譯文及資料

エボナイトの合理的配合法

B. L. Davies

Nothorn Polytechnic, London

J. R. J., 1935, **89**, No. 2

鈴木常三郎譯

近年の商業上の要求はゴム配合法の基礎的原理は變へないけれども過去二、三年の間にゴム配合法に非常な變化を起した。ゴムへ種々の補助物質を混合する事に依り手頃な速度で硫化が出来ると同時に未硫化生地の性質を壓延、押出、成形等の作業が容易なる如く變へ得る。これ等は工場職員にとつては可なり大切な事柄である。同様にして硫化製品の性質も變化される。これは工場支配人と同様販賣上には利害關係の大なるものである。

次にゴム混合法は未硫化生地が技術的缺陷のない製品が出来る様に設計された都合の良い工場操作に適合する様に、又硫化した物が出来る限り完全にその特種な目的に合致する様に工夫さるべきである。同時に原料の値段、勞銀、時間及び其他一般の事項にも觀察力を働かさねばならぬ。斯くして進歩せる今日では、一定の信用の出来る理由がなければ混合表には何等追加するには及ばない。此等の要求を満たす爲には使用状態の詳細を知ると同時に豊富なる技術的知識を豫め備へて置く必要がある。各商人は物理的、化學的、電氣的性質の揃つた硫化製品を求める。此等3性質の總てが配合法、製造工程、硫化法等の變更でどうにも變へ得るから其の原料の性質により與へらるゝ範囲内で可なり廣範圍の性質を持つエボナイトを製造する事が出来る。然し乍ら此の事が出来ない内は多くの疑問が起つて来る。例へば種々の有效なる配合成分が硫化製品の性質及び未硫化生地に對して如何なる影響を呈するか等である。此等疑問の答として必要な技術的知識は多くの研究が歐洲大戰以來行はれて蓄積されつゝある。此等知識の中軟質ゴムに關するものは良く知られつゝあるが硬質ゴム即ちエボナイトの分野は餘り注意を惹かれなかつた。

性 質

一般にゴム生地の配合及び製造は其の特種な場合に適合する様に調整しなければならぬから其の物の使用状態を考へそれに耐へる様な性質の物を考へて置く必要がある。エボナイトは高度に重合した有機物であるから其の系統の一般的性質を有する事は期待される。斯様な物質は高度の誘電

體抵抗と絶縁耐力とを有する優秀な電氣絶縁物であり、一般に此の性質は非常に低い熱傳導度を伴ふてゐる。此の電氣的性質は充填劑を使用する事により悪くなるから電氣用エポナイトは時々充填劑の全く這入らぬもので作る。そして配合の問題は適當なる促進劑の選擇とエポナイト粉末の適當なる使用に依つて解決される。

又エポナイトの分子は實際上完全に飽和されてゐるから理論上非常に化學的に不活潑であると期待されるが非常に侵されない事は事實である。そして多くの酸、アルカリ及び腐蝕性物質に一般に侵されない。特に硝酸、クロム酸の如き酸化力の強い物以外の鹽酸及び無機酸に良いし、銅鹽にも影響されないし、有機酸、アルカリにも一般に殆ど侵されないがハロゲン及び種々の酸化溶液に侵される。此等の化學的性質は配合に依つて變化し得る。斯くして、1908年には Wilderman はグラファイト或は微粉末狀の雲母を含有する硬質ゴムを作り、この物は鹽素に對する抵抗性が強い物として特許を取つた。

應 用

エポナイトの應用は主として次の二方面である。

1. 電氣用品——主として板、棒及び型物。或物は非常に大きな物もあるし、型物では時々複雑なものもあり、眞鍮金具の嵌込みのものもある。板は時々磨かれる物もあり、又孔をあける物、切断されるものもあり或ひは別に消費者に依つて加工されるものもある。棒や管は屢々材料として供給され、これから小さな電氣用品が作られる。それ故に此等の材料は機械仕上げが容易に出来る様な性質を持たせる必要がある。

2. 耐腐蝕性製品——主として酸等の輸送用管及びヴァルヴ、活栓、曲管、チーズの如き附屬用品。又貯藏タンク、ポンプ及び製造用器具のライニング及び攪拌ギヤー、柄杓、漏斗、ローラー等の被覆に用ひられる。

尙主として裝飾用として二、三種のものが販賣されてゐるが、これはエポナイトの獨特の性質は有効に應用されてゐない。この裝飾用としては他の物質がエポナイトと競ふて、エポナイトより勝るものがある。多くの理由の爲に“plastics”(可塑物)として特にフェノールホルムアルデヒドレヂンは裝飾用及び家具用としての市場を分捕り、そして尙曾てエポナイトで作られた製品の範圍内迄も非常に發展した。

多くの例は其品物の機能が兩方に跨つてゐる。例へば電氣絶縁物は屢々長時間の間蓄電池用酸或ひは變壓器油と接觸して居らなくてはならない。又大抵の場合相應の機械的強度が要求され、時には熱に依る耐軟化性が要求される事も指摘しなければならぬ。尙此等の部族には包含されてゐない用途もある。例へばゴムローラーの芯棒とゴムの部分の接續としての硬質ゴムの應用である。

工場に於て便宜上主として希望する特性は混合、壓延、押出等の操作が簡単に容易に出来る事

及び多量の無機配合剤が混合される場合には非常に高温にならぬ様適當量の充填剤を使用するか軟化剤を使用する事である。生地細工人の見地から言ふと過度に軟い事、粘ばる事及び反對にばさばさ乾燥し過ぎてゐる事は皆望ましくないし、生地加熱人も亦生地が過度に流れ易いとか、過度に硬い事を好まない。原價引下げの事を考へると出来る限り加硫時間を短縮したくなるが、これは總てのエボナイトに“blowing”(發泡)の傾向があるから或程度の制限を受ける。故に一般には超速硫化は薄い製品にのみ可能である。この硫化中硫化水素の發生に因る發泡の傾向は充填剤の使用に依り緩和出来るが又今一つ加熱が難しい。合成レデンの型製品が鍍金型から製造されると云はれてゐるがこの方法はエボナイトにも亦用ひられ、使用するエボナイト生地が適切ならば合成レデンの場合と同様に立派な仕上げの製品が出来る。

以上の如き諸點を知つた上次に配合法の詳細を考察する事が出来る。

エボナイト生地の配合法

最も簡單なるものに理論上要求される様に 32 %の硫黄と 68 %のゴムとから出来てゐて、尙或目的の爲には適當に變更され得るのである。然しかゝる變形物を作るのには多くの理由が存在するのであるが今暫らく此の問題は省略する。

硫黄量の變化がエボナイトの機械的性質に及ぼす影響に關して次の如く意見の相違がある。即ち Glancy (*Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 360) はゴムと硫黄の混合物の最高強度は硫黄量 67 %の時であつたと述べてゐる。然し Pearsall (*I. R. W.*, 1927, **77**, 70) は 45 %の時であると述べてゐる。實際問題としては過剰の硫黄が強度を増加し得るとは信じ難い。そして硫黄含有量の増加により強度の減少を來すらしいと主張する方が合理的である様だ。かくの如く要求量より過剰の硫黄を用ひないならばかゝる増加に因る強度の變北は全く小さいものである。

促進剤を含有しない生地をプレス硫化機で硫化すると硫黄の少量が減少する (Glancy, Wright and Oon: *Ind. Eng. Chem.*, 1926, **18**, 73)。そして減量は硫化が高温空氣中或は直接蒸氣中で行はれる時には一層多く、促進剤を含有する生地でさへも減量する。この開放硫化の場合の減量は硫黄の氣化に因るものであるし、プレス硫化の場合の減量は型の表面に硫黄の膜が出来るので増加するのである。

硫黄の増加は又硫化の速度を大ならしめるがその増大は大したものではない。然し穩かな手頃な促進を要求される場合には有用である。軟質ゴムに於ては硫黄量が過剰だと噴硫現象 (Blooming) を起し易く老化も悪いと云ふ事はよく知られてゐる。エボナイトは噴硫しないと云ふ事は注意に値する。多分硫化係數の大なるエボナイトにては遊離硫黄の溶解度が大なる爲固溶體を形成するのに因るのであらう。この説明は C. O. Weber の「ゴム化學」と題する彼の模範的研究によつて以前發表され今日でも Kelly 及び Ayers の研究 (*Ind. Eng. Chem.*, 1924, **16**, 148). Skellon 及び其他

の人に依つても強く支持されてゐる。皆硫化ゴムの硫黄溶解度が硫化係数の増大するに従つて増大する事を發見してゐる。

エポナイトは又軟質ゴムが老化する如き意味の老化はしない。又ゴム相の酸化が廣範圍に亘つて起るかどうが疑はしいし、硫黄の酸化即ちゴムと硫黄との化合物の分解によつて出来る硫化水素は存在する遊離硫黄の量に依つては影響されぬらしい (Webster and Porritt: *I. R. I.*, 1930, 79, 239)。充填劑としての硫黄の用途は Twiss により述べられた (*Trans. I. R. I.*, 1928 3, 386)。彼は硫黄はブルームさへしなければゴムにとつては理想的充填劑であると發表してゐる。硫黄は優秀なる電氣的性質を有して居り、安價で比重は小さくあるしエポナイトの充填劑としては特殊なものとして用ひらるべきものである。

軟 化 劑

軟化劑は主に混合時間の短縮と動力節減の爲に用ひられ又充填劑の分散を佳良にし、ロール混合作業中發生する磨擦熱に因る焼けの危険を最小限度に止め、又混合物に適度の粘着性を與へ脂肪酸の場合の如く、或種の促進劑の作用を助勢する爲に用ひられる。此等の種々の機能に今一つ加へなくてはならぬものがある。それは軟質ゴムにはあてはまらぬが、エポナイトに於て其の仕上加工作業を容易ならしめる機能である。この目的には乾性油やワックス類が普通用ひられる。これ等は光澤や色合を改良し旋盤等に於ける工具の刃當りを容易ならしめる。又その上硫化製品の耐水性を良好ならしむる傾向がある。又屢々パラフィンに加ふるにセレンシ或は蜜蠟や亞麻仁油、菜種油、棉實油、脂肪酸が使用される。ステアリン酸は多分最も普通使はれるものであり、その存在は多くの促進劑を含有する生地適切である。瀝青や樹脂物質も亦エポナイト生地軟化劑としては全く適切なものである。ミネラルラバーは安價で軽く良き絶縁物であるし、硫化製品の硬化の割合が大であり、25 % (容積)迄有用に使用される。然し多量使用すればそれ丈強度は悪くなり脆弱な品物が出る。以前は種々の天然ゴムや樹脂が軟化劑として使用されたが今日では此等は殆ど用ひられてゐないと信じられる。此等の物の値段をゴムの値段と比較して考へれば斯様な物質を使用する理由は殆どない様に思はれる。

充 填 劑

如何なる無機充填劑もエポナイトの強度を改良する事は出来ない。即ちエポナイトの増強劑は未知である。總ての無機充填劑はストレスストレーン曲線や耐衝撃強によつて示さるゝ如く脱弱性を増す。最も普通使用されるものはクレー、フレンチチョーク及び種々の形の無水珪酸である。此等は電氣絶縁物に使用するに最も適切なものである。又多くの化學藥品に對する抵抗性が強いから其の方面の硬質ゴムに有用である。

エボナイト配合に獨特の重要な充填劑はエボナイト粉末である。是はエボナイトを微粉末にしたもので種々の等級のものが有用であるがその主なるものは最上物である。この最上物は絶対に切屑を使用せず特別に此の目的に硫化されたエボナイトを粉碎して作るのである。それ故にこの生地はゴムと硫黄のみでその割合も殆ど理論數値と等しくしてあるから出來たエボナイト粉末も良質のエボナイト生地と同成分であり、良質のものに混合し使用される。他の等級のものはエボナイトの切屑や種々の量の充填劑を含有するエボナイトや再生ゴム等から作られる。又或物は軟質ゴムの仕上り屑や灰色の中袋屑等を硫黄と共に加熱し混合ロールに似たロールで微粉末に碎いて作る。そして使用前に此等のエボナイト粉末は電磁石の分離調帶上を通す事により鐵屑を分離し次に又風で飛ばして微粉末度を幾等級かに分けるのである。

エボナイト混合物に對するエボナイト粉末の影響は無機充填劑に關して前述せる如く正確なものである。即ちエボナイト粉末は單に稀釋劑として作用する。然し乍らその混合物の最後の成分を變化せずには可成り多量用ひ得るので最も廣く用ひられる。かくして出來た混和物は無機物を混合したものと同様に處理し得る性質を示し、同時にその硫化物はゴムと硫黄のみで作つた最上品質のエボナイトの殆ど總ての性質を持つて居る。即ちその密度は同一であるし、その電氣的、化學的性質も同様であり、その機械的強度も殆ど同様である。

エボナイト配合に用ひらるゝ電氣良導物質は唯酸化亞鉛とカーボンブラック丈述べる必要がある。これ等はほんの少量しか用ひられないからそれ等の粒子はゴムで包埋され電氣絶縁性は感知せらるゝ程悪くならない事が分つた (Wiegand and Boggs: *Ing. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 822)。酸化亞鉛は有機促進劑の助成劑として用ひられ、3~5 %で充分である。ガスブラックは時々色の改良の爲に 0.5~1 %の少量が用ひられる。

次に充填劑の一般的影響はゴム相の稀釋に關連せるものであり、充填劑は生地の粘着性を減少し生地をして壓延、押出、成形を一層容易ならしめる。製造行程中の溫度は一般に可なり低下する事が出來、押出し製品の如き製造行程中途に於ける歪を最少限度となし得る。充填劑による稀釋で混和物の單位容積に對する純ゴム量は減少し、その結果としてゴムが硫黄と反應する時に放出する熱量を減少する事が出来る。同時に硫黄以外の總ての無機充填劑はゴムそのものより一層高い熱傳導度と擴散度とを示し (Williams: *Ind. Eng. Chem.*, 1923, **15**, 154) 總てその品物の中心からの熱の發散を改良する。かくして厚い製品の内部の溫度上昇は削減され、硫化水素の發生を伴ふ過熱の傾向 (この現象は屢々 “blowing” として知られてゐる) を輕減し得る様になる。それ故に與へられた厚さの充填劑を含む生地はそれに相當する充填劑を含有しない生地より一層高温で硫化出来る。非常に多くの充填劑を含有する混合物に於ては厚い製品の場合に必要な溫度漸昇 (rise) の時間を著しく短縮する事が出来る。

又充填劑を多く使用すると硫化中の收縮の度合が減少する。この收縮（密度の増大する事で單なる熱による收縮とは異なる）はゴムと硫黄間の化學反應の直接結果である。何等充填劑を含まぬ混和物の場合にはこの收縮は殆ど6%に及ぶ。そして型の設計には非常に重要な事柄であり、特に型仕上げのみで製品となるもので許容範囲の小さなものには大切である。最近の傾向として鍍金型或ひは錆びない鋼型による製造に於ては此の目的の爲に或量の充填劑を入れるべきである。他の一面に於ては軟質ゴムを金屬ロール或ひは他の面に附着する爲の接合劑として用ふる場合には高度の收縮は金屬を強大な力で把持する爲に有利である。

充填劑は又可塑性を減少する事により型加熱中の流れを少くし、それ故に空氣溜りや吹き出し過ぎ及びこれ等兩者合同の缺點を少くする。他の一方此等の利點も充填劑が餘りに過多だと又新しい困難により失はれて却つて惡影響を残す事になる。

硫化時間の影響

硫化時間は硫化物の性質に重大な影響を及ぼす。エポナイトは硫化の前後共可塑性物質であり、ピッチや他の同様な物質の場合に於ける如くその可塑性はよく分散する微粉末の添加により減少する。故に硫化前及び硫化後に於るその剛性或ひは硬度は無機充填劑、エポナイト粉末、ガスブラック等の添加により増大する。又一方硫黄の化合に伴つて硬度が増大する。充填劑に因る前述の硬度と後者の硬度が加成的なる故に一定の硬度或ひは剛性の製品に於て充填劑を含む生地は加熱時間が少くて済む。しかしかくする時は化合硫黄は少くなり遊離硫黄は多くなる。かくして明かに若し充填劑を混合するならば總硫黄は少くする事が出来る。この事は艶のある型仕上げ製品を型で一部硫化により作る場合に有用である。此の方法に伴なふ困難の一つは型から出す場合表面に熔融せる遊離硫黄で満たされた小さな痘痕の出来る事である。この硫黄の小粒は勿論最後の硬化中に消失するがその痘痕は残る。この面倒は差支へなき最大量の充填劑の使用により避ける事が出来る。それから硫黄量も可なり減少する事が出来、ゴム100に就き理論的の47から35迄減少する時その極限に到達する様である。

更に進んで、可塑性は温度の變化によつて非常に影響される。それ故にエポナイトは加熱されるとその可塑性は増大し即ち軟化し、初めは徐々であるが次第に速くなる。その急速なる軟化の起る温度はどちらかと云へば餘りはつきりした温度數値を示さないが“yield temperature”（降伏温度）或ひは“softening point”（軟化點）として知られてゐる。前述せる事により明かなる様に充填劑を使用すると加熱時間を短縮し硬い品物が出来る。實際に於ては完全加硫品の硬度を増大する爲に擬似の促進劑として使用し得ると同時に元の長い硫化時間を固守し得る。後者の場合に於てはその充填劑は軟化温度を上げる効果を持つてゐる。この事は可なり技術的に重要な事柄である。即ち硫化釜から熱い中に歪みの危険なしに品物を取り出して扱ひ得るし、又殆ど“cold flow”（だれ

る事)しない製品の製作を可能ならしめる。かくの如くして出来た品物は相當の高温にても使用中に撓んだり歪んだりしない。

促 進 劑

エボナイトに於ける促進劑の影響は軟質ゴムの硫化に於ける場合と根本的に異なる。第1可なり多量の有機促進劑を使用しても硫化時間の短縮は比較的小である。例へば 3 %のマーキャプトベンゾチアゾールを使用しても 140°C に於て使用しない物の 50 %位しか短縮出来ない。第2に有機促進劑を使用しても物理的性質がそれ程改良されない (Davies: *Trans. I. R. I.*, 9, 130)。混合或は壓延中に早期硫化が起つた場合以外は抗張力も伸長率も變化しない。然しながら加工上の双當り等は相當相違を生ずるがこれを數字上で言ひ表す事は困難である。更に硫黄の減量も軟質ゴム配合の場合の様には出来ない。

故に實技的には多くの場合軟質ゴムよりも多量の促進劑即ちゴム量に對して 2~4 %を使用する。エボナイトに普通使用される促進劑を下に列記する。尙最近 (Davies: *Trans. I. R. I.*, 1934, 10, 176) 種々の促進劑は其の濃度を増加するに従ひ硬化速度が或る一定の最高値に達する迄規則的に増加する事が分つた。この硬化の速度が最高になるに要する促進劑の量は下記の如し。

デフェニルグアニディーン	D.P.G. 1.5 %
デオルトリールグアニディーン	D.O.T.G 1.5
エチリディンアニリン	A. 19 3.0
アルデハイドアミン	バルカホーア R.N. 3.0
ジंकデイエチルヂチオカーバメート	Z.D.C. 1.5
テトラエチルチウラムヂサルファイド	T.E.T. 0.75
ジंकペンタメチレンヂチオカーバメート	Z.P.D. 0.75

上表の數値はゴム量に對する % である。若し促進劑の量が上表以上使用さるゝならば硫化時間は更に短縮される。然しこれは硬化の眞の促進ではなくして促進劑が充填劑としての作用を現し未硫化生地を硬くするに因るのである。有機促進劑は高價な物であるからこれを充填劑として使用する事は明かに不得策である。

急 速 硫 化 用 配 合

非常に急速に硫化させる爲には結論として有機促進劑の使用と充填劑の適度の混合が最も良い。既述せる總ての促進劑は既述せる如き量を使用すれば充填劑を含まぬ場合 150°C にて殆んど同じ位の速さである事は著しい事である。それ故に促進劑の選擇はその値段と效力とを合せ考へる事が最も良い。硫化物の物理的性質に關する事は既述せし如くそれ等の間に殆んど相違がないからして促進劑の選擇は最大の促進力を與へる値段の問題となり、上表の量の値段の問題となる。

明かに焼け及び “set up” 等の問題は硫黄量も多く 促進劑も多い此等の生地使用に當つては大問題であるからして特に注意しなくてはならない。ジंकデイエチルヂチオカーバメートやテトラエ

チルチーラムデサルファイドの如き低温で作用する促進剤は特に何等か非常なる注意が焼け豫防の爲に拂はれるに非ざれば一般には不適當である。

初期硬化に有効な種々の充填剤は擬似促進を與へ同等に有効に作用しない。輕質炭酸マグネシウムはクレー、フレンチチーク、ミネラルラバーより大なる擬似促進作用をし、有機促進剤を多量使用せし場合と同様であつた。それ故にこれは充填剤として作用したのである。然しながらこの充填剤は酸に容易に侵されるからして耐化學藥品硬質ゴムには寧ろ一層侵され難い物質を選択すべきである。

其 他 の 成 分

無機促進剤はエボナイトには特に適當してゐると言はれてゐる。リサーチは硬質ゴムの硫化にはほんの僅かの促進効果しか示さないが擬似の促進をする事は他の無機物と同様である。それに附隨して硫化中にリサーチと硫黄と反應して發熱する爲リサーチ含有の生地は加熱に際して發泡する傾向が著しい。酸化マグネシウム及び石灰は硫化水素及び水分を吸収するのでエボナイトの多孔性になる危険を少くすると云はれてゐる。これは尤もらしき事で多分眞實であらうが促進剤としての活性は小さなものである。

既述せし如く、エボナイトは長時間空氣中に曝露して置いても殆ど酸化されないから軟質ゴムの如く普通の酸化防止剤は混合する必要がない。然るに一方硫黄の酸化（既述せる如く間接ではあるが）が或補助物質の少量の添加によつて防ぐ事が出来るならば或電氣的性質は長期間に亘つて持続する事が出来るのであるが、かかる物質は今日尙知られてゐない。

着色エボナイトは今日では以前に比し重要性少く、當今の需要は 2;3 の目的の爲に褐色と黄褐色に限られ又特殊な目的、主として齒科材料であるが比較的少量の着色エボナイトがある。褐色、黄褐色、眞赤色はミネラルレッド、酸化鐵及びクリムソンアンチモニーを使用して作り、齒科醫術用の肉色は相變らず銀朱を使用してゐる。（完）

酸素吸收劑のゴムに及ぼす影響

A. A. Somerville

I. E. C., 1936, 28, 11

Rub. Chem. & Tech., 1936, 9, 322

大 杉 友 七 抄 譯

和硫ゴムの酸化及其の結果から來る劣下と云ふ事は古くからよく知られた現象である。その特長は、抗張力の減退、脆弱化、引つ張る時に龜裂を生ずる事、アセトン溶質量の増加等を挙げ得べく