る。透過度の比較試験は中間層による 2 枚合せ布の外部両面塗装せるものについて行つた。この試験の塗装布は次の様な構成になつたものである。

- 試験 A 全面とも全部 F 型によいもの
 B 他の種の合成ゴムを全面に塗布せるもの
 C 二枚の層の中間は F 型配合體兩外面は他の合成ゴムを塗布したもの

14 日間に互るこれらの布についてのオクタン價ガソリンの透過度は次の如きものである。

型	第 3 表 全擴散減量	—gr/in ²		
		日 数		
		1	7	14
A	.00	.002	.003	
B	.45	3.08	5.35	
C	.01	0.03	0.06	

これらの試料は商品中のものから採取したもので合成ゴムの組成についての精確なところは明らかにされなかつた。すべての場合に厚は全體で 0.016 時であつた。試験 C に於て F 型配合體の量は使用された合成ゴム配合體の目方に比べてはるかに高い 100 分率をもつたものであつた、それが爲に A と C とで透過

減量は非常に低い、試験 C に於て兩合成體の組合せは兩ブライの中間に用ひたチオコール F 型だけの場合と同様に低い透過率を表はしてゐることは興味のあることである。

超顯微鏡に依るカーボンの研究

シーメンス・ハルスケー社超顯微鏡研究所

H. Heering, I. von Gizycki & A. Kirseck

Kautschuk, 1941, **17**, 55

杉 野 健 治 譯

ゴム用カーボンとして最も重要な性質である粒子の大きさは直接或は間接に製造せんとするゴム混和物の着色度、機械的性質及び電気傳導度に關係を及ぼすものである。夫故カーボン粒子の直徑や形狀を測定するのは決して無意義なことでない。この爲に種々の方法が提示された、即ち透過光線^{2,8-15)}、暗視野照明^{1,12,16,17)}又は紫外線¹⁸⁾などに依る普通顯微鏡を使用せるもの、或は限外額微鏡^{3,19)}、或はレントゲン廻折法^{2,19,20)}、又は沈降分析法²¹⁾などがある。此等の研究の結果、即ち粒子の大きさが 0.001~8.9 μ となつたが、此は或程度正しいものであるにせよ不確實なものである。即ち光線に依る顯微鏡法は殆んど總てのカーボンの單位粒子の大きさを現はすには顯微鏡の解像力が遠く及ばぬ缺點ある事に留意すべきである。カーボンを充分且つ完安に分散させる事が極めて難しいと言ふ所に更に重大な困難さが控へてゐる。古い文獻中に往々見られる様な極めて粒子徑が大きく報告されてあるものは恐らく單位粒子が幾つか凝集せるものを測定したのであらうと想像される。

レントゲン廻折法や沈降法の如き間接な方法は矢張り完全なる成果を期し難い²⁰⁾。レントゲン廻折法では結晶格子間距離が近接せるため時には極めて低い數値が與へられる²⁰⁾。著者をして言はしむれば、映ぜられる環の分布は決して非常に小さい粒子徑のものに依て齎されたものでなく、寧ろ連續せる網狀面の捻り歪みに依て生じたものと見做される可能性が多い。沈降分析法は光線を使用する顯微鏡測定法以上に誤つた推論に陷る場

第 1 圖
E. Ruska & B. v. Borries
兩氏によるシーメンス型超顯
微鏡

に及んでゐる（第 2~25 圖）。

本研究に使用せる E. Ruska & B. von Borries 兩氏の超顯微鏡は電磁石式の電子顯微鏡である。白熱せられたる陰極より送り出る電子の流は適當なる磁場を通過する、恰も光線が顯微鏡のガラスレンズを通過する如く、そして目的物に注がれるのである。2 つの大きな磁電石レンズの助を借り、像が寫眞乾板上に投影される。（猶詳細なる説明は本誌、昭和 16 年、14、635 參照……譯者）第 1 圖は最近完成せるシーメンス型超顯微鏡である。

載物硝子としては約 $20\text{ m}\mu$ 厚のコロジオン膜を使用した。さて第一に逢着する困難は膜上にカーボンを完全に分散させる事である。水又はコロジオンに作用しない、有機溶劑中に懸濁させたものでは超顯微鏡で見ると大きな凝塊をなしてゐる。そこで先づ水中にカーボンを懸濁させたものに少量の分散劑及び安定劑を添加して超音波を働かせたところ具合が宜敷しい。つまり満足すべき微細さと安定なる分散とが得られたのである。謂ふまでもなく此等分散劑は出来るだけ少量なのがよく、さもないと像がぼけてくる。音の發生は 10 キロサイクルの超音波で行はれた、即ち磁歪作用により刺戟せられたニッケル棒が振動を起し音を發生するに至るのである。コロジオン膜上の懸濁の生成はこの音の發生するや直ちに惹起する。試験成績表に在る如く、幾種類かのカーボンはその電子顯微鏡の像から得られた粒子の大きさに従ひ目盛板により順序づけられてゐるこれより述べんとするゴム用カーボンの種類の中には黑色顔料として使用される Royal Spectra Black も含まれてゐる。試験成績表の 4~6 の欄に於て、試料の補強能力を現はす引裂抵抗と絶縁比抵抗とが示されてある、此等はカーボンを添加して調製せられた 2 種の試験混和物で測定された。引裂試験にはブナゴム-試験混和物を充當した。そして此等カーボンの補強能力の多少は天然ゴム混和物の場合と同様に明確に現し得た。粒子の大きさと補強能力との間には疑ふ餘地のない因果關係が認められる、然しアセチレンカーボンだけは其の範疇に入らない粒子の大きさと電氣傳導度との關係は簡單なものではない。周知の如くカーボン單位粒子の黒鉛化程度と表面状態とは粒子の大きさと同様に電氣傳導度に對し重要なる役割を演ずる²⁵⁾。著者は此等の關係に就き廣範なる

合が多い、現に著者は凝集粒子を單位粒子に分割させる事がうまく行かなかつた。

B. von Borries & E. Ruska²²⁾兩氏に依りシーメンス型超顯微鏡を以つて初めてカーボン粒子の實相を掴むことができ、粒子の大きさ、形狀が明かにされた。M. von Ardenne & D. Beischer²³⁾兩氏は天然ゴム及びブナゴムの研究に於て、特に 2 種のカーボンを超顯微鏡で若干の撮影を行つてゐる。シーメンス・ハルスケ會社の超顯微鏡研究所の開設披露に當り、F. Schmieder 氏が超顯微鏡で撮影した種々の大きさの種類のカーボンの寫眞が陳列された²⁴⁾。著者は研究を一聯のカーボンの種類に擴げ、此等粒子の大きさを直接に測定した。

既に述べた様な困難さ即ちカーボンを單位粒子にまで確實に分散させるに著者は次の方法を採用した、それは分散劑と安定劑とを使用し超音波を以つて行ひ、遂に此難點が克服されたのである。

著者の撮影せる寫眞に依り、粒子の直徑に著しい差異のある事は明かである、即ち微粒子より粗大カーボン粒子に到るに、其範圍は 1.5 の 10^6

第 2 圖

不活性 アメリカ ガスカーボン Thermax
 超顯微鏡にて 28000 : 1
 引 伸 35000 : 1

第 3 圖

不活性 ドイツ カーボン Luv 36
 超顯微鏡にて 28000 : 1
 引 伸 35000 : 1

第 4 圖

不活性 アメリカ ガスカーボン P 33
 超顯微鏡にて 28000 : 1
 引 伸 35000 : 1

第 5 圖

ドイツ 油煙 Elastik
 超顯微鏡にて 25000 : 1
 引 伸 35000 : 1

第 6 圖

ドイツ 油煙 Durex I
 超顯微鏡 27000 : 1
 引 伸 37000 : 1

第 7 圖

ドイツ 油煙 Splendor 706
 超顯微鏡にて 27000 : 1
 引 伸 35000 : 1

第 8 圖

ドイツ 油煙 Inca
超顕微鏡にて 28000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 9 圖

活性 アメリカ ガスカーボン
Ultra Micronex
超顕微鏡にて 28000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 10 圖

ドイツ アセチレンカーボン P 1101
超顕微鏡にて 28000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 11 圖

ドイツ アセチレンカーボン P 1250
超顕微鏡にて 17000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 12 圖

ドイツ アセチレンカーボン Anacarbon 41284
超顕微鏡にて 16000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 13 圖

ドイツ ナフタリンカーボン VN 500
超顕微鏡にて 19000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 14 圖

ドイツ ナフタリンカーボン CK 3
超顯微鏡にて 31000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 15 圖

アメリカ ガスカーボン
Royal-Spectra-Black
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 35000 : 1

第 16 圖

ドイツ 油煙 Splendor 706
超顯微鏡にて 27000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 17 圖

活性 アメリカ ガスカーボン
Ultra Micronex
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 18 圖

ドイツ アセチレン カーボン P 1101
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 19 圖

ドイツ アセチレンカーボン
Anacarbon 41284
超顯微鏡にて 16000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 20 圖
活性 ドイツ ナフタリンガスカーボン
VN 500
超顯微鏡にて 19000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 21 圖
活性 ドイツ ナフタリンガスカーボン
CK 3
超顯微鏡にて 31000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 22 圖
アメリカ ガスカーボン
Royal-Spectra-Black
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 80000 : 1

第 23 圖
不活性 アメリカ ガスカーボン P 33
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 28000 : 1

第 24 圖
不活性 アメリカ ガスカーボン P 33
超顯微鏡にて 28000 : 1
引 伸 28000 : 1

第 25 圖
金屬クロム蒸氣
超顯微鏡にて 27000 : 1
引 伸 27000 : 1

研究に漸次進む積りである。

電気傳導度と粒子の大きさとの間に於る此關係は單に異種類間のカーボンを比較する際に注意を拂ふ價值あるに過ぎない不完全さがある。チャンネル法で製造せられる種々のアメリカ製活性ガスカーボンの粒子の大小に依る電気傳導度の傾向に就て A. R. Kemp & D. R. Herrmann²⁶⁾兩氏は次の様な事を確めた、即ち試験混和物の電気傳導度はカーボンの粒子が小さい程大であると。熱分解に依り製造せられた3種類のソフトカーボンの場合も同様な事が確認せられた。著者は種々の微細さの粒子の黒鉛類に就ての独自の研究を基礎に此説を確認する事ができた。「ドイツ油煙」の名の下に總括せられるコールタールよりカーボンとせるものは製造方法の相違により明かに其性質が異つてゐる、従つて同種のせのと雖も嚴密に云々することはできないのである。屢々「ドイツ・ガスカーボン」と呼ばれる慣習となつてゐる新しいドイツの高度活性カーボンも亦其原料よりして油煙に所屬すべきものと考へるのは極めて當然な事である。

第1表 試 験 成 績

1	2	3	4	5	6
商 品 名	種 類	粒 子 径 最小—最大 (μ)	散 亂 度 (大約)	引裂抵抗 (kg/cm^2) ; 伸(%)	比抵抗 (Ω, cm)
Thermax	不活性 アメリカ・ガスカーボン	0.3—0.7	1:2	80; 450	10^{12}
Luv 26	不活性 ドイツ・カーボン	0.1—0.4	1:4	90; 500	10^{14}
P 33	不活性 アメリカ・ガスカーボン	0.1—0.2	1:2	100; 480	10^{11}
Elastik	ドイツ・油煙	0.08—0.14	1:2	130; 410	10^2
Durex I	同 上	0.05—0.13	1:2.5	140; 440	10^6
Splendor	同 上	0.04—0.09	1:2.5	150; 470	10^{10}
Inca	同 上	0.03—0.4	1:13	180; 390	10^8
Ultra Micronex	活 性 アメリカ・ガスカーボン	0.02—0.05	..	220; 440	10^5
P 1101	ドイツ・アセチレンカーボン	0.03—0.04	..	200; 400	10^1
P 1250	同 上	0.03—0.04	..	200; 420	10^1
Anacarbon 41284	同 上	0.03—0.04	..	200; 600	10^1
V N 500	活 性 ドイツ・ナフタリン ガスカーボン	0.02—0.03	..	220; 390	10^2
C K 3	同 上	0.02—0.03	..	220; 410	10^2
Royal Spectra Black	アメリカ・ガスカーボン	0.01—	..	..	..

第2圖から第15圖までは夫々のカーボン粒子の間に著しい差異あることを示すために全てのカーボンを同じ尺度に擴大して比較した。第16圖から第22圖までのものは微細なるガスカーボンなるため、なるべく微細構造が明瞭になる様に引伸しの倍率を高めた。

天然ガスを熱分解して得られるアメリカ製不活性ガスカーボンたる Thermax (第2圖)と矢張りよく似た方法で製造せられるアメリカ製ガスカーボンたる P 33 (第4圖)との間に明瞭に粒子の大きさに差があるに關らず、外觀上は極めて良く類似してゐる。圖にある如くカーボンの粗粒が可成り明瞭に認められるが、此等は何れも完全なる圓形をなしてゐるから、個々のカーボン粒子は球形であると推論できる。更に今一度確める目的で惹起さる可き同一な傾向を避けるために箔 (Folie) なしの方法を用ひた。標本と言ふのはカーボンを飛散状態にして置いて視界内に置いて得られたものである。この盛上法によると或部分は橢圓形の、或はリボン状をした像が現はれる、然し第23圖及び第24圖に在る様なものは未だ斯の如き場合を示したとは言へない。

H. O. Müller 氏は未發表の金屬クロムの蒸氣を撮影した寫眞(第 25 圖)を著者に參考試料として委ねられたのであるが、箔(Folie)上で六角形の結晶をした小板状のものであることは至極明瞭である。

Thermax と P 33 との場合、兩者の寫眞圖が何れも單位粒子を示すものである事を確實に認めることができる。從來の文献に依れば Thermax は大體 $1\sim 2\mu$ の大きさと報告されてあるが^{3,6,27)}、本超顯微鏡寫眞圖に依れば約その半分の大きさと云ふ事になる。ドイツ製カーボンたる Luv 36(第 3 圖)は其粒子の大きさに於ても、且又ゴム工業的性質に於ても P 33 と Thermax との中間を占めてゐる。

ドイツ油煙たる Elastik, Durex I, Splendor 706 及 Inca(第 5~8 圖及び 16 圖)は粒子の大きさの順に掲載されてある。此等は外觀上 P 33 の如く同じ様な圓味のある形をしてゐる。Inca カーボン粒子の最小より最大までの範圍即ち散亂度は特に廣い。CK 3 カーボンの如き最微細の粒子の範圍を占めるものがある一方 Luv カーボンの如き粗大粒子あり、且それは Thermax の最小粒子徑に近いものである。

活性のアメリカ製ガスカーボンたる Ultra Micronex(第 9 圖及び 17 圖)と著色用カーボンたる Royal Spectra Black(第 15 圖及び第 22 圖)とは何れ天然ガスを不完全燃焼させて製造せられたのだあるが、粒子の平均の大きさに著しい差がある、即ち前者と後者との比は約 5 對 1 である。非常に粒子が微細であるために Royal Spectra Black は最も黒い顔料として高度の被覆力を持ち、廣く使用せられてゐる。このカーボンにてゴム混和物とせる場合に不充分は引裂抵抗しか得られない事に關して W. B. Wiegand 氏²⁸⁾が説明せられたのは次の様である、即ち一般のゴム用ガスカーボンとしてこのカーボンをゴム混和物中に完全に分散させるにはどうしても可成り多量のステアリン酸が要望せられるのであると。ドイツ製ナフタリンカーボンたる CK 3 及び VN 500(第 13, 14, 20, 21 圖)はアメリカ製ゴム用ガスカーボンより稍微細である。

ドイツ製アセチレンカーボンたる P 1101, P 1250 及び Anacarbon 41284(第 10~12, 18, 19 圖)は微細度に於てアメリカ製ゴム用ガスカーボンとよく一致してゐる、ブナゴム-試験混和物とせる場合に多少とも補強能力が微小なのは多分此等の單位粒子の非常に鮮明に見へるグラファイト構造に負ふ所が多いのであらう。微細なるものを超顯微鏡できつちりと其粒子の大きさを測定するのは確かに難しい。同様に其等の形狀に就ても自信を以つて確言する譯にはいかない。

總

括

シーメンス型超顯微鏡を以つて多數のゴム用カーボンの粒子の大きさ及形狀を探究した。研究の實施に不可欠な微細分散を得るために超音波と分散劑とにより水中にカーボンを分散させる事に成功した。寫眞圖は種類を異にするカーボンの間には極めて著しい大小の差のある事を示してゐる。超顯微鏡で測定した粒子の大きさとカーボンの他の性質との比較、検討を試みた、即ち粒子の小さい程ゴム混和物を補強する能力が優れてゐる。電氣傳導度と粒子の大きさとの間の單一なる關係は遂に見出すことができなかった。御援助下された工學士技師 R. Wiesener 氏に感謝す。

文

献

- 1) N. Goodwin & C. R. Park: "Carbon blacks and their use in rubber" *I. E. C.*, 1928, **20**, 621.
- 2) D. Parkinson: "Some properties of carbon black", *R. Chem., Tech.*, 1930, **3**, 418.
- 3) S. D. Gehman & T. C. Morris: "Measurement of average particle size of fine pigments" *R. Chem. Tech.*, 1932, **5**, 202.
- 4) W. Esch: "Die Entwicklung der Gasrussherstellung in Nordamerika", *Kauts.* 1933, **9**, 104.
- 5) R. Klatt: "Ueber Russ und seine Bewertung", *Kauts.* 1936, **12**, 1.

- 6) I. Drogin: "A survey of methods for evaluating carbon blacks", *Proc. Rubber Tech. Conf. London* 1938, p. 470.
 - 7) A. Ruegler: "Ist Russ Russ?" *Batterien*, 1938, **6**, 789, 801.
 - 8) Binney & Smith Co.: "More about pigments used in rubber compounds", *I. R. J.*, 1920, **60** 832 K.
 - 9) H. Green: "Microscopy of paints and rubber pigments", *Chem. metallurg. Engng.* 1923, **28** 53.
 - 10) A. van Rossem & H. van der Meyden: "Untersuchungen ueber Russ im Kautschuk", *Kauts.* 1927, **3**, 166.
 - 11) M. Huenemoerder: "Mikroskopische Untersuchung von Russ in Kautschukmischungen" *Kauts.* 1929, **5**, 147.
 - 12) H. Pohle: "Mikroskopie technischer Vulkanisate", in K. Memmler: *Handbuch der Kautschukwissenschaft* 1930, p. 712.
 - 13) W. B. Wiegand & J. W. Snyder: "Some properties of carbon black", *R. Age (N. Y.)*, 1931, **29**, 311.
 - 14) C. H. Butcher: "Industrial Microscopy", *Industr. Chemist chem. Manufacturer*, 1933, **9**, 296, 351, 431.
 - 15) J. S. Tidmus & D. Parkinson: "Some applications of the microscope to rubber technique", *R. Chem. Tech.*, 1938, **11**, 197.
 - 16) T. Peterfi: "Bericht ueber Messen der Korugroesse des Busses", *Kauts.* 1927, **3**, 190.
 - 17) F. Hartner: "The surface energy between rubber and fillers", *R. Chem. Tech.*, 1930, **3**, 215.
 - 18) W. B. Wiegand: "Rubber compounding as an aid to conservation" *I. R. J.*, 1927, **73**, 32.
 - 19) E. A. Grenquist: "Dispersion of pigments in rubber", II... *I. E. C.*, 1929, **21**, 665.
 - 20) G. L. Clark & H. D. Rhodes: "Practical evaluation of commercial rubber carbon blacks by X-ray diffraction", *I. E. C. (Anal)*, 1940, **12**, 66.
 - 21) F. V. v. Hahn & D. v. Hahn: "Ueber die Technigche Sedimentationsanalyse", *Kolloid-Z.*, 1922, **30**, 96.
 - 22) B. v. Borries & E. Ruska: "Das Uebermikroskop als Fortsetzung des Lichtmikroskops" *Verh. Ges. dtsh. Naturforscher u. Aerzte; 95. Versammlung, Stuttgart* 1938, p. 72.
 - 23) M. v. Ardene & D. Beischer: "Untersuchung de Feinbaus hochmolekularer Stoff mit dem Universal-Elektronenmikroskop", *Kauts.*, 1940, **16**, 55.
 - 24) F. Schmieder: "Beispiele fuer die Anwendung des Uebermikroskop sauf technische", *Das Uebermikroskop als Forschungsmittel* (erscheint demnaechst im Verlag Walter de Gruyter.)
 - 25) H. Heßring: "High-tensiou rubber cables", *Proc. Rubber Tech. Conf. London* 1938, p. 1086.
 - 26) A. R. Kemp & D. B. Herrmann: "Dielectric measurements in the study of carbon black and zinc oxide dispersion in rubber", *Proc. Rubber Tech. Conf. London* (1938), p. 893.
 - 27) R. L. Moore: "Thermatomic process for cracking of gaseous hydrocarbons", *I. E. C.*, 1932, **24**, 21.
 - 28) W. B. Wiegand: "The carbon reinforcement of rubber", *R. Chem. Tech.*, 1937, **10**, 395.
-