譯 文 及 資 料

加硫が老化及酸化傾向に及ぼす影響

Ch. Dufraisse & A. Etienne,

Kautschuk. 1938, 14, 102, 116

北 野 利 隆 譯

ゴムの酸化傾向及老化性に影響する色々の原因を系統的に研究した結果、それには数多くの條件を豫め研究して置かなくてはならないと云ふ事が判かつた。以前の報告⁽¹⁾に於て我々はゴムを劣化せしめるに最も適した元素の一つである、鐵の作用に就いて研究した。此は混合ロール或は其他からゴム中に入り来るものであらう。先頃我々は混練の影響⁽²⁾及加熱の影響に就いて研究した。混練は生ゴムの酸化傾向を幾分増大する。一方 140°C 以上の加熱は更に効果的である。然し加硫の後には、酸化傾向又は老化に及ぼす捏練の影響は最早認められない。

然し現在に至るまで加硫其自身の影響に關する研究は殆どない。本研究はこの問題に就いて行はれたものである。

一見して、此の研究は單一な觀點の下に集める事は出来ない。この研究はゴムに特有なコロイド状態、其の均一性の缺除、試験及研究方法の不正確其の他種々の未だ知られない影響を除去する事が困難な爲、甚だ難かしい。又我々は豫備實驗に於て先づ、一般的法則が存在するか何うか、又それにより個々の條件を分離出来るか何うかと云ふ事を確定する事に努めた。

加硫特に過加硫がゴムの老化に大なる影響を及ぼす事は古くから知られてゐる。

從來加硫物は生ゴムより酸化し難いと一般に信ぜられてゐた⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾。エフ・アーレンス氏は、加硫の結果表面に遊離硫黃の保護層が形成され、酸化に對する感受性が減少するであらうと主張してゐる。又過加硫は酸化傾向を増大するとか⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾、或は又混合された充填劑はゴムに色々影響すると主張されてゐる⁽⁹⁾。最近の研究によれば反對の理論が正しいとされてゐる。ヘンリー・ピース・ブソン氏は 1918 年以來の研究報告に於て或る一定の加硫係數より分解が急速に激しくなり、9~10% の結合硫黃を有する過加硫物は 3~4% の結合硫黃を有するゴムより速やかに酸化する事を確言してゐる⁽¹²⁾。更に同著者は良好な自然老化に關し加硫係數の意義を強調してゐる。其の他多くの著者達はゴムの分解は過加硫によつて促進され⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、加硫不足が甚だしければそれだけ又分解の進行が遅い事を認めた⁽¹⁶⁾。加硫係數と共に増大する可變性は、加硫係數から色々の方

法で認められ得る。此の可變性は可硫係數により増大する⁽⁹⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾⁽³⁵⁾。加硫温度はゴムの老化には殆ど影響ない様である⁽³⁴⁾⁽²²⁾。酸化傾向及老化の原因となるものは硫黄だけであるらしい。デュフレース及ドリッシュ氏⁽²¹⁾、更に山崎、奥村氏⁽²³⁾は遊離硫黄は老化及酸化傾向に全然影響のない事を示した。結合硫黄のみが分解作用をなすのである。

ボッグ及ブレイク氏は此の現象の説明を提出した。即ち彼等はゴムには軟きもの、硬きもの及兩者の混合物の三つの種類を假定した。就中硬質ゴムが酸化に關係あるものである。

他方、ピーラー及デビス氏⁽¹⁸⁾、ヴルム氏⁽³³⁾、ゾマービル及ラッセル氏⁽²⁵⁾（尙ドヴリー及ヘレンドル氏⁽³²⁾を見よ）によれば少量の硫黄を含む配合物は甚だ良好な耐老化性を示し、現在に於ては絶えず硫黄添加量を低下せんとする努力⁽²⁵⁾⁽³⁶⁾、又硫黄を全然使用せず促進剤に含まれる硫黄のみを使用せんとする努力が続けられてゐる。尙硫黄は僅かに一部をセレンウム或はテリウムで代用されてゐる。（ボッグ及フォランスピー氏⁽³¹⁾）。

工業用配合物の酸化傾向及耐老化性に及ぼす加硫の影響

我々は2種の工業用配合物を使用した。一つは D. P. G. で促進され、他は超促進剤を使用し、老化防止剤を含む。兩者共、普通に素練されたものと、素練過多のものとを作つた。次に此の配合物の處方を掲げる。

D. P. G. 配 合		チ ウ ラ ム 配 合	
ス モ ー ク	55	ス モ ー ク	60
亜 鉛 華	25	亜 鉛 華	21
タ ル ク	12.5	カ ー ボ ン 黒	12
硫 黄	2	ス テ ア リ ン 酸	1.08
カ ー ボ ン 黒	5	硫 黄	1.5
D. P. G.	0.5	ノ ッ ク ス H	1.08
—	100.0	テトラメチル・チウ ラムヂサルファイド	0.2
—	—	ペンツォ・チアジ ルヂサルファイド	0.15
—	—		100.2

比粘度は次の流出速度に相當する。

	D. P. G. 配 合	チ ウ ラ ム 配 合
標 準 素 練	16 ⁹ / ₁₀ ''(P)	2'20''(T)
素 練 過 多	6 ⁷ / ₁₀ ''(G)	16''(I)

1) 老化前後の機械的性質

此等の配合物は 113°C で各時間加硫した。老化は酸素中 80°C で各試料が 0.5% の酸素を吸収する迄行つた。此はゴムに對し 0.8~0.9 wt% に相當する。熱のみによる影響を除去する爲、同時に試料を真空中で、酸素中で老化したのと同じ条件下で老化した。老化の前後に於ける機械的性質は、第 1, 2, 3, 5, 6 及 7 表に示され、又第 1, 4a, 8 及 8a 表、第 1, 1a, 2 圖に比較表示した。

第 1 表 (第 1 圖) D.P.G. 配合物老化前の機械的性質(加硫温度 143°C)

試驗番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸 率(%)	
1. 標準素練配合物		平均		平均	
P ₁	10	1.21	1.16	613	613
		1.11		—	
P ₂	25	1.57	1.42	610	582
		1.27		555	
P ₃	45	1.67	1.61	597	584
		1.54		572	
P ₄	55	1.77	1.74	593	590
		1.71		587	
P ₅	65	1.55	1.52	563	555
		1.48		547	
P ₆	80	1.46	1.49	554	555
		1.53		556	
P ₇	100	1.55	1.55	580	580
		1.56		581	
P ₈	130	1.25	1.29	537	540
		1.33		543	
P ₉	180	1.12	1.18	552	561
		1.25		570	
2. 素練過多配合物					
G ₁	10	1.06	0.93	597	562
		0.80		527	
G ₂	25	1.13	1.23	536	554
		1.34		573	
G ₃	45	1.51	1.57	580	584
		1.63		588	
G ₄	55	1.53	1.58	558	560
		1.64		562	
G ₅	65	1.49	1.43	549	537
		1.38		525	
G ₆	100	1.14	1.17	497	504
		1.21		511	
G ₇	130	1.17	1.24	519	536
		1.32		553	

第 2 表 (第 1 圖) 0.9% の酸素吸収に相當する時間 80°C 眞空中に保持された後の機械的性質 (D.P.G. 配合の試料加硫温度 143°C)

試驗番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸 率(%)	
1. 標準素練配合物		平均		平均	
P ₁	10	1.62	1.67	584	599
		1.73		612	
P ₂	25	1.60	1.59	584	581
		1.59		578	
P ₃	45	1.67	1.71	572	577
		1.75		583	
P ₄	55	1.69	1.69	573	573
		1.63		—	
P ₅	65	1.74	1.71	—	582
		1.69		582	
P ₆	80	1.41	1.41	515	515
		1.12*		466*	

P ₇	100	1.46 1.56	1.51	534 539	536
P ₈	130	1.16 1.46	1.31	483 498	490
P ₉	180	1.32 1.34	1.33	537 539	538
2. 素練過多配合物					
G ₁	10	1.42 1.30	1.36	580 548	564
G ₂	25	1.49 1.52	1.50	557 553	555
G ₃	45	1.61 1.60	1.60	556 553	554
G ₄	55	1.73 1.56	1.64	572 536	554
G ₅	65	1.64 1.59	1.61	546 531	538
G ₆	100	1.32 1.38	1.35	483 496	489
G ₇	130	1.36 1.30	1.37	510 517	513

*:—利用されない偏倚値

2) 酸化傾向

老化實驗に相對する酸化傾向の比較値は第 2, 3, 6, 及 7 圖に示す。

第 1 圖
同一酸化度における老化。
D. P. G. により促進される
2 組 (標準素練及素練過多) の試料の加硫時間に對する機械的性質。加硫温度 143°C、80°C で真空中及酸素中での老化の前後、酸化試料は總て 0.9wt% の酸素を吸収してゐる。此の價は第 1, 2 及 3 表のそれに相當し、第 4 表及 4a 表に總括されたものである。酸化傾向は第 3, 4 圖に示す。

既に上記の試料で酸素老化による一組の酸化測定が行なはれたとしても、尙有效な他の一組の實驗をなす事を推奨する。何故ならば前記の酸素老化試験に於ては、機械試験用試料を使用するので其の寸法が比較的大きく、爲に大きな容器及澤山のガスを必要とする。その爲正確度が幾分傷はれる。新しい方法では我々の慣用方法に従つて、1g の配合物と 8c.c. の酸素を使用すればよい。結果は第 4, 4a, 8, 9, 及 9a 圖に示す。

第 3 表 (第 1 圖) 0.9wt% の酸素による酸化後の D.P.G. 配合試料の機械的性質 (加硫温度 143°C)

試驗番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸 率(%)	
1. 標準素練配合物		平均		平均	
P ₁	10	0.27 0.28	0.27	— 530	530

P ₁	25	0.40 0.37	0.38	453 433	443
P ₂	45	0.64 0.78	0.71	427 486	456
P ₄	55	0.35* 0.83	0.83	273* 473	473
P ₅	65	0.57 0.66	0.61	— —	—
P ₆	80	0.74 0.76	0.75	435 411	423
P ₇	100	0.34* 0.64	0.64	246* 353	353
P ₈	130	0.55 0.48	0.51	331 302	317
P ₉	180	0.42 0.44	0.43	297 312	304

2. 素練過多配合物

G ₁	10	0.32 0.35	0.33	— 555	555
G ₂	25	0.64 0.54	0.59	542 496	519
G ₃	45	0.78 0.74	0.76	479 481	480
G ₄	55	0.58 0.65	0.61	398 425	411
G ₅	65	0.74 0.87	0.80	423 469	446
G ₆	100	0.62 0.61	0.61	338 346	342
G ₇	130	0.64 0.60	0.62	358 346	353

*: 一利用されなかつた偏倚値

第4表 平均抗張力

試料 番號	加硫時間 (分)	抗張力(kg/mm ²)			試料の損耗(%)	
		始の値	真空中 80°Cで	80°Cで 0.9% 酸素吸収後	始の値 に比し	真空中80 °Cに比し
1. 標準素練配合物						
P ₁	10	1.16	1.67	0.27	76	83
P ₂	25	1.42	1.59	0.38	72	75
P ₃	45	1.61	1.71	0.71	55	58
P ₄	55	1.74	1.69	0.83	52	50
P ₅	65	1.52	1.71	0.61	59	63
P ₆	80	1.49	1.41	0.75	49	46
P ₇	100	1.55	1.51	0.64	52	57
P ₈	130	1.29	1.31	0.51	60	61
P ₉	180	1.18	1.33	0.43	63	67
2. 素練過多配合物						
G ₁	10	0.93	1.36	0.33	64	75

G ₂	25	1.23	1.56	0.59	51	60
G ₃	45	1.57	1.60	0.76	50	50
G ₄	55	1.58	1.64	0.61	60	62
G ₅	65	1.43	1.61	0.80	46	53
G ₆	100	1.17	1.35	0.61	47	54
G ₇	130	1.24	1.37	0.62	50	54

第 4a 表 平均伸率 (%)

試料 番號	加硫時間 (分)	伸 率 (%)			試料の損耗(%)	
		始の値	真空中 80℃で	80℃で0.9% の酸素吸収後	始の値に 比して	真空中80℃ に比して
1. 標準素練配合物						
P ₁	10	613	599	530	13	11
P ₂	25	582	581	443	24	23
P ₃	45	584	577	456	22	20
P ₄	55	590	573	473	20	17
P ₅	65	555	582	—	—	—
P ₆	80	555	515	423	24	18
P ₇	100	580	536	353	39	34
P ₈	130	540	490	317	41	35
P ₉	180	561	538	304	46	43
2. 素練過多配合物						
G ₁	10	562	564	555	1	2
G ₂	25	554	555	519	6	6
G ₃	45	584	554	480	17	13
G ₄	55	506	554	411	26	25
G ₅	65	537	538	446	17	17
G ₆	80	504	489	342	32	30
G ₇	100	536	513	352	34	31

第 1 a 圖

同一酸化時間に於ける老化。D.P.G.により促進された2組(標準素練及素練過多)の試料の加硫時間に對する機械的性質の變化。加硫溫度 143°C。酸素中 80°C で 10 時間老化後此の價は酸化度と機械的性質の變化の間に比例が成り立つと云ふ假定の下に、第 2、3 圖及第 1、2、3 表の値を組合して得られたものである。曲線の此の特殊な誘導法により通常の老化曲線に似た曲線が得られる。

A) D.P.G. にて促進された配合物

(第 1、1a、2、3、4、4a 圖及第 1、2、3、4、4a 表)

先づ第一に素練程度が同じなれば最適加硫も同じである。素練過多の配合物は標準素練のものより其の機械的性質が少し悪い。然し此の差異は老化と共に段々減少する。

第 2 圖

D.P.G. にて促進された配合物の 143°C に於ける加熱時間が標準素練試料（輪狀）の酸化傾向に及ぼす影響。酸化は各試料が 0.9 wt% の酸素を吸収した時中止。曲線の數値は加熱時間を示す。

第 4 圖

D.P.G. にて促進された 2 組の試料の 143°C に於ける加熱時間が酸化傾向に及ぼす影響。P=標準素練 G=素練過多、曲線の數値は加熱時間を示す。

第 3 圖

D.P.G. にて促進された配合物の 143°C に於ける加熱時間が素練過多試料（輪狀）の酸化傾向に及ぼす影響。酸化は各試料が 0.9 wt% の酸素を吸収した時中止。曲線の數値は加熱時間を示す。

第 4 a 圖

D.P.G. にて促進された 2 組の配合物の 143°C に於ける加熱時間に対する酸化状態の變化。P=標準素練、G=素練過多、第 4 圖の結果を變數を換へて再生した此等の曲線は酸素中で 80°C 、10、20、30 及 36 時間加熱された時間に關するものである。此等の値は横軸として加熱時間、縦軸として 10、20、30 及 36 時間の酸化時間に相當する此の圖の横軸の價を第 4 圖の曲線の酸化値より移して求めた。曲線の數値は酸素中 80°C に於ける加熱時間を示す。此等の曲線は加熱係數に對し酸化傾向が如何なる關係を有するかを示すもので適當な係數（酸化時間）を取る時、それが示す大きさは觀察された酸化期間中に於ける平均酸素吸収速度と密接な關係を有す。

真空中 80°C での加熱は過加硫の試料には殆ど影響を及ぼさぬ様に思はれる。(第 1 圖)然し加硫不足の試料には次の如く後期加硫(機械的性質の改善)として作用する。酸化に歸す可き機械的性質の低下は此の酸素吸収量(0.9%)に於ては 80°C で真空中に保持された場合と異なり過加硫試料に對してよりも加硫不足の試料に對してより甚しい。

更に又過加硫の試料(10 及 20 分)に於ても生ゴムに於て見られる様な粘着及軟化が認められる。従つて酸素は老化に對しては後期加硫に對する熱よりも、速やかに作用する様に思はれ、或は後期加硫は酸化により抑制される。

加硫不足の試料は過加硫の試料よりも變化し難いと云ふ事は一般に確認されてゐる。(第 2, 3 圖)後者は前者よりも老化し易い。加硫に際しては過加硫より最適加硫の前で止めた方が好い。

他方酸化傾向は加硫時間と共に變る。それは寧ろ、或る限界値に近い様である。(第 2, 3, 4, 4a 圖)故に餘り過加硫する事は豫期される様に甚だ有害である。少くとも酸化傾向の點より見てもさうである。

過加硫は先づ老化以前に於て既に機械的性質の低下を來す。

註:一もし第 1 次的近似値に於て機械的性質の變化と酸化進行の間に比例的關係を假定すらならば D.P.G. 配合物に就いては老化時間に對する機械的性質の變化を計算する事が出来る。

第 5 表 (第 2 圖) チウラム配合物の老化前の機械的性質(加硫溫度 143°C)

試驗番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸 率(%)	
1. 標準素練配合物			平均		平均
T ₁	1	1.27	1.23	634	627
		1.19		620	
T ₂	5	2.32	2.27	658	647
		2.22		635	
T ₃	8	2.28	2.21	585	577
		2.15		570	
T ₄	11	2.15	2.11	582	574
		2.07		566	
T ₅	15	2.15	1.88	580	592
		1.62		604	
T ₆	20	2.09	2.00	578	565
		1.96		553	
T ₇	30	1.58	1.62	533	541
		1.67		549	
T ₈	45	1.45	1.45	510	511
		1.45		513	
T ₉	60	0.77	1.37	389	485
		1.98		582	
2. 素練過多配合物					
I ₁	2	1.63	1.66	655	674
		1.70		682	
I ₂	5	2.24	2.22	630	630
		2.21		631	
I ₃	9	1.63	1.93	567	579
		2.23		591	

I ₄	11	1.86	1.91	550	557
		1.97		565	
I ₅	15	1.56	1.72	510	530
		1.89		549	
I ₆	20	2.00	1.95	580	571
		1.90		563	
I ₇	30	1.74	1.74	560	552
		1.75		545	
I ₈	45	1.54	1.72	515	541
		1.91		548	

第 6 表 (第 2 圖) 0.8% の酸素吸収に相當する時間 80°C 眞空中に保持
した後の機械的性質。(加流温度 143°C)
(チウラム配合の試料)

試驗番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸率(%)	
1. 標準素練配合物		平均		平均	
T ₁	2	1.23	1.21	362	383
		1.20		404	
T ₂	5	0.33*	0.94	—	333
		0.94		333	
T ₃	8	0.83	1.06	333	375
		1.20		416	
T ₄	11	1.40	1.38	440	435
		1.37		430	
T ₅	15	1.14	1.25	392	410
		1.36		428	
T ₆	20	0.80	1.21	342	412
		1.63		482	
T ₇	30	1.83	1.83	492	504
		1.83		510	
T ₈	45	1.86	1.77	496	496
		1.69		497	
T ₉	60	1.61	1.61	506	506
		—		—	
2. 素練過多配合物					
I ₁	2	1.79	1.84	481	488
		1.90		495	
I ₂	5	1.59	1.65	453	459
		1.72		465	
I ₃	9	0.79*	1.51	313*	430
		1.51		430	
I ₄	11	1.51	1.34	433	408
		1.18		383	
I ₅	15	0.76*	1.63	313*	456
		1.63		456	
I ₆	20	1.62	1.54	470	460
		1.47		450	
I ₇	30	1.33	1.33	442	440
		1.33		438	
I ₈	45	1.18	1.30	438	453
		1.43		468	

*:—利用されなかつた偏倚値。

第7表 (第2圖) 0.8wt% の酸素で酸化された後のチウラム配合試料の機械的性質。(加硫時間 143°C)

試料番號	加硫時間(分)	抗張力(kg/mm ²)		伸率(%)	
1. 標準素練配合物		平均		平均	
T ₁	2	1.21	1.08	387	415
		0.96		434	
T ₂	5	1.82	1.80	512	547
		1.79		583	
T ₃	8	0.93	1.07	326	351
		1.22		377	
T ₄	11	0.86	1.18	314	377
		1.50		440	
T ₅	15	0.72	0.88	291	321
		1.05		352	
T ₆	20	0.87	0.88	310	329
		0.97		348	
T ₇	30	0.70	0.63	305	282
		0.57		260	
T ₈	45	0.45	0.49	237	253
		0.53		270	
T ₉	60	0.86	0.75	337	323
		0.64		310	
2. 素練過多配合物					
I ₁	2	1.02	0.91	413	437
		0.82		458	
I ₂	5	1.16	0.95	452	409
		0.74		366	
I ₃	9	0.94	1.15	352	386
		1.36		421	
I ₄	11	1.22	1.29	405	422
		1.36		440	
I ₅	15	0.81	0.92	325	342
		1.03		360	
I ₆	20	0.54	0.59	272	283
		0.64		294	
I ₇	30	0.71	0.65	320	307
		0.60		293	
I ₈	45	0.84	0.77	363	344
		0.71		326	

第8表 平均抗張力(加硫温度 143°C)

試験 番 號	加 流 時 間 (分)	抗 張 力 (kg/mm ²)			試料の損耗(%)	
		始の値	真 空 中 80℃で	80℃ で0.8% の酸素吸収後	始の値に 比して	真 空 中80℃ に比して
1. 標 準 素 練 配 合 物						
T ₁	2	1.23	1.21	1.08	12	10
T ₂	5	2.27	0.94	1.80	20	増加
T ₃	8	2.21	1.06	1.07	51	0
T ₄	11	2.11	1.38	1.18	43	14
T ₅	15	1.83	1.25	0.88	53	29
T ₆	20	2.00	1.21	0.88	56	27

T ₇	30	1.92	1.83	0.63	61	67
T ₈	45	1.45	1.77	0.49	66	72
T ₉	60	1.37	1.61	0.75	45	53
2. 素練過多配合物						
I ₁	2	1.66	1.84	0.91	46	50
I ₂	5	2.22	1.65	0.95	57	42
I ₃	9	1.93	1.51	1.15	40	23
I ₄	11	1.91	1.34	1.29	32	4
I ₅	15	1.72	1.63	0.63	46	43
I ₆	20	1.95	1.54	0.59	70	55
I ₇	30	1.74	1.33	0.65	63	51
I ₈	45	1.72	1.30	0.77	55	40

第 8a 表 平均伸率 (加硫温度 143°C)

試料 番號	加硫時間 (分)	伸 率 (%)			試料の損耗(%)	
		始の値	真空中 80°Cで	80°C で0.8% の酸素吸収後	始の値に 比して	真空中80°C に比して
1. 標 準 素 練 配 合 物						
T ₁	2	627	583	415	33	増加
T ₂	5	647	333	547	15	増加
T ₃	8	577	375	351	39	6
T ₄	11	574	435	377	34	13
T ₅	15	592	410	321	46	21
T ₆	20	565	412	329	41	20
T ₇	30	541	501	282	47	43
T ₈	45	511	496	253	50	49
T ₉	60	485	506	323	33	36
2. 素 練 過 多 配 合 物						
I ₁	2	673	488	437	35	10
I ₂	5	630	459	403	36	10
I ₃	9	579	430	386	33	10
I ₄	11	557	408	422	24	増加
I ₅	15	530	456	342	39	25
I ₆	20	571	460	283	49	38
I ₇	30	552	440	307	44	30
I ₈	45	541	453	344	36	24

B. テトラメチル・チウラム・ジサルファイドにて促進された配合物

(第 5、6、7、8、9 及 9a 圖第 5、6、7、8 及 9a 表)

此の超促進剤配合物は D.P.G. 配合物に比して明瞭な結果が得られなかつた。第 5 圖によれば加硫時間に對する機械的性質の變化曲線は極めて狭い範圍の最大值を示し、その位置は素練には無關係である様に思はれる。然し酸化されると最適加硫を示す點は素練過多配合物の場合右側に移る。一方標準素練配合物では轉位が殆ど認められない。更に最適加硫された場合、素練過多のもの

第 5 圖

同一酸化度に於ける老化。テトラメチル・チウラム・ヂサルファイドにより促進された2組(標準素練及素練過多)の試料の加硫時間に對する機械的性質。加硫温度 143°C、80°C にて真空中及酸素中での老化の前後。酸化試料は總て 0.8wt% の酸素を吸収してゐる。此の價は、第 5、6 及 7 表のそれに相當するもので又第 8、8a 表に總括されてゐるもの。酸化傾向は第 6、7 圖に示す。

第 7 圖

テトラメチル・チウラム・ヂサルファイドにて促進された配合物の 143°C に於ける加硫時間が素練過多試料(輪狀)の酸化傾向に及ぼす影響。酸化は各試料が 0.8wt% の酸素を吸収した時中止。曲線の數値は加硫時間を示す。

第 6 圖

テトラメチル・チウラム・ヂサルファイドにて促進された配合物の 143°C に於ける加硫時間が標準素練試料(輪狀)の酸化傾向に及ぼす影響。酸化は各試料が 0.8wt% の酸素を吸収した時中止。曲線の數値は加硫時間を示す。

第 8 圖

チウラムにて促進された標準素練配合物の 143°C に於ける加硫時間が酸化傾向に及ぼす影響。曲線の數値は加硫時間を示す。

第 9 圖

チウラムにて促進された素練過多配合物の 143°C に於ける加硫時間が酸化傾向に及ぼす影響。曲線の數値は加硫時間を示す。

第 9 a 圖

チウラムにて促進された 2 組の配合物の 143°C に於ける加硫時間に對する酸化状態の變化。T = 標準素練 G = 素練過多、第 8、9 圖の結果を變數を換へて再生した此等の曲線は酸素中で 80°C で 20、40、60 及 80 時間加熱された時間に關するものである。此等の値は横軸として加硫時間、縦軸として 20、40、60 及 80 時間の酸化時間に相當する。此の圖の横軸の價を第 8、9 圖の曲線の酸化値より移して求められた。此の曲線は加硫係數に對し酸化傾向が如何なる關係を有するかを示すもので適當な係數(酸化時間)を取る時、それが示す大きは觀察された酸化期間中に於ける平均酸素吸收速度と密接な關係を有す。

は標準素練のものに比し、酸化後の抗張力が弱い。

眞空中 80°C の加熱は後期加硫を惹起する。特に加硫不足の試料に於て著るしい。此の事は過加硫物に比して加硫不足のものが長い酸化加熱を必要とする事により明かである。それで此の加熱時間は酸化速度の逆函數を示す。此が疑もなく曲線中に示された變態の原因である。

D.P.G. 配合物の場合と同じく(第 9a 圖)此處でも亦次の事實が確められる。即ち酸化傾向は加硫時間と共に何時までも増大しないで或る限界値に接近する様である。或るものは低下さへする。此の限界値は最適加硫の附近から始まつてゐる。(此の場合は 10 分後)更に素練過多のものは標準素練のものより酸化され難い。此の差は D.P.G. 配合物では餘り明にされなかつた。

我々は此處で斯る測定法が殊に超促進劑配合物に於て起る値の偏異に就いて述べたい。加硫中に受ける反應の激烈さは他の場合よりも遙に甚しい偏倚を引起す。然し此の不均一性は結論を阻げるとは云へない。即ち結論の確定に際し常に充分大なる安全率が保たれてゐるからである。斯く定められた條件の下に、D.P.G. 配合物に比し、チウラム配合物に於ては酸化傾向が無制限に増大する様な結果を示めさないらしいと主張しても誤がないであらう。甚だしく過加硫されたものは始めの機械的性質が著しく損はれるが酸化傾向は影響されぬ。過加硫は最適加硫より配合物の最初の状態

を一層價值の少いものにする。それ故老化状態も外見上劣つてゐる。然し其の差は一部酸化傾向が非常に高められた事に歸せられる。

ゴムの酸化傾向に對する硫黄の役割

1) 前記の工業用 D. P. G. 配合物の酸化傾向

80°C で各時間加熱された時、加硫時間に對する酸化傾向曲線は、加硫時間と結合硫黄の量の關係を示す古典的な曲線に大體似た形を取つてゐる。(第 4a 圖) それからして加硫物の老化に關係あるものは結合硫黄なる事が想像される。

此の豫想は我々が P. P. G. 配合物に就いて行なつた分析により確められた。*

結合硫黄の曲線は加硫時間に對する酸化傾向の曲線と餘り違はない。(第 4a 圖)

第 10 圖

工業用 D. P. G. 配合物の 143°C に於ける加硫時間に對する遊離及結合硫黄量の變化 (配合物—P)

第 11 圖

ゴム—硫黄配合物の 143°C に於ける加硫時間が酸化傾向に及ぼす影響。曲線の數値は加硫時間を示す。(ゴム: 100、硫黄: 10)

2) 促進剤を含みぬゴム—硫黄系の加硫時間に對する酸化傾向 (第 11、11a 及 12 圖)

結合硫黄の酸化傾向に及ぼす影響を求める爲に我々は促進剤を含まず多量の硫黄を含む配合物を作り此を 143°C で 30 分乃至 9 時間加硫した。酸化傾向は第 11 圖第 11a 圖に示す。

前にも見られた如く、或る一定の加硫時間より酸化傾向が安定して来る。そのみか或る場合は低下するものもある。此は長く加硫されたものに於てのみ見られる事で、甚だ堅いためガスの侵透が少いからである。

酸化傾向と遊離及結合硫黄の量とが比較された。**

* 一此の分析は間接に行なはれた。先づ遊離硫黄を定量し結合硫黄は差より求められた。分析法は BaCl_2 で沈澱するカスパーリ—此の方法を使用した。

** 一遊離硫黄は先に述べられた方法により、結合硫黄はエドワード・ワオレンスキー氏の⁽²⁸⁾ニトロ過鹽素酸による酸化法で測定した。硫酸鹽の定量は兩者共に硫酸ベンゼンにて行つた。

此の方法は配合物がタルクを含む場合硫酸の不溶解性に無關係である點が興味深い。しかも重量法の代りに容量法で定量出来る。其の精度は此の場合充分である。

第 11 a 圖

ゴム-硫黄配合物の 143°C に於ける加硫時間に對する酸化状態の變化。(スモークシート:100, 硫黄:10) 第11圖の結果を變數を換へ、轉換して得られた此等の曲線は酸素中で 80°C で 10 及 20 時間加熱された時間に當るものである。此等の値は横軸として 加硫時間、

軸として 10 及 20 時間に相當する。此の間の横軸の價を第 11 圖の曲線の酸化値より移して求められた。曲線の數値は酸素中 80°C で加熱された時間を示す。此の曲線は加硫係數に對する酸化傾向の變化に似てゐる事が認められる。即ち適當な係數(酸化時間)を取る時、それが示す大きさは觀察された酸化期間中に於ける平均酸素吸收速度曲線に似てゐる。

第 12 圖に與へられた結果より我々が先に見出したと同様な正しい作用を認める。即ち加硫物の酸化傾向は此處に於ても亦結合硫黄に歸す可きものと思はれる。

3) 各量の硫黄を含む加硫物の酸化傾向

(第 13, 13a 及 14 圖)

我々は一定量の硫黄混和物について加硫時間を變へて研究した後一定加硫時間に於ける種々の硫黄量の影響を研究する事が必要な事を認めた。先づ我々は次の配合物を作つた。

スモークド・シート

D. P. G.

硫 黄

100

1

0~25

素練及加硫時間 (143°C で 2 時間) は總ての試料を通じて同一である。硫黄 25 部のものは堅かつた。それでも我々は尙 2 時間の追加加熱の後始めてエボナイトを得た。

第 12 圖

ゴム-硫黄配合物の 143°C に於ける加硫時間に對する遊離及結合硫黄量の變化。

(スモークド・シート:100, 硫黄:10)

第 13 圖

酸化傾向に對する硫黄量の影響。スモークド・シート:100, D. P. G.:1, 硫黄:0~25, 加硫:120°C, 2 時間、曲線の數値は配合物中の總硫黄を示す。

此等の配合物の多くは多量の結合硫黄を得る爲故意に甚だしく過加硫にした。

此の酸化傾向はゴム 1g に相當する量で測定し（第 13 及 13a 圖）更に結合硫黄の量も定量した。その結果は第 13a 圖 に示す。此は混入された總硫黄に對する結合硫黄の變化を示し。其の變化は殆ど直線的である。

第 13 a 圖

硫黄量に對する酸化状態の變化。スモークド・シート：100、D. P. G：1、硫黄量：變量、加硫：143°C 2 時間、第 13 圖の結果を變數を換へ轉換して得た此の曲線は酸素中で 80°C で 20 及 50 時間加熱された時間に當るものである。此等の値は横軸として總硫黄の量、縦軸として 20 及 50 時間の酸化時間に相當する、此の間の横軸の價は第 13 圖の曲線の酸化値より移して求められた。更に又總硫黄に對する結合硫黄の變化も示めされてゐる。（此曲線の縦軸は右側にあるがそれである。）又此曲線は第 11 a 圖に於けると同様の理由から加硫係數に對する酸化の變化を示す曲線に似てゐる。

酸化傾向は此處では結合硫黄に對し簡単な關係にはない。寧ろ極小値が存在する様である。特に他の試料との比較の爲に硫黄を含まぬものを 143°C で 2 時間加熱したが此は始めの間は硫黄量の少ないものよりも早く酸化する。（第 13 圖）然し或る期間の後には再び正しい順序に歸る。それ故出發點から離れるに従ひ極小値は消滅する。此等の詳細な觀察はボグ及ブレイク氏の間に加硫状態の極端な酸化傾向に關する解釋と一致する。然し同時に生ゴムに對する加熱の影響を忘れてはならない。それは前報⁽²⁾にも示めされた様に甚だ重要なもので又後に述べられる如く此等の現象を説明するに充分である。

酸化傾向は結合硫黄と直接關係がないから更に他の作用が存在するに違ひない。此は一般に知られてゐる通り遊離硫黄⁽²¹⁾である。

我々は此を今一度上記の加硫物製作に使用した種々の原配合物によつて説明する。

普通、酸化傾向が極小値を示す現象を説明する爲 0~6 部の硫黄を含み促進劑及充填劑を含まぬクレープゴムに關する一組の實驗を示す。加硫は總ての試料を通じて 143°C で 5 時間行つた。此の長い加硫時間は硫黄を充分化合せしめる爲に選ばれたものである。又素練の影響を除く爲總て同様に練つた。酸化傾向はゴム 1g に相當する量で測定した。（第 14 圖）

酸化傾向は混入された硫黄量に、又結合硫黄量に嚴密に比例してゐる事が認められる。更に前述のスモークドシート及 D. P. G. よりなる配合物と同様に硫黄なしで 5 時間 143°C に加熱された試料は 1% の硫黄を含むものより酸化され易い。前述の極小値を再び繰返される様である。加熱する事のみにより酸化傾向が大となり、此は硫黄の初めの部分により防止される。硫黄量が増大するに従つて段々と兩作用中の防止作用が減退し、遂には結合硫黄の酸化促進作用のみとなる。

第 14 圖

ゴム-硫黄配合物の酸化傾向に及ぼす硫黄量の影響。(クレープ: 100、硫黄: 0~6) 加硫: -143°C , 5 時間。曲線の數値は配合物中の總硫黄量を示す。

スモークド・シート	55
亜鉛華	25
タルク	12.5

第 15 圖

充填剤を含む配合物の酸化傾向に及ぼす硫黄量の影響。(スモークド・シート: 55、亜鉛華: 25、タルク: 12.5、カーボン黒: 5、D.P.G.: 0.5、硫黄: 0~15) 加硫: -143°C , 2 時間、曲線の數値は配合物中の總硫黄を示す。

促進剤を含みぬ配合物の酸化傾向は同量の硫黄と共に D. P. G. を含む配合物より遙かに大である。D. P. G. は明かに加硫時間の短縮により酸化傾向の緩和剤として作用する。即ち此のものの自身の耐酸素老化性は僅かである。

4) 填料及各量の硫黄配合加硫物の酸化傾向

(第 15、15a 圖)

我々は加硫の老化に及ぼす影響を研究した時使用されたのと同様の無機填料及促進剤 (D. P. G.) を含む配合物で硫黄量を變へて見た。此の配合物は次の如き組成である。

カーボン黒	5
D. P. G.	0.5
硫黄(ゴムに對しwt%)	1~15%

第 15 a 圖

充填剤を含む配合物中の總硫黄及結合硫黄に對する酸化状態の變化。(スモークド・シート: 100、亜鉛華: 25、タルク: 12.5、カーボン黒: 5、D.P.G.: 0.5、硫黄: 變量) 加硫: -143°C , 2 時間、此の曲線は第 13a 圖のそれと同様にして第 15 圖から求めた。横軸は結合及總硫黄を示し縦軸は第 15 圖の酸化値を示す。又此の曲線も第 13 圖と同様な理由から加硫係數に對する酸化傾向の曲線に似てゐる。

加硫條件は 143°C で 2 時間。素練も亦總て同じ様に行なつた。

生ゴム及加硫物の酸化傾向はゴム 1g に相當する量で行なつた。生ゴムに關する此の酸化傾向測定は既に前に行なはれた。加硫物より得られた結果は第 15 圖及第 15a 圖に示す。

此等の配合物に於て遊離硫黃を定量し結合硫黃は差より求めた。第 15a 圖は總硫黃及結合硫黃に對する酸化傾向を示してゐる。酸化傾向は總硫黃 10 部の點で明らかに最大値を通過する様である。然るに先には此に相當する配合物は限界値に向つて進んだ様である。充填劑は此處で疑もなく或る種の役割をなしてゐる。又カーボン黒が酸化傾向に明白な影響を及ぼす事は一般に認められてゐる。

5) テトラメチル・チウラム・ヂサルファイド又はテトラメチルチウラム・モノサルファイドで促進された配合物の酸化傾向に及ぼす硫黃量の影響 (第 16、17 圖)

此の配合物では硫黃量は一般に實際使用される量としてゴムに對し 0~4 % を使用した。組成は次の通りである。

スモークド・シート	100	硫	黃	0~4
亞鉛華	5	促	進	劑
				0.5

混練時間及加硫時間は各試料を通じて同様。加硫は 2 氣壓 (120°C) で 10 分間。酸化傾向は加硫物、生ゴム共に 1g のゴムに相當する量で行なはれた。結果は第 16、17 圖に示す。

生ゴムに於ては酸化傾向は加へられた硫黃量の函數である。此處に遊離硫黃が酸化傾向に何等作用を及ぼさぬと云ふ事實は前報の結果と矛盾する様に見えるが、さうではない。即ち活性促進劑の存在に於て 80°C に加熱すると著るしい加硫を惹起する事は此の研究の最後に於て確認され

酸化傾向に對する硫黃量の影響。スモークド・シート : 100、亞鉛華 : 5、テトラメチル・チウラム・ヂサルファイド : 0.5、硫黃 : 0~4、加硫 : 120°C で 10 分間生のもの、曲線の數値は配合物中の總硫黃量を示す。

酸化傾向に對する硫黃量の影響。スモークド・シート : 100、亞鉛華 : 5、テトラメチル・チウラム・モノサルファイド : 0.5、硫黃 : 0~4、生及 120°C で 10 分間加硫、曲線の數値は配合物中の總硫黃量を示す。

る。

更に生ゴムの酸化傾向曲線は彎曲部を有し酸化傾向の著るしい促進が硫黄の結合する程度に従つて示されてゐる事が知られる。硫黄が酸化を促進するのは結合状態であつて、遊離の状態ではない。

同様な理由により或る種の促進剤に於て上記の場合と同様に硫黄量を 0 より増大した時何故酸化傾向の極小値が現れぬかと云ふ事が證明される。サルファイドの性質から此の促進剤は疑もなく其の組織中の硫黄を以て加硫をなし得る。それ故此の配合物は硫黄なしでサルファイドのみを含んでゐても加硫が出来、しかも酸化傾向の極小値に相當する加硫係數に達するに充分であり、或る場合は其れ以上に進む事すらある。

6) 硫黄を含まぬ配合物の酸化傾向に及ぼすテトラメチル・チウラムヂサルファイドの量の影響。(第 18, 18 a 圖)

テトラメチルチウラムヂサルファイドは 1 分子毎に加硫作用をなす硫黄分子を含んでゐる。

然しモノ・サルファイドは遊離硫黄なしには加硫作用を示めさない。

此等の一般に知られた事實から我々はテトラメチル・チウラム・ヂサルファイドより次表を作つた。即ち、

スモークド・シート 100 部に對し				加硫を完全ならしめる爲に配合物に 5%の亞鉛華を加へた。總ての配合物は同一時間捏練され又總て 120°C, 10 分間加硫された。此はチウラムの
チウラム	0 部は	硫黄 0 部	に相當す	
"	1.5 "	" 0.2 "	"	みを含む配合物に對する最適加硫である。1.5 部のチウラムを含む試料はまだ軟いが、3 部を含むものは既に加硫されてゐる。酸化傾向は 1g のゴムに相當する量で測定した。(第 18, 18a 圖)
"	3.0 "	" 0.4 "	"	
"	4.5 "	" 0.6 "	"	
"	6.0 "	" 0.8 "	"	
"	7.5 "	" 1.0 "	"	
"	15.0 "	" 2.0 "	"	
"	22.5 "	" 3.0 "	"	
"	30.0 "	" 4.0 "	"	
"	37.5 "	" 5.0 "	"	

第 18a 圖によれば酸化傾向は加へられたヂサルファイドの函數である様に思はれる。然し 15 部に於ては限界値に達しそれ以上加へても餘り目立たない。尙硫黄又は硫黄を含まぬ促進剤を加へられた配合物と同様ヂサルファイドを加へずに加熱されたものは 1.5~5 部のヂサルファイドを含む配合物よりも酸化され易い。此處に於ても亦加熱のみの酸化作用と初期加硫との間に相反する作用

第 18 圖

テトラメチル・チウラム・ジサルファイドの量が酸化傾向に及ぼす影響。スモークド・シート：100、亜鉛華：5、チウラム：0～37.5、120°C、10 分間加硫、曲線の数値はチウラムの量を示す。

が認められる。

もし上に述べた事実に従つて結合硫黄の量がチウラムの量と共に増大すると假定するならば、先の遊離硫黄を有する配合物に於けると同様、酸化傾向は多硫化物の量と共に無制限に増大せず、或る限界値に迫るものと假定する事が出来る。

酸化傾向に於ける極少値の存在が今一度想起されなくてはならない。此は此の場合極く僅か乍ら明に證明されたテトラメチル・チウラムジサルファイドの耐老化性から理解する事が出来る⁽²¹⁾。又酸化遅延作用はその薬品の量と共に増大すべきである。即ち總てのゴム老化防止剤に共通な限界まで増大する。その限界は或る量で達せられるもので此の場合其の含有量 1～2% の極少値を示してゐる。結合硫黄の量が役割をなし始めるのは此處からで漸次其の最高活性の限界に到達するのである。

7) テトラメチル・チウラムジサルファイド (硫黄を含み或は含まず) 及硫黄を含むテトラメチル・チウラム・モノサルファイドの酸化傾向に及ぼす影響。(第 19 圖)

此の酸化傾向の試験は既に上述の (テトラメチル・チウラム・ジサルファイド及モノ・サルファイドと 1 及 2 部の硫黄を含む) 試料により行なはれた。試料に 7.5 及 15 部のチウラムを加へ硫黄は加へなかつた。此の際の促進剤の硫黄量は上述の計算により硫黄 1 及 2 部に相當する。結果は第 19 圖に示す。

第 18 a 圖

チウラムの量に対する酸化状態の變化。スモークド・シート：100、亜鉛華：5、チウラム：變量、120°C、10 分間加硫。第 18 圖の結果を變数を轉換して得た此の曲線は酸素中 80°C で 30 及 60 時間加熱された時間に當るものである、此等の値は横軸としてチウラムの量、縦軸として 30 及 60 時間の酸化時間に相當する。此の間の横軸の價は第 18 圖の曲線の酸化値より移して求めた。此の曲線の加硫係数に対する酸化傾向曲線への相似性は第 13 圖の場合と同様でをる。

第 19 圖

硫黄を加へ、或は加へず且硫黄を含む促進剤を添加された配合物の酸化傾向の比較。

中に放置し次に硫化水素ガス中に曝す。我々は素練をしないスモークド・シートで実験した。吸収された硫黄量を定量する爲、豫め真空中で5酸化磷で乾燥し秤量した。

酸化傾向はゴム 1g に相當する試料で求めた。(第 20 圖)吸収された硫黄量の少ない所での酸化傾向は結合硫黄と共に増大する事が認められる。

第 20 圖

素練せず各量の硫化水素及亜硫酸ガスで加硫されたスモークド・シートの酸化傾向に及ぼす硫黄量の影響。曲線は加硫中に増加した試料の wt% を示す。重量増加は主として硫黄の爲である。

の様に思はれる。第 3 番目は可成り堅い。最後の 2 はエボナイトの様に堅くてもろい。

酸化傾向は同様に 1g のゴムに相當する量で測定した。(第 21 圖)

我々は此の酸化傾向に對し同時に 2 の比較試料を作つた。其の 1 は最初の状態、他の 1 は一般に輕んぜられてゐる膨潤の影響を除去するため加硫と同じ時間ベンゼン中に浸漬したものである。鹽化硫黄を多く含む試料は多孔性が少く又酸化の始めにガスの發生を示す。故に 21 圖に示め

硫黄量 1% の場合モノ・サルファイド配合物はそれに相當するヂサルファイド及硫黄配合物より酸化され難い。此の比較實驗で最も明かにされたのは少量の或は全然硫黄を含まずチウラムのみを少量添加した加硫物が著しい卓越性を示めす事である。(18)

8) 發生機硫黄による冷加硫の影響

(第 20 圖)

此の方法は次の様にして行つた。(ピーチー及スキップシー氏⁽²⁰⁾)ゴムを先づ亜硫酸ガス中に置き、表面に吸収されたガスを除くため、一寸空氣

9) 鹽化硫黄による冷加硫の影響。

(第 21 圖)

我々は甚だ古い加硫剤である鹽化硫黄が素練されないスモークド・シートに及ぼす影響を試験した。加硫はパークス法⁽³⁰⁾により鹽化硫黄のベンゼン溶液に浸漬する方法を採用した。豫め真空中で 5 酸化磷で充分乾燥したスモークド・シートを 10 分間鹽化硫黄の各濃度の溶液中に浸漬した。浸漬後脂肪の存在の下で再び乾燥する。結合鹽化物の量は重量差で與へられる。我々は斯くて鹽化物含有量 1.47, 3.40, 9.45, 13.92, 18.50 及 20.10 % の試料を作つた。最初の 2 は標準加硫

第 21 圖

種々濃度の鹽化硫黄ベンゼン溶液中に浸漬加硫された素練されぬスモークド・シートの酸化傾向に及ぼす鹽化硫黄量の影響。

此等の難點は、一部は測定される現象、即ち酸化傾向によるが、大部分は研究による可き物、換言すればゴム其れ自身による不均一性に基くものである。此の不正確の原因は加硫により、それが激しければ激しいだけ著しくなる。又測定された數値には甚だ大きな偏倚が生ずる。それ故、我々は以前から比較される數値の間に出来るだけ大きな間隔を置いた。

此等の必要な注意の後に、我々は此の研究の第1篇に於て考へられた事實を簡単にまとめて見よう。

先づ第一に酸化傾向は結合硫黄の量と共に増大すると云ふ事が出来るであらう。換言すれば多くの技術者により強調されてゐる考へ方である。マルチン氏⁽¹⁰⁾は次の様に述べてゐる。“ゴムは加硫の状態が進んでゐなければ、それだけ安定である”。

此の簡単な確證が考へられたゞけでも此の研究は無駄ではなかつたと云へるであらう。更にその利用方法の立場から尙此の現象に關する正確な觀察が與へられてゐる。それは實際簡單であり又同時に正確である酸化傾向測定を基とし且つゴムの變化の原因に出来るだけ近接してゐる。複雑な觀察困難な現象の細部を、無數の反應の間接的結果である老化現象の如き測定法に委だねる事は怪しむに足りない。

硫黄の作用は觀察された總ての事實より結合状態に於て變化の原因となり得ると結論される。然し極端に多量が使用された場合にはその作用は變つて來て、或る上方限界値より劣化作用が減退する、此の場合酸化傾向曲線は結合硫黄と無關係に或る限界値に漸近する。他の下方限界値を越しては寧ろ保護的に作用する様に思はれる。此の場合には酸化傾向は極小値を通過する。これは一般に曲線の最初の部分にある。

此等の2つの事實に就いては更に研究されなくてはならない。然し既にその可能性の根據が見出

される様に測定に可成の障礙を來した。

此の種の加硫は甚だ激しく其の爲に又不規則である。それにも不拘此の方法も他の場合と同様加硫物の示す酸化傾向の増大は硫黄の結合に歸せられる。

結 論

以上種々の特性に對し此の研究は確定的な結論を以て終る事は出来ない。此は寧ろ酸化傾向の研究の際に生ずる、殊に定義し難い老化現象と平行して行はんとする時、現れる種々の難點の結果を示めてゐる。

された事は興味深い事である。

活性の限界値は次の様に簡単に證明される。即ち、硫黄により化學的に一部飽和されゴムの反應能力が減少する事及硬化によるガス侵透性の減退により酸化が抑制され或は又此の両者が同時に作用するからである。

結合硫黄の影響の極小値は勿論明らかではない。何故ならば今まで述べられた解釋と矛盾するからである。故に絶對的に其自身の確證が必要である。然りと云へ、もし既に引用され此處に再び出合った事實、即ち同上の加熱がゴムを酸化するに適當ならしめる事に言及するならば、此の最小値は今や不明確ではなくなるであらう。酸化を必來する加熱と結合硫黄との間には反對作用が存在する。此等を考慮に入れて充分次の様に假定出来るであらう。ゴムの加熱分解がマクロ分子よりポリブレン鎖の一部を離脱して活性二重結合を作る。(ヴェール又は共軛二重結合等)それで加熱により酸化傾向は増大する。他方、此の活性二重結合は勿論第一に硫黄と結合する。それで少量の硫黄の第一次効果として酸化減少が現れる。

此の少量の硫黄の特殊の保護作用は或る場合には例外的なゴム製品の甚だ長い壽命の原因となる。それについては時々傳へられてゐたが適當な證明が考へられてゐなかつたのである。

引 用 文 獻

- (1) Charles Dufraisse und Roger Vieillefosse : *Rubber Chem. and Tech.* **7**, 213 (1934); *Rev. Gén. Caout.*, Nr. 102, 5. (1924)
- (2) Charles Dufraisse und Roger Vieillefosse : *Rev. Gén. Caout.* **12**, Nr. 114, 3 und Nr. 115 3 (1935)
- (3) Victor Henry : *Cacut. und G.-P.* **7**, 4371 (1910)
- (4) Félix Ahrens : *Kunststoffe* **3**, 478 (1913)
- (5) S. J. Peachey und M. Leon : *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, 55T. (1918)
- (6) Andrew H King : *Chem. Met. Eng.* **25**, 1039 (1921)
- (7) W. W. Evans : *Am. Soc. Test. Mat.* Juin. 1922.
- (8) L. E. Weber : *Ind. Eng. Chem.* **18**, 963 (1926)
- (9) R. F. Tener, W. H. Smith und W. L. Holt : *Technologie Paper of Bureau of Standards* Nr. 342 (1927)
- (10) Henry P. Stevens : *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, 240 T (1918)
- (11) Henry P. Stevens : *J. Soc. Chem. Ind.* **37**, 205T (1918)
- (12) Henry P. Stevens : *J. Soc. Chem. Ind.* **38**, 192T (1919)
- (13) Henry P. Stevens : *Bull. Rub. Grower's Assoc.* **2**, 270 (1920)
- (14) William G. Geer und Walter W. Evans : *I. R. W.* **64**, 887 (1921); *I. R. J.* **63**, 1163 (1921)
- (15) B. Marzetti : *Giorn. Chim. Ind., App.* **5**, 122 (1923)
- (16) G. Martin : *I. R. I. Trans.*, **2**, 354 (1926~27)
- (17) F. Kirchhof : *Kautschuk* **S. 256** (1927)
- (18) J. M. Bierer und C. C. Davis : *I. R. I. Trans.*, **3**, 151. (1927~28)
- (19) G. T. Kohman : *J. Phys. Chem.*, **23**, 226 (1929)
- (20) W. Cecil Davoy : *I. R. I. Trans.*, **6**, 202 (1930~31)
- (21) Charles Dufraisse und Nicolas Drisch : *Rev. Gén. Cacut.* **8**, Nr 75, 39 (1931). (2. Kongress Intr. Tech. du. Caout., Paris)
- (22) Norman A. Shepard. und John W. Street : *Ind. Eng. Chem.* **24**, 574 (1932)

- (23) T. Yamazaki und K. Okumura : *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, **35**, 265 B (1932)
- (24) C. R. Boggs und J. T. Blake : *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 748 (1930)
- (25) A. A. Somerville und W. F. Russell : *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 449 (1933)
- (26) Anonym : *Vanderbilt News* **2**, 4 (1932)
- (27) W. D. Guppy : *I. R. I. Trans.*, **7**, 81 (1931~32)
- (28) Edward Wolessensky : *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1934 (1928)
- (29) S. J. Peachy und A. Skipsey : *J. Soc. Chem., Ind.*, **40**, 5 T (1921)
- (30) Parkes : *E. P.* 11,146 (1846)
- (31) C. R. Boggs und E. M. Follansbee : *I. R. I. Trans.*, **2**, 272 (1926~27)
- (32) O. de Vries und H. J. Hellendoorn : *Arch. Rubbercult.*, **4**, 429 und 458 (1920)
- (33) Erich Wurm : *Kautschuk*, **8**, 21 (1932)
- (34) Rudolf Pitmar : *Koll. Zeit. Z. Suppl.*, **I**, 14 (1907)
- (35) Charles Duiraisse : *Rev. Gén. Caout.* **9**, Nr. 85, 3 und Nr. 86, 3 (1932)

新 製 品 紹 介

グリセリン代用品

New York の Glyco Products Co. Inc. では最近 "Yumido!" なるグリセリンの代用物を市場に出した。その性質は淡黄色を呈した粘稠液態にして、グリセリンよりも高き比重、粘度及屈折率を示す。餘り吸濕性ではない様である。"Yumido!" の原料は植物より製造せるもので動物質のものは全く混入して居ない。又油、脂肪、ワックス、樹脂類及水に不溶性の物質には不溶性であり、不燃性であり、不揮發性にして如何に永く加熱するともアクロレイン或はアクライド生成物を生成しない。紙、皮革、コルク、接着剤及印刷用ロールの軟化剤、可塑剤及撈劑としても使用し得る。詳細は Rex Campbell & Co Ltd. (7 Idol Lane, London, E. C. 3) より手に入れる事が出来る。

(小 川)