譯 文 及 資 料

1934 年に於けるゴム工業の進歩

T. R. Dawson

Applied Chemistry Reports, 1934, **19**, 482

仙 波 猛 譯

ゴムに關する統計の形勢は昨年來急變して來た。即ち 1933 年度には消費量の方が生産量よりも遙かに増加し、1928 年以來始めてストックの減小を見るに至つたのである。此の様な情勢は次の表に示す如く本年度末まで續いた。

全 世 界 統 計 (トン)

	生産額	消費額	ストック*	平均價格
1930	821,815	684,793	366,034	5 ¹⁵ / ₁₆ ペンス
1931	797,441	668,660	495,724	3 ⁷ / ₈
1932	709,840	670,250	518,137	2 ¹¹ / ₃₂
1933	845,291	818,370	489,029	3 ⁷ / ₃₂
1934 †	769,077	709,800	542,442	6 ³ / ₃₂
1933 †	592,406	600,338	483,899	2 ¹⁵ / ₁₆

* 英國、米國、シンガポール、及びペナンに於るストック總量

† 9 月末現在

數年來の懸案たる生産管理の問題も 1934 年頭より解決の曙光が見え、遂に 5 月 7 日にフランス、英本國、インド、オランダの各政府代表によつて條約が調印されるに至つた²。本協約に依つてアジアに於る全生産國に對する 1938 年迄の生産割宛額が決定され又國際ゴム管理委員會を時々開き、割當額の幾%を許可すべきかを審議する事となつた。又この動勢を察して 5 月に至る迄見越輸出が盛んに行はれた。疑ひも無く是等の内の相當量は價格騰貴を豫想して貯藏を目的としたものであり、ストック増加と價格の上昇が相伴ふと云ふ變調が數ヶ月間續くに到つた。生産管理計畫は既に 2; 3 の難點に逢着して居る。即ちシムは未だに本協約に批准せず、オランダ領東インドでは土民のゴム生産額を割宛額に合致せしめる様に制限する事に困難を感じて居る。是等の事情より考ふる時は、ストックが 7 月以來再び減少し始めて居るとは云へ本協約の近き將來に於る見通しは困難である。

生産管理計畫の實施を見てより以來、ブラジル、リベリア、及びトルキスタン北方に於るゴム栽

増計畫は何れも活況を呈するに至つた。是等は何れも全世界生産額に影響を與へる將來性がある程大規模なものである。チェコスロバキヤ、シシリー及び米國に於ても亦ゴムを含有する灌木や草類の風土順化及び開發に就て實驗中の由であるが現在の状態にては是等は未だ重要視する程のものでは無い。

合成ゴムに關する情勢は矢張り昨年述べた通りの方向に進んで居る。鹽化合成ゴムは有用なる特殊材料として獨自の地位を築くに到り、ロシアに於る重合ブタジエンゴムの研究は益々盛になつた。合成ゴム専門の新雜誌³の内容より判斷するに、同國に於ては問題のあらゆる方面に涉り熱心に探究が進められて居る様である。然しながら本年度に於ては未だ何等經濟的の變動を及ぼすに至らず又何れの合成品も一般市場に於て一般用途を目的として、天然ゴムと競争する事は未だ不可能である。

ラテックス輸出量の統計⁴は本品の應用が急速に擴大しつつある事を語つて居る。

ラテックス輸出量 (乾燥ゴム量としてトンにて表す)

	英領マレイ	東インド	總計
1930	2,750	2,744	5,494
1931	1,940	3,873	5,813
1932	5,192	3,487	8,679
1933	10,470	5,160	15,630
1934*	10,625	4,225	14,850
1933*	6,756	3,524	10,280

* 9 月末現在

不況時代に於てもラテックスの輸出量は引續き増加を示し近來は 1 年毎に約 2 倍と成りつつある。勿論輸出量の大半はラテックスポンヂ及び押出ゴム絲に消費されるのであり、少量が他の種々の新用途にあてられるのである。

Rubber Research Institute of Malaya の組織難の問題は今年の公式諮問⁵の發表以來注目の的となつて居る。委員會の提案は相當思ひ切つたもので、豫期せるが如き効果が現れるか否かは數年後でないと解らぬ。研究所の業務の進むべき方向に關して委員會の提案した主な改革策は、最近設けられた技術部を廢止し、小栽培園の顧問機關としてアジア人職員の幹部を任命しようとするものであり、兩案とも既に實施せられて居る。是に對して Ceylon Rubber Research Scheme は技術的發展とも稱すべき施設に着手した。即ち Ceylon Executive Committee of Labour, Industry, and Commerce と協同して Ceylon に於るゴム製品の製造及び洲立のゴム工場設立を畫策して居るのである⁶。Research Association of British Rubber Manufacturers は此の 1 年間に各方面に發展し會員數、幹部、建築物、設備及び事業等總てが擴張された。同會と Rubber Growers' Association との協同編纂にかゝるゴムの性質に關する參考書 "Rubber: Physical and Chemical Properties" は目下印刷中であり⁷又ゴムの特許並びに商標情報及びゴム經濟通信の 2 月刊誌が R. A. B. R. M.

發行のシリーズに加へられた。

Rubber Growers' Association は Rubber Research Institute of Malaya 及び Research Association of British Rubber Manufacturers 及び他の關係各機關後援の下に Science Museum に於て、1934 年 11 月より 1935 年 4 月に涉り、栽培研究、栽培園の實況、學理、技術、製品、歴史的參考品等の各部よりなるゴム展覽會を開催した⁸。此の素晴らしい大規模な催しと同時に Science Library と R.A.B.R.M. は協同してゴムの保存に關する文獻の報告を刊行し展覽會にて發賣して居る。

“近年に於る 15 の大進歩”なる標題の評論により昨年はゴム工業界の棚卸しがあつたが、今年は S. Reiner⁹ が斯界に於る 15 の未解決問題に就て論じ將來に向つて注意を喚起し、又是に對して相當の論戰が開かれた。論じられた諸問題は其の重要さに於て稍不釣合であり、例へばラテックスの加硫、硫黃に依らざる加硫法等の如く既に或る程度解決して居る問題が擧げられ、又一方には透明エボナイトの如く現在の智識に照して解決の見込の先づ無い問題をも含んで居る。

栽 培

ゴム樹の害蟲の最たるものは白蟻である。F. Beeley¹⁰ はマレイゴム園管理者よりの回答及び新なる實驗の結果より最も有効な白蟻驅除法として樹木の根を切解し珪弗化ソーダ、硫酸カルシウム又はエメラルド緑の如き殺蟲劑を施す法を奨めて居る。o-デクロロベンゾール又は二硫化炭素等の如き殺蟲劑にて膨潤せしめたゴムの小片を樹木の根の周りに穴を掘つて埋込む事も有効である。

或る種の野生ゴム中にマンガンが有害なる程多量含有されて居た古い記録はあるが、幸ひにも現在の生ゴム中に存在する此の酸化觸媒の量は一般に無視し得る程微量である。C. G. Akhurst¹¹ はマレイの土壤中に在る可溶性マンガンの量が通常には生ゴムに害を及ぼす程ではない事を確めた。唯浸水せる土地等に於て二酸化マンガンを還元される時は或る場合には面倒を引起す事が有るかも知れない。

ゴム樹を繁茂せしめる 1 方法たる接芽法は收量を増加する手段として廣く認められるに至り賛否の論争は最早跡を絶つた。然しながら收量のみが問題の全部で無い事は勿論である。J.S. Vollema¹² は 15 年に洩る接芽法の經驗に就て述べた論文の中に於てクローン (Clone) の價值は收量以外に樹皮の更新、病害及風害への抵抗力、發育速度、ゴムの性質等をも考慮して決定しなければならない事を記して居る。接芽技術に關するの各種の研究即ち 2 種の臺木の接合完成、接芽幹の移植及び接芽を行つた臺木の後處理等に關する事項がオランダ領東インドよりも遅れて接芽法を採用せるセイロン及マレイより特に多數發表された。セイロン及びマレイに於るクローンの型録が發行された。¹³ 若い接芽樹に就て大規模な切付試験を行つた結果種々の興味ある事實が發見された¹⁴。例へば同一クローンに屬する樹の間の均一性は實生樹の同一繁植地區内に於けるよりも良好で、樹の太さ

と収量との関係が各クローンにつき良く一致して居る。然し又、或る一定の切付法に就ての成績はクローン毎に特有の差を現はすから、最大収量を得るには其のクローンに適する如く切付法を調整しなければならぬ。F. W. Ostendorf¹⁵ は更に又、ヘヴェア種の接芽を鑑定する爲の手掛りとなるべき特性を求めんと試み、發芽、成長、葉の生成、生長と葉の生成の週期等に就き詳細なる時間記録を取つたが簡単に應用し得る試験法は求め得なかつた。

C. Barclay と J. Grantham¹⁶ は異つた實驗的取扱ひを施したゴム地區の分散より生ずる誤差の統計的除去方法に就て批判した。取扱ひの全収量を記録して毎月の収量より誤差を決定する Tengwall と Zijl の方法に關して特に論述し、此の方法には大なる誤差の生ずる可能性がある事を示し、個々の replication より收穫を別々に集めねばならぬと結論した。

生産制限法が實施されゴム價が急騰すると共に、今迄盛んであつた森林型栽培法の經濟化に就ての論議は急に影を潜めてしまつた。然し C. G. Akhurst¹⁷ の觀察せる如く雜草除去に依つて土壤の不毛化を生ずる事實は、土壤の處理によつて樹皮の状態を改善する事が不可能なる事を思はしめる。此の様な状態に於ては含窒素物質に富み葉質物を多量に含む地被植物を上手に植付ければ腐蝕土層を増すに効果があると説き、此の方法を發展さす上に於る注意をも述べてある。

グアユールやタウサギズの如き各種の灌木よりゴムを採取する様になつたので、是等の植物のゴム含量の決定が一つの新問題となつた。D. Spence と M. L. Caldwell¹⁸ の法は水分含量の知られた細末試料 5 g を 1 % の硫酸と 3 時間煮沸し、30 lb/in² の水蒸氣を 3 時間通じ 60° に於て 3 時間水にて浸出せしめ、直ちにアセトンにて 12 時間抽出し乾燥した後ベンゾールにて 16 時間以上抽出する。かくして得たベンゾールゴム溶液に酸化防止劑としてデメチル-p-フェニレンジアミンの 1 % ベンゾール溶液を 5 % 加へ最後に溶液を湯浴上にて蒸發しゴムを 105° に於て乾燥するのである。

ゴム種子油の製造法は近來改良が加へられたのではないかと思はれる、即ち L. P. Hart¹⁹ の試験した最近の試料は遊離脂肪酸を生成する傾向が非常に少くペンキに使用するに適當であつた。然し入手したての油と、6 ヶ月を経たペンキより抽出した油との物理性及び化學性の比較によつて判明する如くゴム種子油は猶、鹽基性顔料と反應を起す可能性を有して居る。此の油の新用途の 1 として他の（合成）脂肪油を製造する特許²⁰がある。

ラ テ ッ ク ス

ラテックスの性質と其の應用に就て詳細に述べた有益な綜合報告が本年も現れた²¹。

ラテックスの化學は更に進歩を示して居る。J. McGavack 及 J. S. Rumbold²² はクリーム化ラテックスの漿液より少量の d-アラニンを生産する事に成功し其他種々のアミノ酸の存在を推測してゐる。H. F. Bondy 及 G. G. Lauer²³ は生ゴムのアセトン抽出物に見出される天然酸化防

止劑即ち通常の固體生ゴムに於て防護作用を及ぼす物質のラテックス中に於ける存在を確認した。此の物質は光線に當てたラテックス中に於ては作用を現さぬ。同氏等はラテックスの酸化程度の變化を粘度測定に依つて追究した。酸化防止能は或種の鹽基性成分に基くものであり又其の暗褐色なる事がゴムの光線吸収を防ぎ防護作用を補けるものらしいが此の重要な夾雜物の化學的性質は未だ明白になつて居らぬ。E. Rhodes と K. C. S. Lekar²⁴ は貯藏ラテックスの變色に就て研究した。フェノール性物質の各種をラテックスに添加して見たが通常の貯藏の際に於けるが如き變色を再現しなかつた。然しこの變色現象は單に酵素の活性に原因するものとも考へられない。同氏等は結局鐵による汚染及び蛋白質分解物より生ずる硫化水素又は可溶性硫化物の存在に依るものと説明した。此の研究に於てラテックスの變色は常に安定度の減少を伴ふ事が見出された。

ラテックスの物理化學的研究は主として後述の如き配合上の問題に關して進められた。F. Evers²⁵ はラテックスのベンゾールに對する膨潤速度を測定し變化が 2 分子反應式に従ふ事を示した。ベンゾールと漿液は同時に相手の中に分散し、ブラウン運動は徐々に弱くなり膨潤せるゴム粒子は薄膜を形成し次に其れが漸次合併するに到る。B. Lange²⁶ は偏光光度計によつて市販のラテックス及び濃縮ラテックスのチンダル光を驗する時はゴム粒子の大きさ及び形狀に大差を認められぬが光電管比色計に依る時は明かに差が見出し得る事を報告した。

處 理

ラテックスよりゴムをボロボロの状態として分別する問題は更に注目され、²⁷ 例へばラテックスより析出せしめた絮狀ゴムに粒狀、纖維狀又は粉末狀物質等を混ずる方法等が特許された。ゴムの粉末化の開発を目的とする會社がオランダ及び英國に設立され既に製品が多量に市場に現れて居る。オランダの會社の發行せるパンフレット²⁸ に粉末の製造と用途に關し極めて詳細に記述してある。

新凝固劑としては次の様なものがある。R. F. McKay 及び International Latex Processes, Ltd²⁹ は型用又は絲押出用に適する凝固ゴムの製造を目的とするものとして低級脂肪酸の無水物及びハロゲン化物を提唱し、F. O. Woodruff と H. H. Beekwith³⁰ はラテックスに鑛油乳劑とフォルムアルデヒドを加へて配合ゴムを製し、Chemische Fabrik, L. Meyer³¹ は^{フナ}櫛タール油を用ひスモークシート類似の凝固ゴムを製する特許を得た。ラテックスに浸漬せる後、生じた被膜を凝固性ガスに曝露する方法は周知の處理法であるが、是が發達して非常に大規模に操作さるゝに至り、例へば水平廻轉ドラムラテックスを入れ壁面に於て凝固せしめる方法が出現した³²。

ラテックスよりの電解的ゴム分離法は引續き研究されて居るが、其の實際的應用は停頓狀態に在る様に見受けられる。M. Déribéré³³ はアンモニア保存ラテックスの水素イオン濃度とゴムの析着量との間に密接な關係の在る事を論じ B. Dogadkin 及 D. Sandomirsky³⁴ は同様の問題を特に亜鉛陽極のみを使用して研究した。アンモニア含有量 2% 以下のラテックスに於ては電流及び析出速

度は著しく減少するが、亜鉛と結合して可溶性物質を生成する如き陰イオンを含有する鹽類をラテックスに加へる事により補整し得る。電極の周圍に石膏又はガラスの隔膜を設ける時は析着速度がアルカリ度と無關係となる。

ラテックスの直接應用には主として濃縮ラテックスが使用されて居るのであるから、標準的濃縮方法の極めて細目に就ての研究に關する特許が現れて來る事は當然であらう。減壓下に於る急速蒸發の前に遠心分離又はクリーム化等の豫備處理を行ふ法、³⁵ ラテックスを最初に蒸氣發生を防止して加熱したる後低壓室へ導入する法³⁶ 及び $45\sim 85^{\circ}$ にて遠心分離を行ふ法³⁷ 等の諸操作が提案された。クリーミング法に關する面白い特許³⁸ として豫め形成せしめた濃縮ラテックス層中に稀薄ラテックスを噴射し、入込んだゴム粒子によりクリーム層を成長せしめる案がある。

ラテックス保存に就ては新規な發表は無いが、保存、輸送及び配分の問題に關する詳細な統計が現れた³⁹。

應 用

統計に現れたラテックス輸出量の増加傾向はラテックス直接應用の益々發展しつつある事を示すものであり、従つてラテックスに關する特許の洪水は此處數年間いさゝかも減退する様子を見せない。實際に特許關係の極めて微妙複雑になつた事⁴⁰ はラテックス工業發達の防害となる程である。特許がラテックス應用の直接範圍を越えて新なる附隨的問題例へばラテックス配合法やラテックス製品の後處理等の立入つた問題を取扱つてゐるのは興味深い事である。之等については次の適當な所に記述する事とする。

前述の書籍以外にラテックスに關する綜論が本年度に 3 種現れた⁴¹。

ラテックスの配合と云ふ事は何等新規な問題ではないが、配合操作上の一般的原理——填料の豫備濕潤による分散及び保護コロイドと安定劑の使用——に關する記述が最近に再び現れた⁴²。ラテックス應用に於ける重要工程なる此の配合技術に關しては近來其の詳細なる點に迄注意が拂はれて居る。次に記すのは其代表的な例である。P. Bary⁴³ はカゼインの保護コロイドとしての作用と粘度變化との關係について調べた。酸性アルキル硫酸エステル及び其のアルカリ鹽なるセチルエステルが新安定劑として特許された⁴⁴、ラテックスをミルクで處理した後醋酸を加へると泡立ちの傾向が少く安定度が好くなる⁴⁵。ラテックスにシリカゲルを加へると珪酸アルカリ溶液と混合しやすくなる⁴⁶。混合時の凝固を防止するための配合劑豫備處理方法としては水溶性石鹼⁴⁷ 又は非透水性物質(例へば蠟⁴⁸)にて表面を被覆する法及び石鹼をアンモニア水にて膨潤さす方法⁴⁹ 等がある。此問題は明かに未だ發展途上にあり上記の如き事項より以上に何等かの一般的傾向を洞察せんとする事は不可能である。

ラテックスの配合法に對する關心の増加にともなひ生ゴムより直接に、配合又は未配合水性分散

液を製造する特許が多くなつた。機械的方法を用ふる場合には解膠劑及び安定劑を必要とするので之等の物質が多種類提示された⁵⁰。變つた方法としてゴムに樹脂を 65% 以上混合したものがゴムを著しく害ふ事なく熔融し此の熔融物が水中に分散し得る事を利用したものがある⁵¹。

次に接着劑について述べる。G. F. Bloomfield, E. H. Farmer 及 P. Schidrowitz⁵² はアンモニアカゼイン使用の貯藏ラテックスを過酸化水素で處理し加熱して粘着性となし、剪斷試験及び剝離試験に依つて此の處理ラテックスと普通及び濃縮ラテックスとを比較し、前者はゴム引きキャンパス、キャンパス及び皮革等種々の面を良く接着する事を示した。接着性ラテックス配合に關する多くの特許を見ると要點は主として特殊な軟化劑並びに接着性物質を加へる事及び種々の粉末を用ひてラテックスを濃化する事にある様である。

ラテックスよりの直接製品たる各種ゴム品中矢張りスポンヂと微細孔ゴムが最も重要なものである。加熱型中に於てラテックスをゲル化する爲に使用する新藥劑としては亞鉛、マグネシウム又はカルシウムの酸化物⁵³ 或は凝固性酸の加水分解し易きエステル即ちトリアセチン等がある⁵⁴。又ラテックスにサッカロミセスと葡萄糖を加へ⁵⁵ 或ひは炭酸ガス、亞硫酸ガスの如き酸性ガスを徐々にバブル⁵⁶ さす事に依つてスポンヂ狀凝固物が得られる。

ラテックス浸漬品製造の技術全般に關する實際的立場よりの綜説が出た⁵⁷。浸漬型 豫備處理法に適する新凝固劑が特許となつた。それは浸漬型に硝酸カルシウムのアセトン溶液を塗布しアンモニア蒸氣に曝露して置くのである⁵⁸。浸漬品を型より取出す方法には猶種々の難點が伴ふらしい。對策としては打粉をアルコール懸濁液として型に塗布する法⁵⁹ 或ひはデラチン溶液を固化せしめた型を用ひ後で熔融する法⁶⁰ がある。

押出ラテックス絲に關する問題で本年度唯一の新奇な事項は、沈澱面に於てラテックスを局部的に冷却する時は粘度増加により厚く強固な沈澱物の得られる事實を應用し、ラテックスを冷却射出孔より押出す方法である⁶¹。他方に於て押出法の優秀なる成績に満足せず他の方法の探索が行はれて居る事は注目に値する。長い溝を有する表面上にラテックスを沈着せしめ細長いゴム片を作り是を後に巻き取つて絲とする法⁶² 及狭い縁面をラテックス内に移動通過せしめて絲を作る法⁶³ 等の巧妙な考察がある。F. Ohl⁶⁴ はラテックスのビスコース中に於る影響を研究した。紡絲直前にラテックスをビスコース溶液に加へると人絹光澤を減じ抗張力を 30 %、伸長率を 50 % 増加する。其の效果は熟成の程度及び加へたラテックスの量によつて異なる。又纖維に對し 5~10 % のラテックスを加へると外觀が不透明となる。

織布のラテックス含浸に關し更に研究が行はれた⁶⁵。何れの研究に於てもラテックスが纖維中に滲込む事無く單に纖維間隙に浸入し纖維を包むに過ぎぬ事が明にされた。ラテックスに滲透劑を加へ又は是にて纖維を處理する事は含浸状態を改善する足しになるが完全な結果は得られない。又ラテックス引きゴム布には粘着性の缺點を伴ふ。Katz と Spencer はラテックス含浸處理の機械と

技術に關して論じた。布含浸を改良する方法の内で注目すべきものとしては絲の撚りを極く僅かに止め張力を加へぬ様にし、是をアルカリ石鹼の熱溶液で豫め濡して置く方法⁶⁶及び含浸したての布をアンモニア氣中に放置してゴムの浸入を良くする方法⁶⁷がある。

ゴム纖維配合物よりの人造皮革製造は近年非常に發達し此方面に關する特許は激増した⁶⁸。是等方法の一般通則とする所は纖維をバラのまゝ又は織物として填料及び顔料と共にラテックス又はゴム溶液に混じしシート狀と成し型中にて加硫模様付けを行ふのである。個々の特許の相違點は主として、動物性又は植物性の纖維の種類及び填料の種類を指定する點にある。天然皮革の如く相當の透氣性を有する人造皮革の特許がある⁶⁹。是は馬毛又はジュートの如き長い纖維を梳つた後ゴムの絮狀凝固物にて處理し、此のゴム引毛髪を製氈 (felting) 梳解し壓搾する方法である。此の種のものが成功すれば靴底として大なる將來性を持つであらう。

前に述べた如くゴム技術の新分野としてラテックス直接製品の後處理仕上げ法が發達して來た。此の方面の新考案としてはゴム沈澱層表面を布で包み水分を除去する法⁷⁰、凝固層中の未凝固ラテックスを取去る爲にアンモニアカゼイン又はアンモニア石鹼の水溶液の如き保護コロイド溶液を以て洗滌する法⁷¹及びラテックス製品特有の粘着性感觸を除く爲に酸化劑で處理し⁷²又は石鹼處理後ハロゲン化する法⁷³等がある。又此の分野に關するものとしてラテックス沈析物の耐水性及び電氣絶縁性の改良に就て特に注意が拂れた。例へば電氣滲透によつて沈析物中にアンモニア水の如き液體を通過せしむる事により水溶性成分を除き⁷⁴、或ひはラテックス含浸絶縁物を硫酸又は鹽化亞鉛で處理して氈 (ケバ) を除く法⁷⁵がある。纖維で被覆した導體をラテックス含浸前にマグネシウム、アルミニウム又はカドミウムの鹽類で處理する時は、通常水溶性なる成分を不溶性にする事が出来る⁷⁶。

ラテックスの副産物なるクェブラヒトール及びリピンに就ては何等記すべき新事項が無い。

生 ゴ ム

T. E. H. O'Brien⁷⁷ は標準級の生ゴムに於て防黴劑として *p*-ニトロソフェノールを加へたクレープの成績が不良な事を報告した。此のゴムよりの製品は包紙や水を汚染するからかゝる藥劑は使用せぬ方がよい。粉末狀の生ゴムを得る方法に就ては前に述べた通りだが、此の物の性質及用途に關する記述も現れ始めた⁷⁸。新形態ゴムの他の 1 種なる酸化軟性ゴムは作業を容易にする利益があり特に填料が多い場合に機能を發揮し、單に硫黃のみの配合では老化性不良で力も弱いが填料の多い場合には老化性に惡影響を及ぼさぬ⁷⁹。G. Martin⁸⁰ も亦ラテックスに少量の亞硫酸ソーダを加へた後酸凝固を行つて製した新種の軟化ゴムに就て報告した。

J. H. Doering⁸¹ はグアユールゴムを完全に脱樹脂すればヘヴェア種に劣らぬものが得られるが精製處理が高價につく旨を報告した。樹脂 18 %を含むグアユールで製したタイヤは 10,000 哩

を走り 2 年後にトレッド磨滅により破損したが此の耐久度は丁度ヘヴェアゴムの場合の 60 % に相當する。

合成ゴム製造の歴史について G. S. Whitby と M. Katz⁸² が詳細な評論を試み、又ロシアに於ける合成ゴムの現状についても報告が現れた⁸³。在來の方式による合成ゴム製造方法に關する研究は暫く中絶してゐたが近來ロシアより合成問題に關する浩瀚な報文が發表された。E. A. Shilov⁸⁴ はエチルアルコールを $\alpha\gamma$ -ブチレングリコルに變へ之れより $\alpha\gamma$ -ブタジエンを合成する新方法を報告した。本法に於てはアルコール 100 kg よりジエン 35 kg が生成される。B. V. Bysov⁸⁵ は石油高温分解物よりジエンを抽出する方法について詳細に述べ同氏及び M. A. Laure 及び V. A. Ignatyuk⁸⁶ は本法によつて得たるジエンの重合反應に對する最も活性大なる觸媒としてジアゾミノベンゼンの重要な事を述べた。 $\alpha\gamma$ -ブタジエン及び其の同族體は是を水性乳濁劑とし過酸化水素を觸媒として重合する事も出来る⁸⁷。ロシアの化學者は又クロロプレンの方面にも注意を怠らずアセチレンより此のゴムを合成する方法の詳細について發表した⁸⁸。W. H. Carothers⁸⁹ はブタジエン化合物の 26 種類について 25° に於ける重合速度を比較し、端原子の置換されてゐないものが最大速度を現すとの結論を得た。 β -炭素原子に於るハロゲン、アルキル又はフェニル置換基は重合促進効果を有し γ -炭素原子に置換せる場合は更に其効果を増すが伸長性の劣つた製品を生じる。二量體(dimeride)の生成は好ましからず之を減少せしめるためには重合速度の大なる事が必要である。

合成ゴムの素練や混和に關する種々の問題が研究され⁹⁰、早期加硫は過去の熱處理に歸因するものであり又ナトリウム-ブタジエンゴム内に生じるナトリウム及びナフテン酸は加硫を遅らす事⁹¹が判つた。A. Ermolaev 及び A. Bobrov⁹² の行つた合成ゴム中に於ける各種礦物填料の増強效果の研究結果は天然ゴム中に於ける場合と大體合致してゐるが亞鉛華の不結果なる事は注目に値する。E. R. Bridgwater⁹³ はデュプレックス加硫物とそれに相當する天然ゴム配合物との間の多くの相違點に就て報告した。前者は酸素中に於ける老化に耐久力強く又應力歪曲線の彎曲度が少く 50° 迄溫度を上昇せしめても摩滅抵抗が減少せず屈曲、油、日光龜裂ガス浸透及び焰に對する抵抗力が著しく強いが永久伸長が大きい。アメリカに於ける合成ゴムタイヤの實驗はロシアに於いて以前發表された耐久哩數を確證した。

變 成 物

近年のゴム價低落に伴ふ現象の 1 として生ゴムの新用途開發を目的としてゴムの化學的誘導體の研究が盛に行はれるに到つた。是等の内の或るものは現在の如くゴム價が騰貴し始めても影響を受ける事無く、今後に於て其れ自身確實な發展をするだらうと思はれる。特に鹽化ゴムが矢張り最も興味を惹いて居る。しかし乍ら其の製造に關する目新しい事項は僅に、鹽化せるゴム溶液を加熱し是を熱湯中に投じて細孔性又は纖維狀製品を得る方法⁹⁴と、周知の手法に依る水性乳濁液製造に關

する種々の特許があるのみである。

鹽化ゴム塗料の性質に関しては今尚、接着性、耐風化性共に良好なりとする説⁹⁵と全然其の反對の説⁹⁶とが共存する様な状態である。然し乍ら現在種々の實證⁹⁷は鹽化ゴムの價值に對する認識を大いに強めるに至り唯不適當な條件下に於て幾分不安定さを現す事が認められて居る様である。例へば紫外線の作用に依る幾分かの分解、100°の空氣中722時間後に於る鹽素の少量の減失、97°の水中にて同時間加熱後に於る約5倍量の減失等の記録がある⁹⁸。然し乍ら室溫に於る乾燥鹽化ゴムは極めて安定なものである。O. Merz⁹⁹はゴムと鹽化ゴムとの溶解度を各種の溶媒に就て比較し一般に後者の方が溶解し易い事を示した。

L. Rosenthal と G. Schultze¹⁰⁰は鹽化ゴム塗料に關して種々の注意を與へ安定度試験法を2種類記述した：(1) 100°のキシレン中にて加熱し試験管の口に當てたコンゴレッド試験紙の青色に變ずるに要する時間を記録する。(2) 銅板に塗布した塗料膜を水銀燈に曝露し暗色に變じた程度より安定度を判斷する。

ゴムの新ハロゲン誘導體に述て報告があつた。G. F. Bloomfield と E. H. Farmer¹⁰¹はラテックスと次亞鹽素酸の反應を研究した。酸の量をイソプレンの單位に就き1分子以内とする時は、主として添加反應を生ずるが、酸の量を更に増す時は鹽素の置換が著しく起る。又ゴム溶液に次亞鹽素酸水溶液を作用せしむる時も同様である。生成物は不溶解性の粉末で熱により容易に分解され、又アルカリ及び濃厚無機酸により侵され易い。重炭酸ソーダを含むラテックス中に鹽素ガスを通じても同様な生成物を得る。不結合硫黃3~20%を含むゴム溶液に鹽素を通じ¹⁰²、或ひはゴムを弗化水素酸にて處理し角質化又は皮革様物質に變ずる事¹⁰³によつて熱可塑性誘導體が得られる。後者は製造直後は3~30%も弗素を含むが、空中に放置し又は加熱する時は2%位迄減少する。

各種の藥品の環化作用を應用せるゴムの異性誘導體は本年度は餘り注目されず、唯一の目ぼしいものはラテックスに硫酸を反應せしめる特許のみである¹⁰⁴。ゴムに鹽化錫酸を作用せしめて製したPlioformに就ては更に詳しい説明が發表された¹⁰⁵。

更にゴムの新しい誘導體としては酸素の存在に於てゴムを亞硫酸ガスにて處理せるもの¹⁰⁶、過剰の鹽化硫黃を以て加熱しゴムを粉末化せるもの¹⁰⁷、及びゴムを鉛、コバルト・マンガン等のオレイン酸鹽、リノレイン酸鹽、樹脂酸鹽の如きペイント乾燥劑を以て處理せるもの¹⁰⁸等がある。此の内最初に記した物質は結合SO₂の量10~32%の範圍に於て軟かき彈性體より堅き角質物に至るものが得られる。

次の如き新方法にてゾルゴムの分子量が測定された¹⁰⁹。ゴムとテトラメチルチウラムダイサルファイド、ステアリン酸亞鉛を含む溶液より被膜を製し是を100°に於て約0.06%の硫黃が結合する迄加熱せる生成物に就て、ベンゾールに溶解しアルコールにより沈澱せしめる分別處理を繰返す時は、硫黃を夫々0.058, 0.116及び0.179%含む化合物を分離し得る。是等を1-, 2-及び3-硫黃

誘導體と假定して計算する時はゴムの分子量として 54,000 を得る。他の生ゴムに關する近頃の化學的研究は殆ど總て酸化の問題に關するものゝみである。G. F. Bloomfield 及 E. H. Farmer¹¹⁰ は細斷した生ゴムを過酸化水素と醋酸の混合水溶液に溶解する事により、分子量 1,000 以上にして臭素及び過マンガン酸加里に對し完全に飽和されて居る半アセチル化オキシ酸を得た。上記の溶解は 35~40° に於て 3~4 日間かかる。此の反應に及ぼす條件及び酸化生成物の性質が詳しく報告されて居る。B. Dogadkin 及 V. Balandina¹¹¹ はクレープを水銀燈にて照射したもの又は軽く素練りしたものゝ水抽出物がアルカリ性鹽化金溶液を還元し、スモークシートの場合には照射前のものに於ても既に多少の還元作用を有する事を報告した。A. van Rossem 及 J. H. E. Hessels¹¹² は照射を受けたゴムが寫眞乾板に感光作用を有する事を示した。此の効果はスモークシートに於て最も著しく、主として煙の成分に基くものであり、ハードファインパラに於て此の様な現象を見ないのは使用する煙の種類が異なる爲と考へられる。加硫ゴムに於ては此の現象は甚だ微弱である。

銅の觸媒的酸化作用に關聯し K. 島田¹¹³ はスタンダードスモークシート、クレープ及びハードファインパラに就て夫々に 1 kg 當り 2.32, 3.13, 及 5.50 mg の銅を検出した。B. V. Bysov, V. S. Molodenski, 及び N. I. Michailov¹¹⁴ は銅鹽の觸媒的酸化説に反對して居る。鹽化銅、オレイン酸銅及び他の阻害性化合物によつて汚染された各種のゴムに就き多數の實驗を行つた結果、反應の第 1 段階に於てゴムの溶解媒和及び離解を生じ其の結果として生じたゴムミセルの大なる表面が作用を受け酸化を促進するのであると考へた。第 1 段階は酸素の不存在に於ても進行し、ゴムは重量の變化を伴ふ事無く粘着性となり多少流動性となる。此の事實は粘着性に關する在來の多くの説と大體一致して居る。

物理化學的性質

ゴム工業に於て使用される壓縮式可塑性計には各種の型式がある爲に面倒であつたが、其の何れの型式にも應用し得る裝置が考案され不便が少くなつた¹¹⁵。

又時を同ふして新にバランス型が現れた¹¹⁶。是は腕の長さの異なる天秤より成立つて居り、長い方の腕にゴムを押へる爲の圓い棒が着いて居るのである。又廻轉圓板と靜止せる室との二つの粗表面間にて試料を壓縮する剪斷型可塑性計に就ての記述がある¹¹⁷。

各種の方法を比較した結果 J. H. Dillon¹¹⁸ は壓縮式可塑性計に於て回復度を測定する事は通常の壓縮厚のみの測定に比して別に利益無く、剪斷速度を高くした伸張可塑性計の方がゴムの可塑性をより良く判斷し得ると結論した。R. D. Prestwick¹¹⁹ は壓縮可塑性に對する溫度の影響に就て再び研究した。 $k = yx^n$ (k は可塑性、 y は試料の x 分後に於ける厚さ) なる式を使用する時は各種の純ゴム及び配合ゴムに於ける試験結果は $\log k + b \log t = a$ (a 及び b は恒數、 t は溫度) なる式に適合する。軟質ゴムでは $b = 0.78$ であり硬質のものでは (即ちカーボン黒配合) 此の値が減少する。

稀薄ゴム溶液に於て粘度對分子量の關係式が成立するか否かに就ては更に論争が続いて居る。A. J. Wildschut¹²⁰ は Staudinger の式が天然ゴムを素練りしたもの及び合成ゴムの場合には適用し得るが未處理天然ゴムに對しては合致せぬと考へて居る。然るに一方 H. Staudinger¹²¹ は更に自己の分子量測定法が他の方法と良く一致する事を示す實驗結果を發表した。T. H. Messenger¹²² は細斷せるペールクレープを強く乾燥する時は一種の會合現象を生じペンゾール不溶部分が漸次増加し、溶液の粘度は一度最高値に達した後減少する事を知つた。豫め素練りをするると粘度變化の程度が少くなり又溶液を強く乾燥する時は變化が認められぬ。H. P. Stevens 及び W. H. Stevens¹²³ は此の現象はゴム分子の變化よりもむしろクレープ中の蛋白質成分の變化に依るものであらうと述べて居る。

種々の狀態下に於るゴム溶液の變化に關して本年度は大いに研究が進められた。R. Pummerer と H. Kehlen¹²⁴ は密封管中に於てエーテル溶液に日光を作用せしめた時のゲル化に對する諸種の影響を驗し、此の變化に對して酸素の存在が必須條件であると考へられる理由を擧げて居る。C. K. Novotny¹²⁵ は四鹽化炭素溶液のゲル化を鹽素の遊離に基くものであると考へて居り同一條件下に於いて揮發油溶液は稀薄に成る事を報告した。不透明か又は赤色のガラス容器は此の變化を少くする。B. Dogadkin 及 G. Pantschenkov¹²⁶ はゴム溶液に紫外線を照射するとゴムの解重合並びに酸化物の生成によつて表面張力が低下する事を觀察した。加熱によるゴム溶液の粘度變化に就て更に研究が進められ¹²⁷、又金屬可溶性化合物としての有機加硫促進劑(ピリデン、ペペリデン及びアクリジンの如き)、各種の複素環式化合物及び有機酸の作用に依る粘度の變化(一般には減少)に就て詳しい報告が出た¹²⁸。

生ゴムの純物理的性質に就ての記述としては溶媒中に於る膨潤熱¹²⁹、熱傳導¹³⁰ 及び X 線回折¹³¹ 等に關するものが在つた。X 線回折で判る伸張ゴムの偽似結晶化は電子回折現象によつても亦檢出し得るが¹³² 此の場合には電子流に依るゴムの加熱の爲に現象が不安定である。

ガ ッ タ パ ー チ ャ と バ ラ タ

ガ ッ タ と バ ラ タ に 關 する 非 常 に 良 い 書 物 が 新 刊 さ れ¹³³ 又 バ ラ タ の 生 産 と 應 用 に 就 て 詳 細 な る 論 評 が 行 は れ た¹³⁴。

A. Glazounov¹³⁵ は ロ シ ア に 産 する 今 迄 知 ら れ て 居 な かつ た *Eucomia* ガ ッ タ パ ー チ ャ の 5 種 の 試 料 に 就 て 研 究 し 其 の 品 質 が 市 販 の 最 優 良 品 と 比 肩 し 得 る 事 を 發 表 した。

A. R. Kemp と G. S. Muller¹³⁶ は ガ ッ タ パ ー チ ャ は ハ ロ ゲ ン に 對 し 非 常 に ゴ ム と 良 く 似 た 反 應 を 呈 し 其 の 反 應 性 が 鹽 素、臭 素、鹽 化 沃 素、臭 化 沃 素、沃 素 の 順 に 低 下 する 事 を 觀 察 した。ガ ッ タ の 沃 素 價 を 鹽 化 沃 素 を 用 ひ て 定 量 する 場 合 に は 非 常 に 過 剩 の 試 藥 を 必 要 と し 又 反 應 時 間 が 長 く か る。然 し 精 製 ガ ッ タ パ ー チ ャ と ゴ ム の 沃 素 價 は 理 論 値 に 極 め て 良 く 一 致 する。H. Staudinger 及

E. O. Leupold¹³⁷ は $(C_5H_9)_x$ 及 $(C_5H_{10})_x$ なる一部及び全部水素添加を施せるパラタに就て報告し其の溶液が水素添加前のものと同一比粘度を有する事實よりして分子構成には變化が生じて居ないと斷定を下した。

ガッタパーチャの物理的變態に就ても更に研究が進められた。石油溶液を氷で冷却すると固體狀及びスポンジ狀の沈澱が析出する¹³⁸。又結晶性 α -ガッタに電子線を當てると直ちに無定形の β -ガッタに變異する¹³⁹。ゴルフボールのガッタパーチャ表面の硬度と色澤を良好ならしめる方法に就き幾つかの特許が發表された。即ち塗料を施す前に表面を硬化する爲に鹽素氣又は鹽素水溶液¹⁴⁰、五鹽化磷又は鹽化チオールの二鹽化エチレン溶液の如き水にて分解し得るハロゲン化合物¹⁴¹又は鹽化錫の如きハロゲン化物¹⁴²にて處理するのである。膠とアルカリ土酸化物、及びステアリン酸マグネシウム又はナトリウムよりなる着色安定劑にて先づ表面を處理し次に着色面を鹽化錫で硬化する時は色彩の耐久力が増すと云はれる¹⁴³。

加硫と促進劑

加硫の機構に關して近來大いに論じられて居るが、多くは在來の説を云ひ直したものに過ぎず新しい見地よりの議論は少い。B. S. Garvey, Jr. 及び共同研究者¹⁴⁴ は多くの實驗を基礎として加硫に就て廣汎な論述を行つた。硫黃の加硫作用は其れの化學結合作用と、二重結鎖の分子間轉位に對する觸媒作用とに基くものであり、是等 2 變化の強さの割合は加硫條件及促進劑に依つて非常に異つて來る。“加硫構造”の第 3 のタイプはゴムと填料粒子間の界面現象に基くものである。硫黃以外の加硫劑も亦硫黃と同様に、化學結合と觸媒との二重作用によつて働くものと思はれる。加硫を微細分散粒子に基くものとして説明する Bysov 説に就て D. F. Twiss¹⁴⁵ は更に研究を行つた。室溫に於てゴム中に炭化ニッケルと硫黃とより硫化ニッケルを析出せしめる時は加硫類似の現象が起る。T. Midgley, Jr., A. L. Henne, 及び A. F. Shepard¹⁴⁶ はゴムのベンゾール溶液にグリニャー試藥又は亞鉛アルキルを加ふる時はゲル化し上と類似の可逆加硫現象の起る事を觀察した。更に水又はグリニャー試藥を分解する物質でゲルを處理する時はゾルに反轉する。然して種々の天然ゴム及び合成ゴムは夫々幾分か違つた反應を示す。此の反轉現象は加硫中に重合が起ると云ふ説を否定するものであり、更に次に述べる I. Williams¹⁴⁷ の發表も亦否定論に味方するものである。即ち同氏に依れば一般に重合反應は密度の顯著な増加を伴ふものであるのに、加硫ゴムに於ては密度は結合硫黃量に應じて直線的に變化し、且つ他の物理的性質や反轉現象とも全然無關係である。

一般にゴムの變動性に關して、從來は殆んど簡単なゴム硫黃配合のみに依て研究が行はれて居た。G. A. Sackett¹⁴⁸ は生ゴム製造に際しての各種の要件、例へは大規模なラテックス混和、凝固防止劑、凝固劑、ラテックスの濃度、凝固時間、乾燥時間等の加硫に及ぼす影響がマーキャプトベンズチアゾル配合に於てもゴム-硫黃配合に於ても同一なる事を報告した。

R. E. Morris¹⁴⁹ はメルカプトベンズチアゾルのみ、メルカプトベンズチアゾルにデフェニルグアニジン又は其れの琥珀酸鹽を混じたもの、及び二硫化デベンズチアデルのみ又は其れにデメチルデチオカーバメイトを混じたものを含む配合に就て夫々加硫溫度係数を求めた。結合硫黃量並びに抗張性質より求めた數値は何れも通常の平均値より低く 1.82 乃至 2.11 の間にあり且つ琥珀酸鹽促進劑を含む配合に於てのみ上記兩法による測定値が一致した。

種々の冷加硫法に就て色々と研究が行はれた。鹽化硫黃に使用する新促進劑として通常の熱加硫用促進劑の數種類及び其他の物質が提示された¹⁵⁰。L. Hoek と H. Schmidt¹⁵¹ は亞硫酸ガスと硫化水素とに依り加硫を行ふ際に兩ガスの反應を誘發するものはゴム自身であり、是は恐らく硫黃に對する變應物質 (acceptor) として働く爲であらうとの説を出した。ゴムの存在せぬ場合には水で飽和せしめたベンゼン中に於て數時間經つても反應が生じない。S. Reiner¹⁵² は Peachy 法により固體のゴムを處理した時の緩徐な加硫速度に就て觀察し又 E. Wlücke¹⁵³ は本法の延長として固體のゴムを兩ガスの稀薄水溶液にて處理した結果に就て述べて居る。此れと比較すべき興味ある方法として、容易に分解し得べき硫化物をゴム中に配合し、後に亞硫酸ガス水溶液で處理する方法がある。是に使用するものとしてアルミニウム-珪素の混合硫化物が特許された¹⁵⁴。無機鹽基(例へば酸化マグネシウム)を三硫化磷と共に用ひると非常に加硫が促進がされ此の場合には抑制劑としてグリセリン、澱粉其他の化合物が適當である¹⁵⁵。

ゴムを不活性氣中に於て陰極線に曝露する事により加硫ゴムと類似した物理性を有する異性體が得られた¹⁵⁶。

促 進 劑

有機促進劑が當惑を感じる程多種類に達したので、合理的撰擇を爲すには相互の比較研究が肝要である。個々の促進劑に就ては優れた詳細な研究があるが、配合が異り試験條件が相違して居るから結果の比較は出来ない。本年度は比較研究が幾つも現れた。M. Jones¹⁵⁷ はデフェニルグアニジンとメルカプトベンズチアゾル及び其等と他種促進劑との併用に就て比較研究を行つた。R. C. Davies¹⁵⁸ は確然と性質の異つた3種類の促進劑によつて總ての要求を満足し得るとの説を出し、其れに就て詳しく説明をした。V. Maslov¹⁵⁹ は5種の促進劑を其の濃度を廣い範圍に變へ、硫黃及び亞鉛華の量をも變へて比較し、T. R. Dawson¹⁶⁰ は18種の促進劑に就き促進老化をも行つて比較し其結果を報告した。

個々の促進劑に就ても多くの研究がある。M. Farberov 及 A. Korunova¹⁶¹ はアニリン2分子がアセトアルデヒド3分子と縮合した特殊の形のエチリデンアニリンが、更にフォルムアルデヒドの1.5~2.0分子と縮合する事によつて改良される旨を報告した。チアゾール級の促進劑に就ては R. Fabriziev 及 Skouba¹⁶² のニトロフェニルエーテル類の比較研究がある。M. W. Philpott¹⁶³ は

ピペリジン塩に就て論じ其のスコーチ傾向を打消す爲に、亞鉛、鉛及びカドミウムのペンタメチレンジチオカーバミン酸鹽使用の適當なる事及びピペリジンのナトリウム鹽よりなる促進劑は水溶性であるからラテックス用に適當である旨を記し是等の各化合物及其れより誘導せるチウラム類の加硫特性に就て示した。

T. E. H. O'Brien¹⁶⁴ はデエチルジチオカーバミン酸の亞鉛及びナトリウム鹽によるクレープの常溫加硫に就て報告した。同氏は促進劑をラテックスに配合してそれよりクレープを製したのである。凝固劑としては明礬の方が蟻酸よりも成績が良かった。T. 草間と T. 横山¹⁶⁵ は新促進劑デチオ-1-ピベコリンカーボキシル亞鉛の加硫條件を詳しく研究した。

促進劑併用效果の説明に就ては2種の解釋がある様だが、是も結局は同一のものなのであらう。第1の説は2種の促進劑が結合して一定の化合物を作るのであると考へ第2の説は促進劑の一方が他方を活性化すると説明する(但し活性化に就ては別に説明がない)。前記に對する實證の1として I. 青江と H. 横島¹⁶⁶ の研究がある。デフェニルグアニジンとデベンズチアデルヂサルファイドは混合物の熔融曲線より判斷すると分子化合物も共融物も作らぬが、最低融點を示す混合物が最も加硫效果が強烈である。活性化説に就ては H. C. Jones¹⁶⁷ がメルカプトベンズチアゾルとデフェニルグアニジン又はブタルデヒドアニリンの混合物に於て明確に證明した。又是等の混合物に於る脂肪酸の作用も亦此の説によつて説明出来る。併用效果を生じ得る種類の促進劑を夫々含むゴム層を接觸せしめて加硫した場合の不結果なる事を示し、實技上に於る併用效果の重要さを説いた報告がある¹⁶⁸。即ちメルカプトベンズチアゾルを含む層と、他の種々の促進劑を含む層とを重ね合したものは總て接觸面に於る過加硫の爲に結果が不良となる。

新促進劑の特許は本年度は格段と其數を減じ、又作用に關する原理に於ても前年述べたもの以上の目新しいものは無い。

アルデヒドアミン級の内ではプロパルデヒド¹⁶⁹が目立つて居り又新しいものとしては α -エチルヘキセンアルデヒド¹⁷⁰がある。アミンをアセトンと縮合せしめた促進劑¹⁷¹及び芳香族アミンを一歩又は全部水素添加せる生成物全般¹⁷²に就て特許された。

グアニジン級に於る新規なものとしては2-及び3-置換グアニジン即ちフェニル又はトリル誘導體がある¹⁷³。最近に於て最も進歩の著しいものはメルカプトアリレンチアゾルで特に現在最も廣く使用されて居るメルカプトベンズチアゾルに於て其の感が深い。提唱されて居る誘導體の内最も簡單なものは鹽化物¹⁷⁴、及びアリル核の水素原子2個が夫々 NO_2 及び Cl に依つて置換されたもの¹⁷⁵である。メルカプトベンズチアゾルと各種のアミン¹⁷⁶、フォルムアルデヒド¹⁷⁷、及びアルデヒドアミン¹⁷⁸、との縮合物等も發表された。2:4-ジアミノデフェニルアミンとデ- β -デヒドロキシジナフチルメタンとの反應生成物¹⁷⁹、ハロゲン化有機酸¹⁸⁰、ハロゲン化有機酸と有機鹽基との反應生成物¹⁸¹、及び酸性アミドイミドハロゲン化物¹⁸²等の如き更に複雑なる化合物とメルカプトベン

ズチアゾルとの縮合物も特許に現れた。メルカプトベンズチアゾルを鹽化カーボニルと處理してデベンズチアジル 1-ss'-デチオカーバメイトに變化せしめ¹⁶³、或ひはクロロデニトロベンゾールと反應せしめてデニトロフェニルベンズチアヂルサルファイドに變ずる¹⁶⁴特許がある。

有機促進劑中の眞に新規なものとして燐化合物が出現した。例へば第三燐化アミンの二硫化炭素添加物¹⁶⁵、アミンと三鹽化燐、燐オキシクロライド、チオ三鹽化燐との反應物を更にチオ基を含む有機化合物と結合せしめた物¹⁶⁶等が是に屬するのである。

強活性促進劑に關聯する遲延の問題に於て遲延作用 "delayed action" なる語の意義が稍曖昧に成つて居る様に思はれる。低温に於て緩徐に而して高温に於ては通常の如く急速に進行する加硫作用の意味と、或る温度に於て一定の臨界點を示す加硫作用の意味と混用して使用されて居る。前者の意味の方がより一般的に使用されて居るが、近來しばしばどちらを意味するのか良く判らぬ場合がある。W. J. S. Naunton, W. Baird 及び H. M. Bunbury¹⁶⁷ は遲延作用に就て種々論じ、特にメルカプトベンズチアゾルに於て活性 SH 基中の H を種々に置換せしめた場合の遲延現象に關して非常に興味ある報告を出し、是等誘導體のグリコルエチルエーテル中に於る稀薄苛性ソーダによる加水分解速度が大體促進活度と並行する事を示した。上述の多數のメルカプトベンズチアゾル誘導體は此の原理の實際に於る發展の例證である。新遲延劑に就ては餘り述べる程の事が無い。一酸化鉛の代りに鹽基性炭酸鉛が提唱され¹⁶⁸、又近來特許となつた有機物としてはブチル置換醋酸アンモニア¹⁶⁹、安息香酸及び安息香酸とアルミニウム、カルシウム、鐵、又は亞鉛との鹽¹⁷⁰、アセトアミド又はフタルイミド¹⁷¹、及びカーボキシル置換芳香族ケトン¹⁷²等がある。

加 硫 ゴ ム

老化による變化以外に、加硫ゴムの化學反應で最近問題視されたものとしては僅かにゴムの及ぼす汚染現象があるのみである。瓶の口輪がビールに對する場合¹⁷³と蒸溜裝置のゴム栓が酒石酸に對する場合¹⁷⁴とに於る影響及び鉛、カドミウム、鐵、其他の金屬の腐蝕及び疲勞の原因としてのゴムの効果¹⁷⁵に就て研究が行はれた。

最近非常に多く成つたゴムの溶媒及び油中に於る膨潤に就ての報文が、其の内容に於て常に是等の物質に對して對抗力の無い事を論じて居るに拘らず "耐油性" ゴム云々との題目を持つて居る事は一考を要する。未だ解決されない此の耐油性ゴム問題に關する詳細な論文が幾つも現れ¹⁷⁶又現在迄知り得た事項を確證する様な實驗も新に幾つか行れたが¹⁷⁷眞に新しく知り得た事柄は極めて僅である。O. M. Hayden と E. H. Krismann¹⁷⁸ は天然ゴム及び鹽化合成ゴムで作つた代表的な配合物の膨潤を比較研究した。芳香族炭化水素と鹽素化合物溶剤は兩者に對し略等しく作用するが、他の溶剤は殆んど全部合成ゴムに對する方が作用が弱い。F. Kirchhof¹⁷⁹ は芳香族溶剤の方が脂肪族溶剤よりも鹽化ゴム、鹽化合成ゴム及び加硫天然ゴムに對する膨潤作用が強く殊に鹽化ゴムに於て

其の差が最も著しい事を觀察した。前に記した著者¹⁹⁶の中の或者は種々の配合劑の効果を驗し特にメチル纖維素、グリプタル樹脂及びエチレン多硫化物の如き珍しい物質が若干効果ある事を認めた。

加硫ゴムの機械的性質及其他の物理的性質に關する研究は引続き非常に盛である。其の主なるものに就き簡単に記す事とする。高温及び低温による抗張性の變化²⁰⁰及び低温の抗張性ヒステレシスに及ぼす影響²⁰¹が研究された。又平面と切斷双間に於るゴムの壓縮剪斷²⁰²及び切斷抵抗、引張抵抗²⁰³に就て更に研究が進められた。引裂強度に關し F. Kirchhof²⁰⁴は面白い實驗を行つた。20 %のシェラックを含有するラテックスを蒸發せしめて作製したゴムは、伸張せぬ前には引裂抵抗が非常に強いが 100~200 %に數回伸長せる後はシェラックにより稍列理を生ずる爲に不等方性となり、其の方向に容易に裂ける様になる。

ゴムや各種配合劑の紫外線中に於る螢光現象は確認試験や特殊的な問題に關し屢有益な手掛りを與へる。然し V. N. Morris²⁰⁵は螢光と加硫との間に何等關係を認め得なかつた。F. Kirchhof²⁰⁶は結合硫黃量を 7 通りに變化せしめてゴムの屈折率を測定し $n_D^{25} = 1.5190 + 0.158S$ なる式が成立する事を示した。S は C_5H_8 毎に結合された硫黃の原子の割合である。

A. H. Scott, A. T. McPherson 及 H. C. Curtis²⁰⁷はゴム硫黃系の廣い範圍に涉つて周波數 60~300,000 サイクル、溫度 -75° ~ 235° に於て電氣的性質を測定した。又ゴム絶縁物の電氣的性質に及ぼす化學的及び其他の條件に關する一般的な論述が現れた²⁰⁸。

促進劑を使用してエボナイトの加硫を促進せんとする企て²⁰⁹は硫黃の多量存在によるスコーチ現象やガスの發生による表面斑紋の生成及多孔性化等の困難を伴ふ。セレンウムを 2~5% 配合する時は此の缺點が無くなり反應が顯著に促進される事が知られた。昨年記したラテックスより直接に硬ゴム粉末を製する斬新な方法の變化したものとしてゴム、硫黃及び水の良く混合したものを高壓下に加硫したる後壓力を急に除く法²¹⁰がある。B. L. Davies²¹¹は硬ゴムの抗張性を研究して實技的最良加硫度に於る特性を求め此の特性に立脚せる判斷よりして促進劑使用の場合は然らざる場合に比し加硫時間の變化が遙かに鋭敏に影響する事を示した。ミネラルラバーは此の點に關して促進劑と同様な効果を呈する。エボナイトの電氣的性質に及ぼす溫度の影響に就て再び研究が行はれた²¹²。

老化と酸化防止劑

B. L. Johnson 及 F. K. Cameron²¹³は $70^{\circ}C$ に加熱せるゴムに就き、是を 500 %に伸長して保持せる場合の X線干涉圖の濃度減少及び纖維構造を現出せしむるに必要な伸長度の増加を觀察せる結果より老化に伴ひ低級重合體が漸次生成するのであらうと考へたが、酸化防止劑フェニル-β-ナフチラミンを加へても解重合の速度が變化せぬ事實より、解重合が老化現象の重要な役割を占めて居るのでは無いと結論した。

各種ゴム配合劑の老化に及ぼす效果に就き多くの報告がある。J. Pinte 及 A. Delhalle²¹⁴はクロ

ム、マンガン、鐵及び銅の痕跡が或る種の防水布に於て無害なる事を觀察し、C. Dufraisse 及び R. Vieillefasse²¹⁵ は各種の鐵化合物の作用に就て觀察し、其の結果ゴムの老化に及ぼす是等金屬の促進作用は其の金屬の存在形態に依つて異なる事が明になつた。有機溶媒に可溶なる鐵化合物即ちアセチルアセトン鐵は最も有害であり、酸化鐵及び辨柄は活性が弱く鐵ロールで練つたゴム中に在る 0.1 % にも及ぶ金屬鐵は老化に對して大した影響が無い。過去の研究結果及び一般の經驗に反し酸化鉛は老化促進作用を有すのではないかと疑はれて居る²¹⁶。H. Turner²¹⁷ はゴムにカーボン黒、染料、硫化アンチモン、酸化クロム等の顔料を少量加へて製した 1/8 in の板を直徑 2 in の丸棒に捲付け日光に曝露せる結果表面龜裂の傾向が増大する事を觀察した。群青は龜裂の發生を遅くしチタン白では更に遅い。顔料粒子により光が反射される結果ゴム表面に吸収される光量が増加し保護被膜を生じる爲であると考へられて居る。

促進剤の場合と同様に、老化防止剤も其の多數を互ひに比較研究する事が益々必要となつて來た。F. Jacob²¹⁸ は 3 種類の試料に就き 3 様の配合を用ひて日光に依る變色、70° 及 120° の空氣中及び 60° に於る加壓酸素氣中に於る老化を驗した。其の結果は充分に一致して居らず、ゴム化學者が周知の如くゴム保存の問題が未だ満足に解決されて居らぬ事を示して居る。酸化防止剤の作用機構を明かにする爲に B. Dogadkin²¹⁹ は多數の試料に就きゴムのトルエン溶液に紫外線を照射した場合の粘度低下に及ぼす影響を研究した。空氣を吹込んで影響は認められずフェノール、ステアリン酸及びクモールは防止作用無くベンゾアルデヒドは低下速度を増加する。アルドール- α -ナフチラミン²²⁰ 及びキノール²²¹ のゴムの各種機械的性質に及ぼす効果を驗し、老化状態を判斷すべき各種の試験法を検討せる結果弾性と永久歪の變化とが適當である事が判明した。淡色物品の場合には酸化防止剤のブルームに困る事がある。R. A. Crawford²²² は酸化防止剤の具備すべき性質に就て論じ、ブルームの發生せぬ爲には防止剤が 30° 以下又は 200° 以上の熔融點を有し結晶化傾向少く且つゴムに對する溶解度が極めて大か又は小でなければならぬ事を述べた。

新酸化防止剤は今尙持許文獻に際限なく現れそれに記載されてゐる縮合物の或ものは恐ろしく複雑である。アルデヒドアミン類の新防止剤としてはプロパルデヒド²²³、デ-*p*-トリルエチレンジアミン²²⁴ 及びテトラヒドロ- α -ナフチミラン²²⁵ 等がある。

昨年現れたアミンをアルデヒド以外の成分と縮合せしめんとする傾向は其後増々盛と成り、グリセリン²²⁶、デ及びトリヒドロキシエチラミン²²⁷、キノール²²⁸、デヒドロキシナフチルメタン²²⁹、デアキルケトン²³⁰、トリアリルメチルクロライド²³¹ 及び酸無水物或は鹽化物²³² 等の如く各種の成分が使用されてゐる。

直接に防止剤として使用し、或は更に複雑な誘導體を得るための鹽基として使用されるアミノ化合物の新しいものとしてはポリアリルメタン²³³ 並びにアリルナフチルメタン²³⁴ のアミン、アミノフェニルサイクロヘキサン²³⁵、ナフチルフェニレンジアミン²³⁶、*n*-ブチル- β -ナフチラミン²³⁷、サイクロ

ヘキシル- α -ナフチラミン²³⁸、ヒドロキシアリルナフチラミン²³⁹ 及びアミノメチルナフタレン²⁴⁰ が在る。

ヒドロキシ化合物類は大して進歩を示さず興味ある新化合物としては僅に硼酸とパイロカテコルの反應物²⁴¹、フェニルナフタレンのデヒドロキシ誘導體²⁴² 及び *p*-ヒドロキシ-*n*-フェニルモルフォリン²⁴³ の如き形式の化合物があるのみである。冷加硫ゴムに特に適當すると稱せられる防止劑²⁴⁴ 例へばインデン及びデヒドロキシデフェニルメタンの誘導體が現れ又エチレングリコール又はグリセリン系の混合エーテル²⁴⁵ がエボナイト用防止劑として特許された。しかしエボナイトは常に非常に老化に強く唯光線に曝露した場合に表面の電氣抵抗が減少するのが唯一の實際的弱點なのであるから此特許の主張は甚だ奇妙である。

他 の 配 合 劑

配合劑中に水分が存在する事はゴム製品を多孔性とする危険があるので好ましくない。然し B. Fabritziev 及び R. Sastenev²⁴⁶ は極めて吸水性なる物質でない限りゴム混和物の水分含量は僅な捏練によつても 0.36% 以下に減少する事を示した。C. E. Barnett²⁴⁷ は主要な配合劑の熱傳導度を測定し從來の数値と一致する事を確めた。

R. P. Allen 及び F. K. Schoenfeld²⁴⁸ はガスカーボン黒のゴム中に於ける分散度を測定する方法を案出した。それは試料の引裂き面を 1 系列の分散度標本と顯微鏡にて比較するのである。此の試験によつて温度が 115° より 140° に上昇する時は分散が不良になる事及びカーボン黒中に存在する水分は分散を助け又熱處理による脱ガス及び軟化劑の使用によつても分散が良くなる事が明かになった。

V. Diegmann²⁴⁹ は Nuremburg の珪酸質粘土の熱及び冷加硫ゴム中に於ける効果を驗し本物質が非常に補強性に富んでゐる事を示した。昔からの習慣である少量の石灰をゴム配合に添加する事について理論的根據が明かにされた²⁵⁰、即ち石灰は配合中の痕跡の水を除去しゴムの硬さを増し練過ぎの場合に於ける密度減少を防止するものと考へられる。尙其の鹽基性が耐老化性を良好とする事も理由の一つである。E. Wurm²⁵¹ はチタン白が冷加硫ゴムの老化に影響なく 炭酸マグネシウム、酸化亜鉛及びステアリン酸の少量が耐老化性を良くする事を知つた。白堊の試料 22 種を試験した結果グリットの量に對する適當な規格は 200 メッシンに於て 0.1% なる事が判明した、グリットは主として砂、カーボンの小粒、木の細片及び纖維物質である²⁵²。

ゴムの彩色用の染料は種々のものが市場に現れて居るが、其の多くは主用途がゴム以外のものを應用したのであり、ゴム専用の染料の發達すべき方向は明かにされて居なかつた。此の點よりして I. G. Farbenindustrie A.-G.²⁵³ のゴム専用の Diaz 染料各種に關する最近の幾つかの特許は注目に値するものである。前に記した D. F. Twiss の實驗に類似せるゴムの斬新な着色法としてゴムを

2 部に分けそれぞれに染料中間物と其の補助劑、例へばビクトリア青ベースと燐タングステン酸とを混じ、後に兩バッチを一緒に練り合す方法がある²⁵⁴。

再生ゴムに就ては用途に關する一般的論述が少しある外には僅かに H. F. Palmer²⁵⁵の報文が現れたのみである。是にはアセトン、クロロフォルム、及びアルコールカリによる抽出；遊離硫黃及全硫黃；カーボン黒含量；纖維素；アルカリ性又は酸性；含水量；礦物質；均一性；可塑性；捏練及び押出の容易さ及び加硫性質等の試験に就て述べてある。用途に應じて是等の内から適當の試験を撰擇して評價すべきである。

ファクチスに關しても綜論が出て居る²⁵⁶。エチレン多硫化物を作る新法が特許された：ヂ又は多ハロゲン化炭化水素を沸騰せるアルコール水溶液中に於てチオ亞硫酸ソーダと共に處理し生成物を加水分解、酸化又は還元して耐油性物質を製するのである²⁵⁷。白ファクチスより鹽酸が遊離して加硫を遅らす事を防止する爲にファクチスを酸中和性物質の存在に於て水蒸氣にて處理する考案がある²⁵⁸。

D. F. Cranor²⁵⁹は魚油の水素添加による鱗片狀及び粒狀のステアリン酸の製造に就て述べてゐる。脂肪及びメンハーデン油よりの各粗製物中に於るステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸及びミリスチン酸の含有比率は非常に異り、ゴム配合劑として軟化效果及び化學的活性の點に於て此の二者は同等であるが魚油よりの製品の方が耐老化性良好である。W. B. Wiegand²⁶⁰は高級アルコールのゴム軟化劑としての效果に就て報告した。ヂフェニルグアニジン及びメルカプトベンズチアゾル配合に於てステアリン酸と比較するとアルコールは加硫速度に影響を及ぼさず且つ軟化作用がより強い。然し高級アルコールをパイナールに代用する時は未加硫ゴムの可塑性と粘着性は減少するが加硫物の抗張性質は改善される。

廣告が増加した點より見るとゴム用芳香劑の市場は擴大されて來た様である。F. Jacob²⁶¹は型を使用する熱加硫が最も芳香劑の性質を害ふ事少く冷加硫は最も破壊性が強い事を實驗によつて示した。芳香劑を加硫後に使用しても良いのではないかと思はれる。

分 析 と 試 験

配合ゴム中の硫黃の定量に關し詳細な綜説がある²⁶²。全硫黃の定量に就て挙げられた多數の文獻を見るに酸化劑として王水を使用する例が無いのは稍奇異に感じられる。然し此の點も A. Serebrennikov²⁶³によつて補はれた。E. Kahane²⁶⁴は過鹽素酸による酸化法を復活せしめ巧妙なる新装置を考案した、キエルダールフラスコにガラスの W-and-bulb tube を磨合せにより取付け發生するガスをバルブ内の五酸化沃度溶液に吸収せしめ、W管を廻轉する事により容易に液をフラスコ内に洗ひ送る事が出来る。結果は“通常の硝酸法”に比し 10~20 %多く出るとの事であるが若し此の硝酸法が Henrique の古い硫黃定量法を指したものなれば此の値は信用出来ない。H. 遠藤²⁶⁵は鹽

化硫黄にて加硫せるゴムを沃素の 1 % アルコール溶液に 1 時間浸漬する時は暗褐色を呈するが生ゴムは變化を示さず、此の法により鹽化硫黄のゴム中へ浸透した程度を試験する事が出来る旨を報じた。

沸點高き有機溶媒にてゴムを煮沸する事により礦物質材料及カーボン黒を分離する Hinrichsen の方法は長時間を要し且つ結果が不正確であるから、此の點に就て溫度、時間、溶媒、稀釋劑及び分離方法等を種々變更して検討したが終に良結果は得られなかつた²⁶⁶。H. J. Stern 及び W. Puffett²⁶⁷ は A. S. T. M. 型に屬する輕便抽出裝置に就て報告した。是はフラスコの臺となる有孔圓筒中にカーボン電球を裝置して加熱する考案である。B. D. Porritt と J. R. Scott²⁶⁸ はアルコールカリ抽出後に（抽出脂肪酸の代りに）抽出残渣たるゴムを秤量する場合に於る誤差の原因に就て注意を促した、即ち炭酸マグネシウムの存在する時は抽出に際して著しい重量減少の起る可能性があり是が誤差の原因となるのである。

佛國の汽船の大火災事件の反響の 1 としてゴム床張の引火性に就て注意が拂はれるに至つた。L. Ernaux²⁶⁹ は不燃性物質の規格とし提案せる公式試験方法に就て述べた：其の原理は試料を標準電氣マッフル爐中にて標準條件の下に加熱し引火する迄の時間と次に熱源を除去した後燃焼の止む迄の時間とを觀測するのである。

S. 齋藤²⁷⁰ は生ゴム、加硫ゴム及び加硫ピチウメンを照射角度を色々に變へて直接日光に曝露する實驗を行ひ、試料の受ける光量並びに到達する溫度が角度に依つて異なるから比較試験に於ては是等の條件をも考慮しなければならぬと結論した。E. W. Booth²⁷¹ は多數の試験結果よりギア器と空氣ポンプ中に於る老化が極めて類似せる結果を與へる旨を結論した。A. G. Milligan と J. E. Shaw²⁷² は新しい老化ポンプに就て述べた。是は圓筒型で自動的空氣吸込裝置を備へ恒溫槽中にて殆ど全體を水中に没入し得るものである。

加硫ゴム抗張性の通常の試験法は、多くの人々によつて承認された一定方式に落付いて來たので近來發表されるものは主として斬新な機械的試験に關するものである。G. C. Russell²⁷³ は圓筒の一端に張つたゴム板を膨張せしめる事によりて抗壓性質を測定する方法に就て實驗した。又屈曲疲勞試験機が 2 種類現れた²⁷⁴。

螢光分析はゴム文献に時々現れる。適當な條件下に於ては非常に特殊な事項（例へば耐光性のリトフオン及び加硫中に於る促進劑の消失現象）の檢出が可能であるが²⁷⁵、各種の螢光現象は一般的分析の目的に應じ得る程判然として居ない。E. A. Hauser と S. Le Beau²⁷⁶ は一步先に進んで螢光顯微鏡に手を着けて居る。

製 造 技 術

ゴムの製造處理に關聯した問題で最も研究を疎かにされてゐたものは、ゴムに配合劑を加へる順

序に就てある。大抵の配合に於て此の順序は恐らく大した問題では無かるが、反應性物質例へば脂肪酸、鹽基及び或る種の促進劑に關しては、加硫後の性質が是等の混和順序によつて影響される事は相當明かに解つて居る。近來二つの興味ある特許が出た²⁷⁷。是は多相可塑物（即ちゴム、ガッタパーチャ、カゼイン、フェノルフホルムアルデヒド樹脂等の混和物）に於て何れの相が他相を包んで居るか又何れの相中に填料が混和せられて居るかに従つて其の性質の變化する事を應用せるものである。

L. Perin²⁷⁸はカレンダーシートの製造と性質に就て論じ特に syn- and anti- elastic roll の使用により粒列効果を少くする方法を述べた。各種トリミング法の装置と處理法²⁷⁹に關する評論及び蒸氣發生、カレンダー處理、加硫、水壓器による型造及びタイヤ組立等に於る自動管理裝置に就ての綜説²⁸⁰がある。又防水布に關し化學的²⁸¹並びに製造技術上²⁸²兩方面よりの有益な記事が出現した。

スポンジゴム製造に關する本年度唯一の興味ある事項はゴムを機械的に磨碎して 0.5 in 以下の粒狀の均一なボロボロのゴムとし、ラテックスの如き結合劑を用ひて型造品を作る特許²⁸³である。

ゴム工業に於ける塗料、ワニス及びラッカーの問題に就ては次の 3 記事²⁸⁴がある。其の 1 は主としてラッカー仕上のゴム防水布製造に關するものであり、其の 2 は光澤革の如き表面と感觸を與へる透明ラッカーに關する記述である。即ちこの目的には硝化綿ラッカーの内で表面に細線狀の龜裂を生じ且つ縁に於て捲き上る事の無い性質のものが最適であり、此の様な塗面は龜裂箇所に於て延びる餘裕がある爲に大なる伸張に耐へるとの事である。然るに H. J. Stern は逆に纖維素ラッカーを非難し光澤あるものは脆きに過ぎ、柔軟なものは粗面で且つ強度が不足であると云つて居る。此の報文中にはゴムの塗裝に影響する各種の因子例へば遊離硫黃、促進劑及び酸化防止劑等の如くブルームによつて惡結果を生ぜしめる物質に就て詳論してある。ゴム印に使用するインク及びゴム面に印刷するインクの成分に就ては殆ど注意が拂はれて居ない。ゴム配合の差異によつて油吸收度は甚しく異なるから夫々のゴムに適當なるインクを使用する事によつてのみ最上の結果が得られる事は明かである。

加硫ゴムを金屬に接着せしめる爲には二つの方法が出來て居る。(1) 金屬面に變化を生ぜしめる法、(2) 金屬とゴム間に接着性物質の層を設ける法とである。第 1 の方法に屬する眞鍮鍍金の使用に關し W. J. McCortney²⁸⁵は最適なる鍍金の種類、ゴム接着前に於る鍍金面の處理法、ゴム配合の性質及び製品の接着力試驗法に就て詳細に論じた。近來の特許に現れた他の金屬面處理法には鉍鹽のアルコール溶液²⁸⁶、マンガ石鹼²⁸⁷の使用、或ひはオレイン酸の錫鍍に對する腐蝕作用を利用する爲に是をゴム配合に添加するもの等がある。新接着劑は際限なく多數在り是は疑ひもなく其等の大多數が無効な事を示すものであらう。最近提唱されたものゝ中には生ゴムを空中で熔融せしめ是を新なるゴム及加硫劑と混じた物²⁸⁹、熔融し易い合成樹脂²⁹⁰及びフルフルアルデヒド樹脂²⁹¹を配合せる加硫可能のゴム配合物等がある。

最後にゴムの化學工學上より見たる²⁹²性質と應用及び是とコントラストを成すものとして裝飾、塗料、壁張板、床、敷物等に於る²⁹³性質と應用に關する總論を紹介して置く。

引用文獻

下記の A 及 B なる符號はそれぞれ British Chemical Abstract の A 及び B を示す

- 1 W. H. Rickinson & Son, *World's Rubber Position*, 1934, Oct., p. 5.
- 2 Cmd. 4583, H. M. Stationery Office, 1934.
- 3 *Synteticheski Kauchuk*, Moscow.
- 4 Rubber Growers' Assoc., Inc., *Statistical Sheet* C/48, Nov., 1934.
- 5 "Report of the Commission of Enquiry", Kua'a Lumpur, 1933.
- 6 *Ceylon Observer, Weekly Edn.*, 1934, Feb. 20.
- 7 *India-Rubber J.*, 1934, **88**, 477.
- 8 *Ibid.*, 1934, **88**, 539; *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1934, **16**, 470.
- 9 *Kautschuk*, 1934, **10**, 31, 36. See also F. Kirchhof, *ibid.*, 73; E. R. Bridgwater, H. J. Elwell, J. T. Blake, and W. A. Gibbons, *Rubber Age* (N.Y.), 1934, **35**, 174, 180.
- 10 *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1934, **5**, 160; B., 1934, 598.
- 11 *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1933, **5**, 29; B., 1934, 32.
- 12 *Bercult.*, 1933, **7**, 15.
- 13 R. K. S. Murray, *Rubber Research Scheme Ceylon, Qtrly. Circ.*, 1934, **11**, 3; C. E. T. Mann, C. C. T. Sharp, and H. C. Chuan, *Rubber Res. Inst. Malaya, Planting Manual* No. 5, 1933.
- 14 C. E. T. Mann, F. Billington, and K. N. Kaimal *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1934, **5**, 97; E. Rhodes and C. E. T. Mann, *ibid.*, 113.
- 15 *Archief Rubbercultuur*, 1933, **17**, 205.
- 16 *Archief Rubbercultuur*, 1933, **17**, 219.
- 17 *Planter*, 1934, **15**, 64.
- 18 *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1933, **5**, 371; B., 1934, 72. See also G. Bosse, *J. Rubber Ind., U.S.S.R.*, 1934, **10**, No. 1.
- 19 *Amer. Paint. & Varnish Manfrs. Assoc.*, 1933, *Circ.* 438, 232; B., 1933, 1066.
- 20 E. I. du Pont de Nemours & Co., B. P. 405, 827.
- 21 G. Génin, "Chimie et Technologie du Latex de Caoutchouc." Paris, 1934.
- 22 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 789; B., 1934, 773.
- 23 *Ber.*, 1933, **66**, [B], 1611; A., 1933, 1300.
- 24 *J. Rubber Res. Inst. Malaya*, 1934, **5**, 179; *India-Rubber J.*, 1934, **87**, 557, 583; B., 1934, 593.
- 25 *Kautschuk*, 1934, **10**, 15; B., 1934, 289. Cf. *Ann. Repts.*, 1930, **15**, 405.
- 26 *Kautschuk*, 1934, **10**, 21; B., 1934, 289. *India Rubber World*, 1934, July, p. 48.
- 27 Dunlop Rubber Co., Ltd., Anode Rubber Co., Ltd., E. A. Murphy, and A. B. Hatton, B. P. 404, 665; B., 1934, 289; B. P. 405, 956; B., 1934, 336.
- 28 Rubber-La'tex-Poeder Cie, N. V., "Puivere laticis res parval crescent," The Hague, 1934.
- 29 B. P. 400, 874; B., 1934, 30.
- 30 U. S. P. 1,929,544; B., 1934, 639.
- 31 G. P. 586,382.
- 32 F. Homberger, B. P. 400,969; B., 1934, 30.
- 33 *Rev. Gén. Mat. Plast.*, 1933, **9**, 685.
- 34 *Rev. Gén. Caout.*, 1933, Dec., p. 17.
- 35 *Metallges. A-G.*, B. P. 412,514; B., 1934, 774. Cf. *Ann. Repts.*, 1933, **18**, 465.
- 36 *Idem*, G. P. 595,727.
- 37 Dunlop Rubber Co., Ltd., D. F. Twiss, and E. W. B. Owen, B. P. 412,752; B., 1934, 774.
- 38 A. Nyrop and Kocfoed, Hauberg, Marstrand, & Helweg, A/S. T'ran, B.P. 399,370; B., 1933, 1022.
- 39 F. D. Ascoli, *Rubber Age* (Lond.), 1934, **14**, 320; *India-Rubber J.*, 1934, **87**, 126.
- 40 See, e. g., E. A. Hauser, *Rev. Gén. Caout.*, 1934, Apr., p. 6.

- 41 F. Kirchhof, *Chem.-Ztg.*, 1934, **58**, 439; B., 1934, 592. P. Klein, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **9**, 395; B., 1934, 773. R. F. McKay, *ibid.*, 1934, **10**, 36; B., 1934, 850.
- 42 W. J. R. Hauser, *India Rubber World*, 1934, July, p. 44; Imperial Chem. Industries, Ltd., "Chemicals for Latex Processes," London, 1934.
- 43 *Rev. Gén. Caout.*, 1934, June, p. 3.
- 44 Imperial Chem. Industries, Ltd., H. M. Bunbury, and R. B. F. F. Clarke, B. P. 411,478; B., 1934, 726.
- 45 A. A. Niktin and Naugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,931,673; B., 1934, 687.
- 46 A. G. Rodwell, B. P. 402,422; B., 1934, 159.
- 47 H. A. Endres, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,919, 714-5; B., 1934, 463.
- 48 R. A. Crawford and F. K. Schoenfeld, Assrs. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,919,775; B., 1934, 593.
- 49 A. Szegvari, Assr. to Amer. Anode, Inc., U. S. P. 1,924,170; B., 1934, 512.
- 50 Examples are: bentonite, L. Kirschbraun, Assr. to Flintkote Corp., U. S. P. 1,929,499; B., 1934, 639; oleates, E. B. Newton, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,899,243; B., 1933, 979; mixtures of sodium abietate, rosinate, and oleate, R. T. Halstead, Assr. to Dispersions Process, Inc., U. S. P. 1,932,661; B., 1934, 687; and alginic acid, E. Kolesov, *J. Rubber Ind.*, U. S. S. R., 1933, **9**, 291.
- 51 C. L. Hawthaway, U. S. P. 1,910,244; B., 1934, 110.
- 52 *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1934, **16**, 116; B., 1934, 464.
- 53 Dunlop Rubber Co., Ltd., Anode Rubber Co., Ltd., and E. W. Madge, B. P. 409,421; B., 1934, 548.
- 54 India Rubber, Gutta Percha, & Telegraph Works Co., Ltd., H. J. Stern, and W. W. Puffett, B. P. 408,729; B., 1934, 593.
- 55 U. Pestalozza and Soc., Ital. Pirelli, B. P. 402,067; B., 1934, 111.
- 56 *Idem*, B. P. 411,202; B., 1934, 687.
- 57 H. and G. L. Barron, *India-Rubber J.*, 1933, **86**, 767, 793, 801; B., 1934, 109. G. D. Kratz, *India Rubber World*, 1934, Mar., p. 33.
- 58 V. J. Sprunger, Assr. to Anode Rubber Co., Ltd., B. P. 399,213; B., 1933, 1022.
- 59 E. B. Newton, Assr. to Amer. Anode, Inc., U. S. P. 1,924,214; B., 1934, 548.
- 60 International Latex Processes, Ltd., D. F. Twiss, and W. McCowan, B. P. 412,768; B., 1934, 774.
- 61 R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 407,891; B., 1934, 512.
- 62 Magyar Ruggyantaarugyar Reszvenytarsasag, Assrs. to Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 400,846; B., 1934, 30. R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 404,194; B., 1934, 213. J. R. Gammeter, Assr. to Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 404,219; B., 1934, 213. *Idem*, Assr. to Revere Rubber Co., U. S. P. 1,943,381; B., 1934, 933.
- 63 W. A. Gibbons, Assr. to Revere Rubber Co., U. S. P. 1,971, 445.
- 64 *Tixtilber.*, 1934, **15**, 126; B., 1934, 358.
- 65 H. P. Stevens and R. Gaunt, *Bull. Rubber Growers. Assoc.*, 1933, **15**, 653; B., 1934, 443. G. D. Kratz and W. M. Spencer, *India Rubber World*, 1934, Apr., p. 37.
- 66 U. Pestalozza and Soc. Ital. Pirelli, B. P. 408, 213; B., 1934, 539.
- 67 J. E. C. Bongrand and L. S. M. Lejeune, B. P. 405, 313; B., 1934, 539.
- 68 See, e. g., H. Jackson, B. P. 402,932; B., 1934, 190. R. Müller, B. P. 403,858; B., 1934, 190. G. E. Heyl, B. P. 411,265; B., 1934, 715. G. A. Richter, W. B. Van Arsdell, and R. B. Hill, Assrs to Brown Co., U. S. P. 1,905,749; B., 1934, 190. W. A. Boughton, Assr. to Bennett Box Co., U. S. P. 1,926,028; B., 1934, 669. G. A. Richter, Assr. to Brown Co., U. S. P. 1,926,599; B., 1934, 669. G. L. Schwartz, Assr. to E. I. du Pont de Nemours, & Co., U. S. P. 1,944,906; B., 1934, 957. F. O. Woodruff, Assr. to Beckwith Manufg. Co., U. S. P. 1,945, 173; B., 1934, 957. G. E. Alling, Assr. to Athol Manufg. Co., U. S. P. 1,945, 250; B., 1934, 957. M. O. Schur, Assr. to Brown Co., U. S. P. 1,953,179. K. Haarbarger, U. S. P. 1,953,821. J. C. Sherman, Assr. to Brown Co., U. S. P. 1,961,916.
- 69 Dunlop Rubber Co., Ltd., Anode Rubber Co., Ltd., and E. A. Murphy, B. P. 393,319; B., 1033, 1023.

- 70 A. Szegvari, Assr. to Amer. Anode Inc., U. S. P. 1,924,576; B., 1934, 593.
- 71 C. L. Beal, Assr. to Amer. Anode, Inc., U. S. P. 1,908,654; B., 1934, 110.
- 72 R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 408,141; B., 1934, 512. P. H. Watkins, Assr. to Neugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,928,988; B., 1934, 639.
- 73 R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 407,234; B., 1934, 400. C. E. Linscott, Assr. to Amer. Rubber Co., U. S. P. 1,915,189; B., 1934, 881.
- 74 R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 408,145; B., 1934, 512. E. Hazell, Assr. to Naugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,931,002; B., 1934, 687.
- 75 R. F. McKay and Internat. Latex Processes, Ltd., B. P. 411,685; 411,695; B., 1935, 724.
- 76 *Idem*, B. P. 409,151; B., 1934, 587.
- 77 *Rubber Research Scheme Ceylon, Qtrly. Circ.*, 1934, **11**, 1
- 78 Internat. Assoc. for Rubber and other Cultivations in the Neth. Indies, *India-Rubber J.*, 1934, **88**, 21; R. J. Noble, *India Rubber World*, 1935, Aug., p. 27. See also preparation of powdered rubber by mechanical disintegration of water-softened raw rubber, Rubber Growers, Assoc., Inc., G. Martin, W. S. Davey, and J. E. Townley, B. P. 410,875; B., 1934, 687; *Soc. des Pne. Dunlop*, F. P. 753,187.
- 79 G. Martin, W. S. Davey, and H. C. Baker, *Rubber Research Scheme Ceylon, Qtrly. Circ.*, 1934, **10**, 102.
- 80 *Ibid.*, 110
- 81 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 541; B., 1934, 638.
- 82 *Ibid.*, 1933, **25**, 1204, 1338; B., 1934, 158.
- 83 S. Lebedjev, *Sov. Rep. Na. & Gior. Chim. Ind. Appl.*, 1934, **16**, 100; M. A. Lure, *J. Chem. Ind., U. S. S. R.*, 1933, **6**, 71.
- 84 *Sintet. Kauchuk*, 1932, No. 2, 5; B., 1934, 110.
- 85 *J. Appl. Chem. Russ.*, 1933, **6**, 1074; B., 1934, 245.
- 86 *Sintet. Kauchuk*, 1932, No. 3, 12; B., 1934, 232.
- 87 A. T. Maximoff and Naugatuck Chem. Co., U.S.P. 1,910, 846; B., 1934, 159.
- 88 N. D. Zelinski, N. S. Kozlov, and R. S. Schter, *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R.*, 1934, **8**, No. 1, 141; B., 1934, 639.
- 89 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 30; B., 1934, 289.
- 90 P. I. Fedorov, L. E. Smolenskaja, and I. A. Levitin, *Sintet. Kauchuk*, 1934, **3**, No. 2, 32; P. Kaplin, *J. Rubber Ind. U.S.S.R.*, 1933, **10**, 139; B., 1934, 636.
- 91 N. Chesnokov, *J. Rubber Ind., U. S. S. R.*, 1933, **9**, 34; B., 1934, 110.
- 92 *Ibid.*, 1933, **10**, 130; B., 1934, 685.
- 93 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 33; B., 1934, 289. See also E. I. du Pont de Nemours & Co., *India Rubber World*, 1934, June, p. 51. Cf. *Ann. Repts.*, 1933, **18**, 460.
- 94 Chem. Fabr. Buckau, B. P. 400,898; B., 1934, 30; W. D. Spencer and Imperial Chem. Industries, Ltd., B. P. 402, 454; B., 1934, 111.
- 95 A. O. Plambeck, *Chem. & Ind.*, 1934, 611.
- 96 W. Krumbhaar, *Off. Dig.*, 1934, No. 133, 33.
- 97 R. A. Coolahan, *Chem. & Ind.*, 1934, 630; B., 1934, 849; *Rubber Age* (N. Y.), 1934, **35**, 17; A. Nielsen, *Kautschuk*, 1933, **9**, 167; B., 1934, 30; *Korros. Metallschutz*, 1933, **9**, 339; *Oesterr. Chem.-Ztg.*, 1933, **36**, 192; B., 1934, 158. C. A. Redfarn, *Rubber Age* (N.Y.), 1933, **34**, 113.
- 98 Internat. Assoc. for Rubber Cultivation in the Neth. Indies, *India-Rubber J.*, 1934, **88**, 21.
- 99 *Farben-Ztg.*, 1933, **38**, 1361; B., 1934, 30.
- 100 *Farben-Chem.*, 1934, **5**, 53; B., 1934, 636.
- 101 *J. S. C. I.*, 1934, **53**, 43r, 47r; B., 1934, 335.
- 102 Dunlop Rubber Co., Ltd., D. F. Twiss, and J. A. Wilson, B. P. 410,249, 410,270; B., 1934, 640.
- 103 I. G. Farbenind. A.-G., B. P. 414,425; B., 1934, 898.
- 104 Imperial Chem. Industries, Ltd., H. M. Bunbury, R. B. F. F. Clarke, and W. J. R. Evans, B. P. 412,634; B., 1934, 774.
- 105 H. R. Thies and A. M. Clifford, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 123; B., 1934, 334. Cf. *Ann. Pepts.*, 1933, **18**, 472.
- 106 G. Oenslager, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,925,879; B., 1934, 548.

- 107 Artifex Chem. Fabr. G. m. b. H., G. P. 590,605.
- 108 J. G. Bearn, H. P. Stevens, S. C. Stokes, and Rubber Growers' Assoc., Inc., B. P. 407,038; B., 1934, 413. See also H. P. Stevens and N. Heaton, *J. Oil Col Chem. Assoc.*, 1934, **17**, 8; B., 1934, 244, on applications of these products in paint vehicles.
- 109 T. Midgley, jun., A. L. Henne, A. F. Shepard, and M. W. Renoll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1325; A., 1934, 897.
- 110 *J. S. C. I.*, 1934, **53**, 1217.
- 111 *Kautschuk*, 1933, **9**, 146; B., 1933, 1069.
- 112 *Ibid.*, 181; 1934, **10**, 4; B., 1934, 212.
- 113 *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1934, **37**, 256B; B., 1934, 773.
- 114 *Kautschuk*, 1934, **10**, 86, 104; B., 1934, 773.
- 115 G. D. Lefcaditis, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 123; B., 1933, 1022.
- 116 J. Hoekstra, *Kautschuk*, 1933, **9**, 150; B., 1933, 1040.
- 117 M. Mooney, *Ind. Eng. Chem. [Anal.]* 1934, **6**, 147; B., 1934, 414.
- 118 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 345; B., 1934, 465.
- 119 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 196; B., 1934, 212.
- 120 *Rec. trav. Chim.*, 1933, **52**, 935; A., 1935, 1300.
- 121 *Ber.*, 1934, **67**, [B] 92; A., 1934, 283.
- 122 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 190; B., 1934, 212.
- 123 *Ibid.*, 1934, **9**, 367; B., 1934, 517.
- 124 *Ber.*, 1933, **66**, [B], 1107; A., 1933, 1054.
- 125 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 170; B., 1934, 335.
- 126 *Kolloid-Z.*, 1933, **65**, 350; B., 1934, 72.
- 127 P. Bary and E. Fleurent, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, [V] **1**, 69; B., 1934, 687. Cf. *Ann. Repts.*, 1933, **18**, 473.
- 128 K. Shimada, *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1933, **6**, 604; *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1934, **37**, 126B, 127B, 309B; B., 1934, 638, 850.
- 129 L. Hock and H. Schmidt, *Kautschuk*, 1934, **10**, 33, 49; 64; B., 1934, 512, 592.
- 130 C. E. Barnett, *Ind. Eng. Chem.* 1934, **26**, 303; B., 1934, 465.
- 131 G. L. Clark, W. J. Warren, and W. H. Smith, *Science*, 1934, **79**, 433; B., 1934, 639; J. D. Long, W. E. Singer, and W. P. Davey, *Ind. Eng. Chem.* 1934, **26**, 543; B., 1934, 638.
- 132 G. Bruni and G. Natta, *Atti R. Accad. Lincei*, 1934, (vi), **19**, 206; A., 1934, 721; J. J. Trillat and H. Motz, *Nature*, 1934, **134**, 226.
- 133 E. J. Fischer, "Gutta-percha und Balata: ihre Ersatzstoffe und technischen Gemenge", Leipzig 1934.
- 134 W. P. Earle, jun., *India Rubber World* 1934, May, p.8.
- 135 *J. Rubber Ind.*, U. S. S. R., 1934, **10**, No. 1.
- 136 *Ind. Eng. Chem.*, [Anal.], 1933, **6**, 52; B., 1934, 245.
- 137 *Ber.*, 1934, **67**, [B], 304; A., 1934, 412.
- 138 A. W. K. De Jong, *Rec. trav. Chim.*, 1933, **52**, 1028; A., 1934, 78.
- 139 G. Bruni and G. Natta, *Nature*, 1934, **134**, 228; cf. A., 1934, 721.
- 140 Dunlop Rubber Co., Ltd., D. F. Twiss, and F. A. Jones, B. P. 403,726; B., 1934, 213.
- 141 *Idem*, B. P. 410,436; B., 1934, 639.
- 142 J. W. Baymiller, Assr. to W. C. Geer, B. P. 409, 772; B., 1934, 688.
- 143 W. C. Geer, B. P. 410,171; B., 1934, 639.
- 144 *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1042 (with W. D. White); 1292 (with G. Thompson); 1934, **26**, 434, 437; B., 1933, 987; 1934, 29, 512.
- 145 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 275; B., 1934, 335.
- 146 *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1156; B., 1934, 592.
- 147 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 746; B., 1934, 774.
- 148 *Ibid.*, 535; B., 1934, 639.
- 149 *Ibid.*, 1933, **25**, 1400; B., 1934, 158. Cf. *Ann. Repts.* 1933, **18**, 475.
- 150 Dunlop Rubber Co., Ltd., D. F. Twiss, A. E. T. Neale, and J. A. Wilson, B. P. 405,099; B.,

- 1934, 290.
- 151 *Kautschuk*, 1934, **10**, 82, B., 1934, 774.
- 152 *Ibid.*, 128; B., 1934, 850.
- 153 *Gummi-Ztg.*, 1934, **48**, 185; B., 1934, 335.
- 154 O. Schober and A. Schnitzspahn, Assrs. to Amer. Lurgi Corp., U. S. P. 1,921,705; B., 1934, 402.
- 155 A. Skipsey, B. P. 403,480; B., 1934, 212. Cf. *Ann. Repts.*, 1925, **10**, 424.
- 156 E. B. Newton, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,906,402; B., 1934, 110.
- 157 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **9**, 337; B., 1934, 547.
- 158 *Ibid.*, 385; B., 1934, 774.
- 159 *J. Rubber Ind.*, U. S. S. R., 1933, **9**, 808.
- 160 *India-Rubber J.*, 1933, **86**, 711; B., 1934, 72.
- 161 *J. Rubber Ind.* U. S. S. R., 1934, **10**, No. 1, 25; B., 1934, 897.
- 162 *Ibid.*, 1934, **10**, No. 1.
- 163 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **9**, 351; B., 1934, 547. See also Anon., *India-Rubber J.*, 1933, **86**, 397; B., 1933, 1022.
- 164 *Rubber Research Scheme Ceylon, Qtrly Circ.*, 1933, **10**, 97.
- 165 *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1933, **12**, 853.
- 166 *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1933, **6**, 694.
- 167 *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1009; B., 1933, 979.
- 168 *Vanderbilt News*, 1934, Mar.-Apr., p. 13.
- 169 C. O. North, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,897,210; B., 1933, 956. A. Cambren, Assr. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U. S. P. 1,915; 979; B., 1934, 213. W. Scott, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,931; 394; B., 1934, 688.
- 170 H. A. Morton, U.S.P. 1,944, 843; B., 1934, 921.
- 171 L. Meuser and P. J. Leaper, Assrs. to Naugatuck Chem. Co., B. P. 401, 353; B., 1934, 137.
- 172 A. T. Maximoff, F.P. 745, 629.
- 173 G. H. Stevens, U. S. P. 1,921,375, 1,925,707; B., 1934, 513, 548.
- 174 E. I. du Pont de Nemours & Co., B. P. 405,938.
- 175 L. B. Sebrell, Assr. to Wingfoot Corp., U. S. P. 1,958,770.
- 176 I. G. Farbenind. A.-G., G.P. 587,608; W. Scott, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,924,574; B., 1934, 593; C. O. North, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,936,115; B., 1934, 934. M. W. Harman, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,941, 146.
- 177 M. H. Zimmermann, Assr. to Firestone Tire & Rubber Co., U. S. P. 1,960,197.
- 178 C. Coleman, Assr. to Naugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,901,582; B., 1933, 1070. G. L. Magoun, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,917,804; B., 1934, 371.
- 179 R. L. Sibley, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,898,268; B., 1933, 1023.
- 180 *Idem*, U. S. P. 1,931,936; B., 1934, 688. M. W. Harman, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,951,052.
- 181 Rubber Service Labs. Co., B.P. 400,991; B., 1934, 31.
- 182 G. L. Magoun, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,946,704; B., 1934, 1072.
- 183 I. Williams and C. W. Croco, Assrs. to E. I. du Pont de Nemours & Co. U. S. P. 1,928,773; B., 1934, 640.
- 184 W. P. ter Horst, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,941,142; B., 1934, 874. See also W. Scott, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,965,160.
- 185 I. G. Farbenindustrie A.-G., G. P. 596,545.
- 186 Rubber Service Labs. Co., B. P. 400,990; B., 1934, 31.
- 187 *J. S. C. I.*, 1934, **53**, 127T; B., 1934, 687.
- 188 W. J. Clapson and J. R. Sheppard, Assrs. to Eagle-Picher Lead Co., U. S. P. 1,926,739, 1,926,740; B., 1934, 638.
- 189 A. M. Neal and I. Williams, Assrs. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U. S. P. 1,940,280; B., 1934, 974.
- 190 H. A. Morton, U.S.P. 1,929,561; B., 1934, 640.
- 191 R. L. Sibley, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U.S.P. 1,904,934; B., 1933, 1023.

- 192 J. R. Ingram, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,943,797; B., 1934, 934
- 193 G. Bode, *Woch. Brau.*, 1933, **50**, 437; B., 1934, 158.
- 194 T. S. Patterson and A. H. Lamberton, *Chem. & Ind.*, 1934, 363; B., 1934, 471.
- 195 U. R. Evans and R. B. Mears, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, **30**, 417; A., 1934, 606.
- 196 V. Kartzev and A. Golubev, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1933, **10**, 301; B., 1934, 686. W. J. S. Naunton, M. Jones, and W. F. Smith, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 169; B., 1934, 212. S. Reiner, *Kautschuk*, 1933, **9**, 191; B., 1934, 109. D. M. Webster, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.* 1934, **3**, 1, 27; B., 1934, 245, 511.
- 197 P. Bruère and J. Grigoriou, *J. Pharm. Chim.*, 1934 (viii), **19**, 112; B., 1934, 371. J. Grigoriou, "Examen et Conservation du Caoutchouc Manufacturé," Paris, 1933. H. J. Stern and F. J. Glibbery, *India-Rubber J.*, 1934, **88**, 74; B., 1934, 774.
- 198 *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1219; B., 1934, 30.
- 199 *Chem.-Ztg.*, 1934, **58**, 542; B., 1934, 774.
- 200 A. A. Somerville and W. F. Russell, *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1693; B., 1934, 29. S. Hvostovskaya and V. Margaritov, *J. Rubber Ind., U. S. S. R.* 1933, **10**, 231; B., 1934, 689
- 201 S. Hvostovskaya and V. Margaritov, *J. Rubber Ind. U. S. S. R.*, 1933, **10**, 28.
- 202 W. L. Holt, *Bur. Stand. J. Res.*, 1934, **12**, 489.
- 203 W. V. Clarke, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **10**, 80; B., 1934, 898.
- 204 *Kautschuk*, 1933, **9**, 130; B., 1933, 979.
- 205 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 167; B., 1934, 289.
- 206 *Kautschuk*, 1933, **9**, 172; B., 1934, 29.
- 207 *Bur. Stand. J. Res.*, 1933, **11**, 173; B., 1933, 979.
- 208 S. Reiner, *Kautschuk* 1934, **10**, 68; B., 1934, 592. T. Wasserburger, *ibid.*, 66, 91; B., 1934, 773.
- 209 *Vanderbilt News*, 1933, Nov.-Dec., P. 4.
- 210 F. D. Chittenden, Assr. to Revere Rubber Co., U. S. P. 1,967,899.
- 211 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 130; B., 1933, 1022.
- 212 T. Hasumi, *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1933, **6**, 517. S. Shimizu, *Sci. Rep. Tohoku*, 1933, **22**, 662; A., 1934, 51.
- 213 *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, 1151; B., 1934, 29.
- 214 *Chim. et Ind.*, 1934, **31**, Spec. no., 838; B., 1934, 623.
- 215 *Rev. Gén. Caout.*, 1934, June, P. 5.
- 216 C. Dufraisse, N. Drisch, and D. Prodier-Gibello, *Kautschuk*, 1934, **10**, 22; B., 1934, 289.
- 217 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **10**, 21; B., 1934, 898.
- 218 *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1933, **30**, 16,291, 16,328, 16,357, 16,578; B., 1933, 1069; 1933, **30**, 16,573, 16,608; B., 1934, 335.
- 219 *J. Rubber Ind., U. S. S. R.*, 1931, **5**, No. 6, 11; B., 1934, 335.
- 220 N. Chesnokov, *ibid.*, 1933, **9**, 400; B., 1934, 687.
- 221 T. R. Dawson, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufrs.*, 1933, **2**, 67, 93; B., 1934, 592.
- 222 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 931; B., 1934, 973.
- 223 I. Williams, Assr. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U. S. P. 1,908,093; B., 1934, 111.
- 224 W. N. Jones, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,941,012.
- 225 E. Rietz and I. G. Farbenind. A.-G., G. P. 583,342.
- 226 J. R. Ingram, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U.S.P. 1,902,405; B., 1933, 1070.
- 227 Soc. Anon. des Pneumatiques Dunlop, F. P. 751,093.
- 228 W. L. Semon, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,921,007; B., 1934, 513.
- 229 R. L. Sibley, Assr. to Rubber Service Labs. Co., U. S. P. 1,932,562; B., 1934, 688.
- 230 W. P. ter Horst, Assr. to Naugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,915,108; B., 1934, 137; U. S. P. 1,945,576; B., 1934, 1024.
- 231 A. W. Campbell, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,902,115; B., 1933, 1070.
- 232 L. H. Howland, Assr. to Naugatuck Chem. Co., B. P. 406,479; U. S. P. 1,907,545; B., 1934, 159.
- 233 *Idem*, U. S. P. 1,930,051; B., 1934, 640; A. W. Sloan, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,940,824.
- 234 I. Williams and A. M. Neal, Assrs. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U. S. P. 1,913,621; B., 1934, 159.

- 235 M. Bögemeann, L. Orthner, and T. Weigel, Assrs. to I. G. Farbenind. A.-G., G. P. 578,672.
236 W. L. Semon, Assr. to B. F. Goodrich Co., U.S.P. 1,940,815-9.
237 M. C. Reed, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,916,285 B, 1934, 37.
238 *Idem*, U. S. P. 1,916,287; B., 1934, 37.
239 W. L. Semon, Assr. to B. F. Goodrich Co., U.S.P. 1,919,452; B., 1934, 465.
240 A. M. Clifford, Assr. to Goodyear Tire & Rubber Co., U. S. P., 1,923,706; B., 1934, 594.
241 I. Williams and A. M. Neal, Assrs. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U.S.P. 1,902,005; B., 1933, 1070.
242 W. S. Calcott and W. A. Douglass, Assrs. to E. I. du Pont de Nemours & Co., U. S. P. 1,947,458; B., 1934, 1072.
243 M. C. Reed, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,899,058; B., 1933, 979.
244 I. G. Farbenind. A.-G., G. P. 588,671. Imperial Chem. Industries, Ltd., W. Baird, M. Jones, and W. J. S. Nulton, B. P. 413,012; B., 1934, 935.
245 J. R. Geigy A.-G., B. P. 409,971; B., 1934, 688.
246 *J. Rubber Ind.*, U.S.S.R., 1931, **5**, No. 2-3, 28; **6**, No. 7, 13; B., 1934, 212.
247 *Ind. Eng. Chem.*, 1934, **26**, 303; B., 1934, 465.
248 *Ibid.*, 1933 **25**, 994, 1102; B., 1933, 978, 1022.
249 *La Goma*, 1934, Mar. P. 9; Apr., P. 7.
250 *Kautschuk*, 1934, **10**, 127; B., 1934, 849.
251 *Ibid.*, 1933, **9**, 148, 171; B., 1934, 29.
252 T. H. Messenger and (in part) T. R. Dawson, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1933, **2**, 111; B., 1934, 895.
253 B. P. 400,024, 402,920, 408,232, 409,451; B., 1933, 1049; 1934, 290, 492, 623.
254 T. G. Sullivan, U. S. P. 1,903,578; B.; 1933, 1023.
255 *Ind. Eng. Chem. [Anal.]* 1934, **6**, 56; B., 1934, 245.
256 W. Alexander, *Kautschuk*, 1934, **10**, 18; B.; 1934, 289. A. H. Smith, *ibid.*, 1933, **9**, 185; B., 1934, 110.
257 D. F. Twiss, A. E. T. Neale, and Dunlop Rubber Co., Ltd., B. P. 412,349; B., 1934, 751.
258 V. Kaufmann, B. P. 399,009; B., 1933, 1069.
259 *India Rubber World*, 1934, May, P. 45.
260 *Canad. Chem. Met.*, 1934, **18**, 24.
261 *Chim. et Ind.*, 1934, **31**, Spec. no., 957; B., 1934, 638.
262 R. N. Johnson and T. H. Messenger, *J. Res. Assoc. Brit. Rubber Manufs.*, 1933, **2**, 31, 55; B.; 1934, 110.
263 *J. Rubber Ind.*, U. S. S. R., 1933, **10**, 243; B., 1934, 686.
264 *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1934, **31**, 16,765; B., 1934, 593.
265 *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1934, **37**, 25B; B., 1934, 289.
266 A. R. Matthis, *Rev. Gén. Caout.*, 1934, Apr., p. 13; *Chim. et Ind.*, 1934, **31**, Spec. no., 1935; B., 1934, 638.
267 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1934, **9**, 363; B. 1934, 547.
268 *India-Rubber J.*, 1933, **85**, 296; B., 1934, 29.
269 *Rev. Gén. Caout.*, 1934, Jan., p. 21. See also C. Quillard, *Recherches et Inventions*, 1933, **14**, 424.
270 *J. Soc. Rubber Ind. Japan*, 1933, **6**, 525.
271 *Rubber Age (N. Y.)*, 1934, **34** 268.
272 *J. Sci. Instr.*, 1934, **11**, 10; B., 1934, 212.
273 *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 283; B., 1934, 335.
274 L. V. Cooper, *Ind. Eng. Chem. [Anal.]* 1933, **5**, 350; B., 1933, 1069; H. Gray, H. S. Karch, and R. J. Hull, *ibid.*, 1934, **6**, 265; B., 1934, 806.
275 P. Bourgois, *Rev. Gen. Caout.*, 1934, Feb-Mar., p. 3.
276 *Kautschuk.*, 1934, **10**, 113; B., 1934, 849.
277 D. F. Twiss, J. A. Wilson, and Dunlop Rubber Co., B. P. 403,141-2; B., 1934, 213.
278 *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1934, **31**, 16,800.
279 *India Rubber World*, 1934, Feb., p. 31.
280 E. P. Smith, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 1933, **9**, 231; B., 1934, 334.
281 W. Esch, *Gummi-Ztg.*, 1934, **48** 517; B., 1934, 571.
282 E. Wurm, *Chem-Ztg.*, 1934, **58**, 53; B., 1934, 191.

- 283 F. J. Payne, E. W. Madge, W. G. Gorham, and Dunlop Rubber Co., Ltd., B. P. 399,940; B., 1933, 1069.
 284 *Gummi-Ztg.*, 1934, **48**, 317, 341; B., 1934, 448; G. W. Smith, *India Rubber World*, 1934, July, p. 37; H. J. Stern, *Oil & Col. Tr. J.*, 1934, Feb. 2, p. 322.
 285 *Vanderbilt News*, 1933, Nov.-Dec., p. 8. See also L. Ernaux, *Rev. Gén. Caout.*, 1933, Dec., p. 5.
 286 O. A. Thompson, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,906,436; B., 1934, 159.
 287 H. Gray, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,919,718, B., 1934, 465.
 288 E. G. Sturdevant, Assr. to Western Electric Co., U. S. P. 1,894,644; B., 1934, 30.
 289 I. G. Farbenind. A.-G., G. P. 590,647; W. W. Dunfield, Assr. to Naugatuck Chem. Co., U. S. P. 1,943, 423-4; B., 1934, 934.
 290 O. A. Thompson, Assr. to B. F. Goodrich Co., U. S. P. 1,931,309; B., 1934, 688.
 291 J. H. Barry; and L. Light, *Brit Plastics*, 1934, **5**, 535.
 292 S. Reiner, *Chem-Ztg.*, 1934, **58**, 637; B., 1934, 897. D. F. Twiss *Chem & Ind.*, 1934, 734; B., 1934, 897.
 293 W. H. Stevens, *Bull. Rubber Growers' Assoc.*, 1934, **16**, 130.

均 一 加 硫 小 記

Henri Leduc

Rev. gén. caout., 1935, **12**, 116, 3

湊 谷 祝 三 郎 譯

總てのゴム製造家は誰しも嵩の多いゴムや海綿状ゴムを加硫するに際して困難に遭遇された経験があることと思はれる、斯くの如く茲に舉示された問題に對しては常に著者のみならず讀者も亦悉くかゝる例證を提出さるゝことと思はれる。

抑々加硫物の性質は時間と溫度とに依て規定されたる加硫の最高點に到達するのが理想である。然るにゴムの熱傳導度は頗る悪いから、是迄は加硫に對して加硫す可きゴム片の表面を加熱せる流體乃至は面と接觸させる方法をとつて居り熱はゴム塊に辛うじて滲透するに過ぎず、その分散も遙に不均等なものであつた。

其故に何程熟達しても、著大なゴム塊を均等に加硫することは殆ど不可能だと云ふことは明かである。1つのゴム塊中で部分に依て加硫を受け難い部分の順位を決める爲めに、余は讀者に2つの實驗を舉示して置きたいと思ふ。

(1) 先づ直徑 105 mm、高さ 60 mm の鐵で出來た圓筒型を作り、其れの上部中央に寒暖計を挿入する穴を穿つのである。次に次記の配合物で其の型を充填した。

ゴ	ム	100	硫	黄	3
ステアリン酸		1	促	劑	進
亞鉛華		10	808		1