譯文及資料

ゴムの合理的處理法

F. H. Cotton Trans. I. R. I., 1941, 16, 303—324

多賀宗虎譯

註：本報は1940年11月13日ライセスター市グランドホテルに於て R. J. Metcalfe 氏司會の下に開催された I. R. I. のライセスター部會に Cotton 氏に依つて發表されたものである。

序論——硫化前にゴムに與へられる各種の處理が適當に行はれか否かは主として原料が如何に可塑化されてゐるかに依るものである。スモークドシートは常溫に於ては混和、押出し、或は造型が困難な程腰の強い彈性物質である。2本ロール或は内部混捏機で行はれるゴムの素練は之等の操作並に充填劑の配合混入を容易ならしめる爲めのものであつて、機械的處理がゴムの腰を弱め彈性を減少せしめて塑造を容易にすることは經驗に依つて能く知られてゐる處である。斯くて素地素練は必然的にゴム製品製造上最も緊要な操作としてゴム技術上極めて廣く行はれてゐる。而も之は經費が嵩み種々の缺點を伴ふ不利がある。之等の問題を詳細に検討し、同一の目的を達成し得る爲の他の方法を提唱した。

I. 尖頭負荷、ゴムの凝固——素練の最初の數分間に於けるロール或は混捏機の負荷は其の後の時間に於けるより遙かに大きい爲電力が最大電力制に依つて供給されてゐる場合は極めて大きな不利を生ずる。即ち消費者は短時間電力供給に歪を與へる爲損失を招く、供給者の側から觀ればゴム工場が朝操業を開始した直後の短い期間に平常より遙かに過剰の電力を供給する用意を必要とする事になるので之を避けられない状態にある。

スモークドシート或はクレープが暫時貯藏されると次第に硬くなり凝結狀を呈する。之はゴム炭化水素の1部若くは大部分が結晶化するに依るものである。此の板狀に硬化したゴムをロールに掛けると其の物理的硬化状態の爲にロールに過重が與へられるのみならず軟化に先立つてロールが、其の凝結部分に對してその融解に要する潜熱を與へなければならぬ。此の熱は熱ロールから與へられ或は内部摩擦に依つて補はれる。

von Rossen 及び Loticius (Caontchonc, 1912, 5, 2) は13年間貯藏したゴムの融解點は $35\sim 37^{\circ}\text{C}$ に上昇すると云ひ、Whitby (C. & T. R, 1937, p. 105, Reinhold publishing Corp.) は1905年に作られたアンスモークドシートが30年貯藏された後には約 43.5°C で融解したことを示してはゐるが、普通の凝結したスモークドシートの融解點は $31.5\sim 33^{\circ}\text{C}$ の間にある。

機械處理に於て必要以上の歪を與へる事を防止し且電力尖頭負荷を低下せしむる爲には凝結生ゴムを機械處理に先立つて凡そ 40°C に溫めなければならない。

一旦凝結した後融解したスモークドシートは常溫に於て再び原の様な板狀硬化状態にはなり難いことは注目に値する。ゴムは冷凍機の中に置かれると硬化し數時間で不透明になるが、其の溫度を上昇せしめると本來夫れが融解するに要するより遙かに低い $8\sim 10^{\circ}\text{C}$ で軟化するに至る。

冷凍機の中に約 0°C で數箇月間貯藏した後に於ても同様の結果が得られ、人工的に凝結させたゴムは室温に曝されると殆んど同時に軟化し透明となる。von Rossen 及び Loticius の兩氏は再凝固ゴムの融點が低いのは自然に貯藏されたゴムに生ずるより比較的小さな結晶を生ずるに依ると考へてゐるが之は此の現象の充分な説明とは云ひ得ない。

素練ゴムを 0°C の冷凍機中に置けば矢張り速かに硬化するが殆んど潜熱を吸収せずに 10°C 以下で既に融解する。未だ詳細な實驗結果の報告されたものは見當らないが、素練ゴムは常温に於て貯藏中原料ゴムより速かに且完全に硬化し更に素練程度が大なる程ゴムは一層多く硬化する。此の現象を更に精しく觀察するには其のゴム成分が寧ろ甚しく破斷されてゐる様な混和物が貯藏中に何故硬化するかを説明する事が極めて重要なことと思はれる。配合ゴム混和物の此の凝固乃至は硬化は過去に於てはロールに依る破斷が主要原因と考えられてゐたが、ゴムは異つた融點を持つ凡そ2つの同質異形状態にあり得ると同時に素練は少くともその中の1つに對して其の性質に重大な影響を持つものと推定される。

II. 素練——素練中にゴムが軟化するのはゴム分子の酸化に依る分裂でもあるが主として分子の平均長さが短くなる結果である。放置すると幾分でもゴムの腰の強さが回復するのは素練中に同時に會合分子の解聚合が起り之が自然に原狀に復する爲と考へる事に依つて能く説明される。

酸素が混練中のゴムの軟化に對して重要な役割を演ずる事から、之に依る軟化作用を促進し得る様な觸媒を見出さうとする試みが行はれるのは當然であつて、之に對して過去4年間にフェニールヒドラジンと其の複鹽、チオナフトール類、キシロールメルカプタン、パラチオクレゾール及び數種の特許物質等多くのものが報告された。又或る硫化促進劑特にメルカプトベンゾチアゾールは高温に於ては素練促進劑として作用することも知られた。屢々解膠劑と誤稱される之等の接觸劑を使用しても普通の方法では素練に於ける最初の負荷を減少せしむる効果がないのみならず、之等が他の配合劑と結合して永續的な作用を行ふ結果ゴム質の好ましからざる低下を招來することも想像し得る。ラテックスから直接作つたゴム製品が從來得られなかつた様な大きな抗張力と優れた耐老化性を有する事はゴムの素練が硫化物の水準を常に低下せしめる事から容易に理解される。

故に若し豫め素練せずにゴムを處理加工する事が出来たならば極めて有利である事は想像に難くない。

III. 熱可塑化——合成樹脂の造型に關する最近の著しい進歩の結果多數の物質が夫々或る溫度範圍内で可塑狀態を呈するものである事が知られた。之は硝子及び金屬に於ても起る事ではあるが高度に重合した樹脂及びエステル類の如き多相膠質系に就て特に顯著な事柄である、硝子は凡そ 400°C で可塑性を有し鐵は 700°C で鍛造する事が出来る。原料ゴムはロール及びカレンダーで與へられる程度の溫度範圍で幾分可塑化するが之等の溫度では未だ壓延、押出しは勿論混合さへも出来ない程彈性回復が相當強く残つてゐる。 100°C 以上に於けるゴムの可塑性に就いては殆んど注意されないのは寧ろ不思議である。Ungar 及び Schidrowitz (B. P. 368902) は細粉したゴムを空氣中で加熱して實際に軟化させたが之は本質的には酸化法であつて此の結果素練に多少の利があるとは云へ豫め軟化せしめなかつた場合に得られる様な高性能の硫化物を與へるとは云へない。

若し原料ゴムを充分高温で處理加工する事が出来ればゴム加工上普通に行はれる操作を充分容易ならしめる程度の可塑性が格別な豫備處理を行はずして得られると思はれる。之が實際に可能か否かを觀る爲に、ジョッパー打拔器を用ひてスモークドシートから小圓板を載り取り之を恒是從つて容積を充分一定ならしめた上で可塑計として蒸氣加熱水壓プレスを用ひその平行板の間で 170°C 迄の各溫度に加熱しつゝ一定壓力を加へた。ゴム

を加圧する前に加圧に用ふる錫鍍金した鐵板にはタルクを散布し、プレスに加熱して置き然る後ゴム圓板試料を手早く挿入しアキュムレーターから得られる全壓力を以つて3分間壓縮した。3分後速かに鐵板ごと取出し鐵板を剥して試料の直徑を測定した。此の場合ゴムは直ちに收縮を起すが鐵板上にタルクに依つて試料の押出された跡が能く示されてゐるので測定は容易であつた。此の圓板の面積を以つてプレスの全荷重を除したものは此の溫度に於けるゴムの變形に要する單位面積當りの最小負荷の近似値を示し、此の數値は可塑性の簡易な表示と見做す事が出來た。

ゴム圓板試料を鐵板から剥離しタルクを散布した後 100°C の恒溫槽中で 5 分間收縮せしめた。收縮に依つて生ずる表面積の差は一般に變形したゴムが溫度を與へられた時に示す彈性的回復を表すものである。此の回復した圓板の周は常に同一半徑の圓周より大きくなつて居り、列理効果が周邊に於けるよりも半徑方向により大きい事を示す處のたるみが起る事が認められ（此の現象に就ては更に研究した上で後日報告し度い）又緩慢な收縮は100°Cの加熱處理を終つた後も數日間繼續することを知つた。

可塑性及び回復度測定値の一般的な結果を第1圖に例示する。可塑性はプレスのラム斷面（ラムの直徑は3.5in）に於て 1ton/in² に相當する負荷に依つて押展げられた圓板の直徑の2乗（即表面積に比例する）を以つて表はした。

原料ゴムは 170°C に於ては上述の方法で處理したスモークドシートの圓板の各溫度に於ける状態を描寫した第2圖の中に見られる様に薄くシート状に展げられる程充分な可塑性を有してゐる。夫々展げられた圓板の周りに描いた圓は夫が相當する溫度で加壓された時に與へるゴムの外周を示すものであり、回復した圓板の大きさは 100°C 5分加熱後更に室溫で數ヶ月放置した時の状態を示す。之等の結果は高溫に於けるスモークドシートは其の彈性的回復が普通の方法で處理して 100°C 以下で壓延された純度の高いゴム混和物に於けるより寧ろ小さくなることを示してゐる。ゴムの分解が殆んど起らないと思はれる 200°C 迄可塑性及び體性回復量を溫度に就て綴點外挿すれば此の様な高い溫度にあつてはゴムは殆んど完全な可塑性を示し彈性的回復は殆んど認められなくなる事が推定される。

第1圖 スモークト・シート・ゴムの可塑性と後歸に及ぼす溫度の影響

第2圖

各溫度に於て壓縮し自然復歸せしめたスモークト・シート・ゴムの圓板

水圧プレスで 170°C 以上の温度を得る事は困難な爲、高温に於けるゴムの可塑性を定性的に調べる方法として第3圖に示す様な簡単な装置を考案した。即ち矩形断面を有する長さ 2 ft の鐵棒の兩端を脚上に支へ脚と鐵棒の間はアスベストを以て斷熱し、鐵棒の上には一定の間隔を置いて水銀若くは熔融した鉛の小さな溜が出来様孔を穿ち之に寒暖計を挿入した後鐵棒の1端をブンゼン燈を以て加熱し傳導に依つて熱を他端に傳はらしめた。暫時の後に得られる温度の1平行状態に於ては各寒暖計が第4圖に見る様な温度を示した。之に依て棒の各點に於ける温度を知る事が出来る。第3圖に示した鉸狀支持金具を用ひて顯微鏡のスライドガラスを豫め重量を測定したゴム片上に押壓した。ゴムの之等の小片は打抜機を以てスモークドシートとより截り取つたもので平均 0.026 g である。

第3圖 170°C 以上の温度に於てゴムの可塑性を測定する装置

第4圖 第3圖の装置に於て熱源からの温度と距離

3 分間の加壓に依つて變形したときの圓板の直径はスライドガラスを通して測定する事が出来且ゴムの状態(例へば分解開始の有無)もスライドガラスの面を通して觀察し得る。此の装置を用ひて測定した1例を第1表に示す。

第 1 表							
熱源からの距離 (cm)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	加壓圓板の徑 (d) (cm)	可 塑 度 指數 (d^2)	熱源からの距離 (cm)	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	加壓圓板の徑 (d) (cm)	可 塑 度 指數 (d^2)
8	194	1.0	1.0	5.4	232	1.22	1.49
7.2	205	1.1	1.21	4.85	242.5	1.35	1.82
6.5	215	1.15	1.32	4.35	255	1.5	2.25
5.9	224	1.2	1.44	4.0	263	1.6	2.56

第5圖は第1表並に他の同様な3つの結果を綴點したもので、此の曲線は 170°C 以上に於けるスモークドシートの温度に對する可塑性の近似的關係を表はし第1圖に示した 100° から 170°C の間の温度に於ける場合に能く類似してゐる。分解の徴候は 250°C 以上に於て始めて表はれ此の温度になると變形した圓板の縁に分解蒸溜の開始を示す油狀の環が表はれる。 270°C 附近になると膨脹したゴム圓板中に蒸氣泡の發生を見るに至る。

250°C 迄は原料ゴムは顯著な分解を起す事なく略一定割合に可塑性の増加を示す。

IV. ゴムの均一加熱——高温に於ける原料ゴム加工上の大きな支障は全體を均一に加熱する事の困難な點にある。ゴムの熱傳導度並に傳播度は極めて低い。之を解決し得る方法としては大きなゴム片を一般に行はれ

第 5 圖 170°C 以上に於ける スモークト・シート・ゴムの温度と可塑性との関係

化が行はれるものと思はれる。従つて恒久的な軟化が數分間で達成し得る結果動力消費も通常の素練及び混練を通じて要求されるより遙かに低減せしめ得る。

V. 粉末ゴムの接觸的軟化——6 年前日本の研究者島田慶一（日本ゴム協會誌、昭 9、第 7 卷、208 頁、昭 10 年、第 8 卷、279 頁）は或る種の有機硫化促進劑はゴム溶液の粘度を低下せしむる 特異な性質を有する事を報告した。彼はゴム溶液の粘度を急速に低下せしむる D. P. G. はゴムの解聚合を起さしむるものであり、M が粘度を遞減せしむるのは解重合に依るものであるとした。之等の研究に基いて著者の同僚たる R. W. West 及び P. A. Gibbons（此の研究は未發表であるが）は此の作用が溶液のみに限定されるものか或は固體の狀態に於ても行はれるものかを調査した。此の目的の爲に彼等は種々の硫化促進劑及び他の有機藥品のアルコール溶液中にペールクレープの薄片を浸漬した後溶劑を揮散せしめて之を蒸氣浴中で加熱した。斯くの如く處理したゴム試験片には明かに軟化の起るものが認められ特に D. P. G. と M に於て顯著であつた。著者は粉末ゴムに關する研究に際して此の實驗を想起し粉末ゴム（Stam 法に依て作られたものをポーランドの Rubber Latex Poeder Cie から供給されたものである）と粉末狀の促進劑の緊密な混合物を加熱した場合にはどうなるかと云ふ疑問を生じたので解膠接觸劑として知られてゐるフェニールヒドラジン及び種々の有機藥品と粉末ゴムの混合物を磁製乳鉢で作製し試験管に移し電熱槽中で 90°C に加熱した。結果は第 2 表に示す通りである。

夫々 D. P. G. 及び M の 5% 混合物は單にボルミルで混合してゐる間にも多少ゴム粉末相互に粘着する程充分な軟化が進行する事が認められた。フェニールヒドラジン 0.5% 混合物はボルミルの初期混和に於ても相當な軟化を起さしめ 5% 混合物は之を磁製球から容易に取除き得ない程甚しく軟化し且粘着性を示すに至つた。

フェニールヒドラジン、D. P. G. 及び M を含む試料は急速に軟化し遂には粘性液狀になつた。此の最後の狀態に於ては酸化ゴムを聯想する様な特殊な臭氣を持つて居り、夫々の場合の軟化はフェニールヒドラジンが強い還元作用を有すると考へられるにも拘らず單に促進酸化の結果であると信ぜられる。此の場合酸化防止能

る漸昇硫化の如く徐々に加熱する方法、ゴムを 2 つの極の間に誘電體として用ひ之に高周波電場を與へ電氣的ヒステリシスに依つて加熱する Leduc 法、及び粉末ゴムの薄片を急速に加熱し次いで熱い中に之を固める方法等がある。

大きなゴム片を急速に加熱する最も簡單で而も最も能率的な方法は内部摩擦に依るものであると考へられる。素練乃至は混合ロール中に冷水を通じ或は内部混和機に於て噴霧に依つて冷却する事は一般に行はれる處ではあるが、硫黄含有混和物の焼けを防止する意味以外にはゴムを之等の操作中特に高温ならしめない様にする理由は見當らない。120~200°C 位の温度に於ては原料ゴムは加熱されただけで可塑性を有するに至ると共に常溫に於けるより遙かに酸化され易く凡そ 10°C の上昇毎に 2.5 倍も急速に酸

第 2 表 接觸劑の存在に於ける粉末ゴム加熱效果

添 加	90°C 空氣浴處理後の状態	1 時 間 後 不 變	4 時 間 後 僅かに變化	24時間後僅 微に暗色化
無	無	不 變	僅かに變化	24時間後僅 微に暗色化
0.5 % フェニールヒドラジン		暗 色 化	軟 化	—
5.0 % "		(爾餘の操作困難なる程ボールミル中で粘着するに至る)		
0.5 % ディフェニールグアニデン		外觀上不變	軟 化	水 飴 狀
5.0 % "		稍 暗 色 化	軟化且暗色化	暗褐色甚しく軟化
0.5 % マーキャプトベンズチアゾール		不 變	甚しく軟化	水 飴 狀
5.0 % "		僅に暗色化	軟化且暗色化	0.5% の場合程の完全 な軟化は行はれない
0.5 % ベンズチアヂールディサルファイド		外觀上不變	僅かに軟化	殆んど水飴狀
5.0 % "		稍 暗 色 化	暗 色 化	水 飴 狀
0.5 % テトラメチルチウラムデ ィサルファイド		外觀上不變	不 變	暗 色 化
5.0 % "		外觀上不變	不 變	褐 色 化
0.5 % ティエチルディチオカー バミン酸亞鉛		外觀上不變	不 變	同じ状態を保つ
5.0 % "		外觀上不變	不 變	僅かに暗色化

力を有する物質は或る特定の環境に於ては酸化促進劑として作用するものであるとして Mouren 及び Dufraisse に依つて提唱された酸化防止論が想起される。又ゴム酸化防止劑の局部的濃度は急激に其の作用が低下する事が知られてゐる。Blake と Bruce (Proc. Rub. Tech. Conf., London 1938, P. 743) は硫化ゴムに對する酸化防止劑として認められる物質は光の存在では未硫化ゴムの粘着性の進行を促進する最も強力なものであると云ふ驚異的な事實を觀察した。

軟質粉末ゴムを硫黄、亞鉛華及び若し必要の場合には硫化促進劑を乳鉢で混合し環狀硫化型に入れ水壓プレスで硫化した。其の結果が非常に興味あるものであつた爲引續き S を用ひず原料粉末ゴム、促進劑、亞鉛華等をボールミルで混合して數種の試料を作り次いで行ふべき造形及び硫化操作中に完全な接着をする程充分軟化する事を期待して之を加熱處理した。之等の實驗結果から未處理粉末ゴムと充填劑との混合物を壓搾して強い型物を作らうとする試みが無駄である事が分つた。

豫備實驗を種々行つたが夫等の結果に就ては次項の後の部に述べる。

VI. 合理的配合法——斯くして常溫に於ける原料ゴムの處理し難い彈性的性質は配合に先立つて素練を必要ならしめ次の混合ロール或は内部混捏機上の操作に於ても充填劑の添加に依つて更に激しくゴムが破斷されると思はれる。即ゴムに粉末を加へた結果内部摩擦が増大しゴムの物理的性質に對する機械的混捏の影響が益々強く與へられると思はれる。

第 6 圖

弾性及び強度は硫化に依つて再び與へられるとは云へ原料ゴム本質の此の低下は當然完成した製品に其の影響が残る筈である。従つて充填劑を混合するに要する時間を如何にして短縮し得るかを究明する必要がある。内部混捏機は此の點に2本ロールに比して利點を持つて居り、之迄内部混捏機の回轉翼を科學的に種々の設備を施し多くの研究が行はれた。併しながら混合法の決定的改善は充填劑粒子がゴムの中に分散する機構の注意深い觀察に依つて始めて行はれる筈である。

2本ロールに依る混合操作に就て之等の事柄を詳細に調べると充填劑のゴムに入る容易さは充填劑の種類に依つても大きな相違がある事が分る。又最後の少量の粉末の混入には往々最初の5Lb或は夫れ以上を入れると同じ程度の時間を要する事も認められる。之がロールに受皿を必要とする主要な理由ともなつてゐる。

混合物の最後の部分を混入させる事の困難な事實から次の様な實驗を行つた。即回轉比の異なる夫々12×6inの2本ロールの上で素練したスモクドシートに種々普通の充填劑の適當量を加へ時々吸収されずに残つてゐる充填劑を秤量しながら出来るだけ速かに全部が混入されて了ふ迄混合を行つた。此の結果は第6圖及び第7圖に示した通り混合の初期に於ては混入される充填劑の量は混

第 7 圖

合時間に比例するが其の後混合速度は充填劑の物理的性状に甚しく影響されて低下して来る。粒子の大きいバライトに於ては容易に且速かに分散混合が出来るのに対して軟質炭マダ、"ストックライド"(Stockalite)、クレー、及びガスブラックの如き粒子が細く従つて大きな表面積を有するものは吸収速度が顯著に減少して来る。

之等の結果を考察することに依つてロールに於ける混合に就て一層有利な操作法が與へられる。即硫黄を除いた促進劑、老化防止劑、亜鉛華及びステアリン酸の如く少量の配合劑は混合の初めに入れ次に炭カル、クレー、ガスブラック等充填劑の大部分を占める粉末を加へる。此の充填劑の豫め過剰に秤量して置きロールの下を受皿中の残留量が其の既知過剰量に等しくなる迄出来るだけ急速に混合を進める。此の過剰量は凡そ手頃な柄杓1杯位とするのが便利である。此の簡単な方法でゴムの破斷に對して相當な時間が節約される。又前記過剰充填劑は次の混合に其儘加へて操作を繰返す事が出来従つて規定の配合に更に過剰の加算調整を再び行ふ必要がない。混合の最後に於て熱いゴムに對する自身の溶解度に依つて常に容易に吸収される硫黄を混合する。種々の充填劑の混合物を用ひて此の方法を行ふ時には各粉末に對するゴムの吸収能力に差がある爲残留物の組成が混合の進行と共に變化するを以つて注意が必要である。此の點に充分の考慮が拂はれてゐれば此の新操作法は普通の混合時間の1/3迄節減し得る。

ゴム配合物混入の最も合理的な方法は栽培ラテックスの凝固前に水に分散した充填劑を加へる事であると思はれる。併し此の様な特殊な方法は混合物の處理中に於ける變化を見ながら作業し様とする一般ゴム製造者には餘り喜ばれない。とは云へ此の方法に就ても多少の實驗を行つた。其の結果ゴムを凝固せしむるに要するpH價に於ても分散配合劑特にガスブラックは全部が沈澱して來ないと云ふ驚くべき事實を見出した。即充填劑とゴムはゴムの等電位點に於ては自働的に附着するものとの豫想は當らなかつた。ガスブラックの場合に於て

は漿液は殆んど“インディアンインク”の様に眞理であり凝固物を洗滌すると更にカーボンが離脱して來た。而も此の場合ガスブラックは“ダーバン”(Darvan)の助けを用ひて分散させたものである。

Cotton 及び Hodson (R. A. 1940, 20, 317) は素練を行はずに混合及び造型する實驗を行つた。混和物は粉末ゴムを充填劑とボールミルで處理して作つた。併し之に次ぐ造型及び硫化中に於ける凝集力は僅少であつた。フェールヒドラゼン及 D. P. G. の如き接觸劑の存在で加熱軟化せしめた粉末ゴムは極めて容易に充填劑と融合する望が與へられた事は前記で報告した通りであるが之は實驗結果も相當良好であつた。即次に示す混和物はボールミルで處理されたもので普通の方法で素練及び混合する時に要するエネルギーのほんの 1 小部分しか費されてゐない。各混合物の後に括弧の中に示した硫黄はボールミル及び夫れに續く熱處理の後始めて加へたものであつて、其の場合には 2 本ロールで出來ると同様に非常に僅かな作業で混和する事が出來た。

純 ゴ ム 配 合

1 A		1 B		1 C	
粉 末 ゴ ム	100g	粉 末 ゴ ム	100g	粉 末 ゴ ム	100g
マーキャプトベンズチアゾール	0.5%	ディフェニールグアニジン	0.5%	ディエチルディチオカーバミン酸亜鉛	0.25%
亜鉛華	5%	亜鉛華	5%	フェールヒドラゼン	0.5%
ステアリン酸	1%			亜鉛華	5%
(硫黄)	3%	(硫黄)	3%	(硫黄)	2%

カーボンブラック配合

2 A		2 B		2 C	
粉 末 ゴ ム	100g	粉 末 ゴ ム	100g	粉 末 ゴ ム	100g
マーキャプトベンズチアゾール	1%	ディフェニールグアニジン	1.5%	ディエチルディチオカーバミン酸亜鉛	0.5%
亜鉛華	5%	亜鉛華	5%	フェールヒドラゼン	0.5%
ステアリン酸	3%	ガハブラック	40%	亜鉛華	5%
ガハブラック	40%			ガハブラック	40%
(硫黄)	3%	(硫黄)	4%	(硫黄)	2.5%

之等の均一になつた混和物はビーカーに移し 90°C の恒温槽に入れた。粉末は乾燥した觸感を失つて指壓に依つても密着する様になり多くの場合實驗中の觀察から混合物の軟化する比較度の表示が得られたので之を第 3 表に示した。ゴム粒子は外觀上に顯著な變化が起る前に可成りの酸化が行はれガラス、ク混合物に於ても同様の事が起る事が明瞭に示された。之等の試料は軟化の徴候が速過ぎない程度に充分量を採取した。

亜鉛華を含む混合物が熱に依つて軟化する速さは之等の有機化合物が存在する時亜鉛華が硫化促進に活性ある能力を示す事が能く知られてゐる點からも重要な事柄である。ゴムに対する硫黄と酸素の作用は並行的である。軟化した配合粉末ゴムの試料は速かにロールで硫黄と混合し錫板の間に挟んだジョッパー環状型に入れて硫化した。

或る場合に於ては豫め加へられた促進劑が軟化作用中に其の効果を失つた爲更に之を追加する必要が認められた。而も其の結果としては追加する事の適當である事が明瞭に示された。

VII. 均等急速硫化 — 型物の製作に從來最も多く用ひられた熱硫化法には基本的改善の必要が認められる。最近の研究に依れど少量の硫黄に依る硫化は殆んど熱交換を行はない事を示してゐる。此の硫化に永年の間使用されて來た巨大量の蒸氣は事實上僅かに發熱反應である處の化學的結合を單に速めるに役立つのみであ

つて其處には經濟的に非常な不利がある。非常に急速な超促進劑の作用をロール處理が出来る程度に緩和し得る迄は高温硫化が必要であつたが此の方法の主要な難點の1つはゴムの熱傳播率が低い爲に長時間加熱が必要とされる事で、部厚ゴムの中心部分が硫化される前に外層が甚しく過硫化にならない様にする爲には遞昇硫化を行はなければならない。

Leduc は2極の間にゴムを誘電體として用ひ之に高周波衝擊電壓を加へる事に依つて均一な温度上昇を與へる事に成功したが遺憾ながら之は費用も嵩み装置は危険を伴ふ虞がある。部厚ゴムの温度を均一に高める他の方法としては其の熱傳導度を増加せしむる事で Fordyce Jones (Plastics, 1940, 4, 236) はアルミ粉を混合する事に依つて熱傳導を助成し硫化を改善するのみならずバスキャップの如き製品に於ては其の耐久性をも増加し得ると云つてゐる。硫化ゴム中のアルミ粉の主要效果に就ては Guppy (Trans. I. R. I, 1932, 8, 131) に依つて研究されてゐる。

可塑物の注入造型の急速な發達に依り著者並に Hodson (前出) は配合した粉末ゴムから此の方法に依つて型物製品を得んと試みた。通常の造型法に於てもはみ出した部分が極めて能く凝集する事は早くから知られてゐる。粉末ゴム混合物が小孔から加熱された型の中に大きな壓力で押し込められる時は粉末ゴムの各粒子は部分的に破斷されるらしく其の結果として充分な凝集が起るものと思はれる。小孔を急速に通過する時ゴムに與へられる摩擦歪力の爲ゴムに熱を生じ之に依つて温度が硫化温度に迄上昇し而も急速均等硫化が助成された。

粉末ゴム混合物は接觸劑の存在で熱處理すれば能く之を軟化せしめ得たので前の實驗に用ひた第8圖に示す様な型の中に加壓に依つて之等の混和物を注入することにした。歪の無い均齊に硫化されたゴム圓板は Stam 法に依つて作られた未處理粉末ゴムを用ひた場合より遙かに容易に作る事が出来た。第7項に示した混合物をボールミルで處理し第3表に示した各時

第 8 圖
粉末ゴム混合物用注入成型機

第 3 表 90°C に於ける加熱時間

混合物	1 1/4 hr	3 1/2 hr	4 3/4 hr	25 1/4 hr	92 1/2	120 hr
1 A			底部に固着	底部に粘着上部はスポンジ状	指壓に依り容易に固着	底部に水飴状をなす (加熱停止)
1 B	僅かに粘着	水飴状 (加熱停止)				
1 C	粘着し始む	甚しく粘着スポンジ状態 (加熱停止)				
2 A			底部稍聚合	底部の粒子更に結合す	外觀上明瞭な變包なし	押壓に依り容易に塊状となる (加熱停止)
2 B			底部聚合す	底部に固着	上層スポンジ状となる、指壓に依り固着せしめ得	極めて容易に固着せしめ得 2A、2C より一層軟化 (加熱停止)
2 C			底部聚合す	底部の粒子更に結合す	外觀上明瞭な變包なし	押壓に依り容易に塊状となる (加熱停止)

間 90°C に加熱した後硫黄をロール上で急速に混合して用ひた。注入造形圓板より截取した環狀試料に就ての抗力試験結果は蒸氣加熱水壓プレスで普通の方法で造形された Schopper 圓板からの環狀試料の結果と比較して第 4 表に示した。注入法に依る圓板及び之に相當する造形圓板の硫化状態は必ずしも同等ではなかつた。之は主として注入型に於ては其の一方の側のみがプレス板に接觸した爲である。又注入型が大きい爲に Schopper 圓板の硫化に用ひた様な自動溫度調節装置の取付けに適しないプレスを使用しなければならなかつた。

注入法は軟化された粉末ゴムを均等に固着せしむるに有效である事が充分に證明され、又促進劑を追加する事は適當な硫化を得る爲に必要である事が分つた。即最初ゴムの軟化に作用した促進劑は何れの場合に於ても部分的に分解した事が示された。硫化圓板の中の數個は第 4 表に示した如く後に噴硫し與へられた硫化條件が充分適當でなかつた事が認められた。

混合粉末ゴムの軟化がもう少し緩和されてゐたならばもつと満足すべき結果が得られただらうと思はれる。此の實驗中の數例では其の硫化物が良好な性質を示したとは云へ其のゴム炭化水素は酸化に依つて甚しく劣化してゐたものもあつた。

第 4 表

混合物	様式	軟化觸媒	硫化	造 型 品			押 込 品		
				伸400% の張力	抗力 (lb/in ²)	伸長	伸400% の張力	抗力 (lb/in ²)	伸張
1 A	純ゴム配合	マーキャプトベ ンズチアゾール	134°C 25 min*	190	435	646	—	—	—
1A+0.5 部 M. B. T.	"	"	141°C 10 min*	516	1410	607	385	1598	699
1 B	"	ディフェニール グアニジン	141°C 30 min*	312	1085	694	—	—	—
1B+0.5 部 D. P. G.	"	"	141°C 15 min*	411	1579	687	300	1235	671
1 C	"	フェニールヒド ラデン	134°C 15 min*	164	288	552	—	—	—
1C+0.25 部 Z. D. C	"	"	134°C 5 min*	485	1470	608	745	2323	618
2 A	ガスブラック (20容) 配合	マーキャプトベ ンズチアゾール	134°C 34 min*	---	546	308	---	---	---
2A+1.0 部 M. B. T	"	"	141°C 10 min	---	1165	324	1600	2400	638
2B+1.5 部 D. P. G	"	ディフェニール グアニジン	141°C 15 min	2087	2183	490	1612*	1848	448
2C+0.5 部 Z. D. C	"	フェニールヒド ラデン	141°C 10 min	---	426	170	1888	1982	418

* 硫化試料は後に噴硫を示した ×環狀試料不完全

活性が適當に緩和された促進劑を以つてすれば普通の方法で作られる各種の型ゴム硫化物に注入法が用ひられない理由は考へられない。ゴム塊の溫度を均一に上昇せしむべき最も簡単な而も極めて有效な方法として現在知られてゐるのは内部摩擦に依るものであり、有效な遲延作用ある促進劑の進歩に依つてロール上でゴムの溫度を上昇せしめた後硫化溫度に加熱した型の中に急速に注入することが實際に可能である。假に混合中ゴム加硫化溫度に適しなかつたとしても最後に要求される丈の熱は熱混和物が連續的に型に注文される様設計された壓入機を用ふれば摩擦に依つて充分な熱を與へ得る事が豫想される。嵩高かなゴム製品に於ては更に其の後の硫化を行ふには最近の標準型乾草函の中に其の加熱ゴムの入つた硫化型を置く事に依つて達せられ、夫れに依つて硫化業者の使用蒸氣所要量を減少せしめ得ることも考へられる。

VIII 型硫化ゴム——最後の項に述べた事から夫等を理論的に結論すれば、吾々は粉末状の硫化ゴムから直接型ゴム製品を作る可能性を推定する事が出来る。生ゴムが 200~260°C の間で完全に可塑性となる事實を、他の分野に於ても種々な類似物質が夫々ある温度範囲に於て可塑性を示す事と思ひ合せて、著者は粉碎した硫化ゴム混和物を高い温度で再び造型する事を試みた。實驗室で蒸氣に依つて得られる有効最高温度は 175°C であつたが此の温度に於て粉末ゴムが加壓に依つて互に凝集固着する程度は驚く程であつた。スペインに於てはゴム種が此の方法で屑ゴムから造られてゐると思はれる。又若し高温がプレス板で得られる場合には(即電熱、高壓蒸氣、ディフェニール其の他の熱媒體を用ふる事に依つて) 260°C 迄の適當な温度で硫化ゴムは彈性的回復或は分解を示す事なく造型し得る様充分な可塑性を示し得る事を充分に豫期する事が出来る。

ゴムの粘度分子量

ゴム溶液の氷點降下法分子量測定に關する ラウールの法則からの偏倚に就いて

A. R. Kemp and H. Peters.

I. E. C., 33, 1941, 1263

古川 藤之助 譯

Staudinger の粘度律は非常に廣い範圍に互る高級重合物質に應用し得るのみならず測定が簡單である爲に近時益々重要視されるに至つた。然し測定諸條件の結果に及ぼす影響に關して多數の疑惑が在り、粘度法平均分子量測定法として最も適當な式とは認め難い。

本文の目的は是等に就て若干の問題を明かにし且つゴム及び其の他類似物質に對する更に完全なる平均分子量を測定する基礎を規定せんとするにある。先づ初めに Staudinger の粘度律 (14) を批判検討し、次で其の實測に及ぼす溶媒の影響並びに方法に就て研究した。

本研究に於ては前例に倣ひ瀾散法に従つて試料溶液を調製し、且つ箇々の分子を單獨に分散せしめる爲に振盪を行はず又各分子がゲル化し又は聚合を起す事を懸念して烈しく攪拌しない事にした。Ostward の粘度計を使用し、25°C ± 0.10° の恒温で實驗した。20° 及び 25°C に於ける相對粘度の差は實際上零に近いので上記の温度調節で充分である。粘度計の毛細管の長さは 10.3 cm であり、直径は 0.066~0.067 cm であつて英國規準局 (3) の Ostward 型 1 號に該當する。

正確に 5 cc を用ひた場合の流出時間は次の通りである。

溶 剤 名 (純)	25°C に於ける 流出時間	溶 剤 名 (純)	25°C に於ける 流出時間
蒸 溜 水	95.2 秒	Chloroform	40.0 "
n-hexane	50.7 "	Toluene	68.0 "
Cyclohexane	120.2 "	Carbontetrachloride	60.1 "
Benzene	72.5 "		