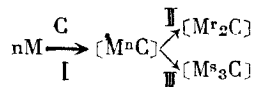


を説明するために概略次の如く考えてみた。



此處に、Mはスチレン分子、Cは硫酸分子を表わす。第一段階の反應は、スチレン分子數個が、硫酸分子と或程度強い結合を作る反應であり、此の反應が律速段階であると考え、而して更に此の反應は、スチレンの濃度に餘り關係なく進行し、且つ有効硫酸分を消費して行くと考えると、(2)式を説明することが出来る。II、IIIの反應は明に競争的に起ることを表わしているから、二量體と三量體の生成量の割合が一定であることを説明することが出来る。有効硫酸分の減少は、硫酸とスチレンが或る程度以上に強固な結合を作るような場合には當然起ると考えられる。

文 献

- 1) R. Stoerner, H. Kockz; Ber. **61**, 2330 (1928).
- 2) H. Staudinger, A. Steinhof; Ann., **517**, 35 (1935).

(昭和 24 年 3 月 1 日 受理)

充填劑の生ゴムの可塑性に及ぼす影響について

The Effect of Fillers on the Plasticity of Natural Rubber

富久宏太郎・古川 淳二

Kotaro Tomihisa and Junji Furukawa

(理論的考察)

今ゴムと粒子の界面は相當強く密着し變形に對し滑りが起らぬとすると、粒子は多數のゴム分子と密着し之が塊りとなつて舉動するから、小さなゴム分子中に充填劑を核とした大きいゴム分子が點在することになる。かかる系の取扱としてこの大小2種のゴム分子の平均の分子量を考え、之を既報の可塑性粘度—分子量の關係に擴張する。純ゴム分のみ 60°C の可塑性粘度 η_0 とその數平均分子量 M の間には次の關係がある。

$$\log \eta_0 = k M^n \quad n=0.816 \quad k=0.000465 \dots \dots \dots (1)$$

今充填劑がゴム 1cc に對し (Ccc だけ入るとし、粒子の比表面積を $S \text{ cm}^2/\text{cc}$ 、1 箇の密着點の必要面積を $\alpha \text{ cm}^2$ 、又 N をアボガドロ數、 ρ をゴムの密度(g/cc) とすると充填後のゴム分子の數平均分子量 M' は次の如くなる。

$$M' = \frac{N\rho}{N\rho/M - SC/\alpha} = \frac{M}{1 - \frac{SCM}{N\alpha\rho}} \dots \dots \dots (2)$$

この M' を(1)式の代りに用いると、

$$\log \eta = k M^n (1 - \text{SCM}/N\alpha\rho)^{-n} \approx k M^n (1 + n\text{SCM}/N\alpha\rho) \cdots \cdots (3)$$

$$\text{故に } \log(\eta/\eta_0) = nk M^{1+n} \text{SC}/N\alpha\rho \cdots \cdots (4)$$

この式が充填剤作用の理論式であり実験(I)―(IV)の結果を満足す。又 1 密着点の面積 α は $25\text{\AA}^2$ となりゴム分子の断面積 $9\text{\AA}^2$ と同じオーダーになり之も合理的である。

〔實 験〕

(I) 充填剤の影響：充填剤を加えると粘度は増加し次の関係を満足する。

$$\log(\eta/\eta_0) = KC \cdots \cdots (5)$$

茲に η_0 は充填剤なしの生ゴムのみの可塑性粘度であり、 C はゴム 100 に對す充填剤の容量 % でその時の粘度が η である。

(II) 充填剤の大きさ と 粘度上昇：前述の様に粘度上昇率 K は粒子により異なるのであるが、先づ粒子の大きさとの関係を調べてみた。茲には Air Permeability¹⁾ による比表面積を用いたが之では分散の問題もなく、前述の様に粒子の表面積が重要であるので、むしろこの測定法が適當と考えられる。之によると粒子の直径 d が大なる程即ち比表面積 S が小なる程 K の値は小さくなると云う重要な結果を得た。茲に K_{60} , K_{80} , K_{100} は夫々 60° , 80° , 100°C の K の値を意味する。

第 1 表							
	$d(\mu)$	$S(\text{m}^2/\text{cc})$	K_{60}	K_{80}	K_{100}	a_E	a_A
リ グ ニ ン	5.57	1.075	7.5	5.0	3.2	0.6	-0.32
カ タ ル ボ	2.10	2.86	13.5	9.3	6.1	0.73	-0.45
タ ル ク	1.25	4.81	17.0	11.6	7.6	1.07	-0.55
炭酸カルシウム	1.17	5.13	19.5	14.2	11.0	14.5	-0.77
リ ト ホ ン	0.644	9.38	26.0	16.4	12.5	1.37	-0.72
フ モ ネ ッ ク ス	0.525	13.40	32.0	21.0	14.8	2.23	-1.24
チ タ ン 白	0.514	11.65	33.0	24.0	18.5	2.65	-1.47
炭酸マグネシウム	0.50	12.3	15.5	11.3	8.8	2.10	-1.12
辨 柄	0.33	18.2	45.5	32.0	25.0	3.10	-1.64

(III) 充填剤の粘度上昇効果と生ゴムの粘度との関係：以上の関係は溶媒に當る生ゴムの粘度にも無関係でないことが分つた。即ち粘度上昇係数 K は生ゴムの粘度の大きい程大きく、例えばフモネックスでは $\log \eta_0$ が 4.68, 3.50, 3.13 の時 K は夫々 32.0, 4.2, 3.0 となる。

(IV) 充填剤を入れた生ゴムの粘度の温度係数に就いて：充填剤を混入した試料でも温度の上昇と共に粘度は減じ既報²⁾ の如く(6)の Andrade の式があてはまる。

$$\log \eta = A + E/2.303 RT \cdots \cdots (6)$$

處でこの場合充填物の可塑性粘度が A と E のどちらに作用するかは興味ある所で、調べてみると充填物の填料と共に E は直線的に増大し、 A は直線的に減少することが分つた。

$$E = a_E C + 14.65 \quad A = a_A C - 4.93 \cdots \cdots (7)$$

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 Λ (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³⁾ 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, 球狀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 λ , 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 α cm² 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