

この  $a_E$ ,  $a_A$  は粒子の大きさに関係するもので第1表の如く粒子の大きさが大となると共に  $a_E$  は小さくなり,  $a_A$  は大きくなる. 又この場合も  $\Lambda$  (poise 単位から求めた衝突回数) と  $E$  (cal) は直線的な関係をなし, 既報の関係<sup>3)</sup> があてはまるのは興味深い.

$$E = 1820A + 5200 \dots \dots \dots (8)$$

即ち充填剤の作用はゴムの見掛けの分子量を増大したことになるが, 温度の影響でも同様の関係があると云える.

文 献

- 1) Alphonse Pechukas and F. W. Gage; *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 370, (1946).
- 2) 古川・富久: 日本ゴム協会誌 **21**, 46 (1948)
- 3) 富久・古川: 可塑性と熔融粘度の關係に就いて, 日本ゴム協会誌投稿中  
(昭和24年2月28日受理)

## 充填剤が加硫ゴムの弾性に及ぼす 影響について

On the Effects of Fillers on the Elasticity of Vulcanized Rubber

西 田 政 三 ・ 古 川 淳 二

Masazo Nishida and Junji Furukawa

加硫ゴムの弾性の充填剤による變り方は實用的にも理論的にも興味がある. Guth, Smallwood 等は弾性率の充填剤に依る増加はその濃度にのみ依存し, 球状粒子では粒子の大きさに無関係であるとして, ゴム中充填剤の濃度  $C$ , 純ゴムの弾性率  $E_0$  とすると

$$E = E_0(1 + 2.5C + 14.1C^2 \dots \dots)$$

で表はされるとしているが, その實驗的證明には不明瞭な所が多い.

我々はゴム分子の一部が充填剤表面に密着し, 一種の物理的架橋が充填剤表面を介して起ると考え次の如き理論式を導いた. 純ゴムの張力  $M_0$  は伸び  $\lambda$ , 架橋間分子量  $M_c$ , 原ゴム分子量  $M$  のとき Flory により

$$M_0 = \frac{\rho RT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \dots \dots \dots (1)$$

で與えられる. 充填剤を含んだ場合も同様に

$$M = \frac{\rho RT}{M_c'} \left(1 - \frac{2M_c'}{M}\right) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \dots \dots \dots (2)$$

となる. 充填剤によつてゴムの單位體積當りに増える架橋の數は粒子表面積  $\alpha \text{ cm}^2$  當り1個とし, 比表面積を純ゴム分に対する容積比  $C$ , とすると

$$M_0' = M_0 / \left( 1 + \frac{M_0 S}{N \rho \alpha} C \right)$$

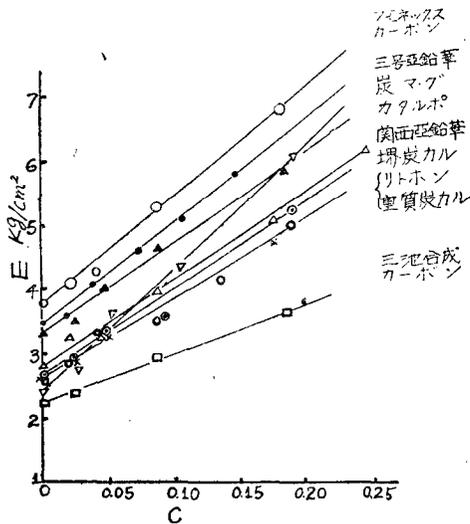
此の関係を(2)に入れると弾性率  $E = M/\lambda - 1/\lambda^2$  は

$$E = E_0 + k T S C / \alpha \dots\dots\dots (3)$$

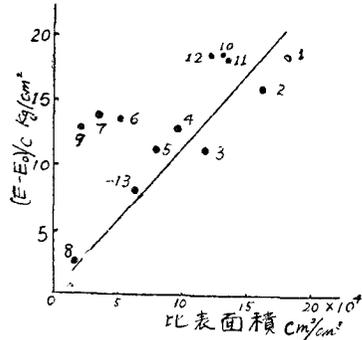
k; ボルツマン恒数 T; 絶対温度

之を實驗するため張力 M の伸び  $(\lambda - 1/\lambda^2)$  に對する傾斜より E を求め、これとゴムに對する濃度 C との關係を見ると第1圖の通りとなり、相當高濃度迄濃度に比例する事が分つた。然して弾性増加係數  $(E - E_0)/c$  は充填劑により異り、その比表面積 S との關係をプロットすると第2圖の如くなり、大體の傾向は比表面積と共に直線的に増加する様である。しかし相當の偏りがあるので更に研究を要するが、しかし一定でない事は明と云える。

第1圖 E と充填劑濃度の關係



第2圖  $(E - E_0)/C$  と比表面積の關係



次に充填劑の作用として興味のあるのは伸び  $\lambda$  の大きい場合の特異性である。尤も充填劑のないときでも  $\lambda$  の大きいときは M は  $\lambda - 1/\lambda^2$  に比例せず更に高次の項が現れ、久保氏による次の通りである。

$$M = A + E_0 (\lambda - 1/\lambda^2) + E_0' \left( \lambda^3 + \frac{1}{3} - \frac{4}{3} \frac{1}{\lambda^3} \right) \dots\dots\dots (4)$$

實驗結果によるとこの關係はよく保たれることが判つたが、 $E_0$  は加硫と共に大となるに反し  $E_0'$  はあまり變らない。又充填劑を加えても M と  $\lambda$  の關係は(4)式の如くなるが、此のときは  $E'$  は濃度 c と共に増し又比表面積と共に増す事が判つた。即ち張力 M は結局次の如くなる。

$$M = A + \left( E_0 + a \cdot \frac{k T S C}{\alpha} \right) (\lambda - 1/\lambda^2) + \left( E_0' + b \cdot \frac{k T S C}{\alpha} \right) \left( \lambda^3 + \frac{1}{3} - \frac{3}{4} \frac{1}{\lambda^3} \right) \dots\dots (5)$$

此等の實驗結果を表示すると第1表の通りである。

第 1 表

No.	充 填 劑	比表面積 cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup>	(E-E <sub>0</sub> )/c kg/cm <sup>2</sup>	(E'-E <sub>0</sub> ')/c kg/cm <sup>2</sup>
1	炭 マ グ	17.8×10 <sup>4</sup>	18.0(10分) 18.0(30分) 18.3(15分)	3.3 (10分) 3.5(30分) 3.3 (15分)
2	三 號 亞 鉛 華	14.9×10 <sup>4</sup>	15.2(10分) 12.8(50分) 15.9(15分)	2.32(10分)
3	チ タ ン 白	11.6×10 <sup>4</sup>	11.0(10分)	1.92(15分)
4	リ ト ホ ン	9.4×10 <sup>4</sup>	12.0(10分) 12.9(15分)	1.14(15分)
5	關 西 亞 鉛 華	7.6×10 <sup>4</sup>	11.25(10分) 13.6(15分)	1.57(15分)
6	堺 炭 カ ル	5.1×10 <sup>4</sup>	15.6(10分) 17.1(30分) 13.5(15分)	1.52(10分) 1.81(15分)
7	カ タ ル ボ	2.9×10 <sup>4</sup>	13.6(10分) 13.9(30分) 16.75(15分) 12.5(50分)	1.32(10分)
8	ネ オ ア ル コ ン	1.4×10 <sup>4</sup>	2.4(30分)	
9	重 質 炭 カ ル	2 ×10 <sup>4</sup>	13.0(10分) 7.9(35分) 12.6(15分)	0.53(10分) 0.70(15分)
10	コ ス モ ス 20 カ ー ボ ン	13.2×10 <sup>4</sup>	17.8(15分)	
11	フ モ ネ ッ ク ス カ ー ボ ン	13.4×10 <sup>4</sup>	18.1(20分)	2.15(20分)
12	野 口 カ ー ボ ン	12.1×10 <sup>4</sup>	18.6(10分)	
13	三 池 合 成 カ ー ボ ン	6.1×10 <sup>4</sup>	8.0(15分)	0.99(15分)

〔主〕 ( ) 内は 140°C の加硫時間。比表面積測定は富久氏に依る。

以上の結果充填剤の作用はその表面におけるゴムとの密着の結果一種の物理的の加硫を考えてよいが、化學的の加硫に比べて伸びの大きいところでは特に弾性の大きく出る特長があると云える。

(昭和 24 年 2 月 28 日 受 理)

## 生體組織中のビタミン B<sub>1</sub> 定量法に 關する研究

Studies on the Determination of Vitamine B<sub>1</sub> in Living Tissue.

近藤金助・満田久輝・岩井和夫

Kinsuke Kondo, Hisateru Mitsuda and Kazuo Iwai

生體組織中の B<sub>1</sub> を正確に定量するには、第一に完全に且つ安定に B<sub>1</sub> を抽出する事が肝要である。従來抽出剤としては鹽酸、硫酸、醋酸並に酒精が用いられているも、特に抽出條件を詳細に究めた報告は極めて少ない。ここに於て著者等は 0.1%醋酸(pH 3.5)、鹽酸(pH 3.5 並に 4.5)、枸橼酸緩衝液(pH 4.5)並に醋酸緩衝液(pH 4.5)を抽出剤として、その各々の抽出能