譯文及資料

生ゴム、ゴム配合物及充填物中のマンガンの測定

P. Dekker

R. Chem. Tech., 1940, **13**, 430

鹽 口 好 美 譯

(1) 緒 論

マンガン化合物がゴムに破壊作用を及ぼすと言ふ事は多數の研究者に依り證明されて來た。Bruni 及 Pelli-zola 兩氏⁽¹⁾は生ゴムが示す粘着性はマンガンの存在に基因するものであると發表した。正規の状態に於ける栽培ゴムは 0.0001~0.0003 % のマンガンを含含有して居るが、一様に強い粘着性を示す傾向のある物は 0.01~0.02 % のマンガンを含含有する事が發見された。又稍々或は不規則に粘着性を示す等級の生ゴムは 0.001~0.005 % のマンガンを含含有して居る事も發見された。

之に對して Kirchhof 氏⁽²⁾は粘着程度の異なるゴム試料に就き試験の結果、マンガン含有量は Bruni 及 Pelli-zola 兩氏の指示した制限量よりも少かつた事を確實に發見した。然しながら Kirchhof 氏は之等粘着性を示すゴム試料の鐵分含有量は完全級のゴムの鐵分よりも 5~10 倍大きい事を發見したので彼は此の高率の鐵分が粘着化に活動的の役割を演じ、而して此の鐵分は原から第一鐵の状態で存在して居た如く思考されると提言した。更に Kirchhof 氏はマンガンに依る加硫ゴムの被害を確めた。その研究の結果彼は 0.05 % (配合物のゴム含有量に對し) 位のマンガン含有量は加硫ゴムに於ても危険視すべきで、比較的多量の酸化鐵が存在して居る場合は特に甚だしいと結論した。

Taylor 及 Jones 兩氏⁽³⁾は各種金屬鹽を以て老化試験を行ひ 0.1 % のオレイン酸マンガンが存在して居る時には Bierer-Davis 法の老化試験に於ける破壊効果が顯著であつたが Geer-Evans 法では夫れ程でも無かつた事を發見した。續いて Sackett 氏⁽⁴⁾に依り 0.0218 % のマンガンを含むゴムを使用して造つたゴム配合物に就き大規模の老化試験が行はれた。此の高率のマンガン含有量は栽培地に於てマンガン含有水を使用したのに基因する。此のゴムに正規の生ゴムを混合するとマンガン含有率の低いゴム混合物が得られる。

0.0044 % のマンガンを含み且つ充填物の無いゴム配合物を マーカプトベンゾチアゾール或はデフェニールグアニジンで加硫し之を Bierer-Davis 法及び Geer-Evans 法で老化した處抗張力が可成り低下する事を示した。促進劑を含まない混合物の抗張力の低下は非常に少なかつた。又マーカプトベンゾチアゾールを促進劑として加硫し且 0.01 % のマンガンを含むタイヤ接地ゴム配合物は同や老化條件で殆ど抗張力の低下を見なかつた。

上述の事實はマンガンが有害な影響を及ぼす事を明確に示して居るけれ共許容し得るマンガンの最大含有量に就いての問題は尙未決定の儘残つて居る。茲で得られた唯一の印象はマンガンが加硫ゴムに於けるよりも生

ゴムに於て大なる有害作用を呈すると言ふ事である。銅の場合に於ける様に總べてのマンガン化合物は有毒でないからマンガンの最大許容%の設定は常に推理的の物である。和蘭政府ゴム協會に於ては或る物質のマンガン含有量は比重 1.4 の濃硝酸に可溶のマンガンのみを表はす。因みに此の硝酸に不溶のマンガン化合物は安定でゴムに有害な影響を及ぼさない。

(2) マンガン含有量の測定法

1. 和蘭政府ゴム協會法

長期に亘つて後述の 2 方法が和蘭政府ゴム協會に依り採用された來た。

(a) 充填物中のマンガンの測定 グリフイン型のピーカーに試料 5g 及比重 1.4 の硝酸 25cc を取入れ、此の混合物を湯煎上で殆ど蒸發乾涸する迄加熱した後、之を水 40cc 及 20% 硫酸 3cc で處理してグーチ坩堝で濾過し、此の濾液に 10% 硝酸銀溶液 1.5cc を添加し濾紙の數片と共に煮沸する。鹽素化合物の含有量が大なる時には豫め鹽素含有量を測定して置き此の鹽素を沈澱するに必要な餘分の硝酸銀溶液を加へる。更に今一度溶液を濾過し水で稀釋して 100cc となし此の溶液 20cc (原の試料の 1g に相當する) を白色の磁製坩堝に取り、之に比重 1.2 の硝酸 5cc 及約 0.5g の過硫酸加里 ($K_2S_2O_8$) を添加して時計皿で坩堝に蓋をなし湯煎で 10 分間加熱する。第 2 の坩堝に約 25cc の水を入れ試料の坩堝の色と同一になる迄 0.01 規定の過マンガン酸加里溶液を精密ビュレット或は目盛ビュレット (容量 1cc) から滴下する。之に要した 0.01 規定の過マンガン酸加里溶液 1cc は試料 1g に於けるマンガンの 0.011% を表はす。

若しも過マンガン酸加里溶液が 1cc 以上必要なる時には試料の溶液を水で稀釋してマンガンを大體測定した後前回よりも少量の溶液に就き測定を繰返す。茲で此の少量の溶液を水で稀釋して 20cc にするのであるが其の溶液 20cc 中には 20% の硫酸 0.5cc 及 10% 硝酸銀溶液 0.3cc を共存させる様に注意せねばならぬ。

(b) 生ゴム、ゴム配合物、配合劑及ゴム引き布中に於けるマンガンの測定 試料 5g を磁製坩堝中で燒き其の灰分が 5% 以上の場合には其の灰分を前掲の充填物に對する方法で處理する。灰分含有量が 5% 以下の場合には此の灰分を比重 1.4 の硝酸數 cc で處理し湯煎上で蒸發乾涸した後殘渣を比重 1.2 の硝酸 4cc、水 10cc、20% 硫酸 0.5cc 及 10% 硝酸銀溶液 0.3cc の混合物で處理し、此の混合物を湯煎上で數分間加熱した後濾過し其の濾液を水で 25cc に稀釋し之に約 0.5g の過硫酸加里を添加して既述の如く磁製皿中で測定を行ふ。

若しも此の溶液の色が 0.01 規定の過マンガン酸加里 1cc を含む標準溶液と同一なれば試料は 0.0022% のマンガンを含んで居る。此の方法は主に Wester 氏⁽⁵⁾の發表した論文より考案された事に注目せねばならぬ。同氏に依れば灰分を 25% 鹽酸に採り之に少量の硫酸を添加した後濃縮して過剰の硫酸を蒸發する。0.02~0.03 mg のマンガンに依る着色は空氣に曝露すると微弱になるからマンガンの測定は密封した比色管で行はねばならぬ。

生ゴムの場合には硝酸で濃縮しても同一の結果を生じ従つてマンガンは硝酸に完全に溶解する事が判つた。0.01mg の如き少量のマンガンであつても 0.01 規定の過マンガン酸加里液との比較が過硫酸加里に依る酸化直後に行はれるならばゴム協會法で精密に測定される事が證明された。

2. 硝酸-過酸化鉛法

マンガン測定用の硝酸-過酸化鉛法は數人の研究者に依り採用されて來た。Kluckow 及 Siebner 兩氏⁽⁶⁾は

次の方法を採用した。布 1,000 cm² の灰分、10 g の有機染料、1~2 g の無機顔料或は填料を比重 1.2 の硝酸 35cc、過酸化鉛の充分な刀尖量及少量の硝酸銀溶液で處理し、此の混合物を 5 分間煮沸した後目盛シリンドーに移し、暗所に放置して沈降させ透明な溶液をデュボスクブランデシリンドーに注ぐ。一方他のブランデシリンドーに既知濃度のマンガン溶液を入れる。遠心分離法に依り過酸化鉛-硝酸銀沈澱を分別するのが有利で斯くして比較試験用の透明溶液を得る事が出来る。

Kluckow 及 Siebner 法及ゴム協會法の兩者に就き磁製坩堝中にて行ふ比色試験を除き比較試験を行つた。更に又酸化劑として過酸化鉛を用ひ次の方法でゴム協會法を實行した。濾液 20cc に比重 1.2 の硝酸 10cc 及充分な刀尖量の過酸化鉛を添加し 5 分間煮沸した後之を目盛圓壺に移して暗所に 1 時間放置し磁製坩堝を用ひてマンガンの測定を行つた。其の結果を第 1 表に示す。

第 1 表 Kluckow-Siebner 法及和蘭政府ゴム協會法に依るマンガンの測定

試 料	Kluckow-Siebner 法		和蘭ゴム協會法	
	A %	B %	過硫酸加里法 %	過酸化鉛法 %
酸 化 亜 鉛				
No. 20	混 濁	0.002	0.002	0.002
No. 22	"	0.011	0.012	0.012
No. 23	ナ シ	ナ シ	ナ シ	ナ シ
ホ ワ イ チ ン グ				
No. 4	0.015	0.016	0.015	0.015
No. 7	0.019	0.021	0.019	0.020
硫 酸 バ リ ウ ム	混 濁	0.004	0.004	0.004
酸 化 鐵				
No. 2	0.007	0.008	0.008	0.008
85 %	混 濁	0.004	0.004	0.004
96 %	"	±0.001	* 0.0015	0.0015
98 %	"	±0.003	* 0.0025	0.0025

A 1 時間放置後

B 1 時間放置し遠心分離したる後

* 試料の色は過マンガン酸加里の色と全く同一でなかつた

第 1 表に依れば過硫酸加里法と過酸化鉛法との兩結果が一致して居る事が判明する。併しながらゴム協會法に於て過酸化鉛が使用された時には放置時間を延長し、上澄液と沈澱物とを分別する爲に注意して傾斜法を行つても尙溶液は屢々混濁して居た。第 1 表は又 Kluckow 及 Siebner 法に於ける此の困難の更に大なる事を示し従つて此の場合には遠心分離法を必要とする。過硫酸加里に依つて酸化された溶液の色は磁製坩堝にて測定するのに適して居るから此の方法が推奨される。Kehren 氏⁽⁷⁾も亦織物中のマンガンの測定に過硫酸加里に依る酸化を推奨して居る事を附記して置く。

3. 分解法に依る全マンガンの測定

數人の研究者が灰分を曹達-加里混合物で分解してマンガンを測定したから其の結果を第 2 表に比較して示す。

第 2 表の數値から觀ると曹達-加里混合物で分解した物はマンガン含有量が可成り高く特にクレイの時に之が甚しい事が判る。然しながら珪酸鹽中に含まれて居るマンガン化合物は有害な影響を及ぼさない様である。

第2表 マンガンの測定

試料	硝酸にて蒸發後 (ゴム協會法)	曹達-加里混合物 に依る分解後
暗箱布 No. 1	0.0011 %	0.0024 %
暗箱布 No. 2	0.0004 "	0.0015 "
外 套	0.0022 "	0.0043 "
ベントナイトクレイ	0.0063 "	0.010 "
デボライトクレイ	0.0003 "	0.012 "
チャイナクレイ	0.0004 "	0.011 "

曾て銅⁽⁸⁾の測定に關聯して記述した如く、マンガンの分解に就き信頼し得る方法が考案されるならば夫れは非常に望ましい事である。

4. 過沃素酸加里に依る酸化

過沃素酸加里 (KIO_4) は Richards 氏⁽⁹⁾に依り無色のマンガンイオンを赤色の過マンガン酸イオンに酸化するのに用ひられた。此の酸化劑は其の他多數の研究者に依つても同様に利用されて來たが酸化工程中に於ける酸、時間及温度は夫々異つて居た。Bishop 及 Sekar 兩氏⁽¹⁰⁾は生ゴムの灰分を硝酸と硫酸の混合液に溶解し、水で稀釋した後濾過してその濾液に過沃素酸加里を添加し一夜放置してから比色法でマンガンを測定する。Harry 氏⁽¹¹⁾は灰分を硝酸で處理して濃縮し、鹽酸と硫酸とを添加して硫酸蒸氣が完全に追出される迄蒸發を行つた後殘渣を水にて抽出し濾過し、濾液を濃縮して 10 cc となし之に過沃素酸加里 0.3 g を加へて 30 分間煮沸する。

米國材料試驗協會の標準法⁽¹²⁾に依れば 85% 磷酸 15 cc と濃硝酸 5 cc との混合液で灰分を處理し、水で稀釋して濾過しその濾液を 100 cc にしてから過沃素酸加里 0.5 g を添加し、1 分間煮沸した後 5~10 分間暖い儘で放置する。

和蘭政府ゴム協會に於てはマンガンの測定は過沃素酸加里が過硫酸加里の代りに使用される以外は鑛物質填充料に對して記載した方法で正確に實施される。試験溶液を湯煎で 15 分も加熱すれば殆ど無色となるが更に加熱を 2 時間繼續した後マンガンの測定を行ふ。第 3 表は代表的の試験結果を示す。

第3表 マンガンの測定

試料	過沃素酸加里	磷酸-過硫酸加里	ゴム協會法過硫酸加里
修繕布 No. 1	0.0005%	0.0011%	0.0011%
No. 2	ナシ	0.0004 "	0.0004 "
外 套	0.0020 "	0.0022 "	0.0023 "
ベントナイトクレイ	0.0065 "	0.0065 "	0.0066 "
デボライトクレイ	ナシ	0.0004 "	0.0004 "
チャイナクレイ	ナシ	0.0004 "	0.0004 "
ベ ン ガ ラ	±0.005 "	0.065 "	0.070 "

Kehren 氏⁽¹³⁾は正磷酸の添加は過マンガン酸鹽の生成を容易にすると述べて居るが、それは二酸化マンガンを磷酸に溶解し堇色の 7 價マンガン鹽特有の色を生成するからである。之に依つて考察するに過硫酸加里に 75% 正磷酸の 2 滴を添加して別系統のマンガン測定を行ふ事が出来る事になり其の方法に依る試験結果を第 3 表に纏めて居る。

第3表に於ける數値から觀ると過沃素酸加里が使用される時には少量のマンガンが遁れる事が明瞭である。又溶液に酸化鐵が存在すると褐色の沈澱を生成する。磷酸を添加して得た結果は夫れを添加せずに試験した結果と一致する。然しベンガラ中のマンガンを測定する場合には磷酸を添加した試料の方の色が明瞭且安定にして、實際蓋無し坩堝に2時間放置しても殆ど褪色しない事に注意せねばならぬ。従つて正磷酸の添加が推奨される譯である。

(3) マンガン測定の結果

和蘭政府ゴム協會は前にマンガンの許容量を 0.01 % と決定したけれ共最近の多數の研究に依れば充填物及配合藥品等のマンガン含有量は一般に此の許容量よりも可成り少ない事が判つた。ホワイチング、ベンガラ、クレイの如き充填物及之等の材料を含むゴム配合物は屢々 0.01 % 以上のマンガン含有して居る事が發見された。

第4表 ゴム工業に於ける各種原料及製品のマンガン含有量

試料	試験回数	ナシ	0~ 0.001%	0.001~ 0.002%	0.002~ 0.005%	0.005~ 0.01%	0.01% 以上
生ゴム(ファーストラテックス)	60	4	56	0	0	0	0
硫黄	3	1	2	0	0	0	0
促進劑	46	30	12	2	0	2 ^a	0
老化防止劑	22	16	6	0	0	0	0
可塑劑	21	16	3	1	0	0	1 ^b
有機青色染料	6	2	2	1	1	0	0
有機赤色染料	10	7	3	0	0	0	0
有機綠色染料	5	0	2	0	2	1	0
バライト	43	0	32	6	3	2	0
デボライトクレイ	16	13	3	0	0	0	0
ベントナイトクレイ	6	0	0	2	2	2	0
タルク	10	1	7	2	0	0	0
ホワイチング	11	0	2	1	1	1	6 ^c
亜鉛華	10	7	1	0	1	0	1 ^d
酸化チタニウム	3	3	0	0	0	0	0
ガスブラック	24	21	1	1	1	0	0
ベンガラ	13	0	1	0	4	2	6 ^e
珪酸	10	1	4	4	1	0	0
ゴム引布	35	0	31	4	0	0	0
プラスチックパッキング環	52	2	35	15	0	0	0
床敷きゴム	54	6	12	4	8	20	4 ^f

a=0.007, 0.0066 b=0.022- c=0.012, 0.013, 0.025, 0.027, 0.033, 0.037 d=0.013

e=0.013, 0.014, 0.014, 0.025, 0.031, 0.034 f=0.012, 0.013, 0.013, 0.016

第4表には各種充填物、配合藥品及ゴム工業製品に就いてのマンガン含有量の測定結果を摘要して居る。其の分析結果をマンガン量の多少に依り6群に分類した。

第4表の數値から觀ると各種材料のマンガン含有量は相當異なるけれ共一般には非常に低く實際 0.002 % 以上のマンガン含有量は甚だ少かつた事が判る。生ゴム即ちファーストラテックス、クレープ、ファーストラ

テックスシート及蒸發ラテックスは 0.0001~0.0002% のマンガンを含むに過ぎない。

各種配合薬品のマンガン含有量は相當低く 0.002% 以下で多くの場合マンガンを見付ける事が出来なかつた。之に反して有機染料及無機填料の多數は 0.002~0.005% のマンガンを含みホワイチング、コロイドクレイ及ベンガラ或る種の試料は此の範圍を遙かに越えて居た。床敷きゴム試料のマンガン含有量は特に高く其の多數は 0.005% 以上であつた。此の高い數字はホワイチングの如き不純物の多い填料を使用したのに基因して居る。床敷きゴムに完全な自然老化性を賦與する爲にマンガンの含有許容量を設定するのが望ましい。

第4表に摘要した分析の實驗結果に基づき和蘭政府ゴム協會は最近マンガンの最大許容量を次の如く設定した。

	最大許容量
生ゴム (ファーストラテックス)	0.001%
促進劑、老化防止劑、可塑劑、硫黃、カーボンブラック、ゴム引き布	0.002
有機染料、無機填料、ゴム配合物、ゴム製品	0.005
ホワイチング、ベンガラ	0.01

(4) 結 論

無機填料、配合薬品、生ゴム、ゴム配合物及ゴム引布のマンガン測定の大略を記載した。此の方法に於て Kehren 氏が提言した如く無色のマンガンイオンを赤色の過マンガン酸イオンに酸化する爲に過硫酸加里及正磷酸 2 滴の使用が望ましい。過沃素酸加里を使用すると少量のマンガンを遁れ去る怖がある。

硝酸に依る濃縮及鹽酸と少量の硫酸に依る蒸發との間には大きい相違は無い。併しながら灰分を曹達加里混合物で分解するとマンガン含有量は相當高くなるが、之は明かに珪酸鹽中に包含され且無害であると見做されて居るマンガン化合物に依るものと思考される。従つてマンガン化合物の信頼し得る分解法の出現が望ましい。

多數の各種材料に對するマンガン量の分析結果を表示し和蘭政府ゴム協會に依り設定された各種材料のマンガン最大許容量を示した。

著者は此の研究を行ふに當り懇切なる援助を賜つた協會の支配人 A. van Rossen 氏に深甚の感謝の意を表す。

引 用 文 獻

- (1) Bruni & Pellizola: *I. R. J.*, 1921, **62**, 101
- (2) Kirchhof: *Kauts.*, 1931, **7**, 26
- (3) Taylor & Jones: *I. E. C.*, 1928, **20**, 132
- (4) Sackett: *I. E. C.*, 1935, **27**, 172
- (5) Wester: *Biochem. Z.*, 1921, **118**, 558
- (6) Kluckow & Siebner: *Kauts.*, 1931, **7**, 224
- (7) Kehren: *Melliand Textilber*, 1936, **17**, 726

- (8) Dekker: *Kauts.*, 1933, **14**, 80
- (9) Richards: *Analyst*, 1930, **55**, 560
- (10) Bishop & Sekar: *J. R. Res. Inst. Malaya*, 1931, **2**, 239
- (11) Harry: *J. S. C. I.*, 1931, **50**, 434 T
- (12) *Amm. Soc. Testing Materials Standards on Textile Materials*, 1936, **201**
- (13) Kehren: *Melliand Textilber*, 1936, **17**, 727