- (17) Jacobs: *Caout.*, 1938, **35**, 35.
 (18) Kindscher: *Kauts.*, 1938, **14**, 140; *R. Age (London)*, 1938, **19**, 286.
 (19) Koch: *R. Chem. Tech.*, 1937, **10**, 17; 本稿は Baltimore に於ける 1939 年 A.C.S. の 97 回大會に於て發表せられたるもの。
 (20) Kondakoff: *J. Prakt. Chem.*, 1901, **64**, 109.
 (21) Lebedeff: *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1910 **42**, 949; *Chem. Zentr.*, 1910, II, 1744.
 (22) Martin & Patrick: *I. E. C.*, 1936, **28**, 1144.
 (23) Meyer: *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 148; *R. Chem. Tech.*, 1936, **9**, 422.
 (24) Midgley: "Chemistry and Technology of Rubber", 1937, p. 678.
 (25) Midgley, Henne & Leicester: *J. A. C. S.*, 1936, **58**, 1961.
 (26) Naunton: *J. S. C. I.*, 1936, **55**, 297, 328.
 (27) Patrick: *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 347.
 (28) Patterson: personal communication.
 (29) Schenck & Römer: *Ber.*, 1924, **57**, 1343.
 (30) Schotz: "Synthetic Rubber" (London, Ernest Benn, 1926)
 (31) Schwartz: *Kunststof.*, 1939, **29**, 9; I. G. Farbenind.: B. P. 432,196 (1935); 其他多くの特許がある。
 (32) Shinkle, Brooks & Cady: *I. E. C.*, 1936, **28**, 275.
 (33) Staudinger: *Ber.*, 1926, **59**, 3036; 1929, **62**, 241, 2406.
 (34) Stevens: *J. S. C. I.*, 1936, **55**, 814.
 (35) *Ibid.*, 1936, **55**, 276, 328, 443, 814.
 (36) Stokes: *Am. Chem. J.*, 1895, **17**, 275; 1897, **19**, 732.
 (37) Thiele: *Ann.*, 1901, **319**, 226; Bayer & Co.: Ger. P. 235,686 (1909).
 (38) Tilden: *Chem. News*, 1882, **46**, 120.
 (39) *Ibid.*, 1892, **65**, 265.
 (40) Whitby: *Trans. I. R. I.*, 1929, **5**, 184; 1930, **6**, 40.
 (41) Whitby & Katz: *I. E. C.*, 1933, **25**, 1204, 1338.
 (42) Williams, *Trans. Roy. Soc. (London)*, 1860 **150**, 241; *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1860, **10**, 516; *J. C. S.*, 1862, **15**, 110.
 (43) Wright: *Chem. & Met. Eng.*, 1932, **39**, 438.
 (44) *Chem. & Ind.*, 1936, **55**, 14, 15, 16, 17.
 (45) *Kauts.*, 1938, **9**, 168.

最近に於ける Koroseal の 發 達

F. K. Schoenfeld, A. W. Browne, Jr., & S. L. Brous

I. E. C., 1939, **31**, 964

柳 橋 寅 男 譯

コロシールは 4 年前にゴム代用品として紹介せられたものであるが、現在では代用品と言ふよりは寧ろ独自の性能を有するためコロシールとしての一つの新しい分野の應用價值を持つやうになつた。即ちコロシールの獨占的應用範圍を確立したわけである。又獨逸ではイゲリットと稱され、既に久しい以前より實用化されて居るが我國に於ては未だ基礎的研究を脱した程度であると聞く。コロシールが如何なる程度の性質を有するか又何の程度の應用範圍を占めてゐるかの概念を得るに便ではないかといふ考へで敢て拙譯を提出した次第である。(譯者)

近年合成ゴム及びゴム様合成物質に關する研究が極めて多い。勿論諸外國に於ては國家的自給自足を満足せしめんとする希望に依て此方面の發達を刺激したものである。吾が合衆國に於ては或點で加硫天然ゴムに優る

性質を持つゴム様物質を得ることに第一義的の考慮を拂ひ、自給策を第二の動機としたものである。

現今工業的に使用されて居る大部分のゴム様物質の根本的原料としては石炭、石灰、鹽、石油及硫黄等である。鹽化ヴィニール $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ は之等原料より生成される中間物の一つで、接觸劑上にアセチレンと鹽酸ガスとを通過せしめて結合せしめるか、或は二鹽化エチレン $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ より部分的に脱鹽酸を行ふか若くは酒精アルカリの水溶液にて處理する法⁽¹⁾、又は氣相觸媒法等に依つて製する事が出来る。

鹽化ヴィニールの重合性は既に久しい以前に發見されたものであるが、重合生成物の物理的及化學的性質は重合時間、溫度、壓力、モノマーの純度、重合促進劑の種類、改變劑の存否並に攪拌等種々の條件に依つて影響されるといふ事が比較的最近の研究にて明かにされた。

Semon 氏⁽⁵⁾は或種のポリ鹽化ヴィニールを原料として得たる有効な新しい混和物を發表した。又 Brous 及 Semon 兩氏⁽²⁾はコロシール (Koroseal) と稱する製品の一般性狀を發表した。コロシール混合物は熱可塑性で熱と壓力とにて成型され、又溫ロールミルにて混練し、カレンダーにて各種厚さに延展し、熱ダイスより押出すことも出来る。flash 型又は plunger 型のモールドにて各種形狀に型造する事も可能である。更に又特殊溶劑にてセメント狀として織布、紙等を處理するに適するものが得られる。一般にコロシール混和物の加工技術は天然ゴム混和物の場合に類似して居るが、前者にあつては加硫を必要としないだけである。

コロシールは天然ゴムと違つて空氣、オゾン、光線及酸化能ある化學藥品等に接しても劣化する事なく、又油や多くの溶劑にも膨潤せず且つ不燃性である。猶硝子様透明となす利點がある反面加硫ゴムの如き弾性なく又高温に於ける耐摩耗性も劣つて居る。

物理的性質

可塑劑配合、Brous 及 Semon 兩氏⁽²⁾は特殊のポリ鹽化ヴィニールを唯だ 1 種の可塑劑——磷酸トリクレシル——の 10~60% を添加彈性化して如何に廣範圍に互る性質のものが得られるかを示した。デュロメーター硬度は 100~15 に、抗張力は 9000~1000 lb/in² に、伸長率は 2~500% に變化する事を圖示した。又引裂強度並に油、ガソリン、熱等に對する抵抗及び低温に於ける可撓性等も勿論變化する。第 1 表は之等の性質に及ぼす磷酸トリクレシルの添加容量(ポリ鹽化ヴィニール 100 容量に對して)の影響を示したものである。

第 1 表 コロシールの物理的性質に及ぼす可塑劑の影響

磷酸トリクレシル a	硬度 b	抗張力 c		伸長率 d	引裂抵抗 e	油抽出 f	ガソリン抽出 g	加熱減量 h	可撓性限界 i
vol		kg/cm ²	lb/in ²	%	kg/cm ²	%	%	%	°C
50	96	233	3320	190	142.8	0.3	-4.8	1.0	20
75	80	211	3000	270	78.5	2.5	8.8	1.3	7
100	68	147	2100	330	53.6	6.3	15.9	1.3	-5
150	49	98	1400	490	28.6	17.9	19.7	1.4	-22

a—ポリ鹽化ヴィニール 100 容量に對する添加容量

b—ショアーデュロメーター A 型 30°C

c—30°C に於て標準啞鈴を破壊するに要する力

d—30°C に於ける限界伸長率

e—常溫に於て標準試料を引裂くに要する力 (kg/cm² 厚)

f—50°C、油中浸漬 14 日後の重量の減量百分率

g—常溫、モーターガソリン中浸漬 14 日後の重量の減量百分率

h—105°C の空度循環オーブン中加熱 14 日後の重量減量百分率

i—標準試料が恒量荷重下にて 2 分間に 30° 角度に屈曲する溫度

此外の多くの可塑劑もコロシール混和物の製造に應用さるゝも其の性状は可塑劑の種類に依つて異なることは容易に察知し得られるところである。グードリッチ研究所にてはポリ鹽化ヴィニールの有效なる可塑劑として 500 餘種に上る有機化合物を試験した。是等可塑劑は炭化水素類、鹽素化炭化水素類、エーテル類、鹽素化エーテル類、ケトン類、エステル類、鹽素化エステル類及び有機硫黄化合物に互り、就中エステル類は最も有効適切なる可塑劑にして、ケトン類の大部分及び有機硫黄化合物も亦満足なる性質を附與する。エーテル類は之等に劣り、芳香族炭化水素は稍良好なるも脂肪族炭化水素は殆どその用をなさない。

コロシールの物理的性質に及ぼす此等前記の可塑劑の總べての影響に就て詳細に検討することは本文の良くせざるところであるが、可塑劑種類の影響を説明する爲めに 6 種を選択した。何れも獨特の優秀なる性質を附與する。

可塑劑	性 質	可塑劑	性 質
A	不燃性にして耐腐蝕性	D	低温可撓性
B	耐光、耐濕性	E	透 明 性
C	電気絶縁性	F	食料品用適應

此等可塑劑（ポリ鹽化ヴィニール 100 容量に對して可塑劑 89 容量）に依つて招來される重なる物理的性質を第 2 表に掲載した。

第 2 表 コロシールの物理的性質に及ぼす 6 種の可塑劑の影響

可塑劑	硬 度	抗 張 力		伸長率 %	引裂強度 kg/cm ²	加熱減量 %	可撓性限界 °C
		kg/cm ²	lb/in ²				
A	73	156	2220	350	61.2	2.8	- 3
B	76	146	2070	365	63.0	6.3	- 1
C	84	160	2280	325	77.6	26.3	+ 9
D	68	94	1340	380	42.1	32.3	-24
E	69	112	1590	395	42.0	6.6	-22
F	71	112	1590	340	52.3	8.0	-17

一般にポリ鹽化ヴィニール用の可塑劑をコロシール混和物の性質に従つて區別すれば次の二つに分類される。

1 類 此の代表的可塑劑は A, B, C にしてコロシール混和物に對して 2 類に屬するものよりも稍硬く抗張力、引裂抵抗に於て高く、加熱減量は低い値を示す。

2 類 D, E はこの代表的可塑劑にして混和物は稍軟く伸長率大で低温に於ても可撓性は著しく改良される。

之等兩種の中間の可塑劑は F の如きもので引裂抵抗大きく、加熱減量小さくして低温に於ける可撓性も良好である。更に之等の中間性質を希望する場合には混合可塑劑を使用するも、その影響は概して加成的である。

顔 料 配 合

茲に言ふ顔料とはゴム配合に於けると同様の意味を有する。即ち必ずしも着色料のみでなくコロシールに加ふべき可塑劑又は溶劑以外の添加物を總稱する。其中には白堊、粘土の如き無機質及びファクチス、ロジン、油脂、蠟等も包含される。之等各種顔料の特效性能を見出す爲に、且つは製品の基本配合を確立するために廣範圍に互る試験を行つた。一般に乾燥せる顔料の充填量が増加する程コロシールの硬度を高める。基本處方に生ずる硬度の大小に依つて顔料を分類すると第 3 表の通りである。

第 3 表 コロシールの硬度に及ぼす顔料の影響

ポリ鹽化ヴィニール	100 (容量)	
磷酸トリクレシル	89	
顔料	60	
計	249	
顔料未配合處方の硬度	74	
類別	硬 度	代 表 的 顔 料
I	68~72	褐色ファクチス
II	72~76	K ガム ロジン
III	76~80	白色ファクチス
IV	84~88	P-33 サーマックス、沈降硫酸バリウム、白堊、カルシーン
V	88~92	ガステックス、黒鉛、粗粉滑石、粘土、リトホン、チタノックス、セラック、木粉
VI	92~96	チャンネルブラック、微粉黒鉛、ベントナイト粘土、雲母、粉末シリカ

此等顔料は硬度を増加すると同時に或種のもの（チャンネルブラック、微粉黒鉛、粉末シリカ）は殊に抗張力を増し、又他のもの（サーマックス、P-33）は引裂抵抗を大ならしめ、更に他の顔料（粘土、ベントナイト粘土、Kガムロジン）は耐油性を改良する。此等の影響は第 1~4 圖の曲線に依つて明瞭である。猶此結果はチャンネルブラック、サーマックス、白堊、ベントナイト粘土及びKガムロジンの 5 種の顔料を夫々 60 容積を添加したものに就て行つたものである。

更に多量の添加量の影響を知るためにサーマックス、白堊を 200 容量まで増加せるに前者の例に於ては何れも 2000 lb/in² 以上の抗張力を示し、其他の性質は第 4 表に示す如く添加量の増加と共に低下する。

第 1 圖 コロシールの硬度に及ぼす顔料の影響

第 2 圖 コロシールの抗張力に及ぼす顔料の影響

第3圖 コロシールの伸長に及ぼす顔料の影響

第4圖 コロシールの引裂強度に及ぼす顔料の影響

第4表 顔料の多量添加の影響

ポリ鹽化ヴィニール						100 (容量)				
磷酸トリクレシル						89				
顔 料						下 記				
サ ー マ ッ ク ス						白 聖				
添加顔料 vol	硬度	抗 張 力		伸長率 %	引裂強度 kg/cm ²	硬度	抗 張 力		伸長率 %	引裂強度 kg/cm ²
		kg/cm ²	lb/in ²				kg/cm ²	lb/in ²		
0	74	169	2400	335	62.5	74	169	2400	335	62.5
50	84	155	2200	200	94.6	85	122	1730	225	58.9
100	92	169	2410	95	69.9	92	92	1310	120	46.4
150	95	156	2230	45	30.4	95	70	1000	85	26.8
200	96	151	2140	25	8.9	96	67	960	50	19.8

タール、油及び蠟の如き多くのゴム軟化剤はコロシールと 10% 或は 20% 程度まで相容する。パラフィン蠟を配合すれば加工が容易になると同時に製品の表面が無粘着性となる。

電 氣 的 性 質

單にポリ鹽化ヴィニールと可塑劑とのみより成るコロシール混和物の電氣的性質は最良のものではない。前述せる物理的性質と同様に良好なる電氣的性質のものを得るには適當なる配合劑を選択しなければならない。斯くの如くして改良したコロシール 574 とコロシール 763 との容積固有抵抗、力率及び誘電率に對する温度の影響を第 5 及び第 6 圖に示した。電氣的試験法は General Electric Company の Fuoss 氏⁽¹⁾の方法に準據した。

化 學 的 性 質

コロシールはその名が表はす如く ゴム様合成物中腐蝕を封ずる (seal against corrosion) ものとして最も勝れた性能を有つてゐる。コロシールの顯著なる防蝕性はその原料たる ガム-ポリ鹽化ヴィニールが化學的に極めて安定なる爲で、換言すればオレフィン系不飽和結合を含有せざると同時に鹽素含有量の大なるに據る。コロシールは各種の酸化にも耐え、純酸素中に長時間曝露するも、又高温のオゾン中にてても何らの龜裂をも生ぜざることには前報に於て殊に強調したところである。コロシールの發展初期時代の試料は 12 年後の今日に於ても猶製造當時の物理的性質を何ら變化せずに保有して居る。ビアラ-老化試験器とギア-老化試験器に依る人工老化試験結果に就て觀るも抗張力及び伸長率は實際に於ては殆ど變化してゐない(第 5 表)。

第 5 圖 コロシール混和物の容積固有抵抗

第 5 表 コロシールの人工老化試験

	老化時間	100% モデュラス		抗 張 力		伸長率 %
		kg/cm ²	lb/in ²	kg/cm ²	lb/in ²	
ビアラ-老化試験	0	98	1390	185	2630	348
	96 時	105	1490	174	2470	315
	2 週	100	1430	172	2440	315
ギア-老化試験	0	98	1390	185	2630	348
	2 週	116	1650	170	2420	275
	2 ヶ月	102	1450	174	2470	330

第 6 圖 コロシール混和物の電氣的性質

(左) 60 サイクル/秒

(右) 1000 サイクル/秒

コロシールは耐光性で且つ硫黄、硝酸、クロム酸及び強アルカリ中に浸漬するも犯されない⁽³⁾。屈曲抵抗は熱の伴はざる条件下に於てはゴムの 10 倍に達し、又摩耗抵抗力は最良のゴム混和物に優るとも劣らない。

鹽素、ニトロ基或はアミノ基を含む有機化合物及び脂肪族又は芳香族ケトン等はコロシールを溶解するか又は膨潤するから是等と接觸して使用することは出来ない。又ガソリン其他の炭化水素溶劑はポリ鹽化ヴィニールを溶解しないが可塑劑を溶出してコロシール混和物を硬化せしめる。溫度上昇すると殊に著しい。

用 途

電線及ケーブル工業に於てはコロシールを絶縁又は外装に應用するには理想的のものである。絶縁耐力は大でコロナには完全に耐え、絶縁抵抗も良好で、又力率及び誘電率を小ならしむる如くに配合を適當に選定する事も出来る。機械器具の配線の絶縁、配電盤、電燈用動力用の配電制御ケーブル及び建築用鐵筋の防蝕等に應用するなど益々その需要は増加しつつある。實際コロシールは動力及び制御ケーブルの鉛被の代用並に鉛の保護外装に現に應用されてゐる。海上保險協會試験所にてはコロシールを 80°C にて連續的操作に依り電氣絶縁物製造の可能なることを證明した。

織物工業方面に於てもコロシールはロールの被覆材として多量に應用されてゐる。摩擦によつて紡績絲に適度の緊張を與へる一方には絲が切斷する如き時には緩衝的作用をなす。然も強靱性があるために摩擦に依つて絲目跡の溝も出來ず且つ溝彫りのある鋼鐵ロール面と良く接觸を保つ程の弾性をも有つてゐる。紡錘、機織、染色等に使用される油、酸等にも耐え、猶且つ表面の部分を除く更新せしめて羊毛、木綿及人絹に所望通りの仕上操作を施すことも可能である。實際大規模の紡織機械の高速度操業に發達した現今に於てはコロシール應用は眞に不可避的のもので、其他の材質にてはその要求を充たすとは出来ない。

コロシールは化學的にも安定であるために金屬製タンクを被覆して腐蝕性溶液より保護するに適する。耐酸耐鹽類用としてはゴム張りが應用されて來たがコロシールはゴム其他のものにては不適當なる特殊の場合例へば硝酸と弗化水素酸との混液に不銹鋼を浸漬仕上げるなどの用途に供せらる。以前には斯様な腐蝕性溶液を取扱ふには主に木槽を以てしたが之等は使用壽命の短い缺點がある。最近鋼とコロシールとの結合製品にて機械的及び化學的酷用にも耐ゆる丈夫なタンクが製作され、又コロシール張りのタンクもクロム鍍金用槽に大いに使用される様になつた。更に又コロシールは腐蝕性土壤埋沒鐵管の保護膜としても有効である。

透明耐水性で且つ無臭であるコロシールは防水布にも應川され、之れを以て處理された絹布にて各種色合ひのレインコートが作られてゐる。又織布に應用し目新しいデザイン及色調にて陳列用カーテンや海水着等が作られ、濕潤海綿を以て拂拭することが出来る。明彩色のカーテン、薄琥珀の耐雨性イーヴニングラップ其他紋織、毛氈、アーミューア等の洗濯し得られる室内裝飾用品に應用して甚だ興味がある。其外船舶用帆、デッキ覆ひ、自動車蓋布、雨覆ひ、病院用床敷、防水布等にも利用される。コロシール塗布織布の機械的應用としてはコンベヤーベルト、計量器ポンプなどの隔膜、機械覆ひ及び印刷用布等がある。

コロシール塗布紙は氣密、耐濕性で且つ光線、油、グリース及化學藥品に對する抵抗が大で包裝用に適する。又印刷に於ける鐵盤と凸版面との間の緩衝層として適當で、又同時に長時間の使用に耐えるものとしてはその比を見ない程である。

コロシールを原料とした成型及押出型造した製品の應用は各方面に亙りその中 2, 3 の例に就て記述する事にする。即ち成型製品には隔板、膨脹接合、封蠟、バックینگ等がある。コロシール可塑性填隙環は grease gun,

液體緩衝に應用される。押出型造製品には研究室及工場用チュービング、旋盤仕上げの填隙環、封蠟、パッキング等がある。水様透明のコロシールにて醸造用の透明管も製作せられる。

コロラック (Korolac) はコロシールを溶液状としたもので金屬電解槽の柵の防蝕塗料として數年前に發表された。使用法の簡便と各種の腐蝕性藥品に長時間浸漬するも良くその役に立つために益々需要の増加を見つゝある現状である。

コロゲル (Korogel) はコロシールを高度に可塑化したもので石膏、セメント其他の窯業品の流込み型造用型材質として4年餘の長きに亙り各方面より試験を行つた。その耐濕性、工作温度に於ける可撓性、耐老化性及び加工の容易簡便さ等は何れも今日まで使用されて來たグルー組成物に勝り之れに取つて換つたのは當然のことである。

本文に述べたコロシールの用途は必要に應じて更に擴大される。新しき可塑劑、配合技術、加工法等の進歩發達に依つてコロシールの性能は益々改良せられ、多方面への應用指向性はコロシールの特性にて良く察知せられるところである。

引 用 文 獻

(1) S. Brous: U. S. P. 2,041,814 (May 26, 1936).	(4) R. Fuoss: <i>J. A. C. S.</i> , 1938, 60 , 451, 456.
(2) S. Brous & W. Semon: <i>I. E. C.</i> , 1935, 27 , 667.	(5) W. Semon: U. S. P. 1,929,453 (Oct. 10, 1933).
(3) <i>Chem. Met. Eng.</i> , 1936, 43 , 560.	