加硫ゴム中の遊離炭素の定量法

J. B. Roberts Jr.

R. C. Tech., 1941, 14, 241.

石 黒 克 己 譯

内 容 梗 概

クレゾールを使用してゴムを分解して遊離炭素の定量をなす方法は、その処理が極めて簡易なるに關はず、精度が高い特徴を有する。

普通ゴム中の遊離炭素の定量は硝酸法若しくはその改良法、或は有機物を不活性ガス中で揮散せしめる方法による。併し前者では硝酸の取扱、試料の少量、濾過の困難等を伴ひ、その計算に當つては 5% の差引を行ふのであるがしかも尙過大な値が出るのである。後者によるときは複雑な装置を要するのみならず、計算の手續上、その配合について充分判つて居なければならない。

これに比し本クレゾール法は事前の抽出操作の不用、濾過の迅速等により大變に所要時間が短かく結果が正確で補正等の手續が不用である。

原 理

試料を熱クレゾールにて崩壊せしめガソリンにて稀釋する。これをグーチ坩堝にて濾過して遊離炭素と共に填料全部を濾過する。充分に洗滌したる後大氣中又は炭酸ガス中で軽く灼いて揮發性物質を除去する。秤量したる後空氣中で完全に灼いてその減量を以て遊離炭素量とする。

手 續

第 1 楷程、1g の試料を抽出フラスコに採取し、80cc のクレゾールを加へ、蓋をして電熱にて 160~165°C にて 3~4 時間、若しくは 140~145°C にて一夜加熱する。冷却後 15~20cc のベンゼンを加へ更にガソリンにて約 300cc に稀釋して固形物を完全に沈澱せしめる。若しこの沈澱が 5~6 時間にて完結せざる様なればも一度クレゾールで加熱崩壊せしめなければならない。

第 2 楷程、上澄液をグーチ坩堝のアスベストを通して濾過せしめる。(若し試料中に多量のミネラルラバーが入つて居る時は 2-a 法によること。) 沈澱には 15~20cc のアセトン及 8cc の濃鹽酸を加へて坩堝に移す。その後更に溫アセトン及熱稀鹽酸(1 部の濃鹽酸を 3 部の水に混和す)にて交互に洗滌を行ひアセトンが全く着色せざるに至つて止める。又配合中に鉛化合物を含む時は濃厚な醋酸アンモンの熱溶液で鉛の檢出せられなくなるまで抽出する。そして 105°C で 30 分間乾燥せしめる。

第 2-a 楷程、多量のミネラルラバーを含む場合には、最初アセトンを使用するとカーボンが濾出する恐れがあるので、上澄液をデカントしたならば 50cc のベンゼンを加へ、ガソリンで稀釋し、靜置した後再びデカレトレ、その後はベンゼンを以て沈澱を移し、更に溫ベンゼンを以て洗滌を行ひ續いて熱稀鹽酸更に酸性のアセトンで洗滌する。これ以後はアセトンを使用してもカーボンの損失が起らないから、強鹽酸にて酸性にしたアセトン及アセトンにてその洗液が無色となるまで洗滌する。次で 25% の苛性曹達液、溫湯、稀鹽酸及びアセトンで洗ひ 105°C で乾燥せしめる。

第 3 楷程、こゝに於てグーチ坩堝及びその内容物を炭酸瓦斯の氣流中で灼くのである。このためには 100cc

のニッケル坩堝をローズ坩堝の上に倒立せしめその底部から炭酸ガスを導入し、ニッケル坩堝はメーカーバーナーで加熱する。坩堝中の炭素粒子が飛散しない様に調節しつゝ5分間炭酸ガスを導入して空気を置換し、その後メーカーバーナーで5分間加熱し、火焰を去つた後尙10分間炭酸ガスを通じてグーチ坩堝をデシケーターに移し冷却後秤量する。この重量は坩堝、加熱せる不溶性填料及び遊離炭素である。

第4階程、遊離炭素を空氣中で強熱して燃焼せしめた後冷却秤量する。この減量は試料中の遊離炭素量に相當するのである。

實 験

標準試料——正確に遊離炭素を含有せしめたるゴム試料は次の如く作つた。

ゴ	ム	100.0	基礎配合。(標準試料 A)
亞	鉛	華	
ロー	レツクス	4.0	
パイン	タール	3.5	
B. L. E.		1.5	
硫	黄	3.0	
アル	タツクス	0.75	

これにカーボンその他を配合して種々の標準試料を作つた。

標 準 試 料	含有遊離炭素%	標 準 試 料	含有遊離炭素%
B.	30.52%	D-30	30.00
D.	30.57	L	{ 30.13 遊離炭素 1.37 PbO
D-1	1.00	MR.	{ 20.00 遊離炭素 10.00 ミネラルラバー
D-10	10.00		
D-29.5	29.50		

第 1 表

	B,	D,	D-30,	D-29.5	D-10	D-1
遊離炭素(計算)	30.52	30.57	30.00	29.50	10.00	1.00
" (分析値)	30.40	30.49	30.22	29.44	10.01	0.98
(45 th にて 40 分間加硫)	30.57	30.68	29.96	29.42	10.02	1.02
	30.68	30.71	29.93	29.52	9.93	0.99
	30.72	30.72	—	—	—	—
	—	30.67	—	—	—	—
	—	30.64	—	—	—	—
	—	30.70	—	—	—	—
平 均	30.57	30.66	30.04	29.48	9.99	1.00
遊離炭素(分析値)	30.59	30.47	—	—	—	—
(未 加 硫)	30.32	30.43	—	—	—	—
	30.51	30.43	—	—	—	—
	30.50	30.63	—	—	—	—
	30.38	30.22	—	—	—	—
	30.50	30.41	—	—	—	—
平 均	30.47	30.43	—	—	—	—

クレゾールによる溶解、——種々の温度及時間によるクレゾールの溶解状態は第2表の如くである。

第 2 表				
溶 解 時 間	温 度 (C)	遊 離 炭 素 %		同 計 算 値 %
2	160~165	30.64	—	30.57
3	"	30.70	—	"
4	"	30.67	—	"
6	"	30.49	30.68	"
8	"	30.71	30.72	"
16	"	30.82	30.96	"
24	"	30.52	31.05	"
4	140~145	30.48	30.47	30.57
6	"	30.22	30.41	"
16	"	30.43	30.63	"

上表で判る様に 160° で一夜間加熱せる場合は一般に多く出るが、8 時間迄は適當な値を與へ、この温度では 4 時間以内に分解が完了することが判る。

時によると試料を一夜間加熱する方が便宜な場合があるので、140° で 16 時間加熱したが、この温度は一夜間の加熱に最も適して居ることが判つた。

精度 — クレゾール法では 2 試料は全遊離炭素に對して 1% 以内の差で一致する。又妨害するものが無ければ計算せる量と分析値は第 1 表の如く 1% 以内で一致する。妨害物が存すると、その精度は落るが 2 試料間にはほとんど差が無い。

第 3 表				
標 準 試 料	添 加 物	遊 離 炭 素 (計 算)	遊 離 炭 素 (分 析)	
			クレゾール法	硝 酸 法
B			30.40	31.95
クレゾール法	なし	30.52	30.57	30.12*
1.000g			30.68	31.93
硝 酸 法			30.72	
0.500g				
D			0.99	1.20*
ク 法 0.000g	なし	1.00	0.98	1.60
硝 法 0.500g			1.02	
D-10	ホワイチング 0.1g	8.33	8.51	—
1.000g	亜鉛華 0.1g		8.54	—
D-30	ホワイチング 0.1g	25.00	25.10	—
1.000g	亜鉛華 0.1g		25.17	—
			23.90	—
D-30	クレ — 0.2g	24.00	24.14	—
0.800g			24.07	—
B	クレ — 0.1g	24.42	—	24.80
0.400g			—	24.72
L				
ク 法 1.000g		30.13	30.11	32.90*
硝 法 0.500g			30.01	32.90

* カーボン は 濾 層 を 通 過 せ り。

妨害物——酸に可溶性の填料即ち亜鉛華やホワイトニングの如きものはクレゾール法に對して妨害にならないし、クレーも同様である。鉛の化合物は洗滌操作中に除去せられる。最も仕末の悪いものは纖維質とミネラルラバーである。このものを除いた他の配合物の影響については第3表に示す通りである。

纖維質はすべての洗液に不溶であるから、そのまま濾過物の中に残り、炭酸ガス中で灼く時に炭化してしまふので結果として多く出る、(第4表参照)。併し醋化によつてこの物は錯酸に可溶性となり除去し得られる管

第 4 表

標準試料	添加物	遊離炭素 (計算)	遊離炭素(分析)	
			クレゾール法	硝酸法
D-30 0.800g	木粉 0.2g	24.00	25.10	—
			25.15	—
D-30 0.900g	木粉 0.1g	27.00	28.30	—
			28.20	—
			27.43	—
D-30 0.900g	綿 0.1g	27.00	27.49	—
			27.40	—
			27.58	—
B- 0.400g	綿 0.1g	24.42	—	25.22
			—	27.50

第 5 表

標準試料	添加物	遊離炭素 (計算)	遊離炭素(分析)	
			クレゾール法	硝酸法
D-30 0.900g	ミネラル ラバー 0.1g	27.00	28.34	—
			23.38	—
			28.42	—
			28.26	—
MR ク法 1.000g	ミネラルラバー 10% を含む	20.00	21.20	22.30
硝法 0.50 g			21.38	22.10
MR 0.500g B 0.500g	ミネラルラバー 5% を含む	25.26	25.80	—
MR 0.250g B 0.750g	ミネラルラバー 2.5% を含む	27.89	28.13	—
基礎配合 0.713g	ミネラルラバー 28.7% を含む		1.39	—
ミネラルラバー			0.89	—
0.287g			0.73	—

であるがこの結果も纖維質の多い場合には結果は高く出勝である。結局醋化作用には信が置けないのである。併しながらクレゾール法を硝酸法に比較すれば格段の相違が見られるのである。

ミネラルラバーは2方面から妨害をなすのである。この一つは高い値を與へる場合であつて、これはその内に含まれて居る遊離炭素に基くのである。これだけが誤差を起す原因と誰も考へ易いのであるが、ミネラルラバーはカーボンブラックの粒子を濾層から通過せしめ易いために低い値を與へる場合もある。そこで前述の如く洗滌方法に變更が加へられて居るのである。

ミネラルラバー中の遊離炭素の定量結果は0である、即ちカーボンは濾層を通過してしまふからである。そ

こでカーボンブラックを含まないゴムの配合と、ミネラルラバーとの混和物について試験を行つたが、その結果は非常に不規則な値を示し、結局は遊離炭素の存在を確認せしめた。

數値に表はれる誤差の大きさは大凡ミネラルラバーの量に比例し、その大きさはミネラルラバー含量の 10～13% に相當する。これは第 5 表によつて充分確認出来るところである。(第 5 表参照)

クレゾール法と硝酸法——第 3～5 表にクレゾール法と硝酸法とによる分析結果を比較して掲げた。2, 3 の例外を除いて概ね硝酸法によるときは高い値を與へ、實際の遊離炭素含有量に比しかなりの差を示す。しかるにクレゾール法は硝酸法に比し眞に近い數値を與へる。

米國材料試験協會の規格では硝酸法を採用し試料は先づ溶劑にて抽出を行ふべきこと、及び得た結果より 5% を差引いて補正すべきことを規定して居る。併し餘り多くの結果を掲げることは出来なかつた。それは濾過し難いために大半を漏出せしめたり或は濾過に長時間を要し且つ操作が困難なためであつた。

硝酸法では濾過に 5 時間を要することもあるに反し、クレゾール法では 1 日に 24 種の分析を行ふことも出来る。(但し 6 ケの吸引フラスコと 2 組の燃焼爐を使用する。) しかもその損失は無視出来る程度である。

注 意

窒素ガスは全く酸素を含まないものを得難いので炭酸ガスを推賞する。且つ炭酸ガスの比重の重い點は坩堝中の空氣を置換するのに便利である。

要 約

未加硫ゴム及加硫ゴム中の遊離炭素の定量法として最も簡單でしかも正確な方法を提案した。この方法に對し妨害をなす物質について及硝酸法との比較試験を廣範圍に亙つて行つた。結局クレゾール法によると妨害物質が無い時はその誤差は含有遊離炭素量の 1% 以内に止まる。複雑な裝置を要しないのも利點である。