ラテックスより電氣沈積法による護謨製品の製造

(Paul Klein, *Rubber Age*, 1928, 24, 319)

護謨製造には何故普通用ひられてゐる製造方法を採用し又捏和その他に對して大きな機械類を用ふる必要が有るか？ この問に對する唯一つの解答がある。それは即ち吾々が眞の原料即ち液体から出發しないで固体の物質から製造を始めてゐる爲であつて、若し吾々が液体から出發してゐるならば遙かに容易に目的を達することが出来ることは明かである。例へば混和その他が依り容易になるであらう。現在の方法に於ては大きな然も高價な機械類を使用することが不利益を來すばかりでなく捏和等の作業により護謨の品質を低下させて居る。護謨の化學者は他の條件が同じであつても混合物を長く捏和すればするほどその物理的性質が悪くなることをよく知つて居る、護謨は混和中に變化を來し一部分破壊されてゆくやうな或構造を持つて居りその結果力が低下するやうな膠狀物質である。長い時間混和した護謨の溶液が短時間捏和した同量の護謨溶液よりも粘度が少ないといふ事で知ることが出来る、現在の製造方法は目覺ましい發達はして居るが高價な方法であるばかりでなくこの眞に驚くべき物質の優れた性質を事實惡化せしめて居る。

ラテックスの性質

然らば何故に護謨工業がかかる方向に導かれてゐるかといふ質問が出ると思ふ。それはこの工業に對する天然の原料であるところのラテックスは膠狀物質然も餘り安定でない膠狀物質であつてその爲に若し吾々が輸送中にその凝固を防ぐ注意を怠るならば、工場に到達する迄に凝固するからである。化學の新しい部門である膠狀化學は保護劑の極めて少量を添加することによつて（例へばアンモニアの如き）ラテックスの性質を變ぜしむることが出来るその爲に途中凝固の危險無しに輸送することが出来ることを吾々に教へてゐる。

ラテックスは膠狀物質であつて水漿液中に護謨の粒子を含んでゐる。又漿液中にはその他の物質も分散して居る。然しそれ等は差當つては興味のあるものではない。1907年にビクター・ヘンリーがラテックスの粒子はこれを直流の電場に入れると移動するであらうといふことを見出した。即ち一般の膠狀物質と同様にラテックスの粒子も負電荷を持つてゐる。故に粒子は陽極の方向に移動する。セイロンの或る技術者（コックリル）は此の現象を利用して良電導体上にこの粒子を沈積せしめて粗護謨を製造することを企てたが、この企は成功しないで終つた。

膠狀物質の移動

この現象がラテックスの新電氣沈積法の出發點である。一見甚だ容易に見えるが然し膠狀物質

を電場内に置いた場合に如何なる事柄が起るか調べねばならぬ。電流がラテックス中を通ずる時には他の異つた現象も同時に起る。護膜の粒子は陽極に向つて移動するそして彼等の電荷を失ひそこに凝固する。此の移動現象は電気泳動と呼ばれてゐる。

一カ漿液中に存在する電解質は電流の爲に分解せられて陽極に瓦斯泡を發生する。注意をせねばこの瓦斯泡は他に逸出する道の無い故護膜層を通つて逃れて護膜を有孔にする。かゝるものは明かに商品とならぬから吾々は如何したら電気沈積法により有孔で無い製品が得らるゝかと云ふ事の研究に努めて居るのである。

此の問題の一つの解法はラテックスと金屬の陽極の間に素焼からなる多孔質の隔板を入れるにある。ラテックスを入れた容器はそれ自身陰極となつて居りその中に素焼から成り、且つ電解質を含んで居るところの型を浸けて置く、型の中央には金屬の陽極がある、多孔質の隔板に陽極と電氣的に接續されて陽極性を持つてゐる。電流（直流）が通ぜられると護膜の粒子は隔板に向つて移動し粒子の大きさの爲にその上に沈積する、その中に存在して居る電解質のイオンは非常に大きさが小さいから孔を通つて型の内側の陽極に於て放電を行ふ。その内側には沈積物の均一性を少しも害さずに逸出する充分な餘地がある。

この方法は多くの場合不便が伴ふ。それ故金屬面に直接に沈積を行はせる方法を發見しやうと努力された。再びこの問題は異つた方法によつて解決されたのである。吾々は電気泳動は用ひられる電流の力に殆んど無關係で行はれるといふことを知つてゐる、即ち實際的には如何なる電流を用ひても吾々は電気泳動を行はすことが出来る。一方瓦斯の發生原因となる電解質の電気分解は或張力即ち分解張力以上に於てのみ起る。それ故若し吾々が中に存在する電解質の分解張力以下に於て仕事を行へば金屬の上に直接に均一な沈積物を得ることが出来やう、如何んとなれば以上の如く行へば品質を害する瓦斯の發生がないからである。然しながらこの方法によれば極めて少ない電流を使用せねばならぬ爲に目的物を作り出す迄に要する時間が甚だ長く掛るので尙他の方法を研究せねばならぬ。

中に存在する電解質の分解張力以上に於ても仕事を行ふことは可能である。かく行ふ方法の一つはラテックスに水よりも低い分解張力を持つて居るところの或電解質を加へて(OH^- イオン)このものが陽極に於て瓦斯を生ずる換りに固体の陽極生成物を與へるのである、かくの如き電解質は硫化物チオ硫酸鹽等の如きものでこの物は同時に非常に重要な陽極生成物即ち硫黄を與へ護膜沈積に於ては甚だ適合してゐるものである。

吾々は又水よりも低い分解張力を持つてゐるところの他の電解質で氣體の陽極生成物を生じ直に電極の物質と結合するところのものを加へることが出来る。例へば若し吾々が鹽化物の多量を加へ亜鉛陽極を使用するならば水の分解張力以上に於ては鹽素イオンは亜鉛電極と結合して放電し酸素を發生することなく生成物も亦均一なものとなるであらう。

其 他 の 方 法

此の問題に關してはまだ外の方法がある、陽極瓦斯の發生は主としてラテックス就中保存したラテックスの漿液中に存在する OH イオンによりて起るものである。若し吾々がこの OH イオンの數を減じ同時に電流の作用中連續的に電離して存在する OH イオンと結合するやうな電極を使用すれば瓦斯の發生もなく、沈積せられた生成物も均一なものとなるであらう。

護謨は絶縁物として知られて居るものであるが一旦電極の上に沈積せられる時は電流の流れを止めないといふ驚くべき事實がある。この事柄は沈積生成された當初は護謨の細粒が密接に結着してゐない爲に電流の流れを阻止しないといふことによつて容易に説明が出来る。沈積物は相當量の水又は電解質等を含んでゐてそれが電氣を傳導し前述の素焼板に沈積せられた場合と同様に新しい沈積物が隔板となつてその先の沈積を續けるのである。護謨の粒子は不良導體であるが粒子の目の隙間につまつてゐるところの電解質の溶液が良導體なのである。實際吾々はかくの如き方法によつて思ひ通りの厚さの沈積物を得ることが出来る、若しこの方法が正しく行はれたならば沈積物の厚さは大体沈積の時間の直線函數である。

沈 積 に 關 係 あ る 因 子

沈積物の量は又電流の密度の函數である、若し方法が正しく行はれたならば沈積せられた護謨の量はアンペア/分の數の直線函數である即ち考への上にファラデーの方則が應用出来る。

然しながらこの方法に關して他の因子即ちこの作用に與る全体の電導度を考へねばならぬ。吾々はこの現象が電氣泳動的の移動のみでなく且つ又沈積及び作用の大体の様子は移動の速さから考へて知ることの出来るといふことを解せねばならぬのである。次に掲げた公式は移動の速さが液の電導度に逆比例することを示してゐる。

$$1. \quad V = \frac{HD\xi}{4\pi\mu}$$

V=移動の速度

H=使用する電場の電壓

$$2. \quad H = A \frac{i}{\omega}$$

D=容器の誘電恒數

ξ =護謨の粒子の吸收ポテンシャル

$$3. \quad V = \frac{A\xi D\xi}{4\pi\mu t}$$

μ =液の内部摩擦

i=電流の強さ

t=液の電導度

實際的實驗に於て吾々はこれ等の公式から豫測されるところのものと一致しないことを見出す、然しながら斯如き他の因子が這入つて來る事は豫期することが出来ないが少なくとも沈積物の厚さが薄いほど電導度が増すものであると云ふことは考へられるであらう。

此の外に考へに這入つて來るところの因子は液の濃度である。これは既に或意味に於て工業的重要さを持つてゐる。20~30% の間に於て濃度を變じても沈積する量には大した變化を與へないが然し濃度が 10% 以下になれば沈積する護謨の量は濃度を僅かに變じても甚だしく變つて來る。

一定條件の必要

若しこの方法を用ひやうと望むならば吾々は一定の割合の速さで沈積する方法を持たねばならぬ、この方法が分れば沈積の量に影響を及ぼす時間、電氣密度、電導度及ラテックスの濃度等を常に變ずる必要なくして連續的に一定量の沈積を得ることが出来る。若し吾々がかくして護謨をとり出したならばその護謨は元のラテックス中の護謨の相當量に於ける水の量よりも少量の水を含んではゐるが漸次ラテックス中の護謨量が減することは明かである、液の濃度を實用上一定に保つ多くの方法が発見されて居る。容器は再び陰極として働きそして有孔隔板がラテックスと電極の間に挿入される。

電極と有孔隔板との間に一つの電解質を入れる（多くの場合電解質として普通の蒸溜水を電ふ）ラテックス又はラテックス混合物は有孔隔板と陽極との間に入れるそして陽極は最初の内はラテックスの中に沈めて置く、電流を通すると護謨の粒子は電場の影響を受けて陽極の方へ向つて移動しそこで沈積する、然しながら同時に逆の電氣泳動が起る電氣滲透の流れが有孔隔板を通して起つてそこで陽極に護謨の沈積を起さした同じ電流の爲に漿液は電極に向つて進んでゆきそして過剰電流は漿液の餘分の量の放電に對して向けられる、異つた混合劑を含んだ原料について行ふ時は圖に示す如き特別の攪拌装置が必要である。

隔板は容器内の物質の濃度を一定に保つ作用を持つばかりでなく、容器内の物質の物理的性質を一定に保持する、若しアルカリ度、濃度及電導度が一定であつて且つ常に同量の電流を使用するならば沈積の度合も一定となることは明である（グラフは 1 月の間に亘つて實際に行つて得た結果を示してゐる。そしてそれによればアルカリ度、濃度、電導度及沈積の度合は略々一定であることが示されてゐる）。

添加する混合劑

今迄は水に分散してゐる護謨の沈積についてのみ述べたが、それだけでは殆んど成功したとは云へない、或種の原料（混合充填劑その他）を護謨に加へて所要の性質のものを得なければならぬそしてそれ等のものはエルマジヨンとして簡単に攪拌しながらラテックス中に加へることが出来る。かくの如くして普通の護謨の製造方法の如く混合ロールを用ひないで攪拌器を用ひることが出来る、充填劑は充分に分散され易い形にして加へると便利である。かくの如き原料が充分

に分散すると普通には負電荷を持つ、若しこの負電荷が所期の大きさでない場合にはそれを増加せしむることが出来る。此れ等も同様に電氣泳動の現象を示して陽極に向つて移動し護膜と共にそこに沈積する、かくして得た所の製品は極めて均一なものである（電氣沈積法によつて水泳帽を作る方法が實驗によつて示されたが電極隔板その他を内側に持つてゐるところの容器の中に型を浸したラテックス混合物は隔板の内側に置かれ比較的少量の電流を用ひて 2 時間ほどで水泳帽が出来上つた。水泳帽の顎紐も同時に作られたが帽に附く部分から別に作られた。沈積を望まぬ部分は型の上を硬質護膜によつて絶縁して行つた）。

混 合 剤 の 乳 化

ラテックスに加へる前に混合剤を乳化して得られる利益については既に強調して置いた、そして此の意味に於て粒子の大きさを細かくする爲に用ふる装置はコロイドミルである。非常に簡単な小さなしかも小動力で使用出来るコロイドミルが最近出来て來た、それは中に小さな火打石の如き粉碎用の石を多數入れてある容器（普通は護膜被覆をしてある）から出来てゐる。細かくされるべき物質は石と共にミルの中に入れられて内容全部が攪拌される。攪拌は比較的のろい速さで行はれる（數百回轉位）一定の時間がくれば物質は膠狀形態に迄細くなる。このミルはウィングボールミルと呼ばれてゐる（Wing ball mill）このミルは集凝を壊す（即ち小さな粒子の集りから小さな粒子を分離させること）ばかりでなく結晶をも細かくする。それは硫黄のやうな物質ばかりでなく天然のバライタのやうなものでさへ細かくする、硫黄の 20 封度位を一度に取扱へるミルは 3 馬力位で動く。

此の方法の利益な點は普通の護膜製造行程に用ひられて居るやうな大きな機械の代りに軽い安い機械を用ゐることの出来る點にある、陰極隔板を用ひる時でもその動力は極めて小さくてよい即ち 0.2 キロワット時で僅に 1 封度の混合物を沈積させることが出来る、しかも電氣沈積法によつて得たところの製品の物理的性質は普通の護膜製造方法によつて得た製品よりも遙に優つて居る。硫化しない電氣沈積製品は引裂くことは出来るが形を變へることは出来ぬ。電氣沈積護膜は硫化後に於ても亦優れた性質を持つて居ることが明白である（電氣沈積製品と同様な成分を持つた普通製品との應力——歪曲線が示されて居るが電氣沈積製品の抗張力は 3.2 及 3.5 𪛇 / 平方耗即ち 4,900 及 4,600 封度 / 平方吋に相當するがこれらに對して普通製品の抗張力は 1.5 𪛇 / 平方耗即ち 2,100 封度 / 平方吋であつた）

電氣沈積製品の老化性質も亦良好である（電氣沈積製品をギヤー法によつて 60°C で老化せしめた老化曲線が示されて居るが 21 日の速進老化試験の後に於ても抗張力も最大伸長率も何れも大なる變化を受けなかつた）

防 錆 用 と し て の 護 謨

電氣沈積法は又普通の製造方法によつて作ることが極めて面倒な不可能な新しい型の製品を作り得る可能性がある、例へば電氣沈積法によつて金屬製品の上に種々の厚さに護謨の層を被覆する事が出来るそして又その用途に應じて護謨の層を硬質にも軟質にもすることが出来る。かくの如き方法によつて金屬を處理すれば非常に利益がある。

護謨は防錆性を持つてゐるそれ故各種製造機械特に化學製造工程に於ては化學薬品の爲に犯される部分で現在工場の設備の中に用ひられてゐるところの材料に對して護謨被覆を應用する等の用途が多い。護謨は又摩滅しにくいものであるそして金屬自身よりも摩滅に抵抗する力が大きい。或場合に於ては護謨は又優良な絶縁性を示す、電氣沈積法は護謨の不作用性の特徴と下地となる金屬の力の特徴とを結合させるところの方法と成るのである。(國澤)