譯 文 及 資 料

ゴ ム ラ テ ッ ス の 自 働 酸 化 に 就 て

H. Freundlich und N. Talalay.

(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem)

ゴムの自働酸化 (autoxidation) に就ては屢々且徹底的に研究せられて居るがアンモニアを以て安定化されたるラテックスの此の問題に關しては研究が甚だ少い。所がラテックスの行動をより良く研究すると云ふ事は獨り之が工業的重要性を増して來た爲のみならず、 P_H の變化とか其他色々の影響をばゴムよりも便利に測れる點から云つても價值ある様であるラテックスは誠に非常に複雑な組成を持ち又その中に含まれてゐる他物質も酸化され得る事を勘定に入れて置かねばならん。且夫等は微量に含まれて居てさへもゴムの酸化速度に著しく影響を及ぼす物である。然し乍ら之等は徹底的の操作を施さなければ分離する事が出來ないものであるから先づ之等を含んだありのまゝのラテックスに就てその行動を研究するのが合理的で且重要な様に思へる。

I. 實驗の手續及測定法

ゴムラテックスの自働酸化は時間を変へて行つてその間に吸収される酸素の容量を測定すると云ふ遣方に依て測つた。我々の使つたのはピーチェー (Peachey) 法⁽⁴⁾。その詳細は第 1 圖にある。

その反應器 R はガラスの磨り合せ S と 2 本のスプリング F を持てる毛細管 K とに依てビュレット B に聯結して居る。その中には検討さるべきラテックスフィルムを乗せる板 P の外に小さい圓壙形の容器 G も入つて居る。之には酸化に依て發生する炭酸瓦斯を捕集する爲に固形 KOH が充満してある⁽⁵⁾。毛細管のストップコック H 及 J は何れも裝置に酸素を装填する時に役立つ。但 H は 3 方コックであつて實驗途中にビュレットに故障を來さないで再装填し得る様に工夫した物である。水準フラスコ N は裝置内に於て酸素吸収の結果生ずる壓力の差を無からしめる爲め及び読み取りの際に液の水平面を正確ならしめる爲に使はれるのでその中には稀薄な苛性加里

第 1 圖

液を入れて置く

1 個の臺に各々 4 個の反應器を取付け實驗中恒温槽内に置いた(第 1 圖は判り易からしめる爲めにその 2 つだけを示す) 研究は細心に調節し得る恒温槽で行つたのであるがその温度は 85°C でその狂ひは $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ である 又總て直接及分散光線何れをも避けて暗がりで行つた

實驗の詳細次の如し 最初に乾燥物質 36.02% を含めるアンモニア性ヘビアブラジリエンシスラテックスをば 1:1 の割合になる様に蒸留水で稀釋する かくして得た乾燥物質 18.01% を含む所の液をば約 $3 \times 12 \text{ cm}^2$ の表面積を有する 4 個の硝子板の上に硝子針を用ひて全く均等に 1 ccm づゝ分配した

扱て酸化速度に對する表面の影響に關してはコーマン氏(Kohman)⁽⁶⁾が市販のゴムに就て單位時間に吸収される酸素量は表面積に比例すると示して居る 則ち層が比較的の厚い間は表面積が増加するに従つて増加するがその僅か位な變化には無關係である 然し表面が非常に大きくなり層が小さくなつて従て之等のゴム層を通る分散(Diffusion)が事實上瞬間的に起る様な場合には表面の影響は無い 之が實驗に於て確めた様に我々の場合に丁度相當する

重金属鹽を用ひて行つた測定の際には豫め板上に配布したラテックスに更に 4 ccm の鹽溶液を滴下し出来るだけ均一にラテックスと混和する様にした

防止劑使用の際には重金属鹽を加へる前に夫等の溶液 2 ccm を前同様に滴下した

夫から板は鹽化カルシウムの入つた乾燥器内に置き水ポンプを用ひて眞空にして 48—72 時間乾燥した かくして略々 150 cm^2 の總表面積で乾燥ラテックスの量を可なり正確に 0.18 g となる様に 4 個の同じフィルムを作つた

層面を外側にして各々 2 個の板を一所にし斯様な一組の板をば夫々固形の苛性加里を充した小管の兩側に持ち來らしめた但この管は 2 個のスプリングと磨り合せとに依て固定せしめて置く 次に裝置内に 60—120 秒間強く酸素を吹き込んで空氣を追出し酸素が充満したればコックを締める 水準フラスコ及背後のコックとに依てビュレット内の水平面を零點に置き於是反應器を恒温槽にもたらす

酸化速度に及ぼす温度の影響に關してはウィリアムス(I. Williams)及ニール⁽⁷⁾(A. M. Neal)兩氏がファンツホッフ氏(Van't Hoff)の所謂温度係數は又ゴムの自側酸化の速度に關しても適用し得る事を示して居る 氏等は反應温度が 7°C — 10°C 昇る毎に酸素の吸収が 2 倍になつて來る事を見出した

恒温槽に据ゑると容器が温められるからビュレ

第 2 圖

第 3 圖

ット内の液面は最初沈降し一定時間の後最低位に達し夫から酸素吸収の結果逆運動が始まる 斯様にして測つた容積の値を時間毎に求めて行き(第 1 表第 1 列)又曲線に書いて見ると第 2 圖の様になる

第 1 表

時 分	酸素曲線 の経過	窒素曲線 の経過	反應經過則酸素 吸収量 ccm
0 00	0.0	0.0	0.0
10	-31.0	-32.7	0.8
20	-32.2	-33.8	1.6
30	-31.6	-33.9	2.3
45	-27.5	-33.7	6.2
1 15	-19.0	-33.5	14.5
50	- 8.6	-32.6	24.0
2 25	- 0.2	-32.1	31.8
3 10	8.6	-32.2	40.8
4 45	18.5	-32.0	50.5
5 15	20.6	-31.9	52.5
55	22.4	-32.3	54.7
6 15	23.9	-32.0	55.9

第 1 表の値並に第 2, 第 3 圖は上述のラテックスプレパレート 1 ccm 及 10 ミリモルの硫酸銅溶液 4 ccm から作つたラテックスフィルムに關したものである 負數である事の意味は最初加熱の結果として容積の膨張を來し夫が段々酸素吸収に従て減少し遂に液面が出發點に達するからであり此點からは酸素の吸収が正記號を取る譯で後はずつと實驗を繼續して行ける何となれば實驗を中斷する事なしにビュレットに酸素を補充し得るから

曲線を使用するに當り起つて來る所の困難を避ける爲めにはワールブルグ氏⁽⁸⁾(O. Warburg)が細胞の呼吸に關する研究に於て爲したと同様に溫度に對する補正を要した 然しさうすれば曲線の初まりの部分は捨て去るべきものであつて従て反應の初徑路は知る由もない 然るに反應は所謂感應期と云ふ物を以て初まる所の自動接觸的な物であるから之を勘定に入れる必要がある だから此の方法は推稱されない

乃で反應器の一方をば酸素の代りに窒素で満たし液面の變化をたどつて見た 今度は下降して行つて最低位に達するのを認めたがそこから液面が通常上つて——溫度や壓力の變化に素づく僅かの變化を除けば——遂には一定の水平面に停止してしまふ(第 1 表第 2 列及第 2 圖の曲線 B 参照)

窒素曲線に於て時々認めたる僅かの上昇は恐らく反應器の中に存在する根跡の水分が 85° に熱せられて蒸發するが爲めである 所が此の溫度に對する正規の蒸氣壓に達した後はもつと冷やかな毛細管やビュレットに到つて大部分が再び凝集する夫が爲めに又ガス容積は次に僅に縮少を來す之は

酸素曲線の場合に就ても又同様である

我々のフィルムは之から示す如く何れも同じ経過を取つた だから窒素曲線は酸素曲線に對する統制用又は參考として氣遣ひなしに使へる 斯くして酸化の経過に對して得た値は第1圖の第3行並びに第3圖の曲線に示して置く

如何に旨く實驗が繰返されたかは第4圖を見れば判る 之は 1 ccm のラテックスと 4 ccm の 10 ミリモル硫酸銅液から作つたフィルムに就て

行つたものである 曲線 I から IV 迄は夫々獨立結果を又 V は之等の平均を現はす 個々の値が平均値から離れてゐる事一般に $\pm 5\%$ を越えて居ない 然し長時間経續の實驗の場合例へば老化防止剤を含める場合の如きには $\pm 10\%$ まで平均から離れた事がある そして偶には夫以上離れた事もあるが之は捨て、仕舞はねばならなかつた

第 4 圖

第 5 圖

次の表と曲線とにあらはした値は少くとも 3 回測定の平均値である

まだ乾燥時間の反應経過に及ぼす影響を試験するの要があつた 所がフィルムの乾燥は 24 時間で完了する事と 夫以上は眞空乾燥器内で放置しても普通の酸化に對する影響が無い事が判明した 此處でも又 1 ccm のラテックスと 4 ccm の 10 ミリモル硫酸銅溶液とから作つたフィルムに就て測定を行つたのである 酸化速度を測る前に之等を違つた時間則ち 24, 48, 72 及 96 時間乾燥した 所が夫等の曲線は事實上實驗誤差の範圍内で一致した

II. 實 驗 結 果

a) 接觸劑の影響 先づ第 1 に普通のアンモニア添加ラテックスの酸化速度を測つたが 18.01% のラテックス 1 ccm に對して次の第 2 表及第 5 圖の如き實驗値を與へた

第 2 表

時 分	酸素の吸収量 ccm	時 分	酸素の吸収量 ccm
0 00	0.0	271 30	24.3
48 00	0.9	295 20	28.9
74 15	2.2	314 30	31.5
97 30	3.6	337 10	33.4
122 00	5.5	383 30	39.7
143 00	7.6	406 50	41.2
215 00	16.6	458 10	47.8
242 00	19.8	480 30	49.2

我々は先づ種々の接觸的に作用する金屬重鹽類が 紙ラテックスの酸化速度に及ぼす影響に就て

試験した 研究した鹽類の内硫酸銅、硫酸マンガン、硝酸コバルト及鹽化鐵の結果だけを第3表及第6圖に示さう

第 3 表

1 cc のラテックス及 4 cc の 10 ミリモル
溶液に吸収されたる酸素の量 (ccm)

時 分	硫 酸 銅	硫酸マンガン	酸 化 鐵	硝酸コバルト
0 00	0.0	0.0	0.0	0.0
10	0.8	—	—	—
20	1.6	1.6	—	3.8
30	2.3	4.0	0.2	5.7
45	5.8	8.0	2.3	9.3
1 00	—	—	7.1	13.3
15	14.4	15.1	13.1	18.1
30	—	—	20.2	22.5
50	24.4	22.9	—	—
2 00	—	—	28.6	29.5
25	32.4	28.3	—	—
30	—	—	34.7	36.8
50	—	—	37.8	40.2
3 10	41.8	34.7	—	—
4 30	—	—	49.1	46.9
45	51.3	43.8	—	—
5 15	53.4	48.1	—	—
30	—	—	53.4	49.7
55	55.3	—	—	—
6 05	—	—	55.6	50.3
15	56.4	—	—	—
30	—	54.0	—	—
40	—	—	57.5	—

第 6 圖

實驗値は 1 cc のラテックスと 4 cc の 10 ミリモル 鹽溶液とから作ったフィルムに就て得た物である

之等の鹽の中 2 則ち硫酸銅及硫酸マンガンに關しては酸化速度に及ぼす濃度の影響を検した フィルムは普通の如く作り鹽の濃度だけを變へた 硫酸銅で云へば 1 l 中に 0.1, 0.5, 1, 5, 10 及 100 ミリモル含まれたものとし硫酸マンガンに於ては同じく 1 l 中に 0.5, 1, 5, 10 及 100 ミリモルとしたがラテックス乾燥物に換算すれば之が約 0.014, 0.07, 0.14, 0.7, 1.4 及 14% の銅及約 0.06, 0.12, 0.6, 1.2 及 12% の

マンガンに相當する 成績は第 4 及 5 表にあり 第 7 圖に於ては硫酸マンガンの場合に得た値を圖示した

第 4 表

1 ccm のラテックスと、下の如き濃度の硫酸銅溶液
4 ccm とにより吸収されたる酸素の量

時	分	0.1 ミリモル	0.5 ミリモル	1 ミリモル	5 ミリモル	10 ミリモル	100 ミリモル
0	00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	20	—	—	—	—	1.8	—
	30	—	—	—	—	2.7	0.8
	40	—	—	—	—	4.7	—
	45	—	—	—	—	5.8	—
1	00	—	—	0.3	4.0	—	6.5
	15	—	—	—	—	14.4	—
	20	—	—	—	8.8	—	—
	30	—	—	1.5	—	—	13.5
	50	—	—	—	16.9	24.9	—
2	00	—	—	3.2	—	—	—
	10	—	—	—	22.9	—	—
	25	—	—	—	—	32.4	—
	30	—	—	—	—	—	33.8
	50	—	—	—	31.5	—	—
3	10	—	—	10.0	—	41.8	—
	20	—	—	—	36.4	—	—
	25	—	—	—	—	—	49.2
4	00	—	—	—	40.5	—	—
	45	—	—	—	—	51.3	—
	50	—	—	—	46.0	—	—
	55	—	—	—	—	—	60.6
5	00	—	—	27.8	—	—	—
	15	—	—	—	—	53.4	—
	50	—	—	—	49.3	—	—
	55	—	—	—	—	55.3	64.4
6	15	—	—	39.9	—	56.4	—
	40	—	0.4	—	51.4	—	—
7	00	—	—	45.7	—	—	—
	55	—	—	51.0	—	—	—
23	30	—	42.4	—	—	—	—
24	20	—	46.9	—	—	—	—
25	00	—	49.6	—	—	—	—
26	10	—	53.2	—	—	—	—
	30	3.5	—	—	—	—	—
	45	—	54.3	—	—	—	—
27	30	—	56.2	—	—	—	—
29	10	—	59.5	—	—	—	—
	40	—	60.3	—	—	—	—

30	00	5.1	61.0	—	—	—	—
71	10	37.9	—	—	—	—	—
79	25	44.5	—	—	—	—	—
95	30	59.7	—	—	—	—	—
101	00	63.2	—	—	—	—	—
102	40	64.0	—	—	—	—	—
103	10	64.3	—	—	—	—	—

第 5 表

1 ccm のラテックスと、下の如き濃度の硫酸マンガ
ン溶液 4 ccm とにより吸収されたる酸素の量

時 分					
	0.5 ミリモル	1 ミリモル	5 ミリモル	10 ミリモル	100 ミリモル
0 00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
20	—	—	—	1.6	—
30	—	—	—	4.0	—
35	—	—	1.1	—	2.1
45	—	—	—	8.0	—
50	—	—	2.5	—	4.2
1 10	—	—	4.6	—	—
15	—	—	—	15.1	—
20	—	—	—	—	16.6
45	—	—	9.0	—	—
50	—	—	—	22.9	—
2 05	—	—	11.0	—	—
20	—	—	—	—	31.9
25	—	—	—	28.3	—
35	—	—	14.1	—	—
50	—	—	—	—	41.0
3 10	—	—	—	34.7	—
15	—	0.2	18.0	—	—
25	—	—	—	—	47.5
4 35	0.8	—	—	—	—
45	—	—	—	43.8	—
50	—	—	—	—	56.4
5 05	—	—	27.6	—	—
15	—	—	—	48.1	—
35	—	—	30.7	—	58.1
40	—	3.3	—	—	—
6 20	—	—	—	—	61.5
30	—	—	—	54.0	—
35	—	—	36.4	—	—
45	2.3	—	—	—	—
50	—	5.1	—	—	63.0
7 30	—	5.7	51.8	—	—

8	55	—	8.9	—	—	—
22	50	28.1	—	—	—	—
23	30	—	48.3	—	—	—
24	05	32.4	—	—	—	—
25	05	—	51.2	—	—	—
26	40	36.0	—	—	—	—
27	20	—	54.9	—	—	—
29	05	41.2	—	—	—	—
	55	—	58.6	—	—	—
30	15	43.6	—	—	—	—
	45	—	60.0	—	—	—
35	10	—	63.2	—	—	—
47	00	65.1	—	—	—	—

第 7 圖

酸化速度は重金属鹽の濃度により大いに影響する事が判る 實際 0.014% の銅又は 0.06% のマンガンをもてしても既にゴムラテックスに非常に速かなる破壊をもたらすに充分である 此の數値は市販ゴムに就てウェーバー氏⁽¹⁰⁾ (C. O. Weber) 及キルヒホフ氏⁽¹¹⁾ (Kirchhof) の見出した値と非常によく合致して居る

鹽濃度の増加に従つて酸化速度は純ラテックスの場合から上つて行き相等の濃度の限界では變化しない所の一の最高位にまで達する 之れより重金属鹽の濃度が更に加はれば反つて酸化速度は明かに減退する たとへば 100 ミリモルの硫酸銅又は硫酸マンガン溶液を含めるフィルム⁽¹²⁾の酸化速度は此の傾向の無くなることを示した こゝでは反應の初期に於いては酸化速度が夫々の鹽の 10 ミリモル溶液より加へて居ない所のフィルムの酸化速度よりも低い 但後半の経過に於ける速度は矢張り濃溶液程大きくなり更に鹽の濃度が高くなつた場合たとへば 500 ミリモル溶液の如き斯様にして作り上げたフィルムは最早や酸化速度の増加を示さないのみならず重金属を含まないラテックスから得たフィルムよりも著しく酸素の吸収が鈍いことを示す 此處では重金属鹽が保護劑として働くのでその現象は容易に説明出来ない 多分フィルムが乾燥したる後銅鹽の層が形成されて酸素がフィルムに入り込むことを防護するために酸化を遅れさすのではないかと最初に若しフィルムがそんなにひどく薄く無かつたならば急速なる酸化に依つて表面層に變化を及ぼすところの作用を考へ得る譯である

之に就てウィリアムス氏⁽¹²⁾ (I. Williams) は銅鹽の酒精溶液を塗布したる硫化ゴムフィルムにオゾン⁽¹³⁾を作用せしめたる場合には斯様に處理しない場合よりも劣化が遅れる事を觀察して居る 彼は此の現象をばオゾンの存在の下に重金属を添加したる場合には表面が非常に速かに軟化する事及

かくして出来上つた表面は最早やオゾンがゴムの深層に迄透入する事を機械的に防ぐと云ふ事實に歸して居る

個々の鹽類の作用に關してトムソン氏とレウィス氏(Thomson and Lewis)との出した結果もキルヒホフ氏のものも是認されて居る⁽¹⁴⁾ 或る濃度以上ではコバルト及びマンガン鹽の方が銅鹽よりも強くはたらく(第3表及第6圖参照)然し濃度低ければ之等の鹽もそうは行かない此の事はマンガンに就てキルヒホフ氏も觀察して居る 或る條件の下特に鐵鹽の共存する時はマンガン鹽は銅鹽よりも活性である事を彼は示した

(b) Ph の影響 自働酸化の速度が Ph 値に大いに關係する事はよく知られて居る だからゴムラテックスの自働酸化に於てもその酸度又はアルカリ度に依て影響を受けるや否や確めるを要した 此の目的の爲めに 1 ccm のラテックスと 10 ミリモルの硫酸銅 4 ccm の外に一方では之に 1000 及 100 ミリモルの苛性曹達 2 ccm を含むもの又他方には 1, 2, 10 等から 100 ミリモルの鹽酸を 2 ccm だけ含むフィルムを調製した 第8圖にその結果が現はしてあるがゴムラテックスの自家酸素の添加に依つてうんと防止されアルカリに依つて促進させられる事が之に依て判る フィルム調製の爲めに使つたプレパラートは電位的にアルカリ度又は酸度並にその Ph は試験したのであるが先づ第一にはハウゼル及ショルツ兩氏(E. A. Hauser, P. Scholz)⁽¹⁶⁾の法を採用し溶液のアルカリ度はフェノールフタレンを指示薬として滴定した Ph はウルフ氏(Wulff)の箔色度計(Folien Kolorimeter)⁽¹⁷⁾に依て測つた 此の際遭遇したる困難に關しては特に測定の精密と云ふ事に就ては

第 8 圖

記載した實驗並にマッケイ氏(Mackay)⁽¹⁸⁾の研究を参照されたし

第6表に出て居る値は絶対値を現はす物ではなく只實驗條件の相對的な一場面を示したに過ぎないのでなく夫々新しく作つた溶液に就いて得た數字である

第 6 表

	1 ccm ラテックス + 10 ミリモル硫酸銅溶液 4 ccm + 次の液 2 ccm						
	1000 ミリモル NaOH	100 ミリモル NaOH	NaOH 及 HCl を含 まず	1 ミリモル HCl	2 ミリモル HCl	10 ミリモル HCl	100 ミリモル HCl
n/10 の cc 数にて 現はしたる酸度又はアルカリ度	19.5 HCl	1.55 HCl	0.45 NaOH	0.48 NaOH	0.50 NaOH	0.65 NaOH	2.45 NaOH
Ph	11.4	10.4	7.3	6.8	6.8	6.7	4.2

第 2 銅イオンの存在の下に於ける亜硫酸鹽の自働酸化の如きは酸性にてもアルカリ性溶液にても抑止されてしまふのだがこれ等と對稱して見るのにゴムラテックスの自働酸化は酸性溶液のときのみ抑止されアルカリ性媒質のときには水素イオン濃度の減少に伴つて非常に都合よくなり 1 の最大値まで着々増加して行く 酸性媒質に於いて酸化が大いに抑止されると云ふ事實は酸類がゴムの粘着性⁽¹⁹⁾を進める觀察——之は酸化に基づく現象と認められて居る——と矛盾して居る様に思はれる

他方に於てもつと強いアルカリ性試料に於いてはアルカリの作用の下にゴムが侵される物の如く從てずつと速かに酸化される 何れにせよ 10 ミリモル硫酸銅溶液及 1 ミリモル苛性曹達溶液にて作つたフィルムに於ては乾燥時間の長短が影響を及ぼすらしい 結局長時間乾燥したもの程最初幾分速かに酸化されると云ふ意味で

c) 防止剤の影響 自働酸化に對して抑止作用を有する⁽²⁰⁾ 2; 3 の物質則ち 3 同族體ブレンツカテキン、レゾルチン及ヒドロキノン並にゴム工業に於て促進劑として使はれる所のヘキサメチレンテトラミンに就て研究した 亜硫酸鹽類の自働酸化の際に銅イオンの觸媒性を著しく抑止する所のマンニット⁽²¹⁾はゴムラテックスの自働酸化の際には何等特筆すべき影響を及ぼさない事を先づ注意して置かう

實驗は 1 ccm のラテックス、4 ccm の 10 ミリモル硫酸銅又は硫酸マンガン溶液に加ふるに夫々使つた老化防止剤溶液 2 ccm を含むフィルムに就いて行はれたのである ブレンツカテキン、ヒドロキノン、レゾルチン及ヘキサメチレンテトラミン等種々の濃度に於いて研究した たとへば第 9 及第 10 圖は最も強くはたらきかける所のブレンツカテキンと最も弱く働きかけるヘキサメチ

第 9 圖

第 10 圖

レントラミンとに就ての測定したものであるが何れも硫酸銅を正の觸媒とした ヒドロキノンやレゾルチンは之等の中間に位し何方かと云へばブレンツカテキンの方に近い

硫酸銅の代りに硫酸マンガンを使つた場合にも同じ結果に到達した だから之等の成績は此處には省く然し夫々の物質が硫酸マンガンに働き掛けた方が硫酸銅にはたらきかけた時よりも防止作用が大きい事だけは記載して置かねばならん 斯様にしてたとへば 1 ccm のラテックス及 4 ccm の 10 ミリモル硫酸マンガン溶液から作つたフィルムの自働酸化は 10 ミリモルブレンツカテキン溶

液 2. cm を添加する事に依て何も混加しない所のラテックスフィルム⁽²¹⁾の自働酸化と殆んど變らない程度に迄遅延せしめる事が出来る

此現象は重大な意義を持つて居る 何故なれば工業上によく出會ふ所の重金属又はその鹽類の爲めにゴムが著しく劣化されるのを老化防止劑の添加に依つて阻止し又は遅延せしめ得る事は明かであるから之れに關聯してビーラー及デービス兩氏⁽²²⁾ (Bierer, Daves) の研究に注意するを要するが彼等は工業界に使はれて居る或種の普通の老化防止劑が劑鹽に依つてゴムの損傷する事を遅延せしむる事を觀察した ジョース及びクレグ兩氏⁽²³⁾ (Jones, Craig) も同様な結果を得た 彼等は銅を含める配合又は銅器と接觸する配合にはゴム製品に老化防止性を大いに附與する爲めに老化防止劑の使用を推奨して居る

之等の根本的な且つゴムの保存上非常に重要な研究は今日迄殆んど注意を拂はれて居ない様である だから此點に關しても遠大なる實際上の意義ある事を力説して置く

III 一 般 方 面

ゴムの自働酸化は多くの自働酸化と同様に自働觸媒的である事は 最初にオストワルド氏⁽²⁴⁾ (Wo. Ostwald) が次でキルヒホッフ氏⁽²⁵⁾ が強調したところである 従て最初の感應期の間はその速度が非常に小さくついでずつと上昇するところの S 字型曲線をして居る 多くの外の場合と同じやうに曲線の経過はオストワルド氏⁽²⁶⁾ (Wi. Ostwald) の論じたる 1 次式の自働觸媒反應方程式に依つて表はし得る

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b+x) \quad 1$$

$$\text{或は積分して} \quad K = \frac{1}{t(a+b)} \ln \frac{b+x}{a-x} \quad 2$$

但し x は t 時間中に吸収した酸素量、 x はその最大量、 K は恒數及 b は次の式から得られる値である 則ち

$$b = a - 2x_m \quad 3$$

x_m は曲線の彎曲點 (inflection point) に於ける x の値を示す 此の關係の効力は此處では之以上論議しない事とする 只一つ K の値の不變性は可なり宜かつたがその曲線が實際に簡単な現象を現はすか如何かは疑問である ラテックス中に存在する或種の他の自働酸化性物質が最初に當つて速く酸化したのかも知れん そして又酸化した形に於て彼等が實際の自働觸媒となり従て感應期を支配したのかも知れないから方程式 2 から得られたる恒數 K に依つて正の觸媒の濕度が速度に及ぼす關係を表はし得る事は注意すべきである 第 7 表は是を硫酸銅に就て示したもので K の平均値を與へて居る⁽²⁷⁾

第 7 表

硫酸銅の活性度と濃度との關係

濃 度 (1 立中のミリモル數)	K	濃 度 (1 立中のミリモル數)	K
0.0	0.00014	5.0	0.015
0.1	0.00073	10.0	0.020
0.5	0.0026	100.0	0.017
1.0	0.0073		

御覽の通り鹽の濃度が中位のものでは速度が鋭く増加するが之が高いものでは幾分減少し又低い場合には重金屬鹽の溶液を故意に加へて居ないラテックスに就て測つた値に段々と近づいて来る

外の點に於てはラテックスの自働酸化は他の自働酸化と一致する たとへば正觸媒として重金屬鹽溶液の影響とか、老化防止劑として澤山の有機物質とか、過酸化水素の出て来る點等⁽²⁸⁾に於て一致して居る ラテックスの自働酸化はオストワルド氏⁽²⁹⁾ (Wo. Ostwald) が既に力説した様に亞麻仁油⁽³⁰⁾の酸化に驚くべき程酷似して居る 特に研究の順序がずつと一致して居る 近頃 Cu^{++} イオンや紫外線等の觸媒的作用の影響の下にある亞硫酸鹽の自働酸化と云つた様な反應の機構上に著しく光明が投ぜられて來た その現象は鎖狀反應を現はしその内部で非常に反應し易い根、モノチオン酸⁽³¹⁾ (Monothion Säure) が中間生成物として出て来る 然し乍ら我々の判る範囲内では未だ測定が是以上遠大な結論に導いてゐない 恐らくは光の促進效果の研究を更に要求するものであらう 悲しい哉之はまだ實行する運びにならなかつたが市販ゴムに就ては既に澤山研究されて居る⁽³²⁾ 而してゴムラテックスも總ての主要點に於ては之と同様であらうと云ふ事は疑ふべくも無い 然し之以上の結論を誘導する爲めには嚴格にラテックスの成績とゴムのとを比較すべきであつて先づ光の反應に對する Ph 値の影響を知らねばならぬ事である 此の結果は未だ判明して居ない

外の自働酸化と比較する際にはおそらく次の事を留意すべきである 則ちゴムラテックスが何故特殊な行動をするかと云ふに酸化なるものがゴム粒子の表面に及ぼしての不均一系が作り出され上述の亞硫酸鹽の場合の様に均一系をなさない所に違ひがあるのであると云ふ事を

總 括

1. ゴムラテックスの酸素吸収量と時間との關係を研究した
2. 之等の反應に積極的觸媒なるものの内 2; 3 の重金屬鹽、銅、マンガン、鐵及コバルトに就て研究した 更に銅及マンガンの場合に就ては濃度の關係を調査した 濃度が中位なるものに於ては速度が大いに増進する 高い物にては減少し非常に稀釋されたものにては何等重金屬鹽の溶液を含まざるラテックスの値に漸次接近して来る
3. プレンツカテキン、ハイドロキノン、レゾルチン及びヘキサメチレンテトラミンを用ゐて老化防止劑の防止効果を調査した 積極的接觸劑として銅又はマンガンが存在する時はプレツカテ

キンが最も強くはたらきへキサメチレンテトラミンが先の3者よりもずつと弱い

4. 積極的接觸劑として銅の存在する場合に酸化速度の Ph 値に對する關係を測つた 強酸性媒質に於ては速度が比較的鈍いがアルカリ度が殖えると進み媒質が強アルカリ性となれば最早や之以上は變化しないと云ふ高い値を取るに到る
5. ゴムラテックスの自働酸化を時間の函數としてあらはせばあらゆる場合に於てほど満足的に一次の自働接觸方程式で示す事が出来る

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b+x).$$

但 x は t 時間内に吸収した酸素の量、 a は吸収された酸素の極大量、 K は速度恒數、 b は a と x_m に關與する値又 x_m は彎曲點に於ける x の値とす

文 獻

- (1) Peachey: *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, **31**, 1103; Peachey & Leon: 同, 1918, **37**, 55; Leon and Lister: 同, 1927, **46**, 220; Kohman: *J. Phys. Chem.*, 1929, **33**, 226
- (2) Morgan: the prepⁿ. of Plantation Rubber, 第2版, London 1914, Pages 161-166; van Rossem and Dekker: *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 1152; Martin: *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1926~27, **2**, 354
- (3) Van Rossem and Dekker: (2) 参照
- (4) (1) 参照
- (5) Peachey and Leon: (1) 参照; Mean and Pope: *India Rubber World*, 1926, **73**, 326
- (6) Kohman: (1) 参照
- (7) *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 874
- (8) *Biochem. Zeitschrift*, 1919, **100**, 230
- (9) 市販ゴムの酸化に對する重金屬鹽の接觸作用に關しては Thomson & Lewis: *Chem. News*, 1891, **64**, 169; C. O. Weber: *J. Soc. Ind.*, 1900, **9**, 543; Kirchhof; *Kaut.*, 1927, **3**, 239 & 256; 1931, **7**, 26
- (10) (9) 参照
- (11) (9) 参照
- (12) *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 367
- (13) 此方法は合衆國に於て實施されたと云はれて居る (van Rossem Die amerikanische Gummi-Industrie und ihre wissenschaftliche Arbeit, Berlin, 1928, p. 54 参照)
- (14) Thomson 及 Lewis の結果に反して我々は鐵が正の觸媒たる事を見出した 之は又他の人々も認めた
- (15) 100 ミリモル鹽酸を用ゐる實驗は 119 時間かゝつた事を記録せねばならん 上り方は實際上直線的に止まり 22.6 cc の値に到達した 54 時間の後には 9.3 と云ふ値に達した
- (16) *Kaut.*, 1927, **3**, 304
- (17) *Kolloid.-Z.*, 1926, **40**, 341
- (18) *India R. J.*, 1930, **79**, 353
- (19) Eaton & Day: *J. Soc. Chem. Ind.*, 1919, **38**, 339; Spence: *Kolloid.-Z.*, 1909, **4**, 75; Fickendey: 同, 1911, **9**, 81
- (20) 斯かる老化防止劑のゴムに對する作用に關しては Naunton: *Trans. Inst. R. Ind.*, 1929, **5**, 442 参照
- (21) Bigelow: *Z. physik. Chem.*, 1898, **26**, 493; Titoff: 同, 1903, **45**, 641
- (22) *Tras. Inst. R. Ind.*, 1927~28, **3**, 151

- (23) *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 23
(24) Peachey: *J. Soc. Chem. Ind.*, 1913, **32**, 179
(25) *Kolloid-Z.*, 1913, **13**, 49
(26) *Lehrbuch d. allgem. Chem.*, Vol. II, 2, p. 264
(27) Rossem and Decker: (2) 参照
(28) Kirchhof: (25) 参照; Busse: *Ind. Eng. Chem.*, 1932, **24**, 140
(29) (24) 参照
(30) Genthe 氏の特に研究せし所なり (*Z. angew. Chem.*, 1906, **19**, 2087) H. J. Stern 及 Puffett 兩氏はゴム工業に使はれる酸化及老化防止剤の作用が亞麻仁油の乾燥に及ぼす影響を試験する爲めに並行して實驗して行つた (*Trans. I. R. I.*, 1932~1933, **8**, 216)
(31) Baectstroem: *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1460; Haber: *Naturwissenschaften*, 1931, **19**, 450; Haber & Frank, Sitzungsber: *Preuss. Akad. Wissensch., physik-mathem.*, Kl., 1931, 250; Graf. chweinitz: Ueber die Autoxydation des Sulfits, usw. Dissertation, Berlin 1927.
(32) Kirchhof: (9) 参照; Henry: *Caout.*, 1910, **7**, 4371; 淺野: *India R. J.*, 1925, **70**, 307, 347 & 389; 山崎: 工業化學雜誌, 1927, **29**, 1; Williams: (12) 参照; Jecusco: *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 420

(大 杉 記)

抗 張 力 試 驗 片 の 調 製

純ゴム配合物の抗張力試験は殊に試料が若干硫化不足の場合には正確に行はれ難い かゝる試料片は啞鈴形の狭部に於て切れないで試験機のチャックに當る部分で切れ易い 啞鈴片のチャックに當る部分に雲母粉又はタルクを充分撒布することによつてかゝる不都合を全く避けることが出来る

(R. R. Olin Laboratories, Akson: *R. Age A.*, 1933, **34**, 72)

(芦 澤)