衛生協會發行に依る報告

天然の新しいゴムは長靴底及び短靴底に使用される底として推奨し得るだけの品質を備へてゐる。而も経験と改良の結果、スポーツ界に於て非常な人気を博してゐる。又クレープゴム底が次第に各種の靴に擴まりつつある現状である。組合としてはゴム栽培協會より送られたクレープゴム底を使用した靴見本を調査して見た處、當組合の實驗の結果に依ると衛生的見地からして高度の水準を示して居り、現在の使用の目的に完全に合格してゐるのである。栽培地精製ゴムは他種のもの及び類似品に較べ其の堅牢と軟い「キメ」と更に耐久力の大きな點にて明瞭に區別することが出来る。之は現地に於て終りにロール掛けされており、其れ以上工程を経る必要はないので、結局安價につく上に純粹の天然ゴムの持つ弾性や柔軟性を失はないである。運動靴としてのクレープゴム底は決定的な力を持ち、又筋肉運動に丁度適合してゐるので、特に優れてゐることは既に證明済みである。毎日着用しても耐久性と同様に耐水性があり、又履き心地も好く、而も堅い路面を歩くと起る振動を完全にその輕さと弾力性に依り除去する。クレープゴムは履き心地良いこと、耐久性大なること及び安價なることの三つの條件を具備してゐるので、靴底として良い事は最早疑ふべくも無い事實である。即ち此の良質ゴムで作つたゴム底を使用することは衛生的であると同時に經濟的であると推奨する次第である。

合成ゴムの使用技術(1)

P. Stöcklin

Kautschuk und Verwandte Stoffe

S. Boatröm, K. Lange, H. Schmidt u. P. Stöcklin. 1940, Berlin.

8. abschnitt "Die gummitechnik der synthetischen kautschukartigen Produkte"

仙 波 猛・椎 葉 雲 八 譯

A 狹義の合成ゴム類

1. ブタヂェン-ナトリウム-重合體

『數字ブナ』として知られてゐるブナ32、ブナ85、ブナ115はナトリウム重合體でそれぞれ重合度が異つて居り數字の大きいもの程重合度が高い。ブナ32は粘稠な蜂蜜様で、ブナ85は固體だが一定の形狀を保ち得ず、ブナ115は固形物である。ゴム工業的見地よりすれば、これら重合體は分子鎖の長いもの程價值が大きいわけである。

ドイツに於てはこれらのゴム様物質單獨では漸次用途が無くなつて來てゐる。それは共重合體の方が加工性は同程度でも強度や弾性があるかに優れてゐるからである。ブナSに對する軟化劑としてはブナ85が、更にブナ32が良好であり、ブナ32の如きはゴムとして單獨には全く使用されない。

數字ブナの性質を次表に一括して示す。ロシアのナトリウム重合體に就てはロシアで發表された範圍しか判つてゐないが、性質は大體ドイツのブナ85に似てゐる様である。

生ゴムの一般的性質

	ブナ 85	ブナ 115
化學的組成	ブタヂェン重合體	ブタヂェン重合體
狀 態	固形であるが一定の形狀を保ち得ず	固體

色	彩	老化防止剤を含むため多少黄褐色を呈す	
臭		生ゴム及未加硫配合物は代表的なブタチエン臭を有し、加硫ゴムでは長期放置後にはこの臭氣は失はれる	
比	重	0.89	0.89

加 硫 ゴ ム の 機 械 的 性 質

	ブ ナ 85		ブ ナ 115	
	填料なし	ガスブラック入り	填料なし	ガスブラック入り
抗 張 力 kg/cm^2	20	140~160	25	180~200
反 撥 弾 性 % (振子型試験機)	55	35	55	45
磨耗損失 (トレッド配合につき天然ゴムの場合を 100 として)		100~130		90~100

熱 的 性 質

蒸氣及熱空氣中の性質	兩者共に天然ゴムに勝る(硬化する傾向は配合を適當にすることにより防ぎ得る)
耐 寒 性	大體天然ゴムと同様。但し稍卑く硬化し皮革様となる

人 工 及 自 然 老 化

ブナ85及びブナ115は天然ゴムよりもはるかに優れてゐる

電 氣 的 性 質

誘 電 體 損 $\tan \delta$	老化してゐないものは良好な加硫天然ゴムと同様。老化後は天然ゴムよりも良好 (大體 $\tan \delta$ 0.0008~0.002)
誘 電 率	天然ゴムと同様 (大體 2.8~5.0)
固 有 抵 抗	天然ゴムと同様 (大體 $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \text{cm}$)

吸 水 性

略天然ゴムと同様

耐 オ ゾ ン 性

天然ゴムより幾分良好

熱 傳 導 性

天然ゴムと略同様

耐變形性(長期間負荷後の殘留歪)

室 溫 に 於 て	天然ゴムより稍不良
100°C に長期間放置後	天然ゴムより稍良好 繰返し負荷の際のエネルギー損失(動力學的減衰)
室溫及び高温に於て	填料配合の程度により天然ゴムと同様又は劣る

エ ボ ナ イ ト

天然ゴムより製したエボナイトに比し耐熱性(マルテンス度)及び耐膨潤性に於てはるかに勝る

軟 質 加 硫 物 の 性 質

- a) 有 機 酸 に 對 し 耐酸性は天然ゴムより良好(膨潤度低し)
- b) 無 機 酸 に 對 し 稀酸及び濃酸に對し天然ゴムと同様。但し濃鹽酸に對してはブナの方が強く作用される。
- c) ア ル カ リ に 對 し 天然ゴムと同様
- d) 油 脂 及 び 有 機 溶 劑 に 對 し 加硫天然ゴムよりも膨潤度極僅か少し。

實用上に於て天然ゴムより優れた點

總てのゴム製品に於て 耐熱性及び耐老化性良好なること

エポナイトに於て 耐熱性(マルテンス度高し)及び溶劑並に化學藥品に對する抵抗性の高いこと

II. ブタヂェン・乳濁液共重合體

1. ブタヂェン・スチロール・共重合體。ブナS

ブナSはペルブナンに似た性質も多いが重要な點では異つてゐるから、以下區別して取扱ふことにする。このゴムは現在ドイツに於て最も多量に用ひられてゐる。

a) 一般の性質

市場に供給されるものは仕上げの方法によつてあらいパン屑狀乃至は多孔性の帶狀をしてゐるが、一度目幅を狭くした混合ロールを通せばスモーク・シート様になる。殊にブナに入れてある老化防止劑が日光によつて變色し既に褐色を帯びてゐる時は、その外觀がスモーク・シートによく似てゐる。ブナSの比重は0.92である。

ブナSはゴム及びネオプレンに比べると熱可塑性が少い。即ちロールにかけても殆ど可塑性せず又粘着性を示さない。しかし冷却したロールで素練りすることは必要な作業でありネオプレンの場合とは違つて幾分の素練効果が得られて有効である。

強く素練りするか加熱處理により軟くしたブナSは天然ゴムと同じ溶劑に溶ける。即ち揮發油にとけ、ペルブナンやネオプレンの場合の様に芳香族又は鹽素化炭化水素系の溶劑を必要としない。ブナSはペルブナンと異り、天然ゴムと同様ケトンには溶けない。

加硫は一般に天然ゴムと同様に硫黃と加硫促進劑の存在下に於てのみ起る。

保存性は今日迄觀察された所によると實用上無限と云へる。

試験的に作られたブナSのラテックスの粒子の大きさは天然ゴムのラテックスの粒子の約 $\frac{1}{4}$ である¹⁾。天然ゴムの場合と同様、硫黃の量を増せば、ブナSからエポナイトを作ることができる。

b) 配合成分

i) 無機填料

カーボン・ブラック ブナの填料で特に重要なのはカーボン・ブラックである。この場合これを活性型、半活性型、及び不活性型に區別する必要がある。活性カーボン・ブラックには有名なアメリカのガス・ブラックや、ドイツのカーボン・ブラック VN 500 及び CK 3 がある。不活性カーボンとしては、重質及び中質のオイル・ブラックがこれに相當する。

半活性カーボン・ブラックはその作用が活性と不活性との中間にあるもので、その典型的なものにはアメリカのカーボン・ブラック P 33 がある。

ブナに於けるカーボン・ブラックの増強効果は天然ゴムの場合よりずつと著しい。カーボン・ブラックを加へると抗張曲線の位置が變るばかりでなく、これにより抗張力及び引裂抵抗がぐつとよくなる。これは又『ブナ-カーボン効果』とも云はれてゐる。ブナ 100 部に對しカーボン・ブラック 50 部を加へたブナS配合物について各種のカーボン・ブラックの作用を示せば次表の様である。

	抗 張 力 kg/cm ²	切斷時伸 %	300% 伸に 於ける荷重	ショアー 硬 度	反撥彈性% (振子型試験機)
活性カーボンブラック	275	650	80	70	50
半活性 〃	180	550	60	60	60
不活性 〃	150	500	70	65	57

加へるカーボン・ブラックの種類とその量は所要の目的によつて異なる。加硫物の耐磨耗性及び引裂抵抗をよくしたい

時には、ブナ 100 部に對し 30~50 部の活性カーボン・ブラックを加へる。活性カーボン・ブラックと半活性又は不活性カーボン・ブラックとを一緒に用ひるか、半活性のもののみ單獨で使用すると、相當に強靱で弾性の大きい配合物が得られる。ブナ S-配合に於ける各種のカーボン・ブラックの配合量の影響を次表に示した。

重 量 %	抗 張 力 kg/dm ²	切斷時伸 %	300% 伸 に 於 ける 荷 重	ショアー硬度	反撥彈性% (振子型試験機)
活 性 カ ー ボ ン ・ ブ ラ ッ ク					
20	200	500	60	65	65
45	275	650	80	70	50
70	250	400	150	82	35
半 活 性 カ ー ボ ン ・ ブ ラ ッ ク					
20	120	500	40	50	65
45	180	550	60	60	60
70	180	450	80	70	50
不 活 性 カ ー ボ ン ・ ブ ラ ッ ク					
20	100	450	50	60	65
45	150	500	70	65	57
70	140	300	130	70	52

礦物質 礦物質填料は各種のカーボン・ブラックに比しては二次的な意味しかない。この場合にも活性、半活性及び不活性填料に區別出来るが、その何れの種類の填料によつてもそれに対応するカーボン・ブラックの示す程の増強効果は得られない。無機填料は重量價格を下げ、生地加工性をよくする(特に押出し及びカレンダー操作に關して)。その増強作用は次の順序に小さくなる。活性亜鉛華、煅製マグネシヤ、コロイド性カオリン、酸化鐵、炭酸マグネシウム、通常の亜鉛華、酸化チタン、硅藻土、カオリン、炭酸カルシウム、リトポン、重晶石。

ii) 有機填料

再生ゴムは配合物の値段を安くする よく處理した再生ゴムだと加工性が増し、加硫物の弾性もいくらか増加する。

普通のファクテスは弾性の大きい軟質加硫物に對しては多量用ひることができる。軟質のファクテスは押出し及びカレンダー操作を容易にするが、多量加へると強度及び繰返し壓縮による軟化に對する抵抗性(Zermüßungswiderstand)が減じ、配合物の粘着性が小さくなつて、そのため貼合せ作業が困難になるのでよくない。

天然ゴムはブナ S と任意の割合に混合でき、又多くの場合比較的少量加へただけで加工性がよくなる。

iii) 軟化劑

ブナ S は加熱軟化處理を施し得るから、初期に多く使用されてゐた軟化劑はその重要性を失つた。一般に軟化劑の用ひられる量は天然ゴムの場合と同様 5~10% である。粘着性を増すには、コロホニー、グマロン樹脂の様な樹脂が用ひられるが、この場合豫め樹脂をバインダー又は Kautschol の様な液體の軟化劑と熔融して使ふと有効である。押出しをよくするには、軟質グリブタル樹脂、羊毛脂、羊毛蠟又は市販の特殊軟化劑のある種のもの(例へば軟化劑 DD 又は III)、或は軟固體のファクテスが適してゐる。ブナ 85 及びブナ 32 は軟化劑及び押出し用生地配合劑として加熱軟化したブナ S に用ひられることがある。

iv) 加硫劑及び老化防止劑

硫黄 普通ブナ S の加硫は硫黄で行ふ。一般に硫黄の量は天然ゴムの配合の時より少い。ブナ S 100 部に對し硫黄は約 (1 乃至 1.5 部位、加熱軟化したブナ S の場合及び加硫を遅らす軟化劑のある時は 1.5 乃至 2.5 部位用ひる。

促進劑 天然ゴムの場合には加硫促進劑の種類によりその作用が著しく異つてゐるが、ブナ S の場合はそれ程でない。しかし勿論加硫の開始と経過についてはある程度の相違がある。現在特に廣く用ひられる促進劑はウルカチット AZ であるが、これは液状であるため分散が良く強度のすぐれた加硫物が得られる。マーカプト系の促進劑も亦一或る場合には鹽基性促進劑（例へばチブチル・アミン）と併用して一すぐれてゐる。デフェニル・グアニジンも多くの場合に用ひ得る。とが確められた。デフェニル・グアニジン並びに他の代表的な鹽基性促進劑（例へばウルカチット CT, 1000, 576）の場合は亜鉛華なしで加硫した方が有効である。硫黄の少い又は硫黄を入れない耐熱性の加硫物にはチウラムジサルファイドが適してゐる。以上各種の促進劑を加へたブナ S 配合生地は何れもいつまでも放置できるといふわけにはいかない。

金屬酸化物 促進劑を活性化する金屬酸化物としてこれ迄の結果では亜鉛華が最も重要である。普通ブナ S 100 部に付き、亜鉛華を 5~10 部用ひる。その他問題となる金屬酸化物としては密陀僧 (PbO) 及び二酸化鉛 (PbO_2) がある。これは天然ゴムの時と同様に有機促進劑なしでも加硫を起す。

ステアリン酸 の促進劑を活性化する作用はブナ S 配合では天然ゴム配合の時より弱い。

老化防止劑 今日市販されてゐるブナ S には、非常に重要な老化防止劑であるフェニール-β-ナフチル・アミンが豫め入れてあるから、普通はそれ以上老化防止劑を加へる必要はない。しかし特に耐熱性を要求する場合には、アルドール樹脂を 5~10% 加へるとよい。これは軟化劑としての作用をも與へる。熱空氣に耐へるものが要求される時は老化防止劑 MB を約 3% 加へるのがよいようである。ブナ S の生ゴムの加熱軟化處理を強く行つた場合には老化防止劑の一部が消耗してゐるので、これから高級品をつくる時は約 1% の老化防止劑を追加するとよい。

c) ブナ S の加工

i) 可塑性

素練り よく冷却したロールで長く練つてもブナ S は天然ゴム程可塑性や粘着性を示す様にならないが、長く練る程溶劑に溶け易くなることにより素練り効果をはつきり知り得る。ブナ S は決して練り過ぎることはない。素練りの時間の長い程ブナ S 加硫物のモデュラスは減じ切斷時の伸は増加する。よく冷却し又出来るだけ目幅を狭めたロールを用ひ、前方ロールにゴムが完全に巻きつくまで素練りを行ふ。ロール間隙から出たパッチを混合ロール上に設けたガイド・ロールに導き適當な距離を移行せしめて冷却してから再びロールにかませる様にする。と素練りが効果的に行くことが確められた。

混合ロールにかけるブナ S の量は、熱處理してゐない生地の時天然ゴムの場合の約 1/4 乃至 1/2 量位が普通である。素練り効果は冷却を充分行つた時にはロールの廻轉比に應じて増加し、温度が上がると著しく減少する。しかし廻轉比が大きいとブナが著しく發熱し、又特に仕上げ練りの場合には生地が裂け易いので、廻轉比をあまり大きく出来ない。實際には 1:1.15 の廻轉比が最もよいことが確められてゐる。

ii) 加熱軟化

可塑性及び粘着性は素練りだけでは天然ゴム程よくならない。そこでブナ S の場合には 100~150°C の熱空氣中に於ける所謂加熱軟化を第二段の可塑性處理として更に行ふのである。これには靴や再生ゴムに用ひる空氣を流動させる式の熱空氣罐か、空氣流を用ひる乾燥室、ベルト乾燥器或はこれに似た裝置が用ひられる。生地を一様に軟かくするには、裝置のどの部分も出来るだけ温度が一定になる様にし、又空氣の流速も一樣である様に注意しなければならぬ。普通使用される温度は所要の軟化の度合により異なるが、100 乃至 150°C である。115°C の場合には 130°C の場合の約二倍の時間をかけないと同じ可塑性にはならない。140°C 以上になると生地の初めの温まり方が充分でなく一樣に軟化しないおそれがある。其の他に温度が高くなると環化により再び硬化を生ずる。ある温度に於て所要の可塑性を得るには一定の處理時間が必要である。この最適時間は裝置につき夫々定める必要がある。一定温度に於て時間の経過に従ひ可塑性は最高値に近づき、それ以上加熱を續けると再び減少する。そうなるを特に可塑性の彈性部分が増して押出し及びカレンダー操作が困難

になる。最適可塑性以上に長時間加熱すると収縮が生じ同時に重量の變化として現れる程酸化を受け、生地は著しく劣化する。加熱軟化の場合には酸素が絶対に必要である。充分に熱を傳へ温度を一定に保ち酸素の濃度を大にするために、普通は 2.5~3 氣壓の外壓を加へてゐる。加壓空氣を用ひ得ない裝置を用ひる時には特に流速を大にしなければならぬ。軟化の度合は可塑性を測定して定めるのが最も適當である。2.5 乃至 3 氣壓の加壓空氣を用ひる裝置では 115°C で 45 分加熱すれば弱い軟化が起り、130°C で 40 分加熱すれば中程度の軟化が起るが、130°C で 75 分加熱するともう既に非常に軟化してしまふ。弱い軟化か中程度の軟化の場合には、加熱軟化處理は普通加硫物の物理的性質に好影響を與へる。可塑性がまずと充填劑の分散をよくすることができ(特に大きいロールの場合)、捏和機でも混合でき、從つて抗張力及び伸びは増す。しかし硬度及びモデュラスは反對に減ずる。弾性は殆ど影響されない。既に述べた如く加熱軟化が過ぎると加硫物の機械的性質が悪くなる。通常の混合ロール上に於ける處理の容易さ、カレンダー操作の際の生地の粘着性、加硫の際の層間の接着及び布との接着は何れも加熱軟化がすむにつれてよくなる。

加熱軟化はある種の物質、例へばフェニル・ヒドラジンを用ひれば 100°C 以下の温度で行ひ得るが、フェニル・ヒドラジンは非常に有毒であるから充分この豫防策を講ずる必要がある。

iii) 混 合

ブナの混合は普通の頭丈な、出来るだけ冷却をよくした、廻轉比の少いロールを用ひる。ロールは出来るだけ目幅を狭くするが、これは素練りに對してと同様混合を完全に行ふのにも有効である。

加熱軟化した或は豫め素練りしたブナの場合には、先づ大部分の軟化劑をまぜ、次に硫黃と亞鉛華を加へる。これはこれらの少量しか加へない配合劑をよく分散させるためである。それからカーボン・ブラックやその他の充填料を、残つた軟化劑と一緒にゆつくり一様に加へて行く。混合中のロールはロールの間にあるバンクが充分混練される様に調節する。これにはロールの目幅をあけてバンクの量を少くした方が、目幅を狭めてバンクの量が多く、しかもこれが一樣にロールにかまれて行かない場合よりよい結果が得られる。最後にパッチを冷却し、しばらく放置してから、目幅を狭くしたロールで強く練り促進劑を加へる。軟化したブナ S は捏和機を用ひてもうまく作業できるが、この時には分散しにくい軟化劑を前以て溫合ロールでまぜておく必要がある。熱處理したブナ S を用ひ捏和機で混合する時の時間は、天然ゴムに混合する時と殆ど同じ位である。

iv) 押出し

加熱軟化ブナ S の配合物は押出生地用軟化劑を加へておけば、普通の押出機で始めに口金を加熱して用ひて容易に作業できる。配合物をステアリン酸亜鉛でまぶしておくと、機械中の滑りがよくなり、そのため生地の温度が大してあがらなくてすむ。

v) カレンダー

壓延作業には冷いカレンダーからかなり温いカレンダーを用ひる。シートにしたリ押出しを容易にする軟化劑はカレンダー操作を非常に容易にする。多くの場合ファクテスを加へると壓延によりシートをも製し得る。軟化劑が少く填料を多量に入れたブナ S 配合物の様なものでも厚さ 1mm の滑かな氣泡の無い板になし得る。

vi) フリクション

一般にフリクション配合は強度に加熱軟化したブナ S を用ひ、その上これにはテトラリン、トルオール、又はキシロールの様な液體溶劑を 10~20% 加へると良い。この溶劑は軟かさ及び布への接着をよくし、しかも加硫や加硫物の性質に悪影響を與へない。

vii) 貼合せ

貼合せの場合、ブナ S は天然ゴムと同じ様にベンジンを用ひて拭く(ペンゾール及びトルオールはベンジンよりいくら

か有効であるが、必ずしもこれらを用ひる必要はない。

viii) 糊引及浸漬

ロールで素練りしたブナ S や加熱軟化したブナ S は揮発油にとける。配合物にいくらか軟化剤を加へると溶解度がま
す。流れのよい、ゲル状でない溶液をつくるには、活性ガス・ブラック及びファクナスはわづかしか加へてはいけない。

ix) 加 硫

ブナ S は數字ブナ及びベルブナンと同様に加硫し得る。熱加硫には硫黄を用ひ(軟質ゴム及びエポナイト)、常温では鹽
化硫黄を用ひて普通の條件で行ふ。ブナの化學組成及び分子構造が天然ゴムと異つてゐるため、加硫の進行状況は違つて
くる。天然ゴム配合物の場合には一定の加硫温度では一定時間後にモデュラス及び抗張力が最高値をとり、更に加熱が長
くなると強度及びモデュラスが減じて伸が増す。この種の『反轉現象』はブナ S では數字ブナ及びベルブナンと同様少し
か起らない。加熱時間が普通の標準よりずつと長くなつても次の表に示す様に強度及引裂抵抗の減少は比較的少く、これ
に對しモデュラスは徐々に増加する。

活性カーボン・ブラックを加へたブナ S-配合

加 硫	抗 張 力 kg/cm ²	切斷時伸 %	300% 伸に 於ける荷重	反撥彈性% (振子型)	ショアー 硬 度	引裂抵抗 kg/4 mm
0.5 氣壓 20分			加 硫 不 足			
40分			〃			
60分	11	800	8	45	48	4
80分	21	790	12	46	51	5
100分	96	800	24	50	59	13
2.1 氣壓 5分			加 硫 不 足			
10分			〃			
15分	13	795	8	45	45	4
20分	39	760	14	50	54	10
30分	177	740	48	52	64	21
40分	244	680	57	52	65	18
60分	255	630	63	52	66	18
80分	255	610	69	52	66	14
100分	251	590	69	52	66	14
140分	249	560	69	52	66	14
180分	236	500	72	52	66	14

最適加硫の點としては、強度の増加がわづかとなり、殘留伸が少く、切斷時の伸及び引裂抵抗が未だ大して減少を示さ
ない點をとるべきである。

加硫時間及加硫温度 ブナ S の場合には加硫時間及加硫温度は天然ゴムの時と比べると加硫にあまり影響しない。普通
に用ひられる加硫温度は 125～150°C で、加硫時間是用ひる加硫促進劑及び製品の強さによつて異り 10 分乃至 80 分であ
る。乾熱空氣加硫の場合は天然ゴムよりブナ S の方が時間が長くなるが、ブナ S 配合物は加硫の初期にその形狀をよく
保持するので變形するおそれはない。

d) ブナ S 加硫物の物理的性質

ブナ S 加硫物は天然ゴム加硫物に似た點が多いが、注目すべき相違もある。ブナ S が天然ゴムよりまさつてゐるのは次

の諸点である。

耐老化性、耐熱性、耐磨耗性、耐オゾン性、高温での形状保持性、耐水性(水分吸収が少い)、氣密性

i) 抗張力

填料を加へないブナ S 及び不活性の鐵物質填料を入れたブナ S の加硫物の強度は、それに相當する天然ゴム加硫物の値よりも少いが、活性及び半活性カーボン・ブラックを加へると著しいブナ-カーボン効果を示すため、天然ゴム-カーボン・ブラック加硫物の抗張力と同じ程度になるばかりかいくらかこれよりも大きい値さへ得る。

ii) 老 化

一般にブナはどの種類のものでもすぐれた耐老化性を有する。正しく作つたブナ S 加硫物は 70°C の熱空氣（ギヤー式老化試験機）中及びピラー・ダヴィスポンプ（酸素壓 21 氣壓、溫度 60°C）中に於て、最上の天然ゴム加硫物よりはるかにすぐれた耐老化性を示す。天然老化の場合も前記の促進老化試験の結果と一致する。第 1 圖乃至第 4 圖は種々のブナに於て熱空氣老化及び酸素老化の、抗張力と伸に對する影響を示したものである。

第 1 圖 70°C の熱空氣中で老化後の抗張力
(ギヤー式老化試験機)

第 2 圖 B.D.ポンプ(60°C)で老化後の抗張力
(酸素 21 氣壓)

第 3 圖 70°C の熱空氣中で老化後の切斷時伸
(ギヤー式老化試験機)

第 4 圖 B.D.ポンプ(60°C)で老化後の切斷時伸
(酸素 21 氣壓)

iii) 耐熱性

ブナはどの種類のものもネオプレンと同様に長く熱すると収縮し遂には硬化する傾向がある。天然ゴムでは多くの場合一少くとも中間状態として一加熱すると軟化し粘着性を示すが、ブナではごく稀（軟化剤を多量含んだ配合物）にしかこの様な現象を生じない。しかしこのすべての合成ゴムに共通な性質もそれらの間には著しい差違がある。耐熱性を得るには硬化を促す様なすべての因子を除き、一方硬化を遅らせる様な配合剤を用ひる。即ちモデュラスが小さく、硬度の低い加硫物を得る様適當に充填劑と加硫促進劑とを選ぶのである。例へば活性カーボン・ブラックは強度及び剛性に必要な量だけ用ひ、軟質の半活性及び不活性のカーボン・ブラックを選ぶ。促進劑としてはマーカプト級のものが適してゐるが、特にチウラムヂサルファイドを用ひて硫黄をごく少くするか、チウラムの配合量を多くして（約 3%）硫黄を用ひないとよい。次表は同じ様に作った天然ゴムとブナ S の加硫物について 4.0 氣壓（151°C）の蒸氣と 150°C の熱空氣の作用を示したものである。

40 氣壓（151°C）の蒸氣中での老化（低硫黄チウラム配合物）

	抗 張 力 kg/cm ²	切斷時の伸 %	300% 伸に 於ける荷重	シ ョ ア ー 硬 度	反撥彈性% （振子型）
天 然 ゴ ム					
老 化 前	180	590	52	53	56
5 日	105	665	18	43	46
10 日	65	620	15	43	42
15 日	60	570	13	41	36
20 日	55	550	12	40	30
25 日	50	530	11	38	27
ブ ナ S					
老 化 前	170	630	44	55	50
5 日	165	560	64	59	50
10 日	145	480	73	63	50
15 日	140	425	89	68	50
20 日	125	400	92	72	50
25 日	115	350	95	75	52

150°C の熱空氣中での老化（低硫黄チウラム配合物）

天 然 ゴ ム					
老 化 前	180	590	52	55	56
12 時間	125	510	50	49	43
24 〃	50	420	31	45	34
48 〃					
72 〃					
硬 く 脆 い					
〃					
ブ ナ S					
老 化 前	170	630	44	55	50
12 時間	117	330	110	69	45
24 〃	95	220	—	72	40
48 〃	75	125	—	73	38
72 〃	65	110	—	75	35

iv) 耐磨耗性

ブナ S 及びペルブナンはその構造が天然ゴムと異つてゐるが、それが是等合成ゴムのすぐれた耐磨耗性の原因となつてゐる。第 5 圖は天然ゴム及びブナ S のタイヤトレッドにつき、同じ條件で Nürnberg のトラックに於て或る期間走行試験

を行つた時の磨耗損失の増加を示したものである。

タイヤを暑夏乾いた車道を走らせた場合には耐磨耗性はブナの方が天然ゴムより更にすぐれてゐることは注目に値する。

v) 電氣的性質

ブナ S の絶縁用配合物の固有抵抗及破壊電圧は未々 10^{14} 乃至 $10^{15} \Omega \text{ cm}$ 及び 25 KV/mm で、天然ゴムと同程度の数値である。天然ゴムの絶縁性は周知の如くある種のカ・ボン・ブラックならば少量 (ゴムに對し 4 % 迄) 加へても悪くならない。従來の研究によればブナ S 電線用配

合物の場合にも約 10 % 迄カーボン・ブラックを加へて、その電氣的性質を悪くせず、その機械的性質をよくすることができる。これと同じ様な効果は微粒子の鑛物質充填剤の二、三についても云へる。ブナ S 及び天然ゴム加硫物の絶縁性に對する温度の影響は第 6 圖及び第 7 圖からわかる様に全く同様である。

第 5 圖 等しい條件に於けるブナ及天然ゴムの磨耗

第 6 圖及第 7 圖 ブナ S 及天然ゴムの誘電體損と固有抵抗

(1 天然ゴム, 2 ブナ S)

しかし試験する前に 100°C の熱空氣中で 10 日間老化させてから前の様な試験を行つてみると、ブナ S の性質のすぐれてゐることがはつきりわかる。

上述の 100°C に於ける老化試験は強電流電線について行つたものである。第 8 圖に示す如く、天然ゴムで絶縁した強電流電線は老化前には確かに高い絶縁抵抗を示すが、老化するとブナ S で絶縁した電線よりもその値が小さくなる。この試験の結果からブナ S は電流の流れる際に生ずる熱の影響を受けないが、天然ゴムではこのため明かに機械的及電氣的性質が悪くなることがわかる。

ケーブル外被又は絶縁用の配合物ではその水分吸収が多くの場合重要な意義を有する。ブナ S はこの兩方の性質が天然ゴムよりすぐれてゐる。普通の市販されてゐるブナ S の水分吸収は天然ゴムの約 65 % に過ぎず、最上の脱蛋白天然ゴムと

第 8 圖 天然ゴム及ブナの絶縁抵抗の比較
1 天然ゴム老化前、1a 天然ゴム老化後
2 ブナ S 老化前及老化後

第 9 圖 天然ゴム及ブナ S の水分吸収量の比較
1 ブナ S: 2 天然ゴム

同程度である。

次表は天然ゴムと合成ゴムの主要な電気的性質をその他のプラスチックと比較して示したものである。⁴⁾

	20°C に於ける 固有抵抗 Ω cm	20°C 50 サイクルに於ける $\tan \delta$ (誘電体損) 填料を加へないもの	20°C 50 サイクルに於ける $\tan \delta$ (誘電体損) 加へたもの	20°C 50 サイクルに於ける 誘電率 填料を加へないもの	20°C 50 サイクルに於ける 誘電率 加へたもの
ペルブナン	$10^6 \sim 10^7$	—	—	15~20	
ブナ S	$10^{14} \sim 10^{15}$	0.0009	0.003~0.03	2.9	2.9~7
数 字 ブ ナ	$10^{14} \sim 10^{15}$	0.0007	0.006~0.03	2.9	2.9~7
天 然 ゴ ム	$10^{14} \sim 10^{15}$	0.001	0.005~0.01	2.7	2.9~7
イゲリット V P	$10^{12} \sim 10^{14}$	0.01		3.6	
オパノール B	10^{16}	0.0003		2.7	
ポリスチロール	10^{16}	0.0001		2.3	

vi) 活性酸素との作用

ブナ S 加硫物をわづか伸した状態でオゾンに作用させた時の抗張力の減少を同様にした天然ゴムと比較すると、ブナ S の方が約 4 倍すぐれてゐる。

耐日光龜裂についての試験ではブナ S には純オゾンに對して示した程の優越性は認められない。天然ゴムと同様オゾケライト又はパラフィンの様な適当な防止劑を 1~1.5% 加へると、日光龜裂に強い加硫物が得られる。

vii) 弾 性

今日迄知られてゐる合成ゴムの中でブナ S はその弾性が最もすぐれてゐる。この點に於ては天然ゴムに最も近く、このためドイツでは特にタイヤに使用されてゐる。

加硫ゴムは外力が加はると周知の如く弾性變形をなし、外力を除けば出来るだけ速かに且完全にもとへ戻るべきものである。残留歪の大きな程、加へられた變形エネルギーの内で内部摩擦—所謂減衰—を生ずるのに消費される量が多いのであり、この内部摩擦に消費されたエネルギーは有害な發熱として作用する。ブナ S は耐熱性が大きいので、特に 80~150 °C に長く保つた後では、その弾性は天然ゴムよりはるかにすぐれてゐる。静荷重を加へた時のこの残留歪の少い性質は例へばバッキングに利用する場合に重要となる。第 10 圖及第 11 圖はこの様子を示したものである。

第 10 圖は一定時間荷重を加へた時と除いた時のブナ S 緩衝器の變形の様子をごく概念的に示したものである。荷重を加へると直ちに 1 から 2 へと變る。2 乃至 3 は 5 日間荷重を加へた時の流れを示し、3 乃至 4 の直線は荷重を除いた直後の

變形で、これは更に 4 から 5 迄の後期流れの量だけ増加する。點 5 から點 1 迄の距離が殘留歪をあらはす。

第 11 圖はブナ S 加硫物についての實際の測定結果を示すものである。この測定は -20 乃至 $+120^{\circ}\text{C}$ の温度範圍に亘り同じ様に作った天然ゴム及びペルブナンの加硫物と比較して行つた。この場合試料は各 5 日間その温度に保つた。

ブナ S に関し上に述べたことは最近“ブナ SS”なる商品名で知られてゐるもつとスチロールの量の多い共重合體についてもあてはまる。これらの製品の加工性並びにこれから作った加硫物の物理的性質は重合條件を變へることにより廣く變へることができる。一般にスチロールに富んだ製品はスチロールの少いものより加工性がよく(加硫前の可塑性及粘着性が大)、又カーボン・ブラックや充填劑を加へない加硫物の強度が大きい。

第 10 圖 耐 變 形 性

第 11 圖 殘留歪と温度との關係

e) 應用分野

ブナ S はその特性により天然ゴムに對して一聯の長所がある。

ゴムの用途として最も重要なものは車輛のタイヤである。ブナ S はタイヤの材料としての條件をみたしてゐる。しかし高度に發展し非常に合理化されてゐるタイヤ工業にこの新材料を用ひる場合、困難な問題が生じ、その一部は今尙未解決であることも當然と云へよう。

實用研究によると天然ゴムのタイヤより 20~30% すぐれた耐磨耗性を有するタイヤができるといふ。

耐熱、耐壓性の彈性パッキングの方面はブナ S の出現によつて進歩し蒸氣及熱湯の導管のパッキングとして充分役立つ

ことが判つた。又ブナ S は石棉その他の材料と組合して利用されて成功をみてゐる。ブナ S は耐熱性であり且耐磨耗性で水であ、高温の品物を運搬するコンベヤ・ベルトにも適してゐる。電線工業に於てはブナ S は耐老化性及耐熱性がよく分の吸収が少ないので、優秀な絶縁材料として興味を惹いてゐる。このためブナ S は強電及弱電の兩方に利用されてゐる。更にキャブタイヤ・ケーブルの外被としても適して居り、海底電線に於てもブナ S 絶縁用配合物は水分吸収が少ないので實用の域に達してゐる。

文 献

- 1) O. Bächle, Kautschuk, 1937, 13, 174
- 2) H. Hagen, Kautschuk, 1938, 14, 203
- 3) H. Roelig, Elektrotechn. Zeitschrift, 1938, 59, 172
- 4) H. Roelig, Technische Eigenschaften von synth. Kautschuk, Z. VDI, 1938, Bd. 82, 139 ff.