譯 文 及 資 料

硫黄と促進劑の比率の加硫ゴムに及ぼす影響

F. S. Conover.

R. Age (A), 1941, **48**, 243.

石 黒 克 己 抄 譯

梗 概

硫黄を少なくして促進劑の特殊のものを多量に使用して、極端の場合は促進劑のみで加硫したゴムの耐熱的老化性の良いことはよく知られて居るが本報は老化以外の諸性質を普通に硫黄を配合したゴムと比較したものである。

譯者はその主要な點のみを抄譯したが尙圖についてはその一部しか掲げなかつたから本報告に興味を有せらるゝ方は原報を参照せられたい。(譯者記)

硫黄を極端に減らし促進劑を多く加へたゴムはこの數年來特殊な方面、特に耐熱性を必要とするところで用ひられる。然るにこの種配合ゴムの老化性以外の性質についてはほとんど報告せられて居らない。Somerville 及 Russell 兩氏⁽¹⁾の研究があるが、これも充分に盡されては居らない。それでこれを補足するために研究を行つた。その主目的は老化の點以外に如何なる利點を有するか。或は又使用上如何なる不利をもたらすだらうかと云ふ 2 點に要約することが出来る。

試 験 法

本試験には次の基礎配合を用ひた。

スモークドシート	100	亜	鉛	華	1
ホワイチング	100	B.	L.	E.	$\frac{1}{213}$
ローレックス	2				

これに對して促進劑と硫黄を次の如く變じた配合を作つたのである。

	A	B	C	D	E	F
親 煉	213	213	213	213	213	213
テトラメチルチウラム	5.2	5.2	0.1	—	—	—
モノサルファイド	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
ベンジチアゾール	—	—	1.0	1.0	1.0	1.0
サルファイドの亜鉛鹽	—	—	1.0	2.0	3.0	6.0
硫 黄	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	6.0

比較の便宜から云へば同一の促進度のものが望ましいのであるが、上記 6 種の配合の促進度は異なるが實際工業的に使用せられて居るものである。

これ等は 30lb で 5, 10, 20, 30, 40, 50 分間プレス加硫を行つた。この範圍には A 以外は皆低加硫、適加硫及過加硫が網羅せられるが、A のみは遅いので過加硫には到らなかつたのである。

尙推論の便宜上各配合を硫黄の多少に従つて次の如く分類することにした。

A. 極	少	C. 適	量	E. 普	通
B. 僅	少	D. 普	通	F. 過	量

抗張力及伸

これ等の抗張力伸等の試験結果は第 1 表及び第 1, 2 圖に示す如くである。

硫黄の少ないものの抗張力は低い。硫黄の極めて少ないものは加硫遅く 40 分にして適加硫に達するに反し適當に硫黄の配合せられたものは 20~30 分を要するのみである。硫黄の極めて少ないもの及僅少のものは廣範圍に互つて平坦加硫を呈する。硫黄の適量のものは加硫が早く、平坦な加硫を示しその強度は硫黄少なきものに勝る。

硫黄を普通に含むものは作業上好適な時間抗張力關係を有し且つその適加硫點では最大の抗張力を發揮する。硫黄量の多いものの加硫範圍は狭いが、その狭い範圍では極めて優秀な抗張力及伸を呈する。

その伸長率は相互の差異が極めて少ない。

抗張力から見たそれ等の適加硫度は大凡次の如くである。

	硫 黄 量	30 lb で適加硫
A	極 少	40~50 分
B	僅 少	10~20 "
C	適 量	10~20 "
D	普 通	20~30 "
E	"	20~30 "
F	過 量	7~12 "

尙このモデュラスの結果は興味がある。硫黄の増加の影響としては B の方が A よりも高いモデュラスを表はすが、D, E, F の比較に於ては F は僅かに高いに過ぎない。結局 B

第 1 圖

第 2 圖

のモデュラスは此等の配合の内最大であつて、A の方は適加硫に於てすらも他の何れよりも遙かに小さかつた。

永久伸長は 2 時の試料を 8 時に伸し 2 分間後放ち更に 2 分間後の伸を取つたもので、その結果は第 3 圖の如く、硫黄の極めて少ない (A) は非常に大きな永久伸長を示すが、他の 5 種類はその差がほとんど無い。

老 化 試 験

老化試験は酸素ポンプ法、空氣ポンプ法及 121° の空氣流による熱老化法に依て比較せられた。その結果は硫黄量の増加と共に老化の進む傾向が見えた。%で表はした劣化の度合は硫黄量の僅少なものは宜しいけれ共絶対値から云へば適量以上に配合せられたものの方が宜しい。

第 3 圖

第 4 圖

光後取り外

しても折り曲げて状態を試験した。硫黄の多くなる程龜裂の出現する傾向は減少した。殊に B, C は好果をもたらした。

尚抗張力及伸に對する影響を見るため $1/32''$ の試料を 90 時間及 180 時間曝露せしめた。

その結果は第 5, 6 圖に示す通りで、硫黄の量の少ないものも多過ぎるものもその結果は悪かつた。

加熱下の抗張力

100°C で抗張力を測つたが、硫黄量の少ないものは何の利點も無く一般的に良い結果は普通量の硫黄を有する D 及 E が示した。最も多量に硫黄を持つ F は最適加硫點で最高の結果を現はしたが最適加硫時間後は急激に低下した(第 7 圖略)。

永久壓縮歪

この試験は A. S. T. M. A-D-395-37 T の A 法に従つて行つた。0.5% の硫黄を配分したものは非常にコールドフローの少ないゴムを作る。これに反し 0.2% しか含まないものは又非常に大きなセットを示した。

その他の配合では硫黄の増加と共にセットも増加したが、その量は極めて僅かである。

引裂試験

Cotton 氏等⁽²⁾の文獻にあるものと略同様な舌狀の切込を有する試料によつて行つた。

その結果は第 9 圖の如くであるが、その最大點は抗力の最

發 熱

急激な壓縮歪を繰返へす内に生ずる熱の模様はグッドリッチ型の屈撓試験機を以つて試験せられた。比較上各配合の發熱的に最適加硫の分のみを掲げると A, B, C, D 及 F は 50 分, E のみは 40 分でその結果は第 4 圖の如くである。

硫黄量の少ないものの温度上昇は急激であるが間もなく平坦になるに反し他の硫黄量多きものは漸増曲線を形作つて居る。

フェーデオメーター(人工天候器)試験

本試験は次に示す如き適加硫或は夫に近いものを試料として 50°C, 光源から 10'' の距離で行はれた。

A 40 分, B & F 10 分, C, D & E 20 分, 180 時間の曝

第 5 圖

第 9 圖

大點の現はれるより少しく手前に存する。これは前記 Cotton 氏等の結果及 Dinsmore 及 Vogt 氏⁽³⁾の結果と一致して居る。

配 合	A	B	C	D	E	F
抗張力の最適時間(分)	40~50	10~20	10~20	20~30	20~30	7~12
引裂抵抗の最大點時間(分)	10	10	5	10	10	5
全加硫時間を通じての平均引裂抗力						
lbs/1" 厚	199	205	262	216	192	207

上表で見るとその抗力は大差無いが、普通に硫黄の入つた C 及過量の F には非常に高い抵抗を示す點がある。大體としては C は別として、引裂抵抗は硫黄量の多いものの方が大きいと云へる。

Cotton 氏等は低温加硫及硫黄量の少ないものの引裂抵抗は大きいと報じて居るが氏の云ふ低硫黄は 2% 位であるから本研究とは比較にはならないのである。

耐 油 性

耐油試験は試料片をスピンドル油中に室温及 70°C で種々の時間浸漬してその抗張力及容積の變化を測つた。抗張力測定の場合切斷面積の算出は膨潤前の原試料を基礎とした。

第 10 圖に各最適加硫點のものを 21 日間に互つて耐油性試験を行つた結果を掲げたが、抗張力の高いものは硫黄の配合量多きものに見られる。之反原報第 11 圖(略)には各試料の抗張力試験結果の平均を示して居るがそれによると硫黄量の最少及最多のものが他に比し著しく低位にあり適量を配合せられた C の結果が最優秀であつた。

第 10 圖

第 12 圖

最適加硫試料の室温に於ける容積變化は加硫劑の増加と共に減少するが、硫黄量が 3% を越えるとその變化は急激に停まるのが見られる(第 12 圖参照)。

第 13 圖(略)には各加硫試料の平均容積變化を圖示してあるがこの場合は明かに硫黄の増加に従つて容積増加率は減少することを表はして居る。

上記の如く室温で行つた耐油試験の結果は適量以上に硫黄を含むものに凱歌が擧つたが、これを 70°C で行つたものも浸漬期間は僅かに 5 日間であるが全く同様の結論を得た。

尙容積變化から耐油性を見る場合には過加硫を必要とし、油に浸つた後の抗張力を確保するには適加硫點を

第 14 圖

擇ばなければならない。第 14 圖にこの關係を E 配合について示してある。20~30 分後抗張力は急に減少するが、膨潤に對する抵抗は 50 分後も繼續することが判る。

Scott 氏⁽⁴⁾並びに Naunton, Jones 及 Smith 氏⁽⁵⁾は過加硫によつて膨潤度が増すと述べたがこれは明かに加硫戻の點若しくは夫を超えた場合であつて、今回の實驗は適加硫以上には及んで居るが加硫戻にまでは達して居らないのである。

前記の結果を總括的に表示すれば次の如くである。

室 温	適 加 硫		普 通 加 硫	
	膨潤最小	抗張力最大	膨潤最小	抗張力最大
70°C	E	F	E若しくはF	D
	E	C若しくはD	E若しくはF	D

結局低硫黄配合は何等の利點をも示さないのである。C がたまたま良い結果を示して居るのは硫黄に因るのでなくしてその加硫速度が速いためであると考へられる。若し之が眞なりとせば D, E はその加硫度を促進することによつて層一層耐油性能を高めることが出来る様に考へられる。

屈 曲 龜 裂

屈曲龜裂抵抗の測定は杵型試片を毎分 400 回伸縮を繰り返して行つた。その伸長度は 75% で結果は破壊するまでの回数を以つて比較せられた (第 15, 16, 17 圖参照)。

第 15 圖

第 16 圖

第 17 圖

も甚だ頼り少ないものがある。要するに今日の配合技術を以つてしては使用中若しくは 121°C と云ふ如き酷しい試験を満足させることは出来ない。硫黄を多くすれば熱に耐えられなくなり、硫黄を減ずると熱が掛らぬ屈曲で参つてしまふ。

ベルト屈曲試験機に因るプライの割れ

コードタイヤの屈曲試験は A. S. T. M. の試験法 D-430-35-T の A 法に従つて試料を作り試験した。たゞ荷重は 100 封度に對し 80 封度を用ひた。フェブリックはタイヤコードを用ひ、表面には A から F までのゴムをそのフリクションには夫等のゴムに 3% の軟質クマロンレジンと 1.5% のバインターを軟化劑

第 18 圖

第 15 圖は酸素ポンプ法老化の前後に於ける屈曲龜裂抵抗の比較圖であるが、老化前は硫黄の量の多くなるに従つて抵抗を増加して居るに拘はらず、酸素ポンプ中での老化せしめたものはその老化が進むに従つて硫黄量の多いものは抵抗性を失する。最多のものについて見れば 168 hr 後は 2 番目となり、504 hr 後には 3 番に落ちる數である。反之硫黄を最少に又は少量にしか有しないものはほとんど無變化である。

同様の實驗を空氣ポンプ法で行つた結果を圖示したものは第 16 圖である。老化時間の短い場合には D, E は最も優秀な成績を示すが、20 時間もの酷しい老化によつては適量の硫黄を持つ C 配合が最も良い結果を現はし、硫黄量の少ないものは決して良い結果を見せて居らない。

第 17 圖は同様の試験を 121°C で老化した後に行つた結果の圖示である。F, E, D 及 C の各配合はこれ等の酷しい老化に耐えないが、と云つて硫黄の少ない、A, B は老化前と雖

として加へたものを用ひた。

第 18 圖には老化前の試料の結果を掲げたが、明かに硫黄の増加と共に屈曲によるプライの割れに對する抵抗の増加が看取出来る。そして非常に多くの硫黄を含む F は最も優れ、過加硫になつても他の如何なるものも及ばない強さを持つて居る。この試料のゴムの厚さは抗張力試料の夫に比し非常に厚いことからその適正加硫時間は、抗張力の夫とは一致せずその最高値は抗張力の最高値よりも遅れて出るものと考へられる。

ビーラ氏法で 168 時間老化したものの優劣の順位は老化前の夫と全く同一である (原報第 19 圖参照)。又 80 lb, 126.5°C の空氣ポンプ法で 4 時間老化せしめたものは大體の傾向は上記のものと同様であつて (原報第 20 圖参照) 高硫黄量のものも良好であるが、8 時間の後には何れの試料も著しい低下を見る中にも殊に高硫黄量のものの逆轉劣化する様は著目すべて現象である (原報第 21 圖参照)。

結 論

試 験 事 項	最優秀の結果 を示した配合	試 験 事 項	最優秀の結果 を示した配合
老化前の抗張力	C, D, E, F.	100°C の抗張力	D, E, F.
永 久 伸	B, D, E, F.	圧 縮 歪	B, C.
ビークラー法老化後	A, B.	引 裂 抵 抗	C.
空気ポンプ法後	A, B.	耐 油 性	D, E, F.
熱 老 化 後	A, B.	屈曲龜裂抵抗	F.
發 熱	F 若しくは C, B.	剥 れ 強 度	F.
フェーデオメーター	F.		

低温を受ける用途に對しては低硫黄のものは硬化する恐れがあるから用ふことが出来ない。

さて上記の結果は一系の特殊な配合によつて求めた結果ではあるが、これは極く基礎的なものでその優劣の順序は基礎配合を變へたり他の填料の種類や量を變へても大きな影響はないと考へられる。

文 獻

(1) Somerville & Russell : <i>I. E. C.</i> , 1933, 25 , 449.	39, 14 , 85.
(2) Lefcaditis & Cotton : <i>I. R. I., Trans.</i> , 1932, 8 , 364.	(4) Scotts, J. R. : <i>I. R. I. Trans.</i> , 1929, 5 , 95.
(3) Dinsmore & Vogt : <i>I. R. I. Trans.</i> , 1938~	(5) Naunton, Jones & Smith : <i>I. R. I. Trans.</i> , 1933~34, 9 , 169.

動力傳導に於けるゴム (I)

Paul Grodzinski

R. Age (London), 1940, **21**, 221

鹽 口 好 美 譯

機械的動力の傳導には摩擦及び其の他の損失が極端に少い許りでなく、如何なる苛酷な状態に於ても長期間に亘つて圓滑に無振動運轉の出来る媒體を必要とする。動力傳導方面に於てゴムは單に皮革の代用品として初めて登場したかの様に考えられる。皮革は動物的製品であるから數種の不利益があるけれ共ゴムは多くの點に於て優秀な材料である事を實證して來たと言ひ得る。布にゴムを透する型式で布とゴムとを結合させた材料は抗張力が大にして伸長率低く、壓縮に依る屈撓性、高摩擦性及び磨滅抵抗性が大きい等特別の利點を有して居る事が判つた。

軟質ゴム及びゴム引き布の應用範圍を動力傳導上區分すると次の如くなる。

(1) 直接動力傳導

ゴムベルト (平型及び V 型)

ゴムプーレー覆ひ

摩擦ギアー及び摩擦ライニング

(2) 可撓防振傳導