- 49 E. A. Hauser and A. Gill, B. P. 384,030; B., 1933, 116. W. L. Utermark, B. P. 393,115; B., 1933, 642. F. H. Untiedt, U. S. P. 1,880,601; B., 1933, 708.
- 50 "Digest of Patents dealing with Rubber and/or Latex in Road Construction Materials", London: Rubber Growers' Assoc., 1933.
- 51 W. A. Gibbons and E. Hazell, *Assrs. to Revere Rubber Co.*, U. S. P. 1,849,920; B., 1933, 80.
- 52 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1932, **8**, 328; B., 1933, 317. For new detail patents see W. A. Gibbons and E. G. Sturtevant, *Assrs. to Revere Rubber Co.*, B. P. 381,075; B., 1932, 1043; W. A. Gibbons, E. Hazell, and A. W. Keen, *Assrs. to Revere Rubber Co.*, B. P. 388,216; B., 1933, 357; E. A. Murphy and Dunlop Rubber Co., B. P. 391,305; B., 1933, 558; E. A. Murphy, R. G. James, Anode Rubber Co., and Dunlop Rubber Co., B. P. 393,057; B., 1933, 641.
- 53 *J. Text. Inst.*, 1933, **24**, T 44; B., 1933, 357.
- 54 Livesey & Crowther, Ltd., *Filaments*, 1932, No. 45, 188; National Retail Dry Goods Assoc., *Laundry World*, 1933, **1**, 16.
- 55 *Ann. Repts.*, 1931, **16**, 432.
- 56 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1932, **8**, 316; B., 1933, 317.
- 57 *Fils & Ties.*, 1932, **20**, 218.
- 58 *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1933, **15**, 130.
- 59 *Kautschuk*, 1932, **8**, 158; B., 1933, 1093.
- 60 B. W. Wetherbee, *India-Rubber J.*, 1933, 85, 128. Dewey & Almy Chem. Co., *Rev. Gén. Mat. Plast.*, 1932, **8**, 595. R. M. Day, *Assr. to Dewey & Almy Chem Co.* U. S. P. 1,868,985.
- 61 *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1932, **4**, 153; 1933, 200.
- 62 *Biochem. J.*, 1933, **27**, 986; A., 1933, 1070.

ガ ス ブ ラ ッ ク の 分 散 度 (第1報)

Raymond P. Allen and Frank K. Schoenfeld,

The B. F. Goodrich Company, Akron, Ohio.

(*Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 9)

安 武 國 雄 譯

1. ガスブラックの分散度測定方法

緒 言

従來の研究家はゴム中に於けるガスブラックの分散を測定する方法として表面の性質檢鏡體 (microsection) の外觀の検査及そのゴムの種々の物理的性質を測定することを採用した。

こゝにはガスブラックを混入したゴムの裂離面の性質と檢鏡體の外觀との間に近似した關係があることを示す。その關係は極めて密接なものにして顯微鏡にて示された分散の程度は同様に表面の觀察によつて測定される。實際的にこの測定法を行ふ場合に分散程度を百分率で示すためガスブ

ックを混入した標準品が作られた。

尙又ガスブラックの聚合塊 (agglomerate) に2種類あつてその1つは強硬な輪廓のはつきりしたもので他は柔軟な容易に分散し得るものである。これらの聚合を顯微鏡で調べることによつてそれを混入したゴムの性質を理解することが出来る。

本 論

ゴム配分剤としてガスブラックを用ひてゐる人々はガスブラックの分散程度の適當な測定方法を永い間要求してゐた。分散度は顔料がゴムによつて濕潤されてゐる程度によつて表はされる。もつと正確にそれを表はすには顔料の全有効面積に對する顔料—ゴム間の接觸面の比による。この報告ではチャンネルガスブラック (channel gas black) のみの分散について考へる。

表面の検査

混合操作が進み配合物の粒子がゴムによつて、次第に濕潤されるに従つて表面の外観は次第に變化する。即ちガスブラックの乾燥した鈍い外観から光澤ある練られたゴムの色になる。この表面の光澤はガスブラック配合物の不透明によるもので反射光線は1つの面からのみ來て宛も金屬の様な外観を呈する。⁽²⁾

以前は(現在でも固執してゐるが)ゴム練作業に實際に従事してゐる人には混合ゴムの光澤によつて混合練の程度を判斷してゐた。これは特にガスブラックを混入したものに應用される。若し混合ゴムの表面が綺麗に磨いた靴の様に光澤ある黑色をしてゐるならば配合物がよく分散してゐるのである。この方法は實際的に價值のあるものであり相當正確なものであるが完全なものではない。これについては文獻に時々述べられてゐる。

Wiegand⁽¹⁸⁾によれば實際的の作業に於てカレンダー又は押出したシートの外観によつて、分散が僅かに不足なことで容易に認め得る。即ちゴムの表面の滑かさと光澤の欠陥によつて認め得る。然しこの試験ははつきりしたものではないため往々誤つた結論を下し易い。

表面の試験によつてゴム配合物の分散を決定するのに光澤は價值ある標準であるが他にも又同様に重要な要素がある。即ちそれは分散してゐないものの數及形である。

光澤はガスブラックが完全にゴムに濕潤されてゐるかどうかの測定であるが大小の分散してゐない塊は僅かしか或は殆ど包まれてゐないガスブラックの量を表はす。これらの要素のみを基礎としてゴム配合物の分散を判斷することは正確なことではない。例へばあるものは非常に光澤があるが尙多くの塊を含んでゐることがある。これはガスブラックの一部分が完全にゴムに包まれてゐるが他の大部分は分散し始め様としてゐることを表はす。他の場合には配合ゴムは鈍い表面をしてゐるがそれはガスブラックの小さい塊が一杯あつて將に分散せんとしつゝあるものである。即ちガスブラックの小部分は完全に分散してゐるがその大部分はゴムによつて、半ば包まれてゐるものである。

多くの他の人々も分散を判断する場合にガスブラックの分散してゐない即ち半ばゴムで包まれてゐる塊が重要な意味のあることを認めてゐる。

Wiegand⁽¹⁸⁾ は殆ど完全に近い分散のものでも加硫前その配合ゴムを引き裂いた面によつて 20 倍の擴大鏡で認め得ると言つてゐる。

Grenquist⁽¹²⁾ は表面の塊を研究しその大さと量の多少とがゴムの物理性に關係あることを述べてゐる。即ち加硫及未加硫ゴムの新切断面について顯微鏡によつて分散度を決定する。

300 倍に擴大するとガスブラックの聚合は不同のある黒色の塊の如く見えるがもつと滑かな均一な面は反射が増加してゐることを述べてゐる。

彼は非常に鋭利な鋏で試料を切つてゐるが、著者の意見によれば裂離した面の様に満足な面ではない。Grenquist は表面の試験は分散を測定する迅速な方法であり、且大なる面について觀察し得ることを指摘してゐる。然しこの方法は粒子の實際的分散を研究するには使用されないが混合操作の研究には好適であると言つてゐる。彼は分散の程度を次の様に分けた。

最悪 悪 可 良 優良 最優良

Shepard⁽¹⁵⁾ は又ガスブラック混合ゴムの表面の試験について顯微鏡が最すぐれた方法であるが、透過光線で觀察するに適するゴム片を作ることが困難なためガスブラックの品質を加減するのに色調は殆ど使用されないと述べてゐる。

更に彼は反射光線による試験はガスブラックの分散を測定し種々の混合操作を評價するのに最價値ある方法であると述べ、H. P. Coats によつて撮られた良及不良の分散状態の寫眞を示してゐる。

以上に述べた文獻によるとガスブラック混合ゴムについて研究した多くの人は表面の性質を研究することによつて分散度を認めてゐる。彼等は肉眼的又は顯微鏡的試験によつて分散の程度を表はすのに光澤と塊の 2 つの表面の性質を用ひた。

檢鏡體 (Microsection) の試験

ガスブラックの分散を測定するのに檢鏡體を試験することが多くの研究家の注意をひいた。勿論この方法は小片に限られてゐて代表的結果を得るためには數度の觀察を行はねばならないと言ふ非難はある。Pohl⁽¹⁴⁾ はこの檢鏡體について價値ある研究をした。Depew and Ruby⁽⁵⁾ は CO₂ で氷結させ切斷器 (Microtom) で切つた小片についてガスブラックの分散の良及不良の顯微鏡寫眞を示してゐる。Hauser⁽¹³⁾ は Dannenberg⁽⁴⁾ によつて述べられた様にして作つた檢鏡體について聚合を數へたり又は比色法によつて分散の程度を測定した。Green⁽⁷⁾ はカーボンブラックから出來てゐる聚合を引き伸ばした顯微鏡寫眞で示してゐる。他の論文では分散してゐないカーボンブラックの顯微鏡寫眞を示してゐる。尙彼は檢鏡體を試験した結果、すべてのガスブラックは大きな塊の分散し得ない物質 (多分 adamantine らしい) を含んでゐることを述べた。⁽⁹⁾

Spear and Moore⁽¹⁶⁾ は檢鏡體を作る方法を述べ、あるカーボンブラックを混合したゴムの顯微鏡寫眞を示してゐるが寧ろ聚合は漠然たるものである。Grenquist⁽¹⁰⁾ は寫眞を示しゴム中に於けるガスブラックの分散について論述してゐるが、ガスブラックを少量混合したゴムについてのみ研究したに過ぎない。他の論文⁽¹¹⁾にて彼は引き伸ばしたゴスを氷結させ切斷器で切斷した檢鏡體を作り、その觀察によつてガスブラック或は他の顔料の聚合の周りに空泡が生成してゐることを示した。

物理的性質による分散度指示法

顯微鏡による方法以外に分散程度を指示するに物理性を試験することが行はれた。Wiegand⁽¹⁸⁾ の説によれば扯斷力が最もよく分散性を表示するものである。彼はよく分散したものでは、扯斷力が殊によくなることを認め、時には 25%の増加を示した。Grenquist⁽¹²⁾ も又扯斷力と分散度との間に關係のあることを認めた。Endres⁽⁶⁾ はカーボンの聚合が物理的性質に及ぼすことを論述し、カーボンブラックの顯微鏡寫眞を示した。

Stamberger⁽¹⁷⁾ は種々の顔料の擴散と沈降との割合について論述し、Carson and Sebrell⁽³⁾ は種々のカーボンブラックを含んだゴム糊を遠心分離器にかけゴム液中に懸浮してゐる量と 500%の伸長率に於ける扯斷力との關係を指示した。

彼等の方法はブラックの完全な分散を行ひ粒子の大きさ即ち比表面のみを指示したもので、この場合分散してゐない聚合は1つの大きな粒子として作用すると考へられる。Shepard⁽¹⁵⁾ は屈曲による龜裂は配合物の分散に關係することを述べた。この性質は分散が悪い場合の方法として價值のあるものである。

要するに多くの物理的性質は分散の程度に關係し、その關係は科學的及實際的興味のあるものであることを結論し得る。

分散程度の1測定方法として物理的性質を提起した人々はその目的物には關係なく皆先づ物理的性質を調べて後分散を測定することには興味をひかれず、先づ分散程度を測定して、その程度より他の條件が一定ならば扯斷力、裂離抵抗、屈曲による龜裂、軌觸面の磨滅が推定され得ることに興味を持つてゐた。

ガスブラックの混合ゴムの顯微鏡的外觀と肉眼的外觀との關係

2種類のガスブラック混合ゴスを小片に引裂いてその表面を肉眼そのまゝで又は小倍率の顯微鏡で見ると兩者の外觀に差のあることがわかる。外觀に差が甚しく認められる例を示せば第1圖の如し。圖の中1つは著しく光澤があり分散してゐない大きい聚合は比較的少ない。他は鈍い外觀を呈し分散してゐない塊が多い。尙この2つの試料の檢鏡體を數百倍に擴大してその表面を比較するとその特異性が同様に認められる。第2圖Aは良分散のものゝ顯微鏡圖であり、ガスブラックの密集した所は殆ど認められない。他のゴムの場合は第2圖Bに示されてゐるが聚合塊が多數認められる。

第 1 圖

第2圖Bの如く一體に滑かさの缺けてゐるものでは、ガスブラックがゴム

A 第 2 圖 B

によつて一部分包まれてゐてもゴムと合著した混合物を作つてゐない様な印象がする。この點は第2圖Aと全く異なつた性質である。かういふ印象は2種類

の異なつた試料の端の方では一層明に認められる。

即ち第2圖Aの端の方は滑かで真直で合著したものであるがBでは端の方は鋸齒状をなし不規則で合著してゐない様な印象を與へる。若しこれらの異なつた試料について檢鏡體で觀察するならば表面の外觀と檢鏡體とが相近似した關係を有することが認められる。これらの試片は Allen⁽¹⁾によつて定められた方法によつて作られた。この方法は迅速に且有效な結果を與へる特徴があり、殊に試料の合著の性質及聚合の性質が切斷器によつて作つた試料よりも認められると言ふ特徴がある。

定量用標準物の製作

檢鏡體についての顯微鏡による觀察又は外觀的試験によつて得られる知識は主觀的のもので精密に定量的には表はし難い。然し混合操作の實際作業又は研究に於て裂離面とが檢鏡體の外觀についての觀察は經驗がつむと信頼し得る方法である。この方法を一層有効ならしめるためには表面の外觀を數字的に實際に表現すべきである。例へば第1圖の分散の良好なるものは90%で悪い方は70%であると言ふ様に表現し得る。然し毎日多くの試料について試験する人はその結果を補正し記録するため1組の正確な標準物が必要である。その標準物はゴムとガスブラックの比が65:35で

第 3 圖

配合され改良式 Schiller Mixer を用ひて異なつた時間練つたものを1組として作つたものである。それは第3圖の如きものである。この試料は引き裂かれたものでその特徴を永く保たせるため小さいエポナイトの箱の中に入れ窒素ガス中に封じられてゐる。その試料は硝子から

の反射が試料の外觀に影響するのを防ぐため硝子に對してある角度をもつて傾かした方向におかれてゐる。然し試料を數多く試験してゐると分散度を百分率で表はした數字は正確に定量することは困難なことがわかる。然し現在迄はゴムに完全に包まれてゐるチャンネルブラックの量を嚴密に正確に決定する方法が見出されてゐない。

ブラックの分散度をこれより正確に測定する1方法として觀察全面積に對する不透明の聚合によつて表はされる面積の比を決定する方法がある。この比が上に述べた標準品について決定されてゐ

るがやはり正確に測定を遂行し得ない。例へば検鏡體における分散度 65% の試料の不透明な聚合

第4圖 Outline of
Opaque Agglomerates
in 65% Sample (×100)

の輪廓を圖示すれば第4圖の様であるがこれによつて定められた面積の比は全面積に對して 29%である。然るにこの比を標準とすれば 35%でなければならない。次の2つの理由のため全面積に對する不透明の部分の面積についてはより以上の考慮は行はれ得ない。

(1) 不透明な部分の面積の確な成分は不明である。單一厚さの種々異なつた試料について注意深く觀察して大體不透明の部分はチャンネルブラックが 50~90% でゴムが 50~10% 位の成分であると結論される。

(2) 若し面積の比を定量的測定方法の基礎とするならば表面の光澤は重要性を缺くことになる。今迄に述べた標準品を使用して誰でも可成り正確に分散度を測定し得る。但これらの標準品と比較すべき試料を作るとき次の様な特別な注意が必要である。

(a) 試料は裂け目の兩端をしつかり握つて引裂かるべきでその場合出来るだけ引伸ばさない様にして引張らねばならない。この方法は著者の經驗上提唱する方法であつて切斷面より裂離面の方がその特性をよく表現するものである。且切斷用の器具はガスブラックの塊の表面のゴムを汚し尙裂離面より混合物は密着した様に表はされる。

(b) 引き裂いた試料を作る場合温めてはならない。

(c) 引き裂くべき試料の厚さは 6~8mm 位なること。

(d) 混合ロールから試料を採る場合常に同一方法でとるべきこと。例へば混合操作の同じ行程のときロールから取らねばならぬ。

上に述べた様な標準品を使用して分散度を定量的に測定する方法は工場操作の研究に有用なものである。次に發表する報告に於て實驗配合の研究にこれを使用した結果について論ずる考へである。

チャンネルブラックの聚合の形態

ガスブラック混入ゴムの引き裂いた面の外觀によつて分散度を測定する方法は相當正確であると斷言し得る。分散してゐない塊の多い表面はその薄片が又塊の存在を示すと言ふことを間違ひなく

A 第 5. 圖 B

表はす。然し表面の外觀についてはその塊の性質を殆ど判別し得ない。

一般にガスブラックの聚合には2つの形態がある。混合操作中の變化によつてこの形態を柔軟聚合 (soft agglomerates) と強硬聚合 (hard agglomerates) の2種類に分ち得る。

第5圖Aは柔軟聚合の代表的なものである

る。彼等は今分散しつゝある状態である。故にその輪廓は鋭くなく嚴然としてをらず且その塊中の各粒子はゴムによつて一部分包まれてゐる。この容易に分散し得る柔軟な密集と全く反對の鋭い整然とした輪廓を持つた強硬な聚合がある。その圖は第5圖Bに示されてゐる。この鋭い輪廓及各粒子が全然ゴムから離れてゐることからゴムとの一致性が殆どないことが了解される。且この聚合を破つて各粒子をゴムで包むためには相當の力が必要であることを認め得る。この塊中の粒子は大部分混合練を更に進めて行く時に起る剪力 (Shearing force) によつて終には分散されるが尙その幾部分かは非常に硬くして若し壞れても 1~10ミクロン位の直徑のものに碎ける程度である。これらの強硬な聚合は多分大抵のチャンネルブラックにある程度存在してゐる眞の粗粒子であらう。

チャンネルブラックはすべてこの2種類の密集塊を含んでゐる。容易に分散するブラックは強硬な聚合が少ないブラックであるが比較的分散しがたいものはこの含有率が多いものである。チャンネルブラックの聚合に2種類あると言ふことは加硫及未加硫ゴムの性質に影響を持つため混合操作にて考慮すべきである。

参 考 文 献

- (1) Allen, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 311 (1930)
- (2) Banker and Allen, *J. Phys. Chem.*, **29**, 565 (1925)
- (3) Carson and Sebrell, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 914 (1929)
- (4) Dannenberg, *Kautschuk*, **276** (1926)
- (5) Depew and Ruby, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 1156 (1920)
- (6) Endres, *Ibid.*, **16**, 1148 (1924)
- (7) Green, *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1029 (1921)
- (8) *Ibid.*, **13**, 1130 (1921)
- (9) Green, *Chem. & Met. Eng.*, **28**, 53 (1923)
- (10) Grenquist, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1074 (1928)
- (11) " , *Ibid.*, **21**, 665 (1929)
- (12) " , *Rev. gén. Caoutchouc*, **7**, No. 63, 17 (1930)
- (13) Hauser, " *Colloid Chemistry of the Rubber Industry* ", p. 38, Oxford Univ. Press, London (1923)
- (14) Pohle, *Kolloid-Z.*, **38**, 75; **39**, 1 (1926)
Z. wiss. Mikroskop., **44**, 183 (1927)
Gummi-Ztg., **42**, 2687 (1928)
- (15) Shepard, (in Alexander's " *Colloid Chemistry* "), vol. IV, p. 342, Chemical Catalog (1926)
- (16) Spear and Moore, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 393 (1925)
- (17) Stamberger, *Kolloid-Z.*, **42**, 295 (1927)
- (18) Wiegand, *India Rubber J.*, **73**, 33 (1927)