譯 文 及 資 料

1930 に 於 ける ゴ ム 工 業 の 進 歩 (2)

T. L. Garner

(*Applied Chemistry Reports*, 1930, 15, 400)

硫 化 ゴ ム

硫 化 操 作

J. T. Blake は硫化現象に關する報告を相次いで發表し大いに學界に貢獻する所があつた。硫黃に依るゴムの硫化反應熱を廣範圍に渉る結合硫黃量に就て測定し硬質ゴムの生成は強烈な發熱反應であるが軟質ゴムの生成は促進劑の存在に於ても明かに何等の熱變化をも伴はぬ事を示した。m-デニトロベンゼン又はセレンに依る硫化に於て軟質ゴムを生ずる場合にも亦同様に熱變化は起らない⁽⁷⁶⁾。Y. 鳥谷部⁽⁷⁷⁾ は是と同様な研究を行つて硫黃硫化は硫黃の使用量がゴムに於て 15% 以上なる時は發熱反應なる事を指示したが硫黃の % が低い場合及び促進劑を用ひた場合に就ては言及していない。セレン及びニトロ化合物を以てエボナイトを生成する事は明かに不可能で⁽⁷⁶⁾ 是等の場合の硫化は何れも一次的の反應である。Blake は硫化に於て先づ軟質ゴムを生成し次に硬質ゴムを生成し此等の反應は本質的に連續して生ずるものであるが其の間には明かなる區別が存在し後者の反應は二次的のものであると結論し自己の研究結果より新しい硫化理論を提唱して居り其は事實と良く適應する。新説は純化學的なもので軟質ゴムと硬質ゴムよりなる明瞭に分離せる異つた二相の存在を前提として居る。イソプレン分子が其の末端の炭素原子に依つて結合して直鎖化合物を生じたものがゴム分子であり従つて一單位毎に一箇の二重結鎖を失ふと考へた。末端にある二重結鎖は他の部分の二重結鎖とは反應性が異り従つて二種の飽和狀態が存在し且つ軟質ゴムの生成に際してはこの末端二重結鎖が動くと考へ得る理由を擧げて居る。中間二重結鎖は其の位置よりして反應性が弱く且つ分子をスパイラル型と考へる時は不飽和結鎖は隣り合つたものと相互に満足して居る狀態にある。この様な假定のもとに於て硫黃の如く強烈な試薬のみが總ての二重結鎖に反應し得るのでありセレン及びニトロ化合物の如き反應性の少なる物質は末端二重結鎖のみに結合し軟質ゴムを作ると説明してゐる。此の説は原著中の式に依つて良く説明されてゐる。軟質ゴムと硬質ゴムの中間の狀態のものは老化し易い事は廣く知られてゐるが新説は其れの理由をも良く説明出来る。P. Schidrowitz⁽⁷⁸⁾ が述べた如く今後に於て同様に各種の事實を説明し得る異つた新説が勿論

出現するだらうがそれによつて我々の硫化に關する智識に對する Blake の貢獻が損はれるわけではないと思ふ

硫化反應に於て結合硫黃が C_5H_8S なる式によつて示されるよりも實際にはは多量必要であると云ふ難問題に關し E. Wolesensky⁽⁷⁹⁾ は硫化ゴムより硫化水素が發生する事に就き研究し解決の曙光を見出した 氏は硫化ゴム中に於てゴム硫黃化合物が生成すると同時に硫化水素の發生を始めそれは 25° より 300° 以上(完全分解溫度)に及ぶ迄繼續する事を知つた ガス發生の割合は溫度、時間及び硫化係數によつて變る 此様に硫化反應中にゴム化合物より硫化水素が遊離する事は (P. H. Stevens 及び W. H. Stevens⁽⁸⁰⁾ 参照) ゴム分子の不飽和狀態を生じ更に硫黃が餘分に結合するに至るのである 概括的にはこの實驗結果は J. D. Fry 及び B. D. Porrit⁽⁸¹⁾ の行つた硬質ゴムよりの硫化水素の發生に關する實驗と一致してゐるが光線の無い場合にはガスが發生しないとの後者の說に就ては Wolesensky は反對してゐる L. H. Adams 及 R. E. Gibson⁽⁸²⁾ はゴムの壓縮性に就て研究し軟質ゴムの壓縮曲線は液体の場合の如くであり硬質ゴムの曲線は固体に就て得られる曲線と類似してゐる事を知つた 軟質ゴムは常溫に於ては硬質ゴムに比し約二倍も壓縮され易いが高壓を加へた場合には逆に壓縮し難い 是は硬質ゴム中に在る多量の硫黃が壓縮性に大なる影響を與へ低壓にては壓縮性を小とし高壓に於ては大に保つ故である P. Prache⁽⁸³⁾ はゴムの變形に關し時間—荷重の關係を研究した 又 F. S. Conover⁽⁸⁴⁾ は伸張の際の仕事は充填劑の種類及び使用量によつて變ずるが收縮の仕事は此等に關係なくゴムの硫化狀態にのみによる事を報告した

各種の老化促進方法の優劣及び實際の使用狀態にどの位まで近いかとの問題に關しては甚しい意見の相違がある⁽⁸⁵⁾ しかしながら一般にボンブ式にしても Geer 式にしても實際の試料と空白試料とを比較試験し且つ老化方法の效果に若干の制限が在る事を心得て居れば非常に有益な結果が得られる事は疑ひない 何れの老化試験器に於ても相互に又は天然老化と對比して一致せぬ結果を容易に生じる 文獻に於て良く見る意見の相違は特殊の場合より一般的結論を得んとするからである

硫化ゴムの酸化度と最大アセトン抽出量の關係に就て T. 山崎 及び K. 奥山⁽⁸⁶⁾ の得た結果は W. C. Davey⁽⁸⁷⁾ が前に報告したものと本質的に一致してゐる 後者は最近の發表⁽⁸⁸⁾ に於て 70° に代ふるに 100° を以てし老化を行つた場合には酸化がゴム硫黃のみの混合物に就ては 4—5 倍速いが促進劑の存在する場合には 15 倍も速い事を報告してゐる 酸化がより速かなるにかゝはらず最終重量増加は 70° に於て試験した場合と餘り異らなかつた ゴムの物理的劣化が始まる前に酸化によつて多分レヴュラルデハイドが生ずるのであらうと云はれてゐる⁽⁸⁹⁾ Z. Williams 及 A. M. Neal⁽⁹⁰⁾ が行つた酸素の溶解度及び其れが酸化度に及ぼす影響に就ての實驗によればゴムの酸化は一旦生じ始めると酸素濃度がある最少限以上である場合は一定の速度を以て進行する 此の結果と上記 Davey の實驗結果とは一見齟齬する様であるが是は後者の説明した様に 70° に於て空氣に暴露する際に於るゴム中の酸素濃度が上記の一定酸化速度に必要な酸素の量より少なる爲であらう

日光がゴムに有害なる事は良く知られて居るが困つた事には實用上最も多く起る約 1% の伸長(例へば空氣タイヤ、ノツズル上にかぶせたホース等に於る)の場合に此の影響が最も顯著である或る種の酸化防止劑及びパラフィン蠟は龜裂の生ずる事を防ぐ作用がある B. B. Evans⁽⁹²⁾ は耐日光龜裂ゴムに酸化亞鉛を使用する事は有害であり又カーボン黒を約 1% 加へたゴムは龜裂を増す事を記してゐる 此の實驗は戶外及び水銀燈の照射の下に行つたのである同様の實驗に就て T. 山崎及 K. 奥山⁽⁹³⁾ は 3300 Å 以上の波長の影響は甚しく大であるが 4360 Å 以上の場合は逆に影響が小なる事を報告してゐる

配 合 及 配 合 劑

此の題目のもとにゴム及配合劑全般に關し或ひは一定の配合物のみに就て昨年中に發表された文獻の類は非常に多い

生ゴムが捏加と空氣、酸素、蒸氣及び炭酸ガス中に於る加熱によつて受ける影響及び生ゴムの可塑性に及ぼす光線の影響に就て更に研究が行はれた⁽⁹⁴⁾ 此の研究は以前に爲された低温素練りの惡影響に就ての實驗結果を確め同氏は是等の場合にはゴム粒子が實際に破壊し内容物が流融し合ひ炭化水素の離解を生じ永久的な軟化を生じるものと考へて居る；ゴム粒子の破壊と流融には酸素が必要である⁽⁹⁵⁾

配合劑の補強作用は其の展開する表面積に依るものであつて⁽⁹⁶⁾ ゴム配合中に於る充填劑の濃度の影響に就ては既に發表されてゐる F. Hartner⁽⁹⁷⁾ の行つたゴムと充填劑間の表面エネルギーに就ての實驗は充填劑の表面エネルギーの利用が不完全なる事實に就て暗示を與へてゐる 實驗値に依れば充填劑の表面エネルギーのわづか 1/5 から 1/2 が利用されてゐるに過ぎず特に濃度が太なる場合には充填劑の大部分はバラストとして作用するものである 是は新考案の装置を用ひ充填劑のベンゼン中に於る濕潤熱 Benetzungswärme とゴム配合物のベンゼン中に於る膨潤熱 Quellungswärme を測定したものであつてゴム混合物を永く放置する程膨潤熱は大なる事が示されてゐる

微粉末を含む未硫化ゴムは溶媒中に於る分散がをそい事は良く知られて居るが粒子の大きさのみが關點ではなく溶解度の低下は粉末が凝集し或る構造を作り是が半透膜の如くなつてゴムを保持すると云ふ説が出されてゐる⁽⁹⁸⁾

昨年中に於る各種の配合劑に就て爲された研究を考へて見るにカーボン黒が矢張り最重要であるゴム用のカーボン黒二種が新たに現れ⁽⁹⁹⁾ 兩者共に硫化中に於て硫黃又は促進劑を吸着せぬと稱されてゐる W. B. Wiegand はカーボン黒製造の際の火焰に就て論じ火焰接觸面の位置の重要な事を強調し焰の形、ガスの流出速度及チャンネルの位置が製品の質及び量に關し大なる影響を與へる事を述べてゐる

カーボン黒をゴム中に練り込む事の容易さに關しても注意が向けられて居りランプ黒の場合に液

体の不完全重合体例へばブタヂエンの如きを混入する法が提案され⁽¹⁰¹⁾又最近に公告された特許⁽¹⁰²⁾に於て任意の粉末物質を其の物質を溶解する事無く又互ひに混合し合はない二種の液体で且つ其の一つは他よりも固体に對する濕潤力の大きなものを以て處理する方法が記されてゐる 此の様に於て得られる粉末凝聚を分離し乾燥せるものは元のものよりも密であるがゴム中に於ける性質は變化しない

C. M. Carson⁽¹⁰³⁾の提出したカーボン黒の吸濕度測定法は試料をキシレンと鑛油の混合物と共に蒸溜するものであつて通常の方法によるよりも水分含有量が大となる 同氏は是を結合又は界面的水分と考へてゐる W. B. Plummer⁽¹⁰⁴⁾は此の方法を論評し自己の實驗結果よりして見掛け上の増加水分は鑛油とカーボンに吸着されてゐる酸素との反應生成物であると稱して居る カーボンの吸着性に關して其の有機促進劑に對する吸着性は酸素含有量と密接なる關係があり揮發分の大きなカーボン黒を使用した硫化ゴムの物理的性質が良くない原因は此の爲であると云はれてゐる⁽¹⁰⁵⁾

カーボン黒は導体であるから是を絶縁用ゴムに配合する事は有害であると今迄云はれてゐたが W. B. Wiegand と C. R. Boggs の實驗⁽¹⁰⁶⁾に依ればそうとは限らず適當な品質のカーボン黒を乾燥せしめてゴムに對し 10 重量 % 以内配合した絶縁用ゴムは絶縁耐力、抵抗及び力率に於て優秀な性質を示し誘電率も餘り大ではない 二氏に依れば此の理由は最後まで殘留してゐる痕跡の水分と電解質的不純分がカーボン黒に依つて取り去られる爲である

白色配合物を製造する際にしばしば出會う困難は製品が老化と共に黃色に變ずる事であり T. R. Dawson⁽¹⁰⁷⁾の實驗結果に依れば亞鉛華配合ゴムは此の傾向が最も少い 硫化亞鉛は被覆力は最強であるが黃色となり易い缺點が有り酸化チタンは次に位し不定形酸化亞鉛は被覆力が最も小である H. A. Winkelmann と E. G. Croakman⁽¹⁰⁸⁾は粘土が末硫化並びに硫化ゴムの物理的性質に及ぼす影響は粘土の種類に依つて非常に異なる事實に就て注意すべき旨を述べ原料の化學分析は比較的價值少くゴムに練り込んだ場合の二種の試料の差を見出すにはたゞボンブ老化試験のみが役立つと報じてゐる 然しながら T. J. Drakely 及 P. G. Packman⁽¹⁰⁹⁾に依れば一般的に粘土は老化ををそくするとは云へ其の効果に關しては互ひの間に大差が無い 後者に於てはギア式の裝置を使用して居る事を考慮しなければならぬが品質識別の手段としての老化試験の價值如何との點に就て前説と相反するものである

シバリン A O M (メチルサイクロヘキシルアデベイト)がゴムの軟化劑として有効なる事は文獻上に於てしばしば報告されてゐる是は捏和時間を短縮し過熱を防止すると云ふのである 脂肪酸軟化劑に關し T. L. Garner⁽¹¹¹⁾はゴム配合物中に於て脂肪酸が抗張強に及ぼす影響は交互的であるが過剰の遊離酸を含むゴムに於ては此の作用は全然隱蔽されてしまふと發表した

R. Ditmar 及 K. H. Preusze⁽¹¹²⁾群青は高價なるセナルド青よりも派手な色をゴムに與へるが塩化硫黃による強烈な硫化には耐へ得ず且つ或る種の有機促進劑の存在のもとに於て熱硫化の際に不

安定なる事を指摘した 又二氏は促進劑配合に於てリンマン綠が大多數の促進劑の作用により褪色し唯ヂチオカーバメイト又はチウラムヂサルファイドのみが例外なる事を報告した⁽¹¹³⁾

促 進 劑

新促進劑に關する特許の數は急激に増加し續けて居るが其の多くのものは工業的に殆んど無價値であり且つ既に價値を認められてゐる公知の促進劑と何等かの關係を持つと考へ得る總ての化合物に涉つて特許を得て置こうとする傾向がある様に見受けられる 昨年の末に於て市場に於る促進劑の數は約 100 種であつた⁽¹¹⁴⁾ メルカプトベンゾチアゾル型の促進劑の發展には目ざましいものがある 提示されたものの數例を挙げればメルカプトベンゾチアゾルの縮合物⁽¹¹⁵⁾ 或ひはメルカプト種の一つとヂチオカーバメイト又はニトロンヂメチルアニリンとの化合物；4-メトキシル基置換物及びハロゲン置換物（例へば 6-クロロ）は優秀なる促進劑を作ると稱されてゐる⁽¹¹³⁾ 1912 年以來の超促進劑の發達に關する評論が現れた⁽¹¹⁹⁾ 別に新奇な考案ではないけれどもゴム製品を非水溶性の超促進劑を水分散とし加熱せるものの中に浸漬する方法に就て特許が與へられた⁽¹²⁰⁾ 是に使用し得るものはピペリデンとフォルムアルデヒドの反應生成物の二硫化炭素誘導體でアラビアゴム等を保護コロイドとして水分散を作る

R. Thiollet 及 G. Martin⁽¹²¹⁾ は各種有機促進劑を其の「特性温度」に於る作用速度に従つて分類する新案を提出した 特性温度とはゴム 100, 亞鉛華 5, 棕櫚油 1, ステアリン酸 0.5 なる試験配合に於て最高抗張強を生じる温度を云ふのであつて二種の促進劑併用の効果及び促進劑の老化防止劑としての効果（70° の浴中に於る試験）に就ても言及してゐる 同氏はアリルグアニヂンが老化性に良効果を與へない事を發見したが多くの人は是に對し自然老化に於る經驗よりすれば反對するで有ろう適當な配合を用ひればヂフェニルグアニヂンを用ひて硫化したものは數年間良好な狀態に保たれる

硫化の際に有機促進劑と或る種の活性物質例へば亞鉛華と硫黃との間に反應が起る事は多くの人が認めてゐる實際に Dubosc は或る種の促進劑（例へばヘキサメチレンテトラミン）が硫黃に對して有する親和力をゴムの脱硫に利用した；多くの場合には促進劑と硫黃の化合物が實際の促進劑として働くのである P. Bary⁽¹²²⁾ は有機促進劑の反應機構に關する報文中に於て硫黃の存在量が少なる場合は遊離硫黃と促進劑間に先づ反應が起りゴムと硫黃の結合が沮害される事を指摘した同氏は硫黃を少量のみ要する超促進劑は縮合によるゴムの重合を來すものと考へヂメチルチウラムダイサルファイドの小なる活性とテトラメチル誘導體の大なる活性との差は第一アミンより誘導されたチウラムの容易に分解する性質に依るものと稱して居る

酸 化 防 止 劑

酸化防止劑の一般に就ての報文が最近二、三發表された W. Norris⁽¹²³⁾ は容易に入手し得る市販の酸化防止劑に就て各種の用途に對する其の效果及び使用法に關して述べてゐる 酸化せる表面は日光亀裂を防止する事が認められた 表面酸化に觸媒作用を有する銅鹽のアルコール溶液で表面を洗ふ時は數時間後に其様な保護膜を得る事が出来る

酸化防止劑でゴムの表面を處理する事は配合物中に練り込むよりはるかに効果が少であると一般に考へられてゐる結果此の方法に關する理論に就ての研究は少い 溶液として使用する場合には溶媒の選擇が大切であつて是は多分浸透度に影響を與へるからで有ろう⁽¹²⁴⁾ 實際に溶液法が最も有効であつて是は滲入法 “diffusion process” と稱され防止劑はゴムが溶媒によつて膨潤される場合に滲入するか或ひは乾燥後に漸次擴散するものと考へられる

銅を含むか銅と接觸してゐるゴムの劣化は適當な酸化防止劑の使用により防止する事が出来タイア踏面に配合する物としては芳香族アミンが最も有効である⁽¹²⁵⁾ がゴムに就て 1% 以上の使用量に於ては比較的効果が少い銅が及ぼす影響は活性界面を大ならしめるか又は元來存在する界面の活性を増加する爲と考へられる 又酸化防止劑のゴム配合物中に於る作用を試験する爲には銅化合物を添加し老化現象中の酸化に依る部分のみを顯著ならしめるべきだと云はれてゐる最近に公告された特許に銅又はマンガンを含む適當なゴム配合物を布に塗布し其の上に又ゴム配合物の層を施し鹽化硫黃溶液で硫化すると云ふものがある⁽¹²⁶⁾

前年迄と同様に特許文獻は非常に多くなつて來た其の内の一つ⁽¹²⁷⁾ に $\text{NRR}'\cdot\text{N}:\text{O}$ なる式の化合物を用ひるものがあり R は芳香族基、R' はナフチル基をし表例へばフェニル-β-ナフチルニトロソアミンの如きもので是は目立つて硫化を促進する様な事はない 他の特許⁽¹²⁸⁾ に於て示してある化合物は $\text{HO}\cdot\text{R}\cdot\text{R}'\cdot\text{OH}$ なる式を有するもので R と R' は芳香族基である是も亦硫化速度に影響しないと稱されてゐる例としては β-デナフトルが擧げてある アミノアゾ置換炭化水素の如き無臭の結晶物質⁽¹²⁹⁾ 或ひはチオデフェニルアミンの如き無毒性物質⁽¹³⁰⁾ を酸化防止劑として用ふる特許がある

W. J. S. Naunton⁽¹³¹⁾ は酸化防止劑の作用を説明する各種の理論中 Moureu と Dufraisse の説を支持して居る 此の説に依れば過酸化物 RO_2 が酸化防止劑 A を酸化し過酸化物 RO となり一方防止劑自身は過酸化物 AO となり AO 及 RO なる二種の過酸化物は相對的性質を有し互ひに分解し合ひ原物質 R_1A 及 O_2 を再生すると云ふのである 此の説は化學的接觸によつて生成された適當な酸化防止劑の混合物の方が單一物質の場合よりも効果がより長く持續すると云ふ事實にも良く適合して居り此の理由は過酸化物自身が互ひに反應し更に接觸劑が再生するからであると説明される 此の様な考へ方の下に Naunton は二箇の鹽基を一箇の脂肪族アルデヒドと結合せしめた處が豫期の通り單一なるアミンより生成された類似の酸化防止劑よりも永く効果が持續した

試 驗 法

米國化學會ゴム部物理試験法委員の名に依つて前年發表された試験の際の濕度及温度の調整に關する報文に引續き標準試験法試案の報文が出た⁽¹³²⁾ ロールの規格及び素練ゴムに配合劑を加へる順序が示されてゐる 配合順序に於て配合劑を全部入れ終り硫黃を加へる直前迄軟化劑を加へない事は興味ある問題で此の通常の配合法と異る點に就ては何等理由が示されてゐない通常の方法は勿論軟化劑をゴムの捏加と配合を助ける爲に使用するものであつて或る場合に終り迄一部の軟化劑を残して置くのは恐らく配合物をロールから取り放ち易くする爲なのである 尙其他に一般の實際の方法と反する點が若干有る (例へば提示されてゐるロールの廻轉比は大である) から此の提案が米國に於てゴム工場に於て如何程迄實際化されて居るかは興味深い問題である

ゴムの一般的試験法に關し硬度測定法に就て注意が拂はれ⁽¹³³⁾ 低伸長率に於る抗張曲線に就て新研究が行はれ⁽¹³⁴⁾ 又高速伸長試験がゴムの研究上に於て重要な事に就て報告されて居る⁽¹³⁵⁾ ゴム物質及びゴム引き織物に就ての屈撓試験の效果は更に明瞭となつた ゴム引織物の屈撓試験に於て糸を相互に絶縁し得る程ゴムが多量でない限りゴムの品質は材料の壽命に影響がない⁽¹³⁶⁾ 配合中にカーボン黒を増す事は顯著に屈撓に對する抵抗力を減じるから是を改良する爲に適當な酸化防止劑を使用しなければならぬ⁽¹³⁷⁾ E. W. Booth⁽¹³⁸⁾ は硫化ゴムの屈撓抵抗測定用の新裝置を設計した是は高速度で廻轉する車の縁より試験片を突出せしめ適當に配置したベアリングローラーによつて一廻轉毎に直角に屈撓せしめるのである 豫想の如く適當に硫化したゴムに於ては硬いものは軟いものよりも劣つた結果を示し又適當な種類の酸化防止劑を選んでゴムの硬化を生せじめない様に考慮すれば防止劑を加へる事によつて品質を改良し得る事が判つたしかし是は試験したゴム配合の品質によつて幾分結果が異ると思ふ

航空機及び一般自動車工業に於て緩衝ゴム及び耐壓ゴムの使用が多くなるにつれ此の種のものを試験する適當な方法に就て研究されるに到つた F. D. Abbott⁽¹³⁹⁾ は此の様な試験法に就て論じ抗張強及び硬度の大なる事は考へ方を誤らす條件であつて考慮すべき重要な點は加壓後の永久歪と、deflectability である稱し是等の點に關し信頼し得る數値を與へ得る新裝置を發表した ゴム被覆線に就ても同様な考へ方が適用さる可きで J. H. Ingmanson 及 A. N. Gray⁽¹⁴⁰⁾ はポンプ使用の老化試験に於て扯斷、加壓、附着力に關する測定を行ふ方法を考案した

分 析

ゴム品の一般的分析法に關する研究は常に少いが本年も矢張り同様である 配合ゴム中の總硫黃量を測定する Carius 法を更に手早く行ふ爲に J. A. Mackay⁽¹⁴¹⁾ に依つて其の變革した方法が提議されたが是は元の時間のかゝる方法に比し正確度が少なる事が認められてゐる然しながら Kahane の方法を改良する試み⁽¹⁴²⁾ は成功し此の法に於て生成する硫酸は硫酸ベンジデンとして正確に容量

分析を爲し得る事が示された 測定値は Carius 法に依る値と良く一致して居り操作に要する時間は 4 時間に過ぎない

ゴム引きをして無い物質又は冷硫化法によるゴム引き物質中に於る銅 (0.005% より小なる含量の場合) を比色計によつて測定する方法⁽¹⁴³⁾ と鐵の存在に於る 0.1 mg 又は其れ以下の銅を定量する法⁽¹⁴⁴⁾ が報告されてゐる又布中に於る少量の銅を定量する方法⁽¹⁴⁵⁾ は中々興味がある 是は矢張り比色法に依るものでゴム引すべき布中に於て許容し得る銅量は 1 平方米に就き 0.002 g であると發表された

一 般 事 項

合 成 ゴ ム

天然ゴムの低廉なるにかゝはらず合成ゴムの問題に就て多くの進んだ研究が行はれた 合成法を大別すればブタジエン等を新方法によつて合成するものと⁽¹⁴⁶⁾ 適當な炭化水素を各種の方法により重合せしめるものとである 後者の例としては反應にあづからぬ炭化水素⁽¹⁴⁷⁾ 少量のアンモニア⁽¹⁴⁸⁾ 又は水素、窒素或ひは炭酸ガス中に於るエチルエーテル⁽¹⁴⁹⁾ 等の存在の元にアルカリ金屬の作用を借りるものがある

タ ン ク 内 張

廣い温度範圍に於て使用する金屬タンクにゴム層を簡單に内張りする方法は非常に注目された是は各種の藥品に耐へる適當な内張り材料が得難い事實を示してゐるものである 改變せる熱可塑性ゴム物質を使用する案やゴム被覆する前に銅又はコバルト鹽のベンゼン溶液を金屬面に塗布す法⁽¹⁵³⁾ 等が提唱された 又他の特許に於て酸で適當に腐蝕せしめた金屬面をゴム溶液で處理して乾燥し其の表面に配合ゴム層を作り硫化するものがある 化學工業界に於るタンク内張に關しては非常に多くの問題が在る事は云ふ迄も無く此の重要な目的にゴムが多量使用される事となれば又特別に研究をしなければなるまい真空又は半真空に於て使用する装置の内張に關する問題は特に困難である 最後にゴム化學に關する總論を H. M. Fisher⁽¹⁵⁵⁾ が記して居る事に注意して欲しい 是はゴム炭化水素の分離法、性質及構造に就て行はれた研究やゴムと各種の試薬との反應と生成物に就て巧みに説明したものである (仙波譯)

文 献

A 及び B はそれぞれ British Chemical Abstract の A 及び B を示す

(76) <i>Ind. Eng.</i> , 1930, 22 , 737; <i>B.</i> , 1930, 829.	(79) <i>Bur. Stand. J. Res.</i> , 1930, 4 , 501; <i>B.</i> , 1930, 728.
(77) <i>J. Soc. Chem. Ind., Japan</i> , 1930, 33 , 96 B; <i>B.</i> , 1930, 520.	(80) <i>J. S. C. I.</i> , 1929, 48 , 55 T; <i>B.</i> , 1929, 334.
(78) <i>I. R. J.</i> , 1930, 80 , 537.	

- (81) *I. R. J.*, 1929, **78**, 307; *B.*, 1929, 828.
- (82) *J. Wash Acad. Sci.*, 1930, **20**, 213; *B.*, 1930, 781.
- (83) *Caoutchouc et Gutta-Percha*, 1930, **27**, 15003.
- (84) *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 871; *B.*, 1930, 958.
- (85) "Ageing Symposium", *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1009-1020; *B.*, 1930, 69-70.
- (86) *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1930, **33**, 68 B; *B.*, 1930, 432.
- (87) *T. I. R. I.*, 1929, **4**, 493; *B.*, 1929, 611.
- (88) *Ibid.*, 1930, **5**, 386; *B.*, 1931, 75.
- (89) J. W. Temple, S. M. Cadwell, and M. W. Mead, jun.: *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1930, **2**, 377.
- (90) *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 874; *B.*, 1930, 958.
- (91) *Ibid.*, 1929, **21**, 1183; *B.*, 1930, 112.
- (92) *T. I. R. I.*, 1930 **5**, 442; *B.*, 1930, 727.
- (93) *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1929, **23**, 267 B; *B.*, 1930, 250.
- (94) E. A. Grenquist: *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 759; *B.*, 1930, 828.
- (95) Cf. J. D. Fry and B. D. Poritt: *T. I. R. I.*, 1927, **3**, 303.
Also T. L. Garner: *ibid.*, 1929, **5**, 413; *B.*, 1929, 445.
- (96) W. B. Wiegand: *ibid.*, 1925, **1**, 141.
- (97) *Kolloidchem. Beih.*, 1929, **30**, 83; *B.*, 1930, 153.
- (98) H. A. Depew: *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1027; *B.*, 1930, 69.
- (99) (a) Mineral Black, P. Schidrowitz and M. Philpott: *T. I. R. I.*, ? 1930, **6**, 96; *B.*, 1930, 1121. (b) "Cheaply Black," R. Ditmar: *Caoutchouc et Gutta-percha*, 1930, **27**, 15177.
- (100) *I. R. W.*, 1930, Sept., p. 69.
- (101) *B. P.* 328,812; *B.*, 1930, 730. Cf. also *G. P.* 498,237.
- (102) *B. P.* 327,979; *B.*, 1930, 700.
- (103) *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1929, **1**, 225; *B.*, 1929, 1003.
- (104) *Ibid.*, 1930, **2**, 57; *B.*, 1930, 335.
- (105) C. R. Johnson; *Ind. Eng. Chem.*, 1929, **21**, 1283; *B.*, 1930, 88.
- (106) *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 822; *B.*, 1930, 958.
- (107) *I. R. J.*, 1930, **79**, 315; *B.*, 1930, 625.
- (108) *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 865; *B.*, 1930, 959.
- (109) *T. I. R. I.*, 1930, **5**, 426; *B.*, 1931, 75.
- (110) E. Wurm: *Kaut.*, 1930, **6**, 51; *B.*, 1930, 432; cf. Ditmar and Preusze: *B.*, 1929, 949.
- (111) *T. I. R. I.*, 1930, **6**, 403; *B.*, 1931, 75.
- (112) *Gummi-Ztg.*, 1930, **44**, 1355; *B.*, 1930, 471.
- (113) *Ibid.*, 1842; *B.*, 1930, 728.
- (114) F. Emden: *Kaut.*, 1929, **5**, 241, 269; *B.*, 1930, 112.
- (115) *B.P.* 302,143; *B.*, 1930, 472.
- (116) *B.P.* 302,142; *B.*, 1930, 113.
- (117) *B.P.* 303,827; *B.*, 1930, 158.
- (118) *B.P.* 308,275; *B.*, 1930, 432.
- (119) A. Dumonthier: *Rev. Gén. Caout.*, 1930, Feb.—March, p. 7.
- (120) *B.P.* 330,981; *B.*, 1930, 830.
- (121) *Caoutchouc and Gutta-percha*, 1929, **26**, 14,722; 1930, **27**, 14,842; *B.*, 1930, 205.
- (122) *Rev. Gén. Caout.*, 1930, Feb.—Mar., p. 3.
- (123) *I. R. W.*, 1930, April, p. 55.
- (124) C. Moureu, C. Dufraisse, and P. Lotte: *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 549; *B.*, 1930, 625.
- (125) P. C. Jones and D. Craig: *I. R. W.*, 1930, Sept., p. 69.
- (126) *G. P.* 461,134; *B.*, 1930, 522.
- (127) *B. P.* 305,572; *B.*, 1930, 385.
- (128) *B. P.* 305,647; *B.*, 1930, 113.
- (129) *B. P.* 308,249; *B.*, 1930, 113.
- (130) *B. P.* 309,161; *B.*, 1930, 158. Cf. also *B. P.*, 309,195 and *B. P.* 312,630; *B.*, 1930, 339, 471.

- (131) *T. I. R. I.*, 1930, **5**, 317; *B.*, 1931, 76. 13,549; *B.*, 1927, 532.
- (132) *Rubber Age* (N. Y.), 1930, **25**, Jan., 25. (143) A. Ruthing: *Chem. Ztg.*, 1930, **54**, 403; *B.*, 1930, 781.
- (133) H. A. Daynes, E. B. Johnson, and J. R. Scott: *T. I. R. I.*, 1930, **6**, 63; *B.*, 1931, 74. (144) L. J. Chalk: *Analyst*, 1930, **55**, 187; *A.*, 1930, 563.
- (134) A. A. Somerville, J. M. Ball, and L. A. Edland, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1930, **2**, 289; *B.*, 1930, 917. (145) P. Kluckow and Siebner: *Kaut.*, 1930, **6**, 161; *B.*, 1930, 811.
- (135) A. Van Rossem and H. J. Beverdam: *Kaut.*, 1930, **6**, 117; *B.*, 1931, 74. (146) P. K. Frolich, R. Simard, A. White: *Ind. Eng. Chem.*, 1930, **22**, 240; *B.*, 1930, 547.
- (136) H. A. Depew and H. C. Jones: *Rubber Age* (N. Y.), 1930, **27**, July 10. (147) *B. P.* 324,004; *B.*, 1930, 385.
- (137) A. M. Finley: *I. R. W.*, 1930, Sept., p. 70. (148) *B. P.* 326,869; *B.*, 1930, 521.
- (138) *Ibid.*, p. 53. (149) *B. P.* 308,755; *B.*, 1929, 991.
- (139) *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, 1930, **2**, 145; *B.*, 1930, 678. (150) *B. P.* 330,922; *B.*, 1930, 830.
- (140) *I. R. W.*, 1930, **82**, July, p. 53. (151) *B. P.* 324,489; *B.*, 1930, 385.
- (141) *J. S. C. I.*, 1930, **49**, 233 T; *B.*, 1930, 626. (152) *U. S. P.* 1,744,880; *B.*, 1930, 627.
- (142) *Caoutchouc et Gutta-percha*, 1927, **24**, (153) *B. P.* 307,056; *B.*, 1930, 472.
- (154) *B. P.* 302,935; *B.*, 1930, 206.
- (155) *Chemical Reviews*, 1930, **7**, 53.

園 藝 に ゴ ム の 應 用

園藝にゴムを利用すると中々面白い結果が得られる。その一つは接木にゴム片を利用することである。接穂を普通の如く挿しゴム片をその周囲に引張り捲き端をゴム糊で接合する。これによつて切り口の水分の蒸發は防止される。芽が生成する時はゴム片は破れ落つると云ふ趣向である。他の一つは植物の移植にゴム溶液を利用する方法であるがこれを用ふると非常によい結果が得られる。移植せんとする植物を引抜きその根以外の部分を全部ゴム溶液に浸漬する。大木の場合はゴム溶液を噴霧器で吹きかける。すると葉幹より水分の蒸發は防止され長く莖葉の形態色彩を保つそうである。木の類はこの方法で根こぎにして以來 9 ヶ月も保存出来る。小さい孱弱の植物もそれ相當長時間保存する事が出来る。それ故遠い所より移植する場合は最も好都合である。ゴム被覆は植物が植られ之れが生長すると自然に破れて落ちる (*I. R. J.*, 1931, **18**, 7) (芦澤)