫黄を用ふ) によつてラテックスゴムの粘着せぬ様にする法⁴³⁾；コロイド仕脱水劑を型に塗布する法⁴⁴⁾；滲潤性良く粘度大なる凝固劑を以て型を豫め處理して置く法⁴⁵⁾等がある。

ラテックスよりのゴム絲製造法は相變らず非常に注目されて居り、新法の特徴は、或は製造裝置に關し⁴⁶⁾、或は絲自身に關するもので例へば纖維屑を外面に塗布し⁴⁷⁾又はヴィスコース纖維素⁴⁸⁾、或は動物纖維の加水分解物⁴⁹⁾を成分として配合したりするのである。放射能物質⁵⁰⁾を絲に配合する

案もある。紡絲を丸ゴム絲の中心に入れて一時的にゴムの伸長性を阻止し紡織加工後に中心の纖維を破壊する考案⁵¹⁾がある。是と同様に膠又はゼラチンを配合して伸長性を消し後にこれを抽出する⁵²⁾のものもある。

R. G. James はラテックス絲の製造法及び製品の性質に就て是迄の状況を詳細に記述し⁵³⁾、G. Eduss⁵⁴⁾ は普及のラテックス押出法に就き實技的報告を發表した。

人絹⁵⁵⁾及其他の材料⁵⁶⁾よりなる絲の織布に對するラテックスの應用に就ても記述されて居る。ラテックスを顔料と充分に混和したものをゴムに配合して着色する法⁵⁷⁾又は其のまゝに使用する法⁵⁸⁾、ラテックスと無機填料の混和物よりなる罐の密封材⁵⁹⁾、ラテックスと合成樹脂を混じた可塑物原料⁶⁰⁾等ラテックスの用途に關する特許は甚だ多い。

發泡又は吹込法によりラテックスより多孔性ゴムを製する方法に就ての改良としては加壓下に炭酸ガスを用ひる法⁶¹⁾及酸素發生物質を用ひる法⁶²⁾等がある。發泡ラテックスをローラーに依つて其のスポンジ様状態を保つたまま長い織布に塗布する案⁶³⁾及びオレイン酸亞鉛を相當多量(25%)に加へる事により多孔性ゴム層を充分に耐水性と爲し得る事⁶⁴⁾は甚だ興味が深い。ラテックスを用ひて布の上に微細孔性ゴムを生成せしむる他の方法として昔から知られて居るゴム液を塗つた布を通して氣體を壓送する方法を用ひゴム溶液の代りにラテックスを以てし氣體には凝固作用を有するものを選んで用ひる方法⁶⁵⁾がある。又一方發泡ラテックスを布の上に塗布した後其の泡狀組織を失はしめ非多孔性皮膜と爲す事も出来る。

此の方法に依つて織布に直接ラテックスを塗布する場合に常に遭遇する困難、即ち通常のラテックス混和物が織布中に滲入してしまひ、均一な平滑表面を生じ難い缺點を避け得る事⁶⁶⁾が可能となつた。

ラテックスの電氣接着に就ては二つの特許があり何れもゴムと金屬との接着法の改良に關するものである。その一つは銅又は眞鍮鍍金した面上にラテックスゴムの薄膜を生ぜしめ、其上にゴム板を接着する方法⁶⁷⁾であり、も一つの方法は熱可塑性ゴム異量體の水分散液より金屬表面上に薄く電着せしめた後、再び電着法によりゴムを附着せしむる⁶⁸⁾のである。

型造法よりラテックスよりゴム製品を作る爲には通常徐々に働くゲル化劑を用ひるのであるが是に適する藥品として新にエタノラミン類の鹽類が加はつた⁶⁹⁾。D. R. Cutler はラテックスゲル化法に依る型造品製造法の代表的なものに就て記述した⁷⁰⁾。

生 ゴ ム

天然產物であるゴムに對して是の消費者たるゴム品製造業者と生産者たるゴム栽培業者との間に其の見解の根柢に於て大なる相違がある以上、原料ゴムの性質不均一性に關する議論⁷¹⁾は永久に絶えないであらう。化學的性質に就て云へば注意して製せられたゴムの安定性は素晴らしいものであ

り、50 年以上を経た生ゴム並びに加硫ゴムの試料が今尙完全な状態を保つて居る⁷²⁾。生ゴムに対する要求は用途に依つて異り、或る場合には全く反対の性質を適當に調節し得る事がゴムの應用の基礎をなして居る事を考へれば、ゴムがゴム樹中に生成する際、或は其後ラテックスより分離される際に於ける調節を適當に行ひ得ぬか又は行はなかつた環境上の變動⁷³⁾により、生ゴムが時には普通の標準とは異なる性質を現すのは當然の事である。

G. A. Sackett が示した如く⁷⁴⁾ 消費者側の今日に於ける要求の主なるものは可塑性、加硫性及び老化性の均一なる事と異物の混入して居ぬ事である。是に對する返答として E. Rhodes⁷⁵⁾ は栽培者としての苦境を細かに記述し、最も主要なるスモークシートゴムに於て均一性が着々と改良されつつある事を指摘した。

・タイアトレッドの製造實驗に於て淡色と濃色のスモークシートを比較した處、混練に際してカーボン黒は淡色ゴムの方に混和し難く、マスターバッチ法を用ひても同様であるが、タイアに仕上げてしまへば兩者の差異は消滅する⁷⁶⁾。此の様な生ゴムの不均一性は使用者の工場に於て各種のバッチを混じて使用する事によつて避ける事が出来るものであつて、實際普通の配合剤さえも異なるバッチを混和して用ふる場合があるのである⁷⁷⁾。

ゴムの質は均一なる事が必要だがゴムの外觀はもつと變つたものが市販される事が望ましい。野生パラの塊狀又はビスケット以外の生ゴムは從來殆どシート及クレープとしてのみ供給されて居たが、近來おぼろ状又は粉狀のものを作らんとする傾向が見られ⁷⁸⁾、之に對して試験的に需要もあり、其の製造法に就ても近年種々の記述が現れた。普通はラテックスを噴射⁷⁹⁾するか又は凝固塊を崩す⁸⁰⁾のであり、大抵の場合粒子の集結するのを防ぐ爲に粉打其他の方法を講じて置く必要がある。通常此の目的にはステアリン酸亜鉛が重寶である。此の様な粒狀ゴムは溶液タイプの材料、例へば道路舗装用としてピチウメン中に溶解するゴムを製造するのに特に便利である⁸¹⁾。

數年前にラテックスを噴射して乾燥せしめて得たゴムを壓搾したものが市販されて居たし、遅蒔き乍ら現れた報告⁸²⁾によれば此の噴射ゴムは通常のゴム及び他の特殊ゴムに比して良好なる老化性を有してゐる。

時折使用者側の誤解に依つてゴムの性質が不均一だと感違ひされる場合がある。例としてゴムを冷所に貯藏して置いた場合に起る可逆的な硬化、即ち“凍結”が品質の變動だとして苦情の種にされると云ふ事がある⁸³⁾。クレープゴムの硬度に及ぼす此の様な溫度變化の影響を詳細に驗した結果 -58° から 60° の間に涉つて順次物理的變化の現れる四つの溫度範圍が在る事⁸⁴⁾が明にされた。勿論高溫の場合には永久的な軟化を生ずるのであつて、是が製造技術上生ゴムの熱可塑性に應用されて居るのである。通常の素練に比して熱可塑化の有利な點が明かにされた⁸⁵⁾。熱處理をもつと激しく行へば半流動體を生じ、此物は粒狀摩滅劑を抑潰す事なく結着せしめる材料⁸⁶⁾又は道路の表面仕上げ⁸⁷⁾に應用される。

生ゴムの可塑化は素練又は熱處理の何れによるを論ぜず少量の酸素の化學的結合を伴ふものである⁸⁸⁾。

T. R. Midgley 及び協同研究者は精製天然ゴムの組成を非常に精密に研究した結果、生ゴム中に既に極めて少量ではあるが確實に或る量の化合酸素が存在し、燃焼分析に依れば 0.04% を示す事を明にした。此の酸素は水酸基となつて居るものと考へられ（水酸基の直接測定の結果に依れば、是は相當確實である）、ゴムはゲラニオール型の一水酸基化合物であり、分子量は約 68,000 であると云はれて居る。合成ゴムの試料が同様の處理後に左様な含有酸素を示さぬ事實は精製天然ゴム中の酸素が分子中の元來の構成分であり、ゴム炭化水素の初期自己酸化によるものでない證據であると論じて居る。此の事實には未だ絶對的な確實性は無いが、其の實驗觀察結果は注目に値する⁸⁹⁾。

合 成 ゴ ム

“合成ゴム”なる名稱を付す事の可否に就て種々の批判討論が行はれた⁹⁰⁾。重合クロロブタジエン (DuPrene) が嚴密なる化學的意義に於てゴムであるか否かと云ふ事は勿論論議の餘地があるが此の物が多くの用途に對して天然ゴムと同様に使用され、又其化學的構造と物理的性質が多くの點に於て、天然ゴムに類似して居る事是否み難い。問題を實用上簡単に片付ける爲には合成ゴムとしてゴム特有の弾性と分子構造を有する物質即ちブタジエン化合物の重合體、或は他の共軛二重結合を有する化合物の重合體をも含ましめるのが便宜である。かくすれば DuPrene 及び Buna 製品は“合成ゴム”に屬する事になる。多硫化エチレン及びポリヴィニル系の物質の様に適當な弾性を有するものは“合成ゴム様物質”と名付け得られやう。物理性及び化學性をもつと掛離れた他の物質、例へば加硫油及びゼラチン製品の如きものは“ゴム代用品”と名付けるが適當である。もつとも此の二名稱間の差別は幾分判然として居らぬ點があるのは止むを得ない。“合成ゴム”なる名稱が充分なる根據なくして早計に用ひられた場合⁹¹⁾がある様に見受けられるのは事實である。

ブタジエン（及びクロロブタジエン⁹⁴⁾）化合物の製造、試験、精製及び重合方法⁹³⁾の詳細を記した多くの論文⁹²⁾がロシアより發表せられ、其の或物は極めて浩瀚なものであつた。其他合成ゴムの性質及び處理法に關し、例へば *p*-ニトロソデメチルアニリン⁹⁵⁾及び DuPreneに對する樟腦⁹⁶⁾の軟化作用、配合と増強作用⁹⁷⁾、“thermoprene”異性體への變換⁹⁸⁾、熱⁹⁹⁾及び光¹⁰⁰⁾の影響、加硫物より再生ゴム製造の可能性¹⁰¹⁾等に就ての記述がある。

既に知られて居る様にロシアのゴム計畫は頗る野心的なものであり、完全に自國內に於て獨立せるゴム工業を企圖して居る¹⁰²⁾。1937 年に於てロシアのゴムの需要は自國內に於ける天然及び合成品に依つて完全に充す事が出来、ゴム消費國としては僅に米國に一步を譲るのみであり、ゴムの生産に於ては英國及びオランダに次いで世界の第 3 位を占める事になる筈だと宣傳されて居る¹⁰³⁾。然し乍ら工業的にゴムを生産する事が栽培事業による生産に比して操作の機械化の完全、勞働の中

斷せられぬ事、及び原料のより經濟的な利用等の點に於て遙に有利である筈だとの主張はやゝ一方に偏した議論である。“合成ゴム”の經濟的製法に關聯して一般に認容されて居る附隨的問題の一つに各種の副産物の用途開拓がある¹⁰⁴⁾。又ロシアに於て其の栽培ゴムが均一性に於ては勝れてゐるが品質の點に於ては合成ゴムに及ばぬ事を認めて居る事は注目に値する¹⁰⁵⁾。

日本に於ても合成ゴム製造の大規模な試験的工場が建設されつゝあるとの報告がある。其製品は油、オゾン及び熱に對して特に強いものであり、其製法は色々な點に於てドイツ、ロシア及び米國に於て採用されて居る方法とは異なるものであるとの事である。他の國に於ても當然合成ゴム製造に於て手を染めて居る¹⁰⁶⁾が、物資の自由貿易が回復した場合には價格の點に於て天然ゴムを驅逐する事は困難であらうと考へられる。副産物が合成ゴム自身より需要が多くなつた時に於てのみ價格の點に於ても天然ゴムと競争する可能性が生ずるであらう。此の方向に於て見込の有りさうな試み、例へば副産物を化學的操作に附して合成香料の成分にしやうとする案等は、前途遼遠ではあるが將來性が無い事もないと思はれる。

合成ゴム製造法の詳細はロシアに於けるもの以外は殆ど發表されて居ない。I. G. の方法は E. Conrad によつて解説されて居る。ブタジエン合成ゴム (Buna) はナトリウム重合又は乳濁液重合によつて作られ、各々其製品は數字と文字を付けて區別されて居る。ブナ N は特に耐油性が大であり、耐摩耗性及びガス不透性の如き重要な性質に於て天然ゴムに勝つて居る¹⁰⁷⁾。ブナ N は分析の結果約 10% の窒素を含有して居る事¹⁰⁸⁾が解つてをり、恐らくブタジエンとアクリロニトリルの聯合重合に依る製品だと思はれる¹⁰⁹⁾。アクリロニトリル型の化合物は $C:C:N$ なる共軛結合を有して居り、 $C:C \cdot C:$ なるデオレフィン構造と同様に重合し得るものである。

合成ゴムと天然ゴムとの經濟上並びに實用上よりの比較に就て E. R. Bridgwater が次の様な有益なる論述をして居る¹¹⁰⁾。合成ゴムの天然ゴムに對する 價値の大小を論ずるには單なる價値の比較以外に各種の事項例へば使用に際しての條件、製造に必要な設備等にも考慮を拂はねばならぬのであつて、一般的な比較價値を單一なる數字を以て表す事は不可能である。單に生産費のみを論ずるならばヘヴェアブラジリエンス樹膠經濟的なゴム製造装置は在り得ない事は、誰もが認める處であらう。其他クロロブタジエンは乳濁液の狀態に於て重合する事が出来、此のデュプレネラテックスは固體の DuPrene よりも天然品との競争に於て有利である。勿論出来上つた合成ゴムを水分散即ち人造ラテックスに變へる事は可能である¹¹¹⁾が此の場合には乳化の操作だけ費用がかさむわけである。

多硫化エチレン製品たる Thiokol は耐溶劑性が優れて居るので工業的に應用されて居る。L. G. Akobjanov は其化學及び性質に就て述べた¹¹²⁾。チオコールは其性質上幾多ゴム類似の物理性を有する合成品であるから此の章に於て記載するのを適當と考へる。

最後にあたつて次の様な驚くべき正確さを以つて的中した豫言を記す事は讀者にとつて興味深い

事と思ふ。即ち 10 年以前に G. C. Burgdorf は大膽にも“特殊な用途に對しては必ず合成ゴムが天然ゴムと置換する、(中略)將來唯 1 種のゴムのみではなく、各種の用途に適する夫々異つたゴムが出来るに違ひない”と述べた¹¹³⁾。此の時代に現れた多くの記述がいづれも反對の意見を述べてゐた事を考ふれば此の豫言の正確であつた事は一入感概深いものがある。

化 學 的 性 質

本年度に發表された研究は R. Pummerer¹¹⁴⁾ 及び其協力者達による ゴムのオゾン化合物質に關するもの以外は、主として技術的方面のものである。Pummerer の實驗は Harries の得た結果を確認するもので、オゾン化物の分解物中にはメチルグリオキサルの存在を認め得ず、即ちゴム(及びガッタ)の分子中には、イソペンテン基が 1,000 個に及ぶも端子イソプレン基が存在しない事を示すわけである。此の事實はゴム分子が長鎖化合物であるとすればその長さが極めて長い事を意味する。

ゴムの化學構造を考へる時、それより得らるべき數多くの誘導體の中、比較的僅かのもののみが工業的重要性を持つに過ぎない事¹¹⁵⁾はむしろ不思議な位だが、其の數は漸次増しつゝある。ヒドロゴムについても報告がある¹¹⁶⁾が實用的價值は同じ様である。ゴム、特に屑ゴムから熱分解に依つて揮發性物質を得、之を一般又は特殊用途¹¹⁹⁾の溶媒として用ひる事は古くより知られてゐるが(最初の特許は 1833 年¹¹⁸⁾)此の方面に於ては近年大いに注目されて居り¹¹⁷⁾、特許の或ものは炭化殘留物も亦用途を有する事を示して居る¹²⁰⁾。熱分解と水素添加を同時に行ふ時は溶媒又は潤滑劑として使用される液體炭化水素が得られるとの事である¹²¹⁾。

鹽化ゴムについては主として其實際的改良及び應用方面について多いに進歩の跡が見られる。J. P. Baxter は鹽化ゴムの性質についての新發見事實及び其他豊富な解説を記し¹²²⁾、鹽化處理が適當に調整された場合には極めて安定度が高いものが得られる事を述べた。鹽化ゴムは使用に際し多くの場合、可塑化劑を必要とし、デブチルフタレートが最も結果が良く其他アルキル化ナフタリンデフェニル等も提唱されてゐる¹²³⁾。高い抗張力を必要とする場合には高粘度の鹽化ゴムが適當であり、塗料には低粘度のものが良好である。型造物としての場合には粘度は重要でない。T. 山本は鹽化ゴムの製法及性質に就き特に種々の新用途に關聯して研究した¹²⁴⁾。

鹽素化の條件の改良¹²⁵⁾及びアルカリ物質處理に依る安定度の増大等¹²⁶⁾の他に製造後の溶液を劇しく攪拌して粘度を低下する方法¹²⁷⁾が述べられた。鹽化ゴムの水懸濁液を適當に處理する事に依つて多孔性の粒狀塊¹²⁸⁾又は微粉末狀¹²⁹⁾になし得る事が出来る。又鹽化ゴム自身を微細孔性として電氣用其他の目的に對する隔膜として使用し得る事¹³⁰⁾は珍しい。

勿論鹽化ゴムは不燃性型造物質の製造、例へば床張り材に使用し得るし¹³¹⁾、塗料並びに被覆材料の製造原料として(或る場合には他の特殊な配合物と共に)用ひられる。或場合には有機溶媒に溶

解さして用ひるし¹³²⁾、又通常の塗料工業に於けるが如く複雑な配合をして用ひる場合¹³³⁾もある。塗料とした場合に鹽化ゴムに配合すべき特殊材料としては硫黄¹³⁴⁾、Albertol 即ちフェノールレジン¹³⁵⁾、纖維素エーテル¹³⁶⁾、鹽化パラフィン¹³⁷⁾、羊毛脂¹³⁸⁾ (錆止め塗料用) 等がある。鹽化ゴムを金屬面に密着せしめる爲には中間層として醋酸ポリビニルの使用が推奨されて居る¹³⁹⁾。

鹽化ゴム類似のものとして水の存在下に鹽素を作用せしめて得た物質がある。此の場合の化學變化としては次亞鹽素酸即ち水酸基と鹽素分子が同時に添加するものと考へられて居る。此の様なクロロビドリノム誘導體は特殊な用途¹⁴⁰⁾に適するものであらう。ゴムの鹽酸誘導體も亦實際的に使用されて居り¹⁴¹⁾、半ば鹽酸で飽和せしめたゴムに適當な耐光劑 (photochemical inhibitor) を配合して美しい透明紙狀物となし、包装材料其他として使用されて居る。

ゴムを溶解し、觸媒を用ひて酸化し樹脂様物質 ("Rubbone") を得る方法¹⁴²⁾に就いて更に報告が出た。本物質は溶液として塗料に加へ流れをよく助け顔料の沈澱を防止する目的に使用される¹⁴³⁾。ゴムラテックスも同様に觸媒的に酸化する事が出来る¹⁴⁴⁾。屋外用粗塗料の媒質として、リノレイン酸コバルトの存在の下にゴムを亞麻仁油と共に熔融したものを使用する考案がある。此の場合には後で觸媒酸化を生ずるのである¹⁴⁵⁾。他のタイプの酸化物質として、過アセチル化ゴムと稱せられるものがあり、ゴムのクロロフォルム溶液を過酸化水素及び醋酸によつて處理して得られるものであつて、纖維素可塑物の配合劑として着目されてゐる¹⁴⁶⁾。

窒素タイプの眞熱可塑性誘導體とも稱すべきものが、ゴムをアニリン及び鹽酸アニリンと共に熱する事に依つて得られる¹⁴⁷⁾。他のアリルアミンも使用出来る。

物理化學的性質

1935 年に開かれた Faraday Society のゴム様物質に就ての講演會に於て發表された論文が、最近全文刊行された。ゴム分子の構造及びそれと弾性との關係については多くの説があり、それ等は互に相容れない場合もあるが、R. Houwink は是等諸説に就て有意義な論評を試み¹⁴⁸⁾、鎖狀を成したマクロ分子と考へる事が正しいと思ふが、弾性の大なる點を説明する爲には更に考慮を加へる餘地があると述べた。此の點に就て同氏は、Hock-Mack-Meyer¹⁴⁹⁾ 説を綜合した説を採つて居るが、ゴム分子構造に關する正確なる知識は未だ不充分なる事を認めて居る。其他同氏は“ゴム”なる語の假の定義として常溫に於て 100% 以上の弾性を有し且常溫に於て長期に涉り其性質を失はない有機物質と定める事を提案した。此の定義は多硫化エチレンタイプのゴム様物質を含む事になるし、又種々の點に於て批判の餘地がある。

T. H. Messenger はゴムの廻折及び複屈折に及ぼす種々の外的要因について綜説を出した¹⁵⁰⁾。紫外線によつてゴムのサイクロヘキサノール溶液は、B. D. Porritt が數年前に通常の光線に就いて觀察した同様の結果の補足と見るべきものである。若しもゴムとガッタパーチャが、シーストランス

關係の異量體であるとするならば、紫外線の照射はゴムをガッタに變換せしめる作用があるかも知れないとも考へられるが此の豫想は實現しなかつた。

延伸せざる生ゴムの無定形 X 線圖に就き再び觀察を行つた結果、此現象は長鎖分子に關する普通の考へ方によつて完全に説明し得られ、從つて之が解釋には鎖狀分子の相互定位の如き何等か他の特異なる歸納推理を援用する要なしとの結論を得た¹⁵²⁾。

J. R. Katz¹⁵³⁾ はデュプレンの X 線圖を無定形及及結晶形兩者に就いて比較した結果、此のものが構造上ゴムの誘導體ではなく、ガッタパーチャの誘導體であると考へた。其他同氏は多硫化エチレン可塑物たるチオコールに

なる形の連結せる鎖狀構造を與へた。

ゴム及ガッタ（精製バラタ）のラーマンスペクトルも亦研究された。其結果は之等のものがイソペンテン單位の長鎖より成る事を示して居り、兩者間に認められる差はシストランス關係による如く思はれる¹⁵⁴⁾。

加硫軟質ゴムを伸長した場合の容積變化に就て研究し¹⁵⁵⁾ 常溫に於て等溫伸長を行ふ時は低伸長に於ては恒容變化をするがある臨界伸長率以上に達すると容積は減少しはじめる事が明かにされた尙伸長ゴムの容積膨張係数は伸長されない場合に於けるものよりも大であつた。試料としたゴムは加硫に必要な配合物以外は含んでゐないものであつた。

溶媒及び油に對するゴムの膨潤抵抗性は實用上極めて重要な性質であるが、各種の液體に對する種々の狀態下に於ける膨潤現象に關する基礎的な知識が尙不足して居る¹⁵⁶⁾。ベンゾールの如き液體による加硫ゴムの膨潤は二つのプロセスより成つて居る事が示された¹⁵⁷⁾。即ち初期に於て急激に起り、後漸次緩徐となる容積膨張と、一定速度にて起る緩徐な持續的“膨潤増加”(“swelling increment”)とよりなるのである。液體の粘度が初期膨潤速度の重要な因子であつて、此の速度は“膨潤増加”の補正とすれば漸次増加して最高値に達する。“膨潤増加”は多分液體の作用によりゴムが徐々に解重合する結果であらう。

二硫化炭素の冷加硫法に於ける溶劑としての價值は其のゴムに對する大なる膨潤力に基くものである。ベンゾール、四鹽化炭素、ガソリン等の混合物は二硫化炭素の代用物として使用し得るが、矢張り單一液體はあきらかに利點を有して居る¹⁵⁸⁾。極性及び非極性溶媒の 2 種及び 3 種よりなる多くの混合物について實驗し、膨潤力が混合物の誘電率に逆比例する事が明かにされた¹⁵⁹⁾。ベンゾール及クロロフォルムの如き非極性溶媒又は其混合物にエチルアルコールの如き極性液體を加へる時はゴムの膨潤力を著しく増す效果ある事の發見は 100 年前より實技上知られてゐる。ゴムのテレビン溶液を造る際に、此種の物質を加へてゐた事實とも多分關係ある事であらう¹⁶⁰⁾。アセトンの

如き非溶媒がゴム溶液の粘度を低下する作用を有する事は周知の事實であるが、H. Staudinger 及び H. P. Mojen は再び此の作用を見出し、更にヒドロゴム溶液についても觀察を行つた¹⁶¹⁾。

ゴムの耐油及耐溶媒性と分子分極及び双極子能率との關係を求め様とした¹⁶²⁾が、何等關係がない事が解り附隨的にゴムの構造に關するミセル説の正しい事を裏書する結果を得た。填料を加へる時はゴムの膨潤に對する抵抗力が増す事はよく知られて居る。カボン黒はゴムに對し 10% 容量以上¹⁶³⁾では勿論最も此目的に對する效果的な填料であるが、10% 以下では同容積の亞鉛華及び酸化鉛に比して効果が少い事は注目すべきである。

ゴムは有機溶媒を吸収する性質があるのでイペリットに對する防護被覆材料としては一時凌ぎにしか役立たず、且同様の理由よりしてゴム引き防毒衣はガスに觸れた後には之を消滅する事が困難である¹⁶⁴⁾。

ゴムの吸水現象は一見有機液體の吸収と同様に考へられるが、此の考へ方は化學的に精製されたゴム炭化水素の場合とはともかく一般には間違つてゐる。天然の蛋白質及び脂肪酸が、通常のゴムの水に對する振舞に對して、重要な役割を演じて居る。故に此の點に關し、生ゴムはフォルムアルデヒドによつて處理する事により、性質を改良する事が出来る。再生ゴム及び吹付け乾燥ゴムは、より以上水に弱い、アルカリ蛋白質及び石鹼を分解する作用のある他の水溶性物質、例へば有機酸又は亞鉛鹽を混する事によつて改良する事が出来る¹⁶⁵⁾。加硫溫度の吸水性に及ぼす影響について研究された¹⁶⁶⁾。脱蛋白ゴムは其の大なる耐水性により電氣絶縁材料として價值があるので、今や工業的規模に於て製造されてゐる。一般の性質に於ては通常のゴムと同様である¹⁶⁷⁾。

特殊な裝置を用ひゴムの熱傳導度を計つた結果、填料と正比例して増加する事が解つた。又前に得られた結果即ち傳導度が加硫度によつて影響されない事實が再び確認された。合成ゴムは天然ゴムよりも傳導度が大である¹⁶⁸⁾。

加硫及び加硫促進劑

硫黃は今尚ゴムの標準的な加硫劑であつて之に對する現在唯一の代用品であるセレニウムは活性が遙に劣り、遙に高價である故に、多くの場合むしろゴムと協力して用ひる二次的加硫劑と考へられて居る。セレニウムの合成ゴムに對する作用は尚更劣つて居り、其の加硫物の機械的性質は何等改良されない¹⁶⁹⁾。*m*-デニトロベンゾールに依る加硫の最適條件について再び研究がなされた¹⁷⁰⁾が、ニトロ化合物は今尚加硫劑として實用化されて居ない。

K. H. Meyer 及び W. Hohenemser はデアルキル硫化物と沃化メチルより添加反應に依つて沃素スルホン化合物が出来る周知の反應を應用して¹⁷¹⁾、熱加硫及び冷加硫ゴムの組成を研究した。促進劑を用ひず 8% の硫黃をもつて 3 時間 147 度に於て加硫したゴムは約 11% の沃化メチルと化合する事が解つた。之は約 3% の硫黃が“チオエーテル”狀結合、即ち $-C \cdot S \cdot C-$ なる鎖の中央

原子として存在して居る事を示す(K. H. Meyer 及び H. Mark が 1928 年に述べた¹⁷²⁾ 如く恐らく此の原子團が 2 個のポリプレン鎖間を連結して居るのであらう)。此の様な硫黄原子 1 個毎に約 80 個の炭素原子が存在する筈である。他の硫黄原子は $\cdot\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ にて表される結合状態を成して居るものと考へられる。冷加硫ゴムも亦“チオエーテル”硫黄を含んで居る。

有機促進剤の出現以來軟加硫ゴムを造る場合に通常配合される硫黄の量は漸次減少し、ゴムに対して 3% と云ふ數字は珍しくない¹⁷³⁾。しかし近年軟ゴムと硬ゴムの中間に屬する加硫度のやゝ高い範圍を工業的に利用せんとする試みが見受けられる。此の様な“セミエポナイト”は通常不都合な事には老化が著しく早い。此の老化に伴ふ化學的變化に就て研究が成された¹⁷⁴⁾。

硫黄の分量を増すとゴムの加硫は進行してエポナイト、即ち“硬ゴム”を生ずる。アセトン抽出物について變化を探究して、化學變化の前に重合反應が起る事が明かにされた¹⁷⁵⁾。しかし理論的に正しい量の硫黄と精製ゴムを使用した場合には變化は本質的に硫黄の化學的添加のみによつて進行し飽和に達する。クレープゴムと過剰の硫黄を用ひると添加反應に伴つて置換反應が起り、硫化水素を發生し結合硫黄の量は $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$ なる單純添加化合物に相當する量よりも大となる。硫化水素の發生は一部はゴム中の天然蛋白質に基くものとも考へられる¹⁷⁶⁾。エポナイトを長期間貯藏して置くと化合硫黄量は更に増加し、アセトン抽出を行ふと硫黄結合量の少いゴム部分が酸化により生ぜる所謂樹脂として抽出し去られるらしい。故に長期貯藏せるエポナイトは分析する場合に $\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$ に依つて表されるよりも過剰の硫黄を示す場合がある¹⁷⁷⁾。硫黄によつてゴムを加硫しエポナイトを作る場合、少量のセレンウムを加へると有効だと云はれて居る¹⁷⁸⁾。

ゴムに対する硫黄量 5~150% の範圍に於て、漸次エポナイトを生ずるに至る状態につき抗張力及び伸長性の測定によつて研究した¹⁷⁹⁾。H. A. Daynes は薄いゴム層がエポナイトに加硫される場合の發熱反應に際して起る熱變化に就き數學的説明を行つた¹⁸⁰⁾。細粉となせるエポナイトを凝結を生じない程度の壓力のもとに加熱すると、其殘留熱可塑性に依り粒子が互に融着して多孔性物質を生じ¹⁸¹⁾、このものは耐藥品性の多孔性隔膜として用ひられる。

著名な促進剤 4 種類につき種々の溫度に於ける作用を驗し、それ等の加硫溫度係數は全部同一なる結果を得た¹⁸²⁾。しかし更に研究を進めなければ一般的な結論は得られぬと思はれる。

促進剤の作用力に差異がある事即ち促進剤の種類により加硫ゴムの物理性及び機械的性質、例へば彈性、繰返し伸長に於ける内部の發熱現象、耐熱性、老化性及び摩擦性等に及ぼす影響が異なる事實に對する化學的説明は周知の如く殆ど發表されてゐない。恐らく此の様な研究が困難な爲と思はれるが、促進剤について發表されて居る研究は主として技術上の經驗的なもののみである。

加硫に際して有機促進剤が隣接せるゴム層に移入する傾向のある事は良く知られて居るが、之に關してメルカプトベンズチアゾル、テトラメチルチウラムダイサルファイド及びジフェニルグアニジンについて比較が行はれた¹⁸³⁾。又豫め型造せるゴム物體に擴散作用に依つて超促進剤を入込ま

しめ、以て早加硫を避ける方法を改良し、ラテックス浸漬製品に対する應用が試みられた¹⁸⁴⁾。ラテックス促進劑を生成する物質を配合して置き、濕潤せる多孔性沈澱物、即ち凝固塊となした後必要な活性化劑即ち水溶性亞鉛鹽を作用せしめる。即ち活性化劑溶液を表面に接觸せしめ、擴散作用によつて入込ましめるのである。此の方法は又亞鉛化合物に依る過早凝固に基く障害を避ける事が出来る。

或促進劑、特にアルキルザントゲン酸亞鉛は其作用が特殊であつて、加硫反應中に急激に消費される事は良く知られてゐるが、他の促進劑に於ては其消滅はそれ程顯著ではない。ゴム中のグアニデン系の促進劑の定量法としてゴムをベンゼールと 0.1 N-鹽酸の混合物を以つて還流器を付して 3 回抽出を繰返す方法が記されて居る。通常のアセトン抽出に依つてはデオールトリルグアニデンの如きグアニデン系促進劑は完全に除去されない。眞に加硫促進作用を及ぼすものはグアニデン誘導體とゴム又は其蛋白質との化合物であるかも知れぬと考へられて居る¹⁸⁵⁾。

二硫化物に屬する促進劑例へば、デベンズチアデルヂサルファイドの如きものゝ加硫機構は促進劑と硫黃との間の化合物生成によるのではないかと考へられる。事實此の様な添加化合物の生成傾向は認められて居る¹⁸⁶⁾。

促進劑の化學構造と加硫促進作用との關係をあきらかならしめる目的を以つて、ピペリデン、デメチルアミン、モルフォリン及びモノエタノラミン、デエタノラミン等の二硫化炭素誘導體について研究を行ひ、幾分得る所があつた。恐らく水酸基の妨害に依る爲であらうが、最後の 2 化合物よりのヂチオカーバミン酸亞鉛は促進作用がない。酸素のみも又モルフォリンカーボチオノレートに於て阻害効果をあらはすらしく、是等のものはピペリデンピペリデンカーボチオノレート及びデメチルアミンデメチルヂチオカーバメートよりも活性が低い¹⁸⁷⁾。

促進劑用を有する有効な有機化合物として記述せられたものには次の如きものがある。水素添加カーバゾル¹⁸⁸⁾、アルデヒドと脂環族鹽基との縮合生成物¹⁸⁹⁾、ピリデン又はキノリンより誘導せる第 4 アムモニア鹽即ち鹽化ベンヂルピリヂニウム¹⁹⁰⁾、飽和脂環鹽基（即ちシクロヘキシラミン）とメルカプトアリレンチアゾル又はそれに相當する二硫化物又は多硫化物との化合物¹⁹¹⁾、ジアミノデアリルメタン¹⁹²⁾、高級アルキル又はアラルキルーヂチオカーバミン酸（以上 7 個以下の炭素原子を含むもの）の亞鉛鹽又は鉛鹽¹⁹³⁾、メルカプトベンゾチアゾルの各種置換誘導體¹⁹⁴⁾、テトラアリルチウラムダイサルファイド¹⁹⁵⁾等。

加硫促進劑の附隨的活性劑としてアミノチオフェノール及び其れに相當する二硫化物¹⁹⁶⁾が提唱され、スコーチ防止劑即ち作業中に於ける過早加硫の防止劑としてフロイン酸¹⁹⁷⁾、デニトロフェノール¹⁹⁸⁾、ニトロソ化アリルアミノメチルアリレンチアデルサルファイド¹⁹⁹⁾、及び種々のプロピオン酸金屬鹽²⁰⁰⁾が特許にあらはれた。

老化及酸化防止劑

ゴムの老化と酸化防止劑の作用機構は之とやゝ類似せる現象たる加硫及び促進劑の作用と同様に大なる問題に成つて居る。ゴム製造法の微細な點、例へば燻煙乾燥と空氣乾燥との老化性質に及ぼす影響については既に記されて居る²⁰¹⁾。素練も亦ゴムの被酸化性を増大せしめるが、加硫程ではない。しかし加硫は鐵化合物の害を良く防ぐ作用を有し、更に素練の惡影響さえ打消す²⁰²⁾。材料は加硫ゴムの光線老化の進行について大した影響を與へぬが、或種のもの、例へば炭酸カルシウムの如きは幾分遲延作用を及ぼす。主として作用する光線は波長約 $4,800 \text{ \AA}$ のものであるらしい²⁰³⁾。

促進老化試験は其老化條件がゴムの自然老化の場合と異ると常に論じられてゐるが、矢張り廣く一般に實用されてゐる。酸素ポンプ法は Geer 法に比して時間の點に於て有利であるが、それでも尙高級なゴムに對しては長時間を要して不都合である。70° 以上は溫度を上げると爆發の危險があり、又ポンプの大きさを増す事も同様の危險を伴ふ。之等の理由よりして高壓空氣(例へば 80 lb)と 127° 以上の溫度を用ひるポンプ法が廣く行はれる傾向が見えてゐる²⁰⁴⁾。此の方法は僅 1 日で結果が得られ、又試験品の耐熱性をより明瞭に現はす利益がある。又ポンプの容積も危險を伴ふ事無く大きくする事が出来る。

ゴムの老化は其使用狀態により、種々な方面に現れて来る。ゴムの疲勞抵抗性又は逆に繰返し屈曲に於ける龜裂の生じ易さの直接測定が重要な場合がしばしばある。E. T. Rainier 及び R. H. Gerke は之に使用する新裝置について記した²⁰⁵⁾。試験の始めに於ける表面狀態を標準化し、相互に比較し得る如くする爲に溝を切つた型造試験片の表面を、オゾンを用いて處理せる後、是を連續屈曲作用に附した。此の様な動的試験に於ける種々な要因の研究によつて、ゴムの破壊は機械的疲勞に基く事は少く、主として熱の影響に依る事が解つた²⁰⁶⁾。A. B. D. Cassie, M. Jones 及び W. J. S. Naunton も又殆ど同様な結果を得た²⁰⁷⁾。即ち屈曲龜裂は一部は酸化により一部は疲勞に依るもので疲勞の原因となる内部摩擦は配合劑の性質と分散程度に依つて大いに影響される。彼等は特殊な方法をもつてタイヤのトレッドゴム(酸化劑を含むもの及び含まぬもの)につき實驗した結果、絶えず伸張を受けてゐる場合は屈曲龜裂抵抗が大である事と疲勞に伴つて起る劣化の大部分は變形 0 の近くで起る事を知つた。此の様なトレッドゴムの内部的構造について知る爲に電氣的損失測定を行つたが、カーボン黒を含む此種の工業的配合ゴムは、内部構造に差を現はさなかつた。又ピロガロールを配合した結果は他説に反し²⁰⁸⁾、大して屈曲龜裂抵抗を高めず、内部的構造及び加硫速度に影響があつた。摩擦損失に對し、カーボン黒並びに酸化防止劑の種別が相當大なる差異を生ぜしめる事を知つた。

有機促進劑と同様に酸化防止劑の効果如何は全く實地試験に依つてのみしか解らぬ。ディフェニラミンにアルコキシル基を入れる²⁰⁹⁾と屈曲龜裂に對して特に大なる酸化防止作用を有するもの(即

ち 4:4' デメトキシデフェニラミン) が出来る事等はむしろ豫期に反する事であるが、此の種の酸化防止剤は既に種々の商品名の下に販売されて居る。

油に對し効果のある酸化防止剤²¹⁰⁾、例へばマレイン酸鹽の如きものがゴムに對してはしばしば効果無きか又は薄弱な事は興味がある。H. W. Elley は電氣化學的測定によつて、ゴムに對し酸化防止作用ある大抵の物質は $0.8 \pm 0.2V$ の“見掛けの酸化電壓”を有するが、ガソリンに對する最良酸化防止剤のそれは $0.6 \sim 0.8V$ なる事を知つた²¹¹⁾。併し此の結果は精密なものではなく酸化防止剤として餘り適當ではない物質で、上記の範圍に入るものは多くある。酸化防止剤選擇の目安としては、此の實驗結果は多分極めて限られた價值しかないものであらう。

銅がゴムの酸化に極めて大なる影響を及ぼす事は良く知られて居り、ゴムの中に銅の入る事を防ぐ爲には大なる注意が拂はれて居る。

最近に市販された酸化防止剤の 1 に“銅阻止剤”と稱し、銅の痕跡の存在による劣化を防止する特效を有するものがある事は注目に値する。是の作用は銅と安定な電離傾向の無い錯化合物を作る事により銅のイオン化を抑へる點にあると考へられる。

本年度に於て記述された酸化防止剤の大部分は一般ジアリルアミン、シッフ基又は是等と密接な關係にある化合物の中の或る特定のものを指したに過ぎず特に記載する程のものはない。

配合及配合劑

恐らく合成可塑物の發展に刺激された爲であらうが、本年度に於ては種々のゴム用可塑性配合劑に對して大いに關心が持たれるに到つた。通路鋪裝用混和物²¹³⁾及其他に關するビチウメンの應用に就いてしばしば記事²¹²⁾が現れた。キユマロン樹脂²¹⁴⁾、フックチス²¹⁵⁾及び桐油よりの加熱製品²¹⁶⁾に對して再び新しい注意が向けられて居る²¹²⁾。鹽化ゴムは通常の方法²¹⁷⁾及びラテックス法²¹⁸⁾何れもの製品の耐火性を増し又弾性を減少する爲の配合劑として應用されて居る²¹⁹⁾。最近に現れた AXF²²⁰⁾ と呼ばれる可塑性ゴム配合物は、ニハロゲン化エチレンと芳香族炭化水素(最も簡單なる場合は、二鹽化エチレンとベンゾール)との反應生成物である。此の物質はゴム様の軟さを有するが、主として天然及び合成ゴムの配合劑として價值あるもので可塑性を與へ、且つ溶媒及びガスに耐する透過度を減少せしめる作用がある。

ゴム填料自身の立場より見たゴム配合技術の物理化學に關しては最近には記すべき程の進歩がない様である。或豫備實驗的研究によれば、ベンゾール中に於ける沈澱速度をもつて填料を 2 種類に分ける事が出来る。カーボンブラックの屬する方のグループは安定なベンゾール懸濁液を生ずるが、より多く填料が屬するも一つのグループは不安定な懸濁液を生ずる。併し之にステアリン酸を加へると非常に安定になる²²¹⁾。填料粒子の形狀がゴム母體の物理的性質に及ぼす影響に關する實驗的考察が現れた²²²⁾。

通常のゴム混練作業に於て、濕潤劑を應用してゴム中に於ける填料の分散を良好ならしめる方法²²³⁾は漸次一般化されて來た。新濕潤材料として高級アルコール等が記載されてゐる²²⁴⁾外に填料の製造階程に於て填料粒子の表面を濕潤劑の膜をもつて被覆する考案が普及して來た様である。炭酸カルシウムのステアリン酸による表面處理は古くより知られて居るが、此の種の表面加工好適な他の填料としては亞鉛華²²⁵⁾及びカーボン黒²²⁶⁾がある。前者には脂肪酸が適し、後者にはアルカリ土類のナフテン酸鹽及び金屬酸化物の被覆が提唱されてゐる²²⁷⁾。

カーボン黒のゴムに對する效果は餘りにも顯著であつて、今や機械的強度並びに大なる摩滅抵抗性を必要とする軟ゴム製品の製造に際して必要缺くべからざるものとなつてゐる。

實際米國に於て 1935 年度に生産された約 350,000,000 lb のカーボン黒の中、約 90% はゴムの製造に消費された²²⁸⁾。世界全般に涉り各國ともに必需品、例へばゴムや紡織纖維の類を國內自給せんとする氣運にあり、その結果無定形炭素を製造する各種の化學的方法に就て熱心に再検討が行はれるに至つた。

其等の方法の多くは其の原理に於ては別に新規なものではなく、過去 20 年間にしばしば研究されて來たものである。炭化水素のガス²²⁹⁾又は蒸氣²³⁰⁾の不完全燃焼即ち酸化方法の諸條件を色々に變更して試験が行はれてゐる。米國以外の產地としては Irak に於てアメリカ法又は其の變化した方法を以つて試験的にカーボン黒を製造して居る。炭化水素蒸氣の觸媒又は表面加熱による分解を應用せるカーボン黒の製造、及酸化鐵等の金屬酸化物の觸媒作用によつて一酸化炭素を二酸化炭素及カーボンに變化せしめる方法はロシア²³¹⁾其他²³²⁾に於て試験されて居る²³³⁾。ベンゾールの如き環狀炭化水素の觸媒的分解も亦カーボン黒製造法の一つとして記されて居る²³⁴⁾。

ドイツに於ては合成ゴムと同様に、所謂合成カーボン黒の製造が大いに進歩した²³⁵⁾。原料としてナフタリンを用ひると云はれて居るが、ナフタリンを蒸氣として一酸化炭素及び石炭ガスに加へ、此の混合ガスをアメリカ法と同様にチャンネルに於て燃焼せしめるものと想像される。政府は此の新カーボンブラックを輸入品に對して 5 比率だけ必ず混用すべき布告を出した。或種のドイツ製合成カーボンが、摩滅抵抗を附與する點に於て通常のアメリカ製品さへも凌駕するとの言は、眞實であらう。

米國のゴム工業用チャンネルカーボンブラックの製造業者は補強劑としての品質改良に就て從來あまり考へてゐなかつた様であるが、他國に於ける發展及びカーボン黒を製造後の後處理によつて改良し得る事²³⁶⁾の發見は其様な望ましい結果を招來するであらう。

カーボン黒がゴムに耐摩滅性を與へる點に於て僅にゴム及び硫黃にのみ劣るに過ぎぬ事²³⁷⁾は次に 1 例を示す配合²³⁸⁾によつても覗れるであらう。ゴム 100、カーボン黒 25 以上、亞鉛華 1~3 並びに少量の有機促進劑及脂肪酸、其他軟化劑及酸化防止劑の少量を加ふるも可なり。

カーボン黒の使用が一般的となると共に是を粒狀となし黒煙の飛散を少くせんとする傾向²³⁹⁾は

漸次廣まりつゝある。

ゴム補強剤として無定形炭素に比すべき他物質は存在しない。満足し得る代用品として沈降珪酸が以前にも亦最近²⁴⁰⁾にも擧げられたが未だ實際上確言は出来ない。本品が合成ゴムを補強するが、天然ゴムには効果無しとの報告は注目に値する²⁴¹⁾。

軟化剤は尙益々重要品と成つて來て居り、提唱された種類も増加して居る。是等の物質は單にゴムを軟化するのみならず各種充填料の分散を良くする性質をも有して居る²⁴²⁾。

分析及試験

加硫ゴム中の總アセトン抽出物²⁴³⁾及其の成分たる遊離硫黃の定量法として青化加里よりロダノカリへ²⁴⁴⁾、亞硫酸ソーダよりチオ硫酸ソーダへ²⁴⁵⁾、或は銅より硫化銅へ²⁴⁶⁾の變化等を應用せる容量分析に就て詳しい報告が出てゐる。ゴム製品に於てアセトン抽出物より得られる遊離硫黃の値は、種々の因子により複雑な影響を受けるが、是に就て研究が行はれた²⁴⁷⁾。前に記した改良法の或るものはアセトン可溶の硫黃を酸化して硫酸にする通常の方法よりも正確な値を與へる。ゴム中の遊離及總セレンウムの安定法に就ても亦記述がある²⁴⁸⁾。通常の濕式又は熔融酸化法によるゴム中の總硫黃定量法に代る便法として、酸素氣流中に於て加熱し生じた亞硫酸ガスを過酸化水素溶液中に補集する方法がある²⁴⁹⁾。

マーキヤプトベンゾチアゾールの沃素定量による分析法は不確實だと考へられた²⁵⁰⁾がデフェニルグアニヂンの酸定量滴定値²⁵¹⁾は 1% 以内の正確さを有すと云はれる。加硫油タイプのファクチス類の化學的試験法も亦詳細に論じられた²⁵²⁾。多くの有機促進劑及酸化防止劑の硫酸及各種の補助試藥例へばモリブデン酸、過酸化水素、二酸化セレン等に對する呈色反應に就ても報告されて居る²⁵³⁾が、得られる色彩の差異が小である爲に、餘り價值は認められない様である。ゴムの可塑性計の新型が 2 種現はれた。一つは簡易化された押出式のもの²⁵⁴⁾で、も一つは測定のエネルギ源として振子を用ひて居る²⁵⁵⁾。

抗張力を求めるに當り多くの試料片の喰違つた値より“眞正”値を選択又は計算する問題に就て數學的に論じたものが二つある。異常値を捨てた後、何れかの方式に従つて平均値を算出した場合が最も信頼するものゝ様である²⁵⁶⁾。試料片の形狀は抗張力測定値に大なる影響を有するものである⁵⁷⁾。其の他ゴムの硬度測定の合理化を數學的に取扱つた論文²⁵⁸⁾が有り、特に球を加壓して生じた凹みを測定するタイプの測定器に就て述べて居る。H. F. Church 及 A. A. Daynes はエポナイトの永久伸と可塑性變形の捻り試験による測定裝置を考察した²⁵⁹⁾。

其他包裝材料(ゴムをも含む)の濕氣滲透性試験²⁶⁰⁾、ゴム布の一般的品質試験²⁶¹⁾、タイアトレッドゴムの衝撃切斷試験²⁶²⁾、振子式ゴムの弾性とエネルギー損失測定機²⁶³⁾、ゴムの衝撃吸収性試験²⁶⁴⁾、疲勞と屈曲龜裂測定等に關する種々の興味ある報文がある。各種ゴム製品の燃焼性の比較試験法及

び燃燒性を減少せしめる各種の手段に述べた T. R. Dawson の記述²⁶⁵⁾も注意すべきものであらう。

製 造 技 術

多くの記事によつて明かなる如く構成材料としてのゴムの各方面に於ける應用は廣まりつゝある。例へば製靴²⁶⁶⁾、機械工業²⁶⁷⁾、酪農業²⁶⁸⁾、ガス工業²⁶⁹⁾、道路舗装²⁷⁰⁾、及化學的諸裝置²⁷¹⁾、²⁷²⁾等の方面である。化學器具方面に於けるゴムの應用は今迄不思議な程進歩が遅かつた。ゴムは鹽酸に對して他の如何なる構成材料よりも優秀であつて、鹽酸容器の内張りに使用される事²⁷³⁾は良く知られて居るが、更に進んで酸堦(cal boy)より酸其他の腐蝕性藥品を迅速に且つ安全に他へ移す爲に考慮された新裝置の内張りにも使用されて居る。それは壓搾空氣を酸堦の内外兩側に働かし破裂の危険を完全に防いだものである²⁷⁴⁾。

誘導電流によつてゴム自身又は加硫型に發熱せしめて加硫する方法に就て更に記事²⁷⁵⁾が現れた。此の方法は大なる形狀のゴムを平均に加硫する様な特殊の目的に對して特に利點があるだらう。金屬上のゴム被覆に就ても同様の原理を適用出来る²⁷⁶⁾。

其他に實技的な問題として加硫製品の型離れを良くする爲の種々の型滑劑がある。例へば芳香族スルホン酸のアルカリ鹽²⁷⁷⁾、高級アルキル硫酸ソーダ²⁷⁸⁾、又はチオ硫酸ソーダと炭酸アンモニウムの混合物²⁷⁹⁾等がある。逆にゴムを他の材料に密接着せしめる事が極めて重要な場合もあるのであつて、例へば自動車タイヤ用としてゴムを人絹又は人絹コードに良く接着せしめる方法に就て報告されて居る²⁸⁰⁾。又單にエボナイト中に酸化鐵を配合するだけで、鐵又は鋼の表面とエボナイト間の接着力を非常に増し得る事が發見された²⁸¹⁾。

ロール作業²⁸²⁾又は熱處理によつてゴムを可塑化する方法及び是と類似の方法による加硫ゴム層の再生法も大いに關心を持たれて居る。一見不合理の様だが、ロール練りによる可塑化に際して同時にゴムを冷却する事が大いに効果的な事は良く知られて居るが、此の目的を達する爲の更に改良された機械的方法が考へられて居る²⁸³⁾。又ゴムに酸化劑例へば酸化鉛と無水フタル酸の混合物²⁸⁴⁾の如きものを混する事に依つて素練りを大いに促進せしめ得る。併し加熱による可塑化はロール作業を省き得る利點がある爲に非常に重要視されて居り、特にロシアに於ては此の處理方法に就て多くの實驗が成され、ゴム中に生ずる構造的變化²⁸⁵⁾(酸素が重要な役割をなす²⁸⁶⁾)、軟化されたゴムの特徵及それよりの製品の性質等に就ても研究された²⁸⁷⁾。機械的處理又は熱的處理何れによるを問はず、同一可塑度のゴムは加硫後の物理的性質も亦同様である。再生ゴム製造法に於て注目にする事は熱處理及化學的又は機械的處理法が、綿絲の介在せる屑ゴム中の崩壞された纖維を可塑化生成物中に含ませしめる様に企圖されて居る事である²⁸⁸⁾。

加硫中に多孔性の生ずるのは恐らくゴム配合中に於ける濕氣の存在が最大の原因であらうが、W. H. Bodger が論じた他の種々の因子²⁸⁹⁾も實際に影響を及ぼすのであらう。濕氣の影響を故意

に強くする爲に吸着水分を含むベントナイトの様な親水性コロイドを配合して加硫し、多孔性エポナイトを製する方法がある²⁹⁰⁾。

最後にゴム製造工業に於ける危険に就て二つの綜説が現れた事を記して置かう。D. W. Wood は製造工程即ち工場自身に基づく火災に就て論じ²⁹¹⁾、E. R. A. Merewether は災害全般に就き殊に労働者の健康問題に就き有益なる論述をなした²⁹²⁾。H. E. Cox は此の記事を擴大して化學的原因による皮膚病に就て講演を行つた。

文 献

(下記中 A, B. は夫々 *British Chemical Abstracts*-A, -B を表はす)

- 1) *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, 436.
- 2) For example, B. P. 448,212; B., 1936, 786. B. P. 446,893; B., 1936, 707. B. P. 439,108; B., 1936, 187. U. S. P. 1,995,179; B., 1936, 610. U. S. P. 2,006,687; B., 1936, 450. B. P. 439,340, B., 1936, 187. U. S. P. 1,986,367; B., 1935, 1104. B. P. 451,782; B., 1936, 984. Also D. I. Grafov, *Kosh. Obuvn. Prom.*, 1935, **14**, 157; B., 1936, 981.
- 3) See also *Ind. Eng. Chem. (News Ed.)*, 1936, 263, for an alternative explanation.
- 4) For examination of the suitability of rayon for motor tyres see A. B. Shearer and H. Hegan; *Silk J. and Rayon World*, 1936, **12**, Jan., 38; B., 1936, 185.
- 5) See *Chem. Trade J.*, 1936, **98**, 277.
- 6) *India-Rubber World*, 1936, **94**, Sep., 72; *Daily Telegraph*, Sept., 17 and 22, 1936.
- 7) *Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs. Ann. Rept. for 1935*, 33. *Rubber Res. Board (Ceylon) Rept. for 1935*, 11. B. J. Eaton, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 47; B., 1935, 1057. J. D. Hastings and K. C. Sekar, *ibid.*, 1936, **7**, 55; B., 1936, 1008.
- 8) J. D. Hastings and E. Rhodes, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 42; B., 1935, 1057.
- 9) *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 384.
- 10) *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1935, **4**, 87; B., 1935, 1006. D. Spence and C. B. van Niel, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 847; B., 1936, 896; also B., 1935, 968, 1005.
- 11) *Kautschuk*, 1936, **12**, 45; B., 1936, 422. See also *Ann. Repts.*, 1935, **20**, 475.
- 12) *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1936, **8**, 174; B., 1936, 802.
- 13) I. Kemp and D. F. Twiss, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 890; B., 1937, 66.
- 14) *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1935, **8**, 337. *Rubber Chem. and Tech.*, 1936, **9**, 437.
- 15) F. K. Daniel, H. Freundlich, and K. Söllner, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 1570; B., 1936, 1220.
- 16) E. Rhodes and K. C. Sekar, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 81; B., 1936, 338.
- 17) *Metallges.* A-G and J. Jaenicke, B. P. 434,214; B., 1935, 1058.
- 18) Rubber Producers Res. Assoc., G. Martin, W. S. Davey, and H. C. Baker, B. P. 437,758; B., 1936, 112.
- 19) R. F. Teffi, U. S. P. 1,994,328; B., 1936, 289.
- 20) Rubber Producers Res. Assoc., G. Martin, W. S. Davey, and H. C. Baker, B. P. 450,222; B., 1936, 946.
- 21) B. P. 448,203; 448,244~5; B., 1936, 753.
- 22) J. McGavack, U. S. P. 1,989,241; B., 1936, 112. U. S. P. 1,983,703; B., 1935, 1154. See also B. P. 442,964; B., 1936, 381, for the relative rates at various stages of the creaming process.
- 23) Rubber Producers Res. Assoc., G. Martin, W. S. Davey, and L. Linsell Stewart, B. P.

- 433,303; B., 1935, 1006. B. P. 444,925; B., 1936, 656.
- 24) K. C. Roberts, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1936, **7**, 46; B., 1936, 1008.
- 25) E. G. Partridge, U. S. P. 2,006,841; B., 1936, 656. Internat. Letex Processes, D. F. Twiss, and W. McCowan, B. P. 439,505; B., 1936, 208.
- 26) P. Hodges, U. S. P. 1,992,949; B., 1936, 270.
- 27) H. L. Levin, U. S. P. 1,997,868; B., 1936, 442.
- 28) Dunlop Rubber, Co., Ltd., E. A. Murphy, and E. W. Madge, B. P. 445,542; B., 1936, 656.
- 29) B. P. 445,541; B., 1936, 656.
- 30) A. E. Bamard and W. E. Messer, U. S. P. 2,044,046.
- 31) O. Bächle, *Kautschuk*, 1935, **11**, 219; B., 1936, 111. Also J. G. Mark and W. F. Russell, *India-Rubber World*, 1936, **94**, Sept., 50.
- 32) C. E. Linscott, U. S. P. 2,001,791; B., 1936, 705.
- 33) W. E. Cake, U. S. P. 2,004,156; B., 1936, 656.
- 34) J. McGavack and R. F. Tefft, U. S. P. 1,981,184; B., 1935, 1006.
- 35) Imperial Chem. Industries, R. B. F. F. Clarke, and R. G. Fullerton, B. P. 436,243; B., 1935, 1104.
- 36) Rubber Producers Research Assoc. and H. P. Stevens, B. P. 438,795; B., 1936, 161.
- 37) I. Williams and B. Dales, U. S. P. 2,002,622; B., 1936, 511.
- 38) *Rubber Res. Inst. Malaya Ann. Rept.*, 1935, 121.
- 39) A general review of such processes has been given by J. G. Fol, *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 575; B., 1936, 1220. Also D. F. Twiss, *J. Soc. Arts*, 1935, **83**, 1075; B., 1935, 1057.
- 40) C. S. Nelson and D. B. Sharpe, U. S. P. 1,995,321; B., 1936, 147.
- 41) B. P. 433,741; B., 1936, 994.
- 42) K. Leseberg, B. P. 436,288; B., 1935, 1104 (using flocculated latex). For a general investigation see *Bull. Pubber Growers, Assoc.*, 1936, **18**, 377; B., 1936, 1008.
- 43) C. E. Linscott, U. S. P. 1,994,317; B., 1936, 289.
- 44) J. Edwardes, U. S. P. 1,993,212; G. W. Winchester, U. S. P. 1,993,233; J. B. Crockett, U. S. P. 1,933,596; B., 1936, 244.
- 45) E. A. Willson, U. S. P. 1,996,090; B., 1936, 464.
- 46) Kölnische Gummi-Fadenfabr. vorm. F. Kohlstadt & Co., B. P. 442,087; B., 1936, 338. B. P. 438,744; B., 1936, 161. Harben's (Viscose Silk Manufrs.), Ltd., M. Leon. and L. C. Goodwin, B. P. 440,909; B., 1936, 244. H. Ziegner, B. P. 441,440; B., 1936, 269. Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 444,582; B., 1936, 512. T. L. Shepherd, B. P. 441,124; B., 1936, 289. B. P. 442,935~6; B., 1936, 381. B. P. 449,158; B., 1936, 848. B. P. 443,706; B., 1936, 539. N. G. Madge, U. S. P. 2,002,640; B., 1936, 511.
- 47) T. L. Shepherd, B. P. 442,937; B., 1936, 381. B. P. 441,465; B., 1936, 314.
- 48) Harben's (Viscose Silk Manufrs.), Ltd. and M. Leon, B. P. 444,363; B., 1936, 706. Also R. and J. Pickles, B. P. 440,623; B., 1936, 289.
- 49) R. and J. Pickles, B. P. 441,447; B., 1936, 269.
- 50) W. Grunzig and C. Baumgartel, U. S. P. 1,980,519; B., 1936, 289.
- 51) C. T. Pastor, B. P. 436,674; B., 1935, 1155. Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 444,726; B., 1936, 511. See also T. L. Shepherd, B. P. 449,314, 449,462; B., 1936, 848.
- 52) T. L. Shepherd, B. P. 448,098; B., 1936, 946.
- 53) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 104; B., 1936, 1035.

- 54) *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 1128.
- 55) H. Roche, *Silk J.*, 1934, **10**, No. 119, 14; B., 1935, 1140; this also describes a spinnable of viscose containing 2~4% of latex.
- 56) J. F. Hotchkiss, *Text. World*, 1935, **85**, 666; B., 1936, 17. H. A. Harold, *Amer. Dyestuff Rep.*, 1936, **25**, 111; B., 1936, 590. J. Brandwood, B. P. 435,395; B., 1935, 1140. Internat. Latex Processes, Ltd., E. W. Madge, and F. J. Payne, B. P. 448,688; B., 1936, 803. Internat. Latex Processes, B. P. 448,669; B., 1936, 803.
- 57) Imperial Chem. Industries, Ltd., M. Jones, W. F. Smith, and A. Stewart, B. P. 438,192; B., 1936, 109. Heveatex Corp., B. P. 449,165; B., 1936, 848.
- 58) H. G. Kieman, U. S. P. 2,002,887; B., 1936, 1169.
- 59) J. E. Robinson, U. S. P. 2,013,670; B., 1936, 698. Crosse & Blackwell, Ltd., W. Clayton, and R. I. Johnson, B. P. 441,877; B., 1936, 337.
- 60) D. D. Pratt, B. P. 446,343; B., 1936, 608. See also H. I. Waterman, C. van Vlodrop, and A. R. Veldman, *Chem. Weekblad*, 1935, **32**, 622; B., 1935, 1152.
- 61) H. R. Minor, U. S. P. 1,990,460; B., 1936, 32.
- 62) Metellges. A.-G., B. P. 443,323; B., 1936, 465.
- 63) Internat. Latex Processes, Ltd., S. D. Taylor, and E. W. Madge, B. P. 448,132; B., 1936, 753.
- 64) *Idem.*, E. A. Murphy, and E. W. Madge, B. P. 445,631; B., 1936, 657.
- 65) *Idem.*, E. A. Murphy, and S. D. Jaylor, B. P. 443,985; B., 1936, 706.
- 66) Internat. Latex Processes, Ltd., E. W. Madge, and S. D. Taylor, B. P. 451,622; B., 1936, 985.
- 67) Avon India Rubber Co., Ltd., and J. G. Mackay, B. P. 440,882; B., 1936, 244.
- 68) C. L. Beal, U. S. P. 1,994,165; B., 1936, 290.
- 69) Premier Waterproof & Rubber Co., Ltd., L. R. Ridgway, and S. Deumakay, B. P. 439,364; B., 1936, 208.
- 70) *India-Rubber World*, 1936, **95**, Oct., 35.
- 71) D. F. Twiss, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 37; B., 1936, 945.
- 72) *Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.* 16th Ann. Rept. (for 1935), p. 32.
- 73) Drying in hot air for example, is stated by J. D. Hastings (*J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 90; B., 1936, 289) to result in poorer aging than smoke drying.
- 74) *Ind. Eng. Chem.*, 1935, **27**, 1201; B., 1935, 1104.
- 75) *Ibid.*, 1204; B., 1935, 1104.
- 76) J. Young and E. H. Ruch, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 343; B., 1936, 31.
- 77) R. P. Lawson, *ibid.*, 449; B., 1936, 511.
- 78) M. J. Stam and Rubber-Latex-Poeder Co., N. V., B. P. 438,230; B., 1936, 112. B. P. 439,777; B., 1936, 208. B. P. 446,460; B., 1936, 656. For a summary of the subject see T. R. Dawson, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1936, **18**, 153; B., 1936, 56. Also *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 50; **92**, 27.
- 79) A. Thorp, B. P. 441,850; B., 1936, 339.
- 80) *Rept. Rubber Research Board (Ceylon) for 1935*, pp. 10, 27, 78.
- 81) W. S. Davey, *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 445. Internat. Vereniging de Rubber-en andere Cultures in Nederl.-Indie, B. P. 434, 317; B., 1935, 1083.
- 82) T. R. Dawson, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1935, **4**, 131; B., 1936, 244.
- 83) Anon., *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 135; B., 1936, 289.
- 84) T. H. Messenger and J. R. Scott, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1936, **5**, 64; B., 1936, 847.

- 85) M. I. Farberov and A. V. Susliakov, *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 982; B., 1936, 338.
- 83) J. N. Kuzmick and J. A. Lange, U. S. P. 1,990,737; B., 1936, 103.
- 87) *Report of Rubber Research Board (Ceylon) for 1935*, p. 13.
- 88) M. I. Farberov and J. L. Margolina, *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 249; B., 1936, 289.
- 89) T. R. Midgley, A. L. Henne, A. F. Shepard, and M. W. Renoll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2318; B., 1936, 244.
- 90) *Chem. and Ind.*, 1936, 276, 297, 328, 443, 814.
- 91) R. Beyer, U. S. P. 1,983,730~2; 1,984,246; B., 1935, 1155.
- 92) See B., 1936, 10, 32, 228, 229, 511, 535, 631, 655, 732, 753, 832, 847, 848; also *Chem.-Ztg.*, 1936, **60**, 313; B., 1936, 511.
- 93) G. G. Koblianski and E. I. Ivanova *Sintet. Kautschuk*, 1935, **4**, No. 3, 4; B., 1936, 848.
- 94) N. Kozlov and E. Gimpelevitsch, *Sintet. Kautschuk*, 1935, **4**, No. 4, 31; B., 1936, 847. A. L. Klebanski and co-workers, *India-Rubber J.*, 1933, **92**, 317, 350, 385.
- 95) R. Fabritzhev and G. Buiko, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1936, 141.
- 96) United States Rubber Co., B. P. 452,078; B., 1936, 1009.
- 97) P. I. Kaplin, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 16, 62; B., 1936, 655. V. F. Eysratov, *Sintet. Kautschuk*, 1934, No. 3, **20**; B., 1936, 848.
- 98) B. V. Buizov and A. B. Kusov, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 46; B., 1936, 655.
- 99) S. V. Lebedev and co-workers, *ibid.*, 52; B., 1936, 655. I. I. Shukov and co-workers, *Sintet. Kautschuk*, 1936, **5**, Feb., (Feb.) 4.
- 100) I. I. Shukov and co-workers, *Sintet. Kautschuk*, 1935, **4**, No. 3, 4; B., 1936, 848.
- 101) A. Pisarenko, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 149; B., 1936, 655. I. Belenki, *ibid.*, 68; B., 1936, 655. Andree and Vergiles, *Sintet. Kautschuk*, 1935, **4**, No. 4, 28; B., 1936, 848. I. Ziskind, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1936, No. 1, 50.
- 102) *Rubber Age (London)*, 1936, **17**, 238.
- 103) O. Osipov-Schmidt, *Rubber Age (U. S. A.)*, 1936, **39**, 272.
- 104) *India Rubber J.*, 1936, **92**, 43, 141. M. V. Lichoscherstov and co-workers, *J. Chem. Ind. Russ.*, 1935, **12**, 705; B., 1936, 10. M. I. Vschakov and S. S. Livschitz, *Sintet. Kautschuk*, 1934, No. 2; B., 1936, 40.
- 105) Quantitative data on the physical characteristic of the Russian products are remarkably lacking. See *Ind. Eng. Chem. (News Ed.)*, 1936, 243.
- 106) E. g., Italy, *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, 198; also R. Ariano, *L'Industria*, 1936, No. 6; also Poland, see *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, Oct. 9, iv.
- 107) *Gummi-Ztg.*, 1936, **50**, 723. The properties of the Buna rubbers have been described in *Gummi-Ztg.*, 1936, **50**, 218, 573. See also H. Diegmann, *Rep. gen. Caoutchouc*, 1936, **13**, May, p. 25.
- 108) D. F. Twiss, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **11**, 502.
- 109) Cf. B. P. 360,821; B., 1932, 237.
- 110) *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 394; B., 1936, 705.
- 111) V. A. Popov and A. W. Afanassiev, Russ. Pat. 45, 734, 1934. *Chem. Zentr.*, 1936, ii, 551; also *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 460.
- 112) *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1936, **33**, 17,429, 17,461; B., 1936, 420.
- 113) *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 1173; cf. *ibid.*, 1136, 1174.
- 114) *Ber.*, 1936, **69**, [B], 170; A., 1936, 317.

- 115) D. F. Twiss, *Trans. Ind. Rubber Ind.*, 1936, **11**, 491; B., 1936, 511.
- 116) F. Kirchhof, *Kautschuk*, 1936, **12**, 80; B., 1936, 609. E. I. Du Pont de Nemours & Co., B. P. 449,957; B., 1936, 946.
- 117) R. Bolson and J. Kamp, U. S. P. 2,008,170; B., 1936, 753. F. N. Pickett, B. P. 447,538; B., 1936, 803. B. P. 444,654; B., 1936, 512. T. J. Fairley, U. S. P. 1,986,050; B., 1935, 1155. See also T. Kato and H. Sameshima, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, **38**, 596B; B., 1936, 161.
- 118) W. H. Burdard, B. P. 6466, 1833.
- 119) F. N. Pickett, B. P. 438,555; B., 1936, 162; also B. P. 448,497; B., 1936, 803.
- 120) C. F. P. Millar, B. P. 444,683; B., 1936, 608. R. Riecke, B. P. 446,814; B., 1936, 654. L. Bisco, B. P. 446,448; B., 1936, 657.
- 121) C. M. Cowley and J. G. King, B. P. 438,811; B., 1936, 162. R. Kobayasi and co-workers, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1936, **39**, 40B; B., 1936, 355.
- 122) *Chem. & Ind.*, 1936, 407; B., 1936, 753.
- 123) I. G. Farbenind. A.-G., B. P. 436,392; B., 1935, 1105. B. P. 438,441; B., 1936, 113.
- 124) *Rubber Chem. & Tech.*, 1936, **9**, 311, from *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1934, **12**, 711; B., 1936, 420.
- 125) W. D. Spencer, S. Steele, and Imperial Chem. Industries, B. P. 446,103; B., 1936, 609. T. N. Montgomery and Imperial Chem. Industries, B. P. 433,313; B., 1935, 1007. Metallges. A.-G., B. P. 435,729; B., 1935, 1105.
- 126) B. P. 435,726, B., 1935, 1105; B. P. 438,843, B., 1936, 162; B. P. 444,636, B., 1936, 512.
- 127) J. P. Baxter, T. N. Montgomery, J. G. Moore, and Imperial Chem. Industries, B. P. 449,542; B., 1936, 946.
- 128) G. H. Preston and Imperial Chem. Industries, B. P. 446,285; B., 1936, 656.
- 129) Dunlop Rubber Co., D. F. Twiss, and A. E. T. Neale, B. P. 436,944; B., 1935, 48.
- 130) Deuts. Gold- u. Silber-Schneideanstalt, B. P. 442,727; B., 1936, 465.
- 131) B. P. 443,585, 443,645; B., 1936, 560.
- 132) I. G. Farbenind. A.-G., B. P. 437,302; B., 1936, 32; B. P. 438,441; B., 1936, 113. Chem. Fabr. Buckau, B. P. 448,093; B., 1936, 753. C. R. Barsby, H. R. L. Stright, and Imperial Chem. Industries, Ltd., B. P. 450,683; B., 1936, 1007. See also S. Ruiner, *Farben-Chem.*, 1936, **7**, 325; B., 1936, 1055.
- 133) K. Siedentopf, *Farbe u. Lack*, 1936, 327,339; B., 1936, 847. Nordmann, *ibid.*, 1935, 579; B., 1936, 108. F. Kolke, *Farben-Ztg.*, 1935, **40**, 860, 885, 909; B., 1935, 1004. *Farben-Chem.*, 1934, **5**, 370, 451; 1935, **6**, 49, 89, 173, 252, 297, 325, 372, 449; 1936, **7**, 91, 125; B., 1936, 509. See also M. F. Monbiot, B. P. 447,371; B., 1936, 653. M. C. Lamb and W. E. Chapman, *J. Soc. Leather Trades Chem.*, 1935, **19**, 563; B., 1936, 163. G. Schultz, *Farben-ztg.*, 1935, **40**, 1165; B., 1936, 29. E. Stock, *ibid.*, 1936, **41**, 487, 513, 539; B., 1936, 651. D. Trail Oil & Col. Trades J., 1936, **89**, 1109; B., 1936, 510. P. Schoen & Zoon, B. P. 434,870; B., 1935, 1056. H. Wolff, G. Zeidler, and A. Luyken, *Farben-Ztg.*, 1936, **41**, 847, 867; B., 1936, 1005.
- 134) J. R. Geigy A.-G., B. P. 441,669; B., 1936, 287.
- 135) E. Stock, *Farben-Ztg.*, 1936, **41**, 487, 513, 539; B., 1936, 651. Deuts. Gold- u. Silber-Schneideanst., B. P. 444,891; B., 1936, 656.
- 136) H. Blechschmidt, B. P. 445,060; B., 1936, 647.
- 137) J. P. Baxter, F. P. Leach, and Imperial Chem. Industries, B. P. 446,278; B., 1936, 656.
- 138) E. Stern, *Oil & Col. Trades J.*, 1936, **90**, 758; B., 1936, 1055.
- 139) I. G. Farbenind., B. P. 445,110; B., 1936, 656.

- 140) P. Schidrowitz, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1934, **16**, 668, 669; B., 1936, 656. Also *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **11**, 458; B., 1936, 511.
- 141) Wingfoot Corp., B. P. 437,304; B., 1936, 31; B. P. 451,537; B., 1936, 984. W. C. Calvert, U. S. P. 1,989,632; B., 1936, 113. See also D. Trail, *Oil & Col. Trades J.*, 1936, **89**, 1109; B., 1936, 510.
- 142) W. H. and H. P. Stevens, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 182; B., 1935, 1055.
- 143) S. C. Stokes, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1936, **18**, 107; B., 1936, 509.
- 144) Rubber Producers Research Assoc. and H. P. Stevens, B. P. 442,136; B., 1936, 382.
- 145) *Rep. Rubber Research Board (Ceylon) for 1935*, p. 14.
- 146) E. I. Du Pont de Nemours & Co., B. P. 442,872; B., 1936, 381.
- 147) Dunlop Rubber Co., D. F. Twiss, and F. A. Jones, B. P. 445, 940; B., 1936, 609.
- 148) *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 455; B., 1936, 1112.
- 149) L. Hoek, "Science of Rubber" (edited by K. Mommela), 1934, 420. E. Mack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2757; B., 1935, 196. K. H. Meyer, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 148; A., 1936, 276; *Kolloid-Z.*, 1932, **59**, 208; A., 1932, 695.
- 150) *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1936, **5**, 49; B., 1936, 705.
- 151) K. H. Meyer and C. Ferri, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 694, B., 1936, 847.
- 152) G. L. Simard and B. E. Warren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 507; A., 1936, 553. For a re-investigation of the X-ray pattern of stretched rubber and chloroprene rubber see K. I. Krailov, *J. Exp. Theor. Physics*, U. S. S. R., 1935, **5**, 524; *Rubber Chem. & Tech.*, 1936, **9**, 409.
- 153) *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 77; A., 1936, 274.
- 154) S. D. Gehman and H. J. Osterhof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **57**, 215; A., 1936, 497.
- 155) Bureau of Standards, *J. Franklin Inst.*, 1936, **22**, 294. *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 461.
- 156) J. R. Scott, *India-Rubber J.*, 1935, **90**, Spec. No., 2; B., 1935, 1104.
- 157) *Idem*, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1936, **5**, 81; B., 1936, 1168.
- 158) J. R. Scott, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1936, **5**, 37; B., 1936, 308.
- 159) N. Jermolenko and S. Levina, *Kolloid-Z.*, 1936, **75**, 59; A., 1936, 680. Also B. V. Fabritziy and co-workers, *Rubber Chem. & Tech.*, 1936, **9**, 428.
- 160) H. Johnson, B. P. 2188, 1797. See also T. H. Messenger and B. D. Porritt, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1932, **1**, 7; B., 1932, 615.
- 161) *Kautschuk*, 1936, **12**, 159; B., 1936, 945.
- 162) S. Kambara, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, **38**, 506B; 1936, **39**, 140B; B., 1936, 161, 609.
- 163) J. R. Scott and D. M. Webster, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1935, **4**, 67, 93, 111; B., 1935, 1154.
- 164) A. P. J. Hoogveen, *Chem. Weekblad*, 1936, **33**, 474; B., 1936, 881.
- 165) Siemens-Schuckertwerke, B. P. 446,399; B., 1936, 656. W. A. Gibbons, U. S. P. 1,995,847; B., 1936, 339.
- 166) S. Saito, *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1934, **7**, 657; B., 1936, 419. See also S. Saito, *ibid.*, 1935, **8**, 15; B., 1936, 419.
- 167) C. R. Boggs and J. T. Blake, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 1198; B., 1936, 1168.
- 168) L. Frumkin and Y. Dubinker, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1936, 132. See also C. E. Barnett, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 303; B., 1934, 4.
- 169) B. V. Fabritziy and co-workers, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, 1103; 1936, 57. For accounts of the behaviour of selenium with ordinary rubber, see T. L. Garner, *Rubber Age (London)*, 1936, **17**, 156. Also *Vanderbilt News*, 1936, No. 2.

- 170) J. M. Wright, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 183; B., 1936, 1057.
171) *Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 1061; A., 1935, 1349.
172) *Ber.*, 1928, **61**, [B], 1939; A., 1928, 1252.
173) *Gummi-Ztg.*, 1936, **50**, 599, 623; B., 1936, 802.
174) P. A. Gibbons and F. H. Cotton, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 354; B., 1936, 32.
175) S. Numaziri, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1936, **39**, 221B; B., 1936, 1008.
176) H. L. Fisher and Y. Schubert, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 209; B., 1936, 338. See, however S. G. Shavoronok, *J. Appl. Chem. Russ.*, 1936, **9**, 1290; B., 1936, 1008.
177) J. R. Scott, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1936, **5**, 2; B., 1936, 338.
178) L. A. Edland, U. S. P. 1,997,547; B., 1936, 465.
179) S. Numaziri, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1936, **39**, 76B, 100B; B., 1936, 464, 705.
180) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 354; B., 1936, 32.
181) A. S. Behrman, U. S. P. 2,004,973; B., 1936, 705.
182) K. W. Eliel, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 161; B., 1936, 1057.
183) V. Maslov and T. Burovaja, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 142; B., 1936, 655.
184) M. E. Hansen and co-workers, U. S. P. 2,006,862; B., 1936, 656.
185) B. J. Humphery, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1936, **8**, 153; B., 1936, 802.
186) W. Langenbeck, *Kautschuk*, 1936, **12**, 156; B., 1936, 944. W. Langenbeck and H. C. Rheim, *Ber.*, 1935, **68**, [B], 2304; B., 1936, 207.
187) B. Kagan-Sherlin and N. Suchareva, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 929.
188) E. I. Du Pont de Nemours & Co., B. P. 443,236; B., 1936, 465.
189) Wingfoot Corp., B. P. 449,641; B., 1936, 946.
190) E. I. Du Pont de Nemours & Co., B. P. 448,126; B., 1936, 734.
191) Rubber Service Labs., Co., B. P. 434,806; B., 1935, 1155.
192) C. Coleman, U. S. P. 1,986,226; B., 1936, 112.
193) P. I. Murrill, B. P. 439,215; B., 1936, 208.
194) B. P. 434,596; B., 1935, 1006. B. P. 441,653; B., 1936, 382. U. S. P. 2,010,000; B., 1936, 848. U. S. P. 2,010,059; B., 1936, 849. U. S. P. 1,996,011; B., 1936, 444. B. P. 451,000; B., 1936, 1009.
195) W. L. Semon, U. S. P. 2,026,256; B. P. 451,501; B., 1936, 1009.
196) B. P. 448,237; B., 1936, 754.
197) H. R. Thies, U. S. P. 2,017,808; B., 1936, 1057.
198) U. S. P. 1,998,559; B., 1936, 465.
199) B. P. 447,453; B., 1936, 803.
200) U. S. P. 1,997,760; B., 1936, 382.
201) J. D. Hastings, *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1935, **6**, 90; B., 1936, 289.
202) C. Dufraisse and R. Vieilliefosse, *Rev. gén. Caoutchouc*, 1935, **12**, No. 114, 3.
203) V. Margaritov, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, Jan., 1936; *Kautschuk*, 1936, **12**, 94; B., 1936, 609.
204) A useful discussion of the advantages of the "air-bomb" method with practical details is given in *Vanderbilt News*, 1936, **6**, No. 3.
205) *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1935, **7**, 368; B., 1936, 112.
206) R. S. Havenhill, *Physics*, 1933, **7**, 179. *Rubber Chem. & Tech.*, 1936, **9**, 608.
207) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 49; B., 1936, 944.
208) A. A. Somerville, *Ann. Repts.*, 1935, **20**, 499; B., 1936, 338; also U. S. P. 2,026,442.
209) Imperial Chem. Industries, Ltd., and W. Buird, B. P. 434,951, 435,024; B., 1935, 1058; B. P.

- 443,779; B., 1936, 561; also D. Graig, U. S. P. 2,009,480; B., 1933, 896.
- 210) E. L. Lederer, *Petroleum*, 1935, **31**, No. 44; B., 1936, 27.
- 211) *Trans. Electrochem. Soc.*, 1936, **69**, *Preprint*, 239; *Chem. Trade J.*, 1936, **98**, 383; B., 1936, 608. See also C. D. Lowry, jun, *Trans. Electrochem. Soc.*, 1936, **69**, *Preprint*, 279; B., 1936, 581.
- 212) W. Becker, *Kautschuk*, 1936, **12**, 131; B., 1936, 802. D. D. Pratt, B. P. 448,105; B., 1936, 752. P. K. Frolich, U. S. P. 2,009,712; B., 1936, 896. H. Barron, *India-Rubber J.*, 1935, **90**, *Spec.* No. 23; B., 1936, 31.
- 213) W. S. Davcy, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1936, **18**, 199; *J. S. C. I.*, 1936, **55**, 43r, B., 1936, 381. J. Lewis, B. P. 447,416; B., 1933, 777; see also p. 502.
- 214) A. B. Cowdery, U. S. P. 2,006,310; B., 1936, 609. S. Perez, B. P. 437,655; B., 1936, 111. J. J. O'Hare, U. S. P. 1,985,261; B., 1935, 1105. J. Y. Malone, U. S. P. 1,990,996; B., 1936, 113.
- 215) E. H. Hurlston, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 295; B., 1936, 32. J. F. E. Rubbell, *ibid.*, 284; B., 1936, 32.
- 216) W. Nanfeldt, U. S. P. 1,998,768; B., 1936, 335.
- 217) T. R. Dawson, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 391; B., 1936, 289. Liverpool Electric Cable Co., Ltd., and A. E. Hughes, B. P. 447,926; B., 1936, 896.
- 218) Internat. Latex Processes, D. F. Twiss, and A. S. Carpenter, B. P. 443,987; B., 1936, 706.
- 219) E. Frolich, B. P. 423,396; B., 1935, 1006.
- 220) S. D. Shinkle, A. E. Brooks and G. H. Cady, *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **28**, 275; B., 1936, 704.
- 221) P. Reh binder and V. Margaritov, *J. Rubber Ind. U. S. S. I.*, 1935, **12**, 991. V. Margaritov, *ibid.*, 1935, 12, 1092; *Kautschuk*, 1936, **12**, 94; B., 1936, 609.
- 222) C. E. Barnett, *Physics*, 1936, **7**, 189.
- 223) W. Esch, *Kautschuk*, 1936, **12**, 106; B., 1936, 802. H. Barron, *India-Rubber J.*, 1935, **90**, 638; B., 1936, 112.
- 224) B. P. 433,867; B., 1935, 1006. U. S. P. 2,015,234; B., 1936, 1009. B. P. 445,301; B., 1936, 656. G. Goll and E. Helft, B. P. 444,375; B., 1936, 705.
- 225) H. A. Depew, U. S. P. 2,036,570. A. C. Eide, U. S. P. 1,997,925; B., 1936, 463. H. A. Gardner, U. S. P. 1,979,379~80; B., 1936, 286.
- 226) B. P. 443,470; B., 1936, 485.
- 227) W. W. Odell, U. S. P. 1,999,573; B., 1936, 485.
- 228) *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, 34. *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 479.
- 229) T. P. Keller, U. S. P. 1,999,541; B., 1936, 485. L. M. Pidgeon, *Canad. J. Res.*, 1935, **13**, **B**, 351; 1936, **14**, **B**, 127; B., 1936, 225,724. R. S. Richardson, U. S. P. 2,013,699; B., 1936, 932.
- 230) J. Dusek, B. P. 434,393; B., 1935, 1082. J. B. Heid, U. S. P. 1,986,198; B., 1935, 1033.
- 231) L. Toranenko and L. Kuvaldina, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 320; B., 1936, 724. R. B. Spear and R. L. Moore, U. S. P. 1,987,643~4; B., 1936, 52. F. C. Reed, U. S. P. 1,980,827; B., 1936, 982. D. J. Wilien, *Proc. Amer. Gas Assoc.*, 1935, 779; B., 1936, 726. H. B. Young, *ibid.*, 772; B., 1936, 726.
- 232) I. G. Farbenind, B. P. 450,876; B., 1936, 968.
- 233) For work in Belgium see *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, Aug. 21, i. *India-Rubber J.*, 1936, **92**, 303.
- 234) I. G. Farbenind, B. P. 450,876; B., 1936, 968.
- 235) *Chem. Trade J.*, 1936, **99**, 145; *ibid.*, 1936, **98**, 374. For a detailed analytical comparison of various German and American blacks see R. Klatt (and co-workers), *Kautschuk*, 1936, **12**, 1, 25, 49; B., 1936, 434; also F. Stapelfeldt, *ibid.*, 174; B., 1936, 1057.

- 236) I. G. Farbenind., B. P. 450,876 und 451,602; B., 1936, 968.
- 237) See T. L. Garner, *Ind. Chem.*, 1935, **11**, 487; B., 1936, 111.
- 238) S. M. Cadwell, U. S. P. 1,984,247; B., 1935, 1155.
- 239) B. P. 437,647; B., 1936, 135. U. S. P. 1,990,228; B., 1936, 85. B. P. 438,883; B., 1936, 179.
- 240) S. A. Subboten and A. N. Lukiantshikov, *Sintet. Kautschuk*, 1934, **1**, 34; B., 1936, 31.
- 241) V. Karyen and A. Platonova, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1936, Feb., 153.
- 242) T. L. Garner, *India-Rubber J.*, 1935, **90**, Spec. No., 6; B., 1936, 31. See also J. Behre, *Kautschuk*, 1936, **12**, 145; B., 1936, 802.
- 243) H. Endoh, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, **38**, 389B, 453B, 514B, B., 1935, 1057; 1936, 161.
- 244) S. Minatoya and co-workers, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1935, **7**, 414; B., 1936, 112.
- 245) E. W. Oldham and co-workers, *ibid.*, 1936, **8**, 41; B., 1936, 289. B. Fainberg, *Sintet. Kautschuk*, 1934, No. 3, 27; B., 1936, 381. See however, I. Taranenko, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 306; B., 1936, 655.
- 246) E. Cheraskova and E. Korusunskaya, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 749.
- 247) C. H. Lindsly, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1936, **8**, 179; B., 1936, 802.
- 248) E. Cheraskova and L. Vcisbrute, *ibid.*, 1935, **7**, 407; B., 1936, 32.
- 249) B. Kreps, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 676.
- 250) A. Galanov, *ibid.*, 1936, Feb., 162.
- 251) V. I. Kuznetsov, *J. Chem. Ind. Russ.*, 1935, **12**, 1265; B., 1936, 404.
- 252) J. H. Carrington, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 302; B., 1936, 32.
- 253) H. Endoh, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1935, **38**, 618B; 1936, **39**, 53B, 146B; B., 1936, 181, 440, 655.
- 254) J. H. Dillon, *Physics*, 1936, **7**, 73.
- 255) I. Williams, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1936, **8**, 304; B., 1936, 863.
- 256) O. L. Davies and S. Horrobin, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1936, **12**, 85; B., 1936, 945.
- 257) W. H. Reece, *ibid.*, 1935, **11**, 312; B., 1936, 32. For further examination of the advantages of an eccentric ring test-piece see E. J. May, *ibid.*, 1936, **12**, 168; B., 1936, 1057.
- 258) J. R. Scott, *ibid.*, 1935, **11**, 224; B., 1935, 1058.
- 259) *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manfrs.*, 1936, **5**, 11; B., 1936, 419.
- 260) Anon., *Synth. Appl. Fin.*, 1935, **6**, 142, etc.; B., 1936, 108.
- 261) D. McBurney, *Ind. Eng. Chem.*, 1935, **27**, 1400; B., 1936, 143.
- 262) J. H. Dillon, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1936, **8**, 68; B., 1936, 289.
- 263) I. Williams, *ibid.*, 304; B., 1936, 863.
- 264) L. Frumkin and V. Margaritov, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1934, **11**, 213; B., 1936, 244.
- 265) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 391; B., 1936, 289.
- 266) H. Bradley, *ibid.*, 1936, **11**, 525.
- 267) B. D. Porritt, *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 635, etc.
- 268) G. Genin, *Lait*, 1936, **16**, 256; B. 1936, 520.
- 269) C. R. Austen, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 264; B., 1936, 31.
- 270) W. S. Davey, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1936, **18**, 199 (rubber-bitumen mixtures); B., 1936, 381.
- 271) S. A. Brazier, *Chem. Eng. Cong. World Power Conf.*, 1936, B5; *Rubber Age (London)*, 1936, **17**, 185; B., 1936, 753.
- 272) For a brief but useful comparison of the suitability of rubber and various synthetic rubber-like products for the construction of chemical engineering equipment, see *Chem. Met. Eng.*,

- 1936, **43**, 560.
- 273) J. Dixon and F. Roffey, *Chem. & Ind.*, 1935, 1106; *India-Rubber J.*, 1936, **18**, 574; B., 1936, 144.
- 274) E. A. Reavell, *chem. & Ind.*, 1936, 586; B., 1936, 863.
- 275) H. Leduc, *Rev. gen. Caoutchouc*, 1935, **12**, No. 116, 3; *Rubber Chem. & Tech.*, 1935, **9**, 193.
- 276) R. K. Lee, U. S. P. 1,967,031; B., 1935, 1052.
- 277) R. L. Sibley, U. S. P. 2,009,028; B., 1936, 752.
- 278) E. I. Du Pont de Nemours & Co., B. P. 446,981; B., 1936, 654. S. Weller, U. S. P. 2,015,207; B., 1936, 1009.
- 279) S. Rozenberg, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1934, **11**, 430; B., 1935, 1006.
- 280) Wingfoot Corp., B. P. 433,777; B., 1936, 989.
- 281) S. Bartenev, A. Shuravlev, and I. Lozovskaja, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 746.
- 282) T. L. Garner & C. M. Blow, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 436; B., 1936, 289.
- 283) Soc. Ital. Pirelli, B. P. 435,974; B., 1935, 1104. B. P. 437,869; 1936, 31.
- 284) R. H. Gerke, U. S. P. 1,981,168; B., 1935, 1006.
- 285) M. I. Farberov and J. L. Margolina, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1935, **12**, 230; *India-Rubber J.*, 1936, **91**, 249; B., 1936, 289.
- 286) See also N. Gusev and co-workers, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1934, **11**, 333.
- 287) M. Farberov and A. V. Susliakov, *ibid.*, 1935, **12**, 715.
- 288) G. F. Lane, U. S. P. 1,990,658; B., 1936, 112. E. Bemelmans, B. P. 435,890; B., 1935, 1105. R. L. Davies, B. P. 440,604; B., 1936, 290. G. E. Heyl, B. P. 437,399; B., 1936, 112.
- 289) W. H. Bodger, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 197; B., 1935, 1057.
- 290) H. J. Hampton, B. P. 438,765; B., 1936, 161.
- 291) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1935, **11**, 150; B., 1935, 1058.
- 292) *Ibid.*, 162; B., 1935, 1058.
- 293) *Chem. & Ind.*, 1936, 779; A., 1936, 1407. See also, however, D. W. Parkes, *ibid.*, 879.

哀 悼

本會正會員 山本左右次郎氏並に福助足袋株式會社杉戸勇氏の訃報に接し、

茲に本會は謹みて哀悼の意を表す