を論じ、且同じ試料から得た試験値が用ひた試験片の形によつて如何に影響されるかを述べよ。

實 地 試 験

1941 年 4 月 30 日 (水曜日)

試 験 官

J. P. Griffiths, B. Sc., A.I.C., F. I. R. I.,

J. G. Mackay, Ph. D., B. Sc., A. I. C.

(解答時間 6 時間)

「抗張力」、「破斷時伸長率」及び「モデュラス」等の言葉の解釋如何。

大きなデーライト (daylight) 型プレス及びショッパー機を用ひて、2 種のカーボン黒 (夫々 a 及び b) (受験者によつて混合される) を含む配合物を 148°C で 15 分間加硫し、そのゴムに就て抗張力、破斷時伸長率及び 500% に於けるモデュラス等を比較せよ。配合次の如し。

スモークドシート	100.0	硫 黄	3.0
亜 鉛 華	5.0	M. B. T.	1.0
ステアリン酸	1.0	カーボン黒	50.0

〔註〕 ショッパー試験機を用ひる際には助手の援助を得ても宜しい。

ヘビア ラテックス固體總含有量と 窒素及灰分との關係

J. McGavack 及 C. E. Rhines.

I. E. C., 1940, **32**, 1072

大 杉 友 七 譯

本文の目的はヘビア ラテックスの固體總含有量と窒素及灰分との關係を先づ報告するにある、次に酸凝縮に依て製せられたゴム中の窒素はラテックスの最初の固體總含有量には無關係であることを示したい、更に吸着されたり、溶け込んだり、又はゴム相と直接に交つた残留窒素は水相に於ける窒素の濃度には無關係なる一定の價を持つと云ふ事を示すのが目的である。斯様な關係に對する適切な知識を持つことはより良き生ゴムを製する上に助けになると信じられる。

Arisz (1) はラテックスの窒素含有量を研究した、彼の研究は採收の時間及地方の關係が種々のタリピンゲの形式に影響してラテックスの窒素含有量に及ぼす變化を觀察せんとした、その結果は全固體含有量と、窒素價との間には一つの關係がある事を示してゐる。ゴム樹 1 號に就て取つた彼の數字を使つて、窒素をラテックスの全固體含有量に對する百分率で圖取りして見ると (第 1 圖) 固體全體の窒素含有量はラテックスの固體總含有量にざつと逆比例する事が判明する。窒素含有量が全ラテックスの百分率になる様に Arisz の數値を圖取る時は x 軸に平行な直線に落付く様である。Arisz の研究から得た指示に従つて我々は我々の特別區域に於て

普通のタ、ピング法に依り採取したラテックスの窒素含有量を測定せんとした。我々は亦灰分が固體總含有量に伴つて如何に變るかを云ふことを見るために之等の試料が利用し得る事を斷定した、そして又固體總含有量の様々なるラテックスを凝固させた場合に窒素がどんな風に配分されるかを決定した。

窒素價及灰分に對する手段

使用したラテックス試料は4地區から隔月採汁により獲得した。4地區に於ける試料採取は各地區が一ヶ月の正規の休止期間が済んだ後同時に始められた。研究の月中は各地區から28の試料が採られたか様にして112の試料を集めたがその内1だけは取扱中失敗した。この撰ばれたる地區は固體總含有量に於て非常に異なるラテックスを供給して呉れたのである。ラテックスを提供する所の樹木の中には老種、子ばえや若い種子ばえ又は多數の若い芽つぎも含まれてゐた。

試料の内採取場から實驗室へ運ばれる爲に或物はアンモニアで又或物はホルムアルデヒドで防腐された。防腐劑の量は防腐しないラテックスの分析を基礎としていつも正確に使用した。實驗室に受取るや各試料は固體含有量に對して測定せられ、又一部は浅いガラス皿に注いで50°Cのオーフェンで乾してフィルムにし各フィルムは窒素に對して2通り分析した。但し各フィルムに就て灰分の測定は2通りはやらなかつた。ケールダール窒素測定法に依つたのである。

第1圖 固體含有量と窒素の變化
ゴム樹1號によりアリッ
ズ氏の數値より計算

窒素測定に際し揮發性鹽基の含まれる事を防ぐ用心として各試料は薄く縮まして分析の直前0.33%の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を加へて沸騰さした、分析試料は150ccの磷酸アルカリ溶液と共にケールダール・フラスコに盛り残液25~50ccとなる迄徐々に沸騰した。窒素測定はかくしてフラスコ内の残渣について行はれた、泥狀物が均一に分散する事を慥める爲に乾燥皿にラテックスを注ぐ前にはげしく攪拌を實行した之は目に見える程の量の無機性泥狀物を形成する所のアンモニア性ラテックスに對して正確な灰分の數字を得る爲めには緊要な注意事項なのである。結果が直接に比較し得る様に各分析は全く同一方法で行ふ様にあらゆる努力が拂はれた。2の防腐劑を使用した事は單に試料の取扱上に周知の變化があるだけで防腐劑をホルムアルデヒドからアンモニアへ代へた所で灰

分又は窒素分析に際し、僅少なる差異も起す様には見えない、但しホルムアルデヒドの方が非窒素質化合物であるから窒素含有量を研究するには恐らくより望ましい防腐劑である。

總ての分析した試料は固體含有量に従て各組に分類した、各組に對しては1%宛の範圍でわけた。則ち24から25%の固體含有量なる試料を1組とし25から26%の範圍を他の組と云ふ工合にしてすべての試料を組に分けた試料に對する平均數値を第1表に掲げた、そして第1表の窒素及び灰分の數値を第2圖に圖示した。灰分に對しても窒素分に對してもカーブが事實上全く同形なものが得られたのは驚くべき事である。この數値は灰分の含有量が窒素含有量の2倍であると云ふ法則に精密に従つてゐるのである。灰分も窒素分も固相で表はすと著しく増加し、水相で現はすと目に見えて減る。そしてラテックス相で現はす時は固體含有量が減ると極めて僅か増加する、ラテックス全量を基礎とした成績から云へば變化は大幅少く、ラテックスの窒素分は

第2圖 ラテックスの固體總含有量に伴ふ窒素分及灰分の變化

0.25% で灰分は 0.50% であると總括的に云つても充分である。灰分と窒素分との間の密接な關係は、ゴム樹に依て含窒素物質が合成されるのは樹木に吸収される鹽類に定量的に關係すると云ふ事を生理學的に指示して居る。

第1表 ラテックス試料に対する平均數値

平均 試料の數	ラテックス の固體總量 %	固相にて測 定された窒 素 %	ラテックス に付算出 した窒素 %	水相にて算 出した窒素 %	固相に付き 測定した灰 分 %	ラテックス の灰分計算 量 %	水相につ き算出 した灰分 %
3	46.30	0.522	0.240	0.447	1.01	0.47	0.87
2	45.40	0.525	0.238	0.438	0.94	0.43	0.78
2	44.89	0.513	0.228	0.415	1.06	0.48	0.87
2	43.12	0.613	0.265	0.465	1.09	0.48	0.83
8	42.68	0.561	0.239	0.417	1.12	0.48	0.83
3	41.24	0.545	0.227	0.383	1.13	0.47	0.80
2	40.16	0.578	0.233	0.385	1.15	0.46	0.77
3	39.59	0.625	0.236	0.410	1.35	0.53	0.88
10	38.42	0.663	0.255	0.414	1.37	0.53	0.86
7	37.55	0.646	0.241	0.403	1.18	0.44	0.71
4	36.61	0.663	0.241	0.380	1.28	0.48	0.74
1	35.62	0.635	0.225	0.350	1.30	0.46	0.72
1	34.63	0.740	0.255	0.395	1.35	0.47	0.71
5	33.48	0.745	0.250	0.375	1.47	0.49	0.74
2	32.58	0.825	0.268	0.395	1.37	0.45	0.66
5	31.28	0.765	0.238	0.344	1.44	0.45	0.66
4	30.75	0.814	0.251	0.358	1.58	0.49	0.70
9	29.52	0.875	0.257	0.364	1.84	0.54	0.77
8	28.48	0.921	0.263	0.367	1.76	0.50	0.70
9	27.56	0.967	0.268	0.367	1.83	0.50	0.69
6	26.71	0.990	0.265	0.360	1.81	0.48	0.66
4	25.42	0.966	0.246	0.329	1.99	0.51	0.68
5	24.56	1.053	0.257	0.343	2.23	0.55	0.73
6	23.58	1.113	0.263	0.341	2.21	0.52	0.68

クレープ中の窒素

各タッピング地區からラテックス 100 cc 宛が毎日集められ防腐を確保する爲めに之等蓄積試料に 1.25% のアンモニアを入れた、採取月を便宜上 7 日づゝに區分し得るのであるが、その各 7 日の採取期間の終りに各地區に對して集められた 700 cc 部に蒸溜水 1 l で稀釋し、メチルレッドで酸性を呈する迄 10% の蟻酸を加へ、次に 200 cc の蟻酸アンモニウム緩衝液で處理した。凝縮に際し均一なる酸性を確保する爲に使はれる緩衝液は、10% の蟻酸を 20% のアンモニアで處理し度メチルレッドで酸性を呈する様にして作製したのである。緩衝液のストックはすべての試料に使用された、この緩衝液を加へたる後約 1 分にして凝縮した所のラテックス試料は一夜放置しクレープ化して乾かす、かくして得た縮んだ試料は、乾燥したラテックス薄膜に就いてやつたと同一の手段に依て 2 回窒素に對して分析した(第 2 表)。但し分析に先立ち稀薄なる苛性と共に沸騰して試料からアンモニア分のなくなる事を確めた。

第 2 表 クレープ化ラテックスの窒素含有量

ラテックス の固體總量 %	クレープ化 ゴム中の N %	ラテックス の固體總量 %	クレープ化 ゴム中の N %	ラテックス の固體總量 %	クレープ化 ゴム中の N %
44.7	0.42	37.4	0.42	27.5	0.56
41.6	0.35	32.5	0.41	27.2	0.58
40.6	0.37	30.9	0.47	24.7	0.55
38.6	0.35	29.5	0.51	24.0	0.66
38.3	0.36	28.8	0.50		
38.2	0.40	28.5	0.52

第 3 圖 ラテックスの固體含有
量に伴ふクレープの窒
素含有量の變化

第 3 圖に於てはクレープ化試料に對する數値をカーブ B にて圖示したのである。而してカーブ A は第 2 圖の窒素カーブ A を寫したものであるが之は固相で現はされた凝縮前のラテックス中に存在する窒素總量を示す、ラテックス中の窒素總量はクレープに現はれる所では略々 60% である事が第 3 圖から明かである。一般に酸凝縮はラテックス漿液中にあたりまへに分散してゐる含窒素物質の 57% 以上ゴムの部分と密接に交つてクレープ中の含有物内に全窒素が含まれると云ふ結果になる。

ラテックス中に於て窒素はゴムと密接に交はる

前章に於て窒素がラテックスのゴム部分と親しく交はつてゐる事を照會した、之は窒素がゴム粒子の上にしつかりと結着して從てクリーミングを繰かへしても洗ひ去り得ないのである。クリーミング操作は一般にゴム炭化水素を溶解性の漿液成分と遊離するのである。

る、殘留窒素の結着性を立證する爲に模範的な 1 組のクリーミングの數値を提供しやう。第 3 表の數値は 4 回の連續的クリーミング操作を通じてラテックス、漿液及びクリーム部分に於ける窒素の分布を示す。

第3表 ラテックス中の窒素分布

試料	試料の数 g	試料の 固體總量 %	試料のN量 % (濕法)	試料中の N 數 g	100 g の ゴムと交 はる N
第 1 漿液	1287	6.53	0.228	2.930	—
第 2 "	859	2.70	0.078	0.670	—
第 3 "	625	0.763	0.029	0.181	—
第 4 "	549	0.798	0.012	0.066	—
原 ラ テ ッ ク ス	2524	32.7 a	0.197	4.970	0.100
第 1 ク リ ー ム	1243	60.15	0.158	1.968	0.106
第 2 "	1046	58.8	0.092	0.960	0.102
第 3 "	923	55.1	0.072	0.667	0.106
第 4 "	726	57.7	0.067	0.486	0.108

a, クリーミング剤で処理し稀釋してクリーミング操作を愈々始める前にはラテックスの固體總含有量は 39.75 %であつたのである 32.7% なる値はクリーミングの段階に対してラテックスが全く準備された時の値である。

ゴムと交はれる窒素の計算

かゝるクリーミング操作とは不慣れた計算方法を明かにする爲めに1例を示さう、100 g の第1クリーム中の残留窒素は次の如くして計算する。100 g の第1クリームは 60.15 g の固體と 39.85 g の水を含む、クリームは第1漿液分中に懸濁せるゴム粒子から成立して居ると考へられる、第1漿液の分析に依り 6.53% の固體を得たから 100 g のクリームは $39.85 \times (6.53/93.47)$ 則ち 2.78 g の漿液質固體を含む事となる、それでクリーム 100 g 中の總漿液は $2.78 + 39.85$ 則ち 42.63 g である、この漿液の窒素含有量は 42.63×0.00228 則ち 0.097 g である、漿液窒素 0.097 g をクリーム中の全窒素量 0.158 g から減ずるとクリームのゴム分と直接に交つてゐる窒素 0.061 g を残す、このゴム分は $60.15 - 2.78 = 57.37$ g の量となる、 $(0.061/57.37) \times 100$ 則ち 0.106 g の窒素がクリーム中のゴム各 100 g と交つてゐる事となる、約 0.1% なる窒素の此の値は多少異なつた方法で測定した McGavack (2) の數値とよく一致するのである、4 回目の漿液分と最後のクリーム分中とに見出された窒素を合計すると 4.333 g となつた、試料の記録に依れば更に分析の爲めに分け移した試料中に窒素が 0.577 g あつた事を示してゐる、最初のクリーム及び漿液中にある窒素 4.333 g とこの試料中の窒素 0.577 g とを合算すると 4.910 g に上るが、ラテックス原液中の窒素分 4.970 g を旨く説明して居るのである。酸に依て凝縮したラテックスは、ラテックス原液の固體總量に準じて、凝固體の中にも異なる窒素分をば必ず持つものであると云ふ事を上記の數値が示して居る、且亦此の數値は、製品を均一ならしむる爲めにはこの凝固作業は同一條件一固體總含有量を同一にする條件の下に行ふのが大切である事を示して居る。

夫から又クレープ中の窒素はラテックスの固體總含有量が減ずる程變化するが固體總含有分が 34~40% の邊りでは傾斜がそう大きくはないと云ふ事も注意してよいかも知れん、夫故にこの範圍内で造られたクレープは 34% 以下の固體分をもつラテックスから製造されたクレープよりも變化が少くなるであらう、このカーブに沿つた種々の點に相當するゴムに就て試験をしたがかゝるゴムの特性に關する成績は後日報告する事とする。

文 獻

- 1 Arisz, Arch, *Rubbercultuur*, 1920, 4, 30; 1924, 8, 425
- 2 McGavack, *I.E.C.*, 1939, 31, 1509