譯 文 及 資 料

ブ チ ー ル ラ バ ー

R. Thomas, I. Lightbown, W. Sparks,
P. Frolich & E. Murphree

I. E. C., 1940, **32**, 1283

古川 藤之助・金子 秀男 譯

米國の天然ガス利用の新合成ゴムの紹介。全貌と言ひたいが、製法、成分は秘中の秘、稍々宣傳的内容の盛られた「良い物のづくし」の嫌ひがあるが、この種の文獻としては可成りまとまつてゐる。ゴム屋さんが讀んで「親切過ぎる」説明振りの點もあり、老化試験法など疑問な所もないではないが合成屋さんの書いたもので、この方が時局柄必要かと思つて克明に直譯した。アチラでさへ「ブチールラバーの使用は軍事資材に限り制限することあるべし」などと、景氣の良い事を見せてゐる。兎に角合成ゴムもいそがしくなつた。(譯者)

序 論

現在の合成ゴム技術の目的は「ゴム類似物質を合成する」と「ゴムその物を合成する」との二大イデオロギーに區別される。彼のウィリヤムス氏⁽³²⁾が約 50 年前イソプレンがゴムの基礎的單位であることを發見してから、ブシャルダー氏⁽²⁾、チルデン氏⁽²⁷⁾、クラッハ氏⁽²⁸⁾、ホフマン氏⁽¹²⁾、マシウス氏⁽¹⁶⁾及びハリス氏⁽¹⁰⁾等の開拓者によつてイソプレンより「ゴムその物を合成する」爲に貴重な貢獻が爲されたが、一つとして合成の目的を達したものは無かつたのである。

所が前者の「ゴム類似物の合成」に於てはカンダコー氏⁽¹⁴⁾が、デメチールブタジエンから最初の商品として合成ゴム“メチールラバー”を合成し前歐洲大戰當時に先端を開いた⁽⁸⁾。

從來ゴムの諸性質は傳統的に、ゴム自身の高度の不飽和性に直接關連あるものと主張され多くの弾性に就ての學說⁽⁷⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾が不飽和結合より生ずる幾何的構造の歪、バネ等の作用に基いて論究されてゐた。然るにホイットビー氏⁽²¹⁾及びシュタウディンガー氏⁽²⁵⁾はこのゴム様性質に於ける不飽和度の重要性に就て疑問を懷く様になつた。其は不飽和の構造から當然弾性の豫想さるべき物質であるにかゝらず弾性の全く貧弱な實例に屢々會つたからである。我々の研究所 (Esso Laboratories) に於ても過去 10 年間、單なるモノオレフィン系炭化水素の重合研究の結果、同様な興味ある結論を得るに至つた。即ちブチレンの如きオレフィン系の高分子、直鎖重合物は不飽和性の貧弱なものにもかゝらず、ゴム様特質の多くを具備してゐる事が判明した⁽²¹⁾。不飽和性に就て唯一つ明白な事實は化學作用に對する鋭敏性で、天然ゴム分子に就ては決定的なものである。物理的性質例へば抗張力、弾性、反撥性、弾性殘留、X 線構造、機械的定位 (Mechanical Orientation)、電氣的性質、分別溶解度は、炭素-二重結合-炭素の配置關係に根本的な影響を持つてゐるものとは考へられない。但し飽和性重合物は不飽和性重合物のゴムの様な方法では硫化現象を呈する事は不可能である事が斷定的に證明された。

上記の事實及び他の研究より推して化學的不飽和性と言ふものは、硫化を行ふといふ見知から必要な條件であるが、又一方天然ゴム分子の最大の缺點たる不安定を起さしむる條件ともなる。ゴム製品の大部分を占むる軟質硫化ゴム分子は其の不飽和性はほんの一部分しか硫黄によつて利用されてゐない。ゴム硫化中に於ける不飽和性の低い且つ一定の消失は 1912 年 スペンズ及スコット氏⁽²²⁾によつて最初指摘され、ボググス、ブレーク兩氏⁽¹⁾及びブラウン、ハウザー兩氏⁽³⁾の其後の研究により強調されるに至つた。不飽和性の僅か 2~3% が消費される頃には概ね過硫化の現象が明かに示されてゐる。即ち殘餘の不飽和性の大部分は軟質ゴムの著しい化學的活性の原因となり、老化による劣化 (deterioration) 及びオゾンによる崩壊 (disintegration) も實はこの不飽和の特性に外ならない。又換言すれば強い氧化の如き化學藥品に對する抵抗の無い事及び熱に對して不安定な原因もこれから來てゐる。

斯る不完全な天然ゴムの模倣的合成より脱して一步進み我々の發見したオレフィン系重合による合成ゴムの研究を述べやう。

ブチールラバーの一般的性質

前述の如く、不飽和度は硫化に必要な最小限度に止め重合物全體として飽和性なゴム類似物を求めて行つた。硫化操作により不飽和性は完全に消失し、恰もパラフィン系飽和炭化水素の如き化學的に安定なゴムを得べきを豫想したのである。

此目的に對し、オレフィン系炭化水素を主體とし、少量のダイオレフィン系との共重合體をつくりブチールラバーの名稱を與へた。斯る意圖による研究方針は世界的に見ても全く新機軸を爲すものである。此重合に於ける技術に就ては後章で述べる。有機化學の炭化水素を多少でも知つてゐる者なら、合成ゴムの原料としてダイオレフィンよりも單一なオレフィン系のものが遙かに豊富で利用價値の多い資源である事に氣付かれるであらう。技術的興味の外に斯る經濟的有利な點も忘れてはならない。

「ブチールラバー」の名稱は一般の術語として使用して欲しい。オレフィンとダイオレフィンの割合を色々に變へて色々な性質を持つた「ブチールラバー」を合成する事が出来るが、特長とする不飽和性の制限に關する限り同一な基本性質を失はないものである。即ち石油系炭化水素 100% に對し 1~2% 不飽和度 (沃素價によつて決定) を有し 40,000~80,000 の分子量 (稀釋溶液に於ける粘度によつて決定) を持つ合成ゴムを限定して「ブチールラバー」の普通名詞を與へたい。

ブチールラバーは實際的には不純物を含有せず、無色無臭、外觀は天然ゴムのクレープに似てゐる。鎖狀炭化水素重合物である爲、比重は少く 0.91 と云ふ合成ゴム中での最低値を持つてゐる (後載寫眞參照)。

初めの不飽和度が前述の如く非常に小さく、然かも硫化行程中に、其が一層減少し或場合には全く消失するので硫化せるブチールラバーの化學的抵抗は極度に大きいものである。

即ちブチールラバーは硫化によつて非熱可塑性の強い彈性物になると同時に、本質的には化學上飽和同様な安定物となる事は眞實である。此事は物理的には、硫化せるブチールラバーは軟質硫化天然ゴムの如く、化學的にはエポナイトの如き物と考へて差支へない。濃厚な硫酸や硝酸の様な強酸を初め、オゾンの如き酸化劑その他の破壊性の強い藥品に對しても抵抗が非常に大である。耐油性は天然ゴムと同様鎖狀系炭化水素には何等の抵抗を持たぬがベンゼン、二鹽化エチレン及び酸化溶劑に對しては驚くべき抵抗を示した。

硫 化

硫化機能の最近の理論や飽和性重合物が普通の方法では硫化が出来ないと云ふ事實⁽⁴⁾から推して、硫化の可

能性が不飽和性と関係のある事は明白である。此説は第1圖に示す所の色々な不飽和度のブチールラバーの硫化時間が不飽和度の少い程長くかかる實例によつても承認される。

第1圖 ブチールラバーの不飽和度と硫化速度の関係

然し乍ら、硫化程度の決定必ずしも硫化可能性と一致せず、又普通行はれてゐる所の最適硫化に達する時間を抗張力によつて決める方法は實際のゴムの利用問題とは可成り掛け離れてゐる。最近の重合現象に對する學説⁽⁴⁾に依れば、分子一箇に就ての機能は、其機能を有する分子團の重量%に支配される。此事はブチールラバーの硫化に於て定性的に證明されたのである。或種の不飽和性物質で硫黄に對し反應性のある物を上記の例で添加して見た結果は餘り芳しくなかつた。例へば少量のオレイン酸やダイベンテンや天然ゴムを色々な場合にブチールラバーと共に硫化して見たが、之を妨害するのみであつた。所が反對に少量のブチールラバーを天然ゴムに添加した場合は何等の支障をも來さなかつた。

促進劑の選擇も亦ブチールラバーの配合に於ては重大な問題である。然かも天然ゴムとは異つて使用範圍は比較的制限されてゐる。第1表は普通の硫化促進劑のブチールラバー配合に對する大體の効果を比較したものである。

第1表 ブチールラバーに對する硫化促進劑の效果

促進劑	硫化狀態
テトラメチルチウラムジサルファイド	良
ジブチルジチオカーバミン酸亜鉛鹽	良
ブチルアルデヒドアニリン	不良、水泡
"P"	不良
チオカーバニライド	不良
ベンゾチアジールダイサルファイド+DPG	不良
キャブタックス+ツアッド	良
基礎配合 ブチールラバー 100、亜鉛華 5、ステアリン酸 3、硫黄 3、促進劑 1.0

第2圖 ブチールラバーA型の硫化に對する温度の影響

硫化温度は天然ゴムの場合より稍ゝ高温を必要とし、140～200°C (284～392°F) で實際的に行はれる。本研究の場合は

特に指定せざる限り 155°C (311°F) で硫化試験を行つたデーターである。大體この温度で硫化したブチールラバーの硫化状態は第2表及び第2圖に示された如く、天然ゴムをグアニジンやマーキャプトベンゾチアゾールで硫化した一般工業状況によく似た成績を與へるものである。

155°C の試験では 1～2 時間と時間を増加しても過硫化の傾向は認められなかつた。但しその觀察は特殊の型のブチールAの場合に限られ、他の型ではもつと短時間でさへ決定的に過硫化現象を示した。

第2表 ブチールラバーの硫化度に及ぼす温度の影響

硫化(分)	138°C		145°C		150°C		155°C	
	T _B lb/in²	E _B %	T _B lb/in²	E _B %	T _B lb/in²	E _B %	T _B lb/in²	E _B %
15	硫化せず		1300	1270	2400	1130	2780	1070
30	1400	1260	1970	1080	3350	1090	3540	1000
60	2720	1180	2640	1000	3360	970	3510	980
120	2930	1030	3360	980	3620	980	3640	970

老化及び他の化学作用に対する抵抗

デュフレーズ氏⁽⁶⁾はゴムの酸化機能に就て次の意見を述べてゐる。「ゴムの空氣中に於ける作用を了解する爲には、其化學的構造が本質的に自觸媒作用を爲す事實を見逃してはならぬ。其活性は時々休止されてゐる場合があるが、僅かの刺激に依つて活動を初めるばかりの用意が出来てゐるのである。

ゴムの老化に關する多數の文獻を此處に述べる事は出来ないが、老化現象に二つの型即ち粘着化と硬脆化の種類のある事が一般に知れてゐる。此の異つた現象をシュタウディンガー氏の研究⁽²⁴⁾から總括すると、「長分子の長さを短縮する様なあらゆる作用は粘着化を示し、反對に長さを伸張する様なあらゆる作用は硬脆化を示す。天然ゴムの場合この二つの變化は同時に起るのが普通である。所がブチールラバーに於ては之が別々に起き、不飽和度の低いものは熱、光、空氣等の激烈な作用を受けると、粘着性の老化のみを受ける。天然ゴムの場合は斯る場合、硬脆化性老化を示すのが普通で、之の點不飽和度の多少といふことと關係があるだらう。ブチールラバーの老化現象に就て更にデュフレー氏の説明を更に引いて⁽⁶⁾結論とするならば「オレフィン系物質は其二重結合が縮合に依つて飽和され易い傾向を持つてゐる爲に自動的酸化を受け易い。之は相當高分子を持つ、乾燥性油の場合でも又最も單純な一分子のエチレンの誘導體で同様の反應性を持つ。故に過度の不飽和性を何等かの方法で除き得るならば、ゴムの老化の大部分の原因から免がれる事が出来るのである。一般的に言ふならば、ブチールラバー硫化物は最良の老化防止劑を配合した天然ゴム硫化物より耐老化性が大きいので、老化防止劑の添加を必要としない。若しフェニール-β-ナフチルアミンの様な酸化防止劑を、最も不飽和度の低いブチールラバーに配合した場合、その結果は寧ろ不規則で、或場合良かつたり、又惡かつたりする。何れにしてもブチールラバーに於ては老化防止劑の價値は天然ゴムの場合程重大なものでない。

實驗室に於て標準的なパイヤーデビスの促進老化試験器で 70°C (158°F) 酸素 300 lb/in² の下に 14 日間といふ天然ゴムでは想像も附かぬ程の激烈な耐老化試験を行つた。何となれば普通の 48、72、及び 96 時間の様な天然ゴムの場合の時間では何等認むべき變化が生じない爲である。第 3 表はそのデータの比較である。

第 3 表 天然ゴムとブチールゴムの老化性の比較 (ギヤー氏法)

配 合	抗 張 力 (lb/in ²)			
	老化前	14日、70°C	7日、100°C	24時間、150°C
天 然 ゴ ム				
No. 1 純ゴム配合	3400	2500	0 (脆化)	熔融
No. 2 耐熱性ゴム配合	2700	2780	0 (脆化)	同上
ブ チ ー ル ゴ ム				
純 ゴ ム 配 合	3500	3500	2870	熔融
85 % カルセン配合	2300	2320	1800	同上
50 % ガステックス	2600	2300	2300	660
85 % ガステックス	2000	1800	1800	670
50 % ガスブラック	3300	3000	2720	920
85 % ガスブラック	2600	2260	2180	1330
50 % 亜鉛華	3340	2850	2040	熔融
85 % 亜鉛華	3100	3000	2350	同上
50 % P-33	3000	2560	2000	440
85 % P-33	2300	2000	1870	620
50 % リトホン	3300	3150	2300	熔融
85 % リトホン	3000	2560	1870	同上

一般にブチールラバーは優れた耐熱、耐老化性を持つてゐる。加熱温度の變化即ち 70~100°C でブチールラバーの物理的性質は殆ど變らぬが天然ゴムの場合は第 3 表の如く、全く問題にならぬ程低下してしまふ。

特に純ブチールラバー配合と純天然ゴムの耐熱配合を比較するならば、70°C で 2 週間後の抗張力は兩者とも低下が認められぬが、温度を 100°C に上昇するとブチールラバーは初めの強度を維持してゐるが、天然ゴムの場合は脆化してしまふ。

日光龜裂試験に於て同様にブチールラバーは解重合を僅か受けるが、カーボンブラックを 30% 内外添加する事に依つて免がれる。斯る場合 4 ケ月間直射日光に曝露しても、天然ゴムのタイヤトレッド配合の 1 週間の曝露よりも少い龜裂を示すに過ぎなかつた。

老化に對して或種の金屬の甚しい觸媒作用は公知の事實であるが⁽¹⁷⁾⁽²⁶⁾、ブチールラバーに於ては第 4 表に示す如く、銅、マンガン及コバルトの鹽類を加へても、初めの抗張力をよく維持する事が實證された。天然ゴムの場合なら全く分解して崩解するのが普通である。

比較實驗の爲に 0.5% の石炭酸硫化物のマンガン鹽及び 0.5% のオレイン酸の銅鹽を兩方のゴムに添加した。天然ゴムの場合は 95°C のギャーオーザンで 14 時間後、殆ど抗張力の測定が出来ぬ程、老化が甚しいのに對し、ブチールラバーに於ては、同様の條件で 7 日間経ても變化が少かつた。又他の例では、石炭酸硫化物のコバルト鹽を 1% 添加し、ピーヤーボンペで 72 時間促進老化試験を行つた所、天然ゴムの試料は崩解してボンペの底へ落ちてしまつた。斯る金屬鹽の觸媒的促進作用はゴム分子中に過剰にある不飽和度に關係のある事は明白である。

オゾンの作用が又ゴム分子中の高度の不飽和性に特徴づけられてゐる事もハーリス氏⁽⁹⁾に依つて巧妙に實證されてゐる。又シュタウディンガー氏の意見に依れば⁽²⁴⁾、高分子物質を極僅か切斷しても酸化を受け易くなるが、之は僅かの殘存不飽和性を持つ重合物が分裂によつて生成し、之がオゾンと親和力が強い爲に作用を受け易くなるのだらうと言つてゐる。ブチールラバーに於ては不飽和度に依る各種の耐オゾンのゴムを調製して見たが何れも所期の目的を達する事が出来た。この成績の一端は第 4 圖を參考とされたい。

第 3 圖 50% カルセンの充填配合物の老化と抗張力の關係

第 4 表 ブチールラバーの酸素による老化に對する金屬鹽の影響

試料番號	% 金屬鹽	老化方法	抗張力 lb/in²		伸長率 %	
			初	老化後	初	老化後
461	なし	7 日、ギャー 95°C	2110	1880	1000	1000
470-A	1% オレイン酸銅鹽	同 上	2070	2380	1000	1000
473	0.5% 石炭酸硫化物マンガン鹽	同 上	2250	2000	950	1020
	同 上	92 時間、ピーヤー 70°C	2250	2140	1050	1070

ブチールラバーの優秀な特長の他の一つとして、之れも又飽和性と密接なる關係のあるものであるが、酸に對する顯著な抵抗力を挙げやう。我々の知れる範圍では、硫化の出来る可塑物質中の唯一の完全な耐酸材質である事を確信す。今天然ゴムの軟質硫化物を濃厚な硫酸或は硝酸中に入れるならば、ゴムとしての有用性は僅々數時間、甚しい場合は數分間で消滅去るのである。斯る場合に於てもブチールラバーの硫化物はよく數ヶ月間の抵抗力を維持してゐる。第 5 圖及び第 6 圖はその一例である。

第4圖 オゾン化空氣に對する曝露試験 (2%)

(A) 天然ゴムカーボン配合 4 分後(龜裂) (B) 天然ゴム純ゴム配合 4 分後(離脱) (C) ブチールラバー純ゴム配合 1.5 時間後(小龜裂) (D) ブチールラバーカーボン配合 1.5 時間後(變化なし)

(上圖) 屈撓試験 3,000,000 回後、左: 天然ゴム龜裂後離れたるも、右: ブチールラバーの不變化を示す

(下圖) オゾン中に 8 分後曝露せるもの、左: 天然ゴムのオゾン龜裂、右: ブチールラバーの不變化を示す

ブチールゴム

天然ゴム

ブチールラバー [天然ゴム
第5圖 濃硫酸に 10 日間浸漬比較

處理前 處理後 處理後 處理前
第6圖 濃硝酸、室温 20 時間浸漬比較

加工性 (Processing)

ゴムの加工性がゴム溶液の粘度に關係のある事が初めてシドロウィッチ、ゴールドバロー兩氏⁽¹⁹⁾によつて 1909 年唱へられてから、其の後シュタウディンガー氏⁽²³⁾はこの加工性を分子量の測定と結び付けて考究した。ブチールラバーに於て同一型の不飽和度のものに就ては、其加工性が略々分子量に比例する事は大體に於て誤りのない所である。然し概念として天然ゴムと異なる點は、素練りの不必要な事でロール上で薄く巻きついたら、すぐ配合剤や硫化剤を添加して差支へない。未硫化の生の状態では特異な熱可塑性を示し、温度の上昇で變調を來す。之はロール作業で容易に觀察され、初めロール上で冷い時には、硬く凸凹があり、ロールの廻轉と共に、内部摩擦で 80~100°C に加温すると軟く平滑になる。然し乍ら若し 100°C 以上に加熱されると再び脆く硬く成る。此事實は熱可塑性の一種の可逆變化と言へる。

抗張力

實驗室に於ける抗張力とゴムの實際的價值は必ずしも一致するものではないが、簡易で標準な方法であるから普通行はれてゐる。尙理論的には抗張積や扯斷力で表はすのが有意義である。第 2 表に見る如く 3600 lb/in² や 1000 % の優れた數字を得る事はさしたる困難でない。この點天然ゴムの及ぶ所でない。

ストレス、ストレーン曲線

第 7 圖に見る如くブチールラバーのストレスストレーン曲線は天然ゴムとは異つて 500~700 % のストレーン(伸長)に達するまで、ストレス(抗張力)が少さく、この點から切斷する迄の曲線が天然ゴムの全體の曲線に似てゐる。この二つの型の曲線の相違が實際上の應用にどんな關係があるか未だ知られてゐない。ウイーガンズ氏⁽³¹⁾は理想的なゴム配合物はフックの法則に従ひ、ストレスストレーンは曲線ではなく、直線と與ふべきであると述べてゐる。之に對して、シェパード、ストリート及シャープの三氏⁽²⁰⁾は反對の意見を述べ「ゴムのタイヤとしての摩滅に耐ゆる最も價值のある性質は弾性で衝擊を吸收し去る性能で單なる機械的の強度ではない」と言つてゐる。天然ゴム及びブチールラバーのカーボンブラック配合で硬度及び屈撓性の試験に於ても次に述べる如く衝擊吸收の能力は重大なものである。

第 7 圖 天然ゴムとブチールラバー各種のストレスストレーン特性

衝擊吸收能力

我研究室では簡單な方法で測定した。試料の寸法は $3/4 \times 3/4 \times 1/2$ in、水平の鋼鐵板で平にしつかりと保持し、その上に、重量 30 lb の平な鋼鐵板を 6 in の高さから試料ゴム面に落下せしめその衝擊の影響を試験して見た。可成り正確に結果が得られたが之を總括すると次の三項となる。

1. ブチールラバーで 80 % のガステックス或はガスブラックを配合せるものは、天然ゴムで前記カーボンを 50 % 配合せるものよりも、遙かに優れた衝擊吸收能力を示した。
2. 配合剤の増量は衝擊抵抗を増加す。
3. 實驗室的の試験で、衝擊抵抗と摩滅抵抗との間に定量的な關係は認められなかつた。然し一般に、配合剤の多い場合程、兩方の抵抗が良くなつた。

充填剤と補強剤

今迄述べたブチールラバーは比較的配合剤の少い基礎的な場合であつたが實際の工業化に當つては多くの充

増劑と補強劑による配合技術を天然ゴムの場合の如く必要とするものである。普通天然ゴムに用ひられる殆んどすべての配合劑が使はれるが、その効果に於て稍々趣きを異にする事があるから注意を要す。カーボンブラックを一例として挙げると、天然ゴムを補強する種類のカーボンはブチールラバーに應用して、例外としては或種の促進硫化物を除き、一般に補強の目的を達する事が出来ない。不活性の充填劑に就ては大した差異は無い。

カーボンブラックの重要性を持つことは天然ゴムの場合と同様で一般に合成重合物は相當過剰に添加しても硬くならず、屈撓性も優れてゐる。ブチールラバーに於ては 100 % 重量容易に配合が出来、硬度もショアーで 65° 以上に硬化せず、天然ゴムのカーボン 50 % 配合よりも屈撓抵抗その他勝つてゐる。

抗張力は既に述べた如くカーボンブラックを加へても大して増加せしむる事は出来ぬが、他の機械的補強効果は明かに認められた。例へば摩擦抵抗(實驗室的)、切斷抵抗、衝擊抵抗、等は最良の天然ゴム、カーボン配合の諸性質の程度には裕に向上せしめ得る。斯るデータはウィーガンズ氏に示されたストレス、ストレーン關係が必ずしも必要でなく、ゴムの實際の使用價値は他の實際的條件をも考慮すべきであるとのシェパード氏一派(前出)の説を裏書きするものであらう。

弾性、ヒステリシス損失、壓縮セット

弾性とは嚴密に言ふと、弾性的變形が加へた力を除くことによつて全く復の形に戻り得る性質で言葉の上では甚だ簡単であるが、之を實際に應用することは可成り困難な事である。ホーウィンク氏⁽¹³⁾は次の如く言つてゐる、「ゴムは高度の弾性體と言へるかも知れないが、其の變形の點から見て或特殊の場合を除き一般には眞の弾性物とは言へない」。鋼鐵は一見弾性體とは思へぬが復の形に戻り得る速度と完全さに關する限り、眞の弾性物と言はれてゐる。ホーウィンク氏は此等の事實を次の如く總括した。「物體が硬く丈夫な程、小さな外力による變形は完全に戻り得る。即ちより眞實な弾性を示す」

話を我々の得たストレス、ストレーン曲線に轉じやう。この曲線から伺はれる事は、天然ゴムがブチールラバーよりも硬く剛い性質を持つてゐる事である。ストレーン(變形)の小さい範圍では同じ變形に對して、天然ゴムの方が餘計のエネルギーを吸収され、弾性の豊富さが想像される。ゴム技術語で之を“腰が強い”(Snap or Nerve)と言ひ現はしてゐる。然し此事丈でブチールラバーが天然ゴムより弾性が劣つてゐると斷言する事は前述の鋼鐵とゴムを弾性的に區別する事と同様正確を期し難い。

ホイットビー氏⁽³⁰⁾は“弾性溫度”なる術語を用ひ、物體のゴム狀弾性を示す溫度の高低を以て弾性體の比較

チャンネルブラックの添加量

第8圖 ブチールA型の引裂抵抗の増加と抗張力の減少關係(カーボン増量による)

第9圖 ブチールA型にチタン白を配合せる場合の抗張力の關係

第10圖 ヒステリシス損失の比較

を試みた。其の後ローゼンベルグ氏⁽¹⁵⁾の“弾性温度範囲”の研究により、之が現今最も一般的に用ひられてゐる。潤滑油の粘度が温度によつて變化する如く、ゴムの弾性は温度によつて想像以上に差異を示すのである。ブチールラバーは天然ゴムよりも廣い“弾性温度範囲”を有し、 -80°F の如き低温度でも實用に適する程度の弾性を保持する事が判明した。第 6 表はこの試験データーの一例である。

ヒステリシス損失

ストレス、ストレーン曲線の往復を毎分 3 時の速度で行ひ、曲線の外れの面積を以てヒステリシス損失とする事は常識的な事柄であるが、ブチールラバーと天然ゴムを比較するならば第 10 圖の示す如く、天然ゴムの方が僅かに少かつた。装置の關係で速度の關係が制限されたし、ブチールラバーの配合も一種に限られ、目下引續き、ヒステリシス損失に就て詳細研究中である。

壓縮セツト

米國標準試験法 (A.S.T.M 法) に依れば 0.5 時の厚み、1 平方時の表面積のシリンダー狀の硫化物を鋼鐵の平行板の間に挟み、400 封度の力で壓縮し、 70°C で 22 時間維持す。其後取外して 30 分間放置後厚みを測定し、初めの厚みと比較するのである。代表的な天然ゴムとブチールラバー配合物の比較試験の結果は次の通りである。

試料番號	% ガスブラック	% 壓縮セツト	
		30 分後	1 週間後
天然ゴム、タイヤトレッド	約 50	8.7	6.4
813	60	7.6	4.3
814	70	7.6	4.8

屈 撓 性

ブチールラバーは特に優秀な屈撓抵抗を有す。次のデーターはデ、マチア型の試験器に依るもので、毎分 600 往復の速度で屈撓を行つた。試料は一流の天然ゴムタイヤトレッド配合とブチールラバーのトレッド配合を用ひて比較を行つたのが第 5 表及び第 6 表である。

第 5 表 天然ゴム及びブチールラバーの屈撓抵抗

	室 温 試 験		ビーヤーボンベで 14 日後 (老化)	
	天然ゴム	ブチールラバー	天然ゴム	ブチールラバー
% ガスブラック (ゴムに對する)	約 50	20	計 75	
% ガステックスカーボン	なし	55		
硬 度 (ショアー)	58°	60°		
最初の裂を生ずる屈撓回数	140,000	1,500,000	100,000	2,000,000
完全に裂け落ちる屈撓回数	850,000	5,000,000	400,000	4,000,000

第 6 表 天然ゴムとブチールラバーの屈撓試験に對する温度の影響

	高温 (100°C) 試験		低温 (-22°C) 試験	
	天然ゴム、 トレッド	ブチールラバ ートレッド	天然ゴム、 トレッド	ブチールラバ ートレッド
最初の龜裂	140,000	4,500,000 に至るも龜	90,000	1,000,000 に至るも龜
完全なる龜裂	2,800,000	裂を生ぜず中止す	260,000	裂を生ぜず中止す

上記の結果より見てブチールラバータイヤトレッド配合は激しい屈撓に耐へ、然かも老化によつて天然ゴムの場合の低下甚しきに對して少ししか抵抗の減少を示さない。又高温又は低温に於ける屈撓試験をも行つた。

この際屈撓試験器を特殊の恒温槽に入れて行つた。即ちブチールラバーの“弾性温度範囲”は非常に廣く此事は製品の實地試験に於ても概に證明済みである。

磨 減 抵 抗

磨減抵抗試験も實驗室と實地とは可成りの相違があるものだが一般的な比較の概念は充分得られるものである。前述の如く、ブチールラバーは天然ゴムに比較して多量のカーボンの配合が許容せられ、然かも、硬化の憂も少い。ガステックス或はガスブラックを 70~80% 加へても硬度はショアーの 60° 位で、天然ゴムのタイヤトレッドではカーボン 50% といふ所であらう。再三述べる如くカーボンによつてブチールラバーの抗張力は増加されぬが、この磨減抵抗は相當改良された。デュボンの“アブレーダー”型の試験器を使用し、一時間一馬力の仕事に就ての減少容積(cc)で表はす。勿論數字の少い程、磨減抵抗の大なる事を示すものである。

第 7 表 天然ゴム及びブチールラバーの磨減抵抗

試 料 No.	% ガステックス	% ガスブラック	磨減抵抗 (cc)	
			初 め	老化後*
天 然 ゴ ム	—	約 50	210	355
ブチール 769	60	15	136	96
〃 770	55	20	134	121
〃 773	55	20	122	131
〃 775	55	20	111	130

* ビーヤーボンブ 14 日間

第 7 表はその一例で代表的なトレッド配合に就て老化前、後の比較であるが、ブチールラバーに於てカーボンの増量により、天然ゴムの 210cc に對し平均 120cc 約半減の成績を與へてゐる。老化の影響も天然ゴムの場合程著しくない。單獨な磨減試験に基いて斷定を下す事は差支へるが、老化に就て磨減抵抗の低下する事のない事實は注目し値するものであらう。

引 裂 抵 抗

天然ゴムの場合と同様、カーボンの添加は又ブチールラバーの引裂抵抗を増加せしめる。實際的の配合量の範圍内では、其抵抗はカーボン量に比例すると言へるこの際抗張力の向上しないブチールラバーの特異性（特に不飽和性の低い型のブチールラバーに於て）を考慮して、配合量はバランスの採れる様にコントロールすべきである。

反 撥 性

常識的に見て、ブチールラバーは高度の弾性を有し従つて反撥性も優れてゐると言へる。室温では大した反撥性を示さぬが 100°C 近くになると天然ゴムと酷似した反撥性となる。普通の弾性體には斯る著しい變化がない即ち弾性と反撥性とは無關係な現象であると我々は結論してゐる。各温度に於ける反撥性の變化を第 11 圖に示した。尙 アサイメンの如き可塑劑を添加するとブチールラバーは室温でも反撥性を増加さす事が出来る(B圖)。

第 11 圖 A 反撥性試験の温度による影響

第 11 圖 B 同 上

吸水抵抗

タンクカーの裏張り、ホース類、ガスケット等の實際應用方面で吸水に對する抵抗は重要な問題である。特に、電氣關係のケーブル類に於て絶縁性を左右するものである。試験法として試料を沸騰水に入れ、1 週間放置後の重量増加%を測定し、第 8 表にそのデーターをまとめた。天然ゴムの配合は次の 2 種類で No. 1 は普通の純ゴム配合、No. 2 は耐熱性配合である。

	No. 1	No. 2		No. 1	No. 2
スモークドシート	100.0	87.5	エーザライト H. P.	—	1.5
亜鉛華	5.0	5.0	キャプタックス	1.0	—
ステアリン酸	1.0	—	ツアッド	—	3.0
パラフィン	—	2.0	硫黄	3.0	—
エーザライトパウダー	1.5	—			

ブチールラバーは純ゴム配合の外に色々な配合剤を 50% 添加せる試料を用ひて比較した。

第 8 表 沸騰水一週間浸漬による吸水量

配合種別	配合%	重量増加%	配合種別	配合%	重量増加%
天然ゴム No. 1	純ゴム	11.2	ブチールラバー	50 ガスブラック	2.4
" No. 2	純ゴム	12.6	"	50 亜鉛華	4.9
ブチールラバー	純ゴム	2.9	"	P-33	4.0
"	50 カルセン	5.4	"	50 リトホン	4.6
"	50 ガステックス	4.8			

譯者註 カルセン 脂肪酸石鹼膜を施した炭酸カルシウム

P-33 軟質カーボン、脂肪酸鹽膜を施せりと云ふ

溶剤抵抗

耐油性の點では優れた合成ゴムと言へないかも知れぬが次の如き興味のある特性がある。

1. 脂肪族炭化水素に屬する溶剤には天然ゴム同様、容易に膨潤するが、芳香族のベンゼン、トルエンの如きものに對しては現今ガソリンホースなどに使はれてゐる他の合成ゴムよりは抵抗が大である。
2. 窒素を含む溶剤例へばニトロベンゼンやアニリン等には侵されぬ。
3. ハロゲンを含む溶剤例へば二鹽化エチレンには比較的に侵されぬ。但し一般に膨潤度は天然ゴムより大きい。
4. 酸素を含む溶剤例へばエーテル、アルコール、エステルには一般に抵抗がある。

電氣的性質

ブチールラバーは飽和炭化水素で電解質を含まぬ點から想像の付く様に、獨得な電氣的特性を持つてゐる。

第 9 表は天然ゴムの純ゴム配合とブチールラバーの純ゴム配合の電氣試験の一覽表で、乾燥と濕潤の二つの場合に就ても併せて比較を行つた。

第 9 表 電氣性質 (1000 サイクルに於ける)

	ブチールラバー		天然ゴム	
誘電強度 (kV/mil)	0.6		0.5	
誘電恒數	乾 2.11	濕* 2.10	乾 2.46	濕 2.76
力率 (%)	0.04	0.05	0.04	0.16

* 蒸溜水に 88 時間浸漬後取出し、表面をふいて測定す

瓦斯透過抵抗

各種のガスに就て實驗を行つた結果はブチールラバーは天然ゴムより透過抵抗が優れてゐる。或場合などは瓦スの侵入が少く測定が殆ど出来ない程度を示した。精確な實驗數字は引續き行つてゐるが第 10 表に大體の透過抵抗の見當を附けて置いた。

第 10 表 純ゴム配合物を透過する比較

ガスの種類	天然ゴム對ブチールラバー
水素	10~12.5
ヘリウム	6~6以上

ガスの種類	天然ゴム對ブチールラバー
窒素	10~20
亜硫酸ガス	差極めて大

ブチールラバーの加工

ブチールラバーの原料性狀

(譯者註 絲を引いてゐるのに注意)

← 硫化

← ロール作業

ブチールラバー製品

← チューピング

現 状 と 將 來

ブチールラバーの有用性に就て、出来得る限り廣い範圍の試験を行ひ、特に天然ゴム消費の横網たるタイヤ方面に力を注ぎ、その使用價值が略々認めらるゝに至つたが、何と言つてもブチールラバーその物の製造研究に忙殺され、應用研究は未だ不充分を免がれない。米國軍當局に於ても一朝有事の際の天然ゴムに代り得る國防資源としてこのブチールラバーに注目し、約2ヶ年以前から初まつてゐる、この應用試験に多大の關心を持たれ、陸海軍共に我が Standard Oil Developing Co. (スタンダード石油開發會社)に對し、一二の有力なるゴムタイヤ大會社と協力し、出来る丈早くブチールラバータイヤの商品化される事を望んでゐる。この計畫は目下着々進行中である。

抑々ブチールラバーの事業の目的と言ふのは天然ゴムと同等若くは以上の性能を有する工業原料を供給する事にあつた。今や天然ゴムに勝るとも劣らない數種のブチールラバーの合成と應用に略々完成を見たが、更に大工業化するに際して、その應用研究を更に廣く深く行ひその結果によつてプログラムを進むべきである。各製造業者との協力を必要とし、又米國防備第一義の爲に、一般的の使用に對し或程度の制限さへ豫定されてゐる。

本研究の發表に當りスタンダード石油開發會社の研究所、技術部初め當事者各位に多大の感謝を附記す。

引 用 文 獻

(1) Boggs & Blake: <i>I.E.C.</i> , 1930, 22 , 748.	(4) Carothers: <i>Trans Faraday Soc.</i> , 1936, 32 , 39.
(2) Bouchardat: <i>Compt. rend.</i> , 1879, 89 , 1117.	(5) Dufraisse, Davis & Blake 共著: <i>Chem. & Tech. of Rubber</i> (1937), 8 章
(3) Brown & Hauser: <i>I. E. C.</i> , 1938, 30 , 1291.	

- (6) 同上 p. 442.
 (7) Fickentscher & Mark: *Kauts.*, 1930, **6**, 2.
 (8) Gottlob: *I. R. J.*, 1919, **58**, 305.
 (9) Harries: *Ber.*, 1904, **37**, 839.
 (10) Harries: 米國特許 1,058,056 (1914)
 (11) Hauser: *I.E.C.*, 1929, **21**, 249.
 (12) Hoffman: 獨乙特許 250,690 (1911)
 (13) Houwink: *Elastizität, Plastizität u. Struktur der Materie* (1939)
 (14) Kondakow: *J. Prakt. Chem.*, 1900, **62**, 172.
 (15) Mach: *J. A. C. S.*, 1934, **56**, 2757.
 (16) Mathews & Strange: 英國特許 24,790 (1910)
 (17) Miller: *J. C. S.*, 1865, **18**, 273.
 (18) Rosenberg: *Proc. Rubber. Tech. Conf. London*, 1938, 450.
 (19) Schidrowitz & Goldborough: *J. S. C. I.*, 1909, **28**, 3.
 (20) Shepard, Street & Sharp: (5) 著書の 9 章
 (21) Sparks, Lightbown, Turner, Frolich & Klebsattel: *I. E. C.*, 1940, **32**, 731.
 (22) Spence & Scott: *Z. Chem. Ind. Koll.*, 1912, **9**, 83.
 (23) Standinger: *Ber.*, 1920, **53**, 1073; 1929, **62**, 2893.
 (24) Staudinger: (5) 著書 p. 460.
 (25) Staudinger & Leopold: *Ber.*, 1934, **67**, 304.
 (26) Thomson & Lewis: *Chem. News*, 1891, **64**, 169.
 (27) Tilden: *J. Chem. Soc.*, 1884, **45**, 411.
 (28) Wallach: *Ann.*, 1887, **239**, 48.
 (29) Whitby: *J. Phys. Chem.*, 1932, **6**, 46.
 (30) Whitby: *Trans. I. R. I.*, 1930, **6**, 46.
 (31) Wiegand: *I. E. C.*, 1925, **17**, 623.
 (32) Williams: *Proc. Roy. Soc.*, 1860, **10**, 516.

鑛物油中に於ける合成ゴム*の膨潤 油のアニリン點の差異の影響

F. H. Carman, P. O. Powers & H. A. Robinson

I. E. C., 1940, **32**, 1069

田 中 虎 松 譯

梗概 數種の合成ゴム混和物を種々の鑛物油中に長時間浸漬して試験した。異なる油類は夫々著しく異つた膨潤能を有して居た。一般に、容積變化の百分率の對數はアニリンと油との 50% 混合物の曇り點と逆比例して變化した。

他の實驗室に於て行はれた以前の研究では、重力指數は潤滑油に依り惹起される膨潤の軌範として利用し得ることを示した。アニリン點は鑛物油に對しては一般に重力指數よりも膨潤度測定に信頼性があり、又容易に測定されると信ずる。

鑛物油による合成ゴム配合物の膨潤はゴム製造家にとつても、又かゝる製品の最後の使用者にとつても極めて興味のあるものである。油中に浸漬後の容積増加は與へられた製品の耐油性の軌範として屢々使用され、多くの購入仕様書の收受試験規格となつてゐる。この報文の目的は種々の鑛物油がネオブレン、ペルブナン及チ

* 嚴格に云へば合成ゴム (synthetic rubber) といふ言葉は正しくない、それはこれ等のゴム狀物質は天然ゴムと分子的に等しく複製されたものでないからである。H. L. Fisher に依つて "elastomers" の如き他の名前が提案された。然し之は一般に許容されてゐない、工業界に廣く使用されてゐる命名法は合成ゴム (synthetic rubber) の様である。そしてこの名稱は通俗的に使はれるやうになつて來た。