紡績用合成樹脂ローラ及びエプロンの研究*

(第2報) 合成ゴムローラの化学組成

(昭和27年4月7日受理) 会 員 荒 井 溪 吉**

// 荒 井 定 吉***

→ 摘 要 ←

研究目的

目下紡績各社において真剣に研究を進めている、所謂ゴムローラが、普通の天然ゴムでなく合成ゴムであることは誰でも知っているが、合成ゴムにも各種多様がある。米国又は英国等で実際に紡績工場で成功を収めているものが果してどんな合成ゴムの製品であるか、その実態を掴み大方の参考に資するのが本研究の目的である。

研究結果

各社の好意により入手した、米国 Armstrong のエプロン及びローラ、DyCo のエプロン、英国 Vulcascot のローラ及びエプロンにつき実態診断を行つた結果、次の構造式を持ったものが合成樹脂性紡績用ローラの骨幹をなす一つであることが知れた。

なお合成ゴムで天然ゴムと同様、温度、湿度、圧力、機械的歪、時効、充填物の種類及び量によつて、紡績に極めて影響する透電率、力率、導電率、弾性的諸性質が異なるものであるから、これ等についても十分な研究を要するが、実験に供した資料には微量の硫黄を含み、結合硫黄として特種な物理的構造を与えていた。

1. ま え が き

目下紡績各社で人員節減、補修費節減、操業の合理化等を目的として真剣に研究されている所謂ゴムローラが、イソプレン $\{-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\}_n$ を主体とした、天然ゴムに加硫した普通のゴムでないことだけは紡績人の誰もが知っているが、合成ゴムだとすれば果してどんな種類の合成ゴムを使っているのか、又使うのがよいかは発表されていない。この問題は紡績各社の合理化の一環として極めて重要なもの一つであり、恐らく各社で真剣に研究されていることと思われるが、社外秘で深く研究室の秘扉の裡に収められているので外に知られていないのだと思う。

私は数年前からこのローラに注目し、既に昭和23年の本学会の秋季講演会でその一端を述べたが、その後各社の御好意によつて各種の合成ゴムローラを入手することが出来たので、これ等を資料として目下輸入され我国に試用されている合成ゴムローラについて、その性能の解析を引続き試みている。今回はその材料が何であるかを調べた結果の一部を簡単に報告する。紡績人各位、並び

に合成ゴムローラの製作者に何等かの参考になれば幸いである。

2. 診 断 準 備

私は既に15年前に天然ゴムを主体とした紡績ローラを試用して綿糸紡績実験を行つたが、そのときは完全に失敗に帰した。元来天然ゴムが結合硫黄(Bonnd Sulpher)の量如何により弾性的性質が変ることは勿論、紡績の際に等閑視出来ない熱伝導率、耐摩耗性、透電率、力率、導電率、脆化性等が硫黄量、加硫促進剤、酸化防止剤、その他の充填物の多寡によつて大いに異なることは、既に Müller, Debye, Abadie, Kauzman, Tayter, Maxwell, Wagner, Kemp, Scott, Gemant 氏等の基礎的実験によつてある程度明らかにされているが、その際の失敗の原因の主となるものが、紡績ローラの反復回転することによる機械的歪と弾性的時効的变化、脆化性透電率等の変化の総合したものにあつたようで、特にその長期連続使用による性質の変化が悪かつたように覚えている。(絹紡式ローラは天然ゴムで成功しているが、これは別の機会にのべる)

* Some studies on synthetic resin rollers and aprons for spinning machine. (No 2, Chemical analysis of these roller and apron)

** K. Arai Member 慶応大学兼東京大学

*** S. Arai // 東京工業大学

合成ゴムについても当然これらの諸性質は天然ゴム以上にセンシブルであるわけであり、これ等の相関々係についても既に多くの研究が反復されているが、これ等の性質の変化と実際の紡績工場内における操業環境とがよく吻合したものゝみが、紡績用合成ゴムローラとしての適性を備えることは勿論である。しかしこれ等の弾性的諸性質、透電率、力率、導電率等の重要性質が、同時に原料合成ゴムの化学的組成とその物理的構造如何によつて異なることも又必然である。それで先づ比較的良好かつ実用に供されている米国の DYCO, Armstrong, 英国の Vulcascot の各ローラがどんな合成ゴムであるかを調べて見た。(我国に目下試作されているものについても二、三調べたが発表は差控える)

合成ゴムといつてもその種類は極めて多い。1930年ナイロンで有名な Carothers がクロロプレン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$) から製造することを始めて以来、各種各様の合成ゴムが世界に紹介されている。すでに世界の天然ゴム生産量 1,700,000 t に対し合成ゴムは 900,000 t 以上になつている。昨年度米国においてだけでも G. R. S type が最も多く、月間約 63,000 t Butyl が 6,000T/M, Neoprene 5,000T/M, Nitriltype が 1,500 T/M, 即ち年間では 800,000 t を越し、米国では天然ゴムの使用を超過し値段も寧ろ廉い。ドイツの Buna, S も有名だが、その他最近では I. G. からアクリル酸ブチルとブタジエンとの反応生成物、アクリルアミドとブタジエンの重合体、バイエルからエチレングリコールとアジピン酸及びナフタレン 1.5 ダイアミンの重合体で“Vulollau”という新種を出し、アクリル酸エチルとビニルクロロエチレンの結合した Lactoprene E. V., アクリル酸ブチルとアクリルニトリルの結合した。

“Lactoprene” BN の新種も既に紹介されている。その他実験室で試作されているものを加えると大変な数になるはずであり、丁度合成繊維とその様子は似ている。問題の品はこれら市販の合成ゴムのどれかである筈である。

3. 実験結果

実験材料数種につき定性並びに定量分析をして見た結果、如何なる元素から成り立っているかを判つた。(この方法その他は普通の合法的方法で本会々員には特に必要がないから省略する) この結果特記すべき事項は塩素がなく、硫黄及び窒素が明らかに定性的に検出されたことである。窒素が含まれていることは単なるブタジエン系統の Buna, S. G. R. S. の系統でないことが知れ

る。硫黄は普通のゴムと同様、弾性的性質を調整するため結合硫黄として加硫使用したものに相違ない。窒素を含む合成ゴムとすると

Perbunan, Lactoprene BN, Vulcollan その他があるが、その他の成分の分析結果並びに概物質の燃焼時における臭気から判断すると、概ね Perbunan であることが理解される一プラスチックの簡単な判断法として、燃焼法、臭気法は極めて有意義であり、厄介な分析にたよらずともある程度の綜合知見を有するとき、簡単に弁別し得ることは既に村上健吉氏によつて紹介されている一更に一部をそのまま窒素分析をすると窒素 7.25% を示した。

このことは使用したペルブナンの重合時における、アクリルニトリル ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) とブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) のモル比が 1:3 以上に前者(アクリルニトリル)を多く含むことを知る。

即ち

が目下注目されている輸入紡績用ゴムローラの骨格の一つである。

たゞ硫黄の量については資料により多少の差異ある如く認めた。このことは結合硫黄の量により弾性的性質等を変更するために加減したものと思われる。

4. 実験結果の考察

該合成ゴムローラは目下米国で最も大量に製造され我国にも最近多量に輸入されつゝある G. R. S. 系統のものでなく、アクリルニトリルとブタジエンの共重合体である Perbunan 系統のものであることは、紡績操作上忌避せらるべき静電気の発生量、連続してローラが回転しつゝ荷重を受けることから生ずる機械的歪、時効、圧力変化並びに温湿度の相違による透電率、力率、導電率の変化等と深く関連するところがあるはずであり、且つその硫黄の微量の変化があることは、天然ゴムと同様結合硫黄の量の多寡によつて弾性的性質及び電気的性質が変化するため目下適性量の算出に苦心している途上にあるとも思える。

Shawinigan ブラックや、R-40ブラックのようなカーボンブラックを入れると、天然ゴムや G. R. S. の合成ゴムの導電率を変化することは、Guth によつて研究されており、Perbunan 等において、この効果如何も当然問題となる点であるが、本実験においては合成ゴムの何たるかを検出することを主眼としたため、遊離カーボン

ブラックの量の詳細な検討を行わなかつたが、これも電氣的性質その他に関連し詳細に検討すべき問題の一つであらう。

5. 結 論

1) 目下注目されている合成樹脂紡績ローラとエプロンの輸入品につき実態診断を行つた結果、Perbunan、即ちブタジエン、アクリルニトリル共重合体

が一つの骨格であることが知れた。しかもローラもエプロンもその骨格は同じものであつた。

2) アクリルニトリルとブタジエンのモル比は 1 : 3 よりアクリルニトリルが多い。

3) 各種の合成ゴムの中何故にペルブナン、ブナNを使うようになったかは勿論相当突込んだ基礎並びに応用研究の結果と思われるが、少なくともペルブナンが窒素の存在によつて電氣の固有抵抗が他のものと桁違いに少く、参考表に明らかな如く他のゴムの電氣固有抵抗が10の十数乗であるのにペルブナンは10⁶~10⁷である。誘電率が2~5倍も良いことが第1報に述べた静電氣の発生量とにらみ合わせて紡績によい結果をもたらすことが一因であるように思える。

参考表1 合成ゴムの電氣的性質

ゴムの種類	固有抵抗 20°C Ω cm	誘電率 20°C 50cyl	
		配合剤を 含まず	含 む
天 然 ゴ ム	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	2.7	2.9~7
ブ ナ N	10 ⁶ ~10 ⁷	15	20
ブ ナ T	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	2.9	2.9~7
ブ ナ 85	10 ¹⁴ ~10 ¹⁵	2.9	2.9~7
イグリットPCU	10 ¹² ~10 ¹⁴	3.6	
オパノール	10 ¹⁶	2.7	
チオニール	10 ¹²	4.6	
ネオプレン	10 ¹²	7.2	
ポリスチロール	10 ¹⁶	2.3	

4) 合成ゴムは多種多様であり、紡績用ゴムローラ・エプロンに適するものは今後各種のものが製造されるであらうが、以上は一応実験から実用の域にまで進みつつある一例であるので注目の要がある。

5) 合成ゴムは天然ゴムと同様、同一種類のものであっても温度、湿度、圧力、機械的歪(時効)可塑剤、充填物の種類及び量によつて、その透電率、力率、導電率、弾性的性質が大いに異なるものであるからこれ等の基礎的研究を十分に行うと共に紡績工場の温湿度、ローラ荷重、その他実際の運転操作に関連し十分入念な研究を反復すべきであり、その原因を掴まずして単に該ローラを仕掛けた場合の見掛けの糸切の多寡に簡単に迷わされることに大いに慎しまねばならない。

以上、輸入紡績用合成ゴムローラ並びにエプロンの実態診断の一部を紹介した。関係各位の参考となれば幸いである。なお本研究は東大生産研究所長兼重教授を首班とする文部省科学試験研究「精紡機の高効率化」の一部である。この機会に際し御礼を申し上げる。

参 考 文 献

村 上 健 吉訳	プラスチックス
久 保 亮 五	ゴ ム 弾 性
藤 岡 由 天	物 質 の 究 極
神 原 周	実験材料としてのゴム
岡水夫、大川章哉	高分子物理序説
櫻 田 一 郎	高分子化学概論
小 谷 正 雄	分 子 物 理 学
R. Houwink ;	Elastiaty Plasticity & Structure of Material.
R. E. Burk ;	The chemistry of large molecules, Limond ; Industrial Plastic.
R. Houwink ;	Chemie und Technologie der Kunststoffe.