

よからうから、前述のようにこの場合の分布は大体 dbl. exp. dis. とみなしてよいと結論される。その直線と点線との交点の縦座標 $S_{.187}$ は母最確値 Θ^* の推定値であり、200 箇の測定では Θ^* は標本最確値 S^* で近似されるとすれば、計算の結果たる 187.2 とのよい一致がみられる。その他、(3) より

$$\sigma' = \frac{S_{.01} - S_{.99}}{\log(-\log 0.01) - \log(-\log 0.99)}$$

で、かつ $\sigma = \frac{\pi}{\sqrt{6}} \sigma'$ なるところから

$$\sigma = \frac{\pi}{\sqrt{6}} \frac{S_{.01} - S_{.99}}{1.5272 + 4.6002} = 0.209(S_{.01} - S_{.99}) \quad (4)$$

となる。図 1 で直線が横座標 .01 ならびに .99 を載る縦座標はそれぞれ 203, 138 であるから、 $S_{.01} - S_{.99} = 203 - 138 = 65$ を (4) に代入して

$$\sigma = 13.59$$

をうる。σ も sample size が 200 のときは s でおきかえうるものとすれば、この σ は計算による標本標準偏差 $s = 13.70$ とよく合っている。

以上のように、図 1 で直線性が認められれば、 S^* および s は正規の計算によらずとも大略の値は容易に求め得られるという利点のあることも知られよう。なお図 1 の右側に (4) 式右辺の数を豫め目盛っておけば、同図左側の S のとり方で scale parameter さえ同一であれば location parameter の如何にかかわらず、更に簡単に引算によつて s を求めることができるはずである。

4. あとがき

dbl. exp. prob. paper についてのごく基本的な事柄を述べ、併せてゴムの引張試験に応用する途を開いたつもりであるが、将来少数の試験による data のまとめ方として発展せしめたいものと考えている。いいかえると、本報では事後の検定という点に主眼をおいたものであるから、更に 1 歩を進めて推計的な応用面へも研究を進めてみたいと思うものである。

終りにこの種問題に関して hint を與えて頂き、種々質疑にも応じて下さつた State of New York, Public Service Commission の Dr. B. F. Kimball, ならびに色々と相談相手になつて頂いた東大教授平田森三理博に厚く感謝する。

引用文献

- 1) 統計科学研究会編, “新編統計数値表,” pp. 47-8, 河出書房, 昭 27.
- 2) B. Epstein: *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2289 (1948).
- 3) W. B. Spurr, and D. R. Arnold: *J. Am. Stat. Assn.*, **43**, 127 (1948).
- 4) J. Sherman, and W. J. Morrison: *ibid.*, **45**, 87 (1950).
- 5) B. F. Kimball: Private communications to the author.
- 6) 加瀬滋男: 日本ゴム協会誌, **25**, 168 (1952)

ゴム加硫剤としての多硫化化合物の研究

(第 14 報)

(昭和 27 年 7 月 11 日受理)

河 野 武

第 14 章 硬化性を防止せるデベンゾチアジル・チサルファイド～硫黄共融物のゴム加硫剤としての効果

第 1 節 DM-S 共融物の硬化性の防止

既述 (第 12～13 章) の如くデベンゾチアジル・チサルファイド～硫黄共融物はゴムに対し加硫能力が大である

(第 12 報) と共に可塑化作用をも併有 (第 13 報)、加硫剤として工業上有用なるものの如く考察されるのであるが、欠点としては比較的不安定の物質であり時間の経過と共に硬化する性質を有することである (第 13 報)。斯る硬化現象は該共融物を工業上使用するに際し不便を伴うので筆者は之を防止する方法について考究した。

種々実験を試みたが結論として常温で半固状を呈する油脂類を反応の際分散剤として添加する方法が極めて効

果的であつた。

(1) ワセリンを使用する方法

DM と S との混合比を 20:80 (重量比) とし、之にワセリン (日本薬局法黄色ワセリン) を第 59 表に示す如く添加して加熱熔融せしめ其後攪拌しつつ冷却する。減耗量は殆どない。生成物の性状は第 59 表に示す如くである。

(第 59 表)

試料符号	ワセリン添加量	生成物の性状
A	100	ワセリン多量に過ぎ均質なる混合物が得られず。生成物は6ヶ月を経過するも硬化せず。
B	50	暗褐色の軟き樹脂状物質。6ヶ月を経過するも硬化せず。
C	20	Bよりも稍硬き樹脂状物質、6ヶ月を経過しても殆ど変化なし。
D	10	黒褐色樹脂状物質、稍硬化の傾向あり。
E	7	硬化性を有する樹脂状物質。
F	5	同上

(2) グリースを使用する方法

ワセリンの代りにグリースを使用しても同様の結果が得られる。種々実験の結果、第 60 表の混合比率 (重量比) のものが硬化性なく、且藥品の割合が工業的使用上からも便利であるので、該生成物を PS 1 号 (PS は "Plastic Sulphur" の意) と命名し、以下に記述する如く本物質の加硫剤としての性能を検討した。

(第 60 表)

硫 黄	DM	グリース	計
70%	17.5%	12.5%	100%

尙グリースはカップグリース (灰分 5.2%) を使用した。

第2節 PS 1号の加硫剤としての性能

DM~S 共融物の生ゴムに対する加硫剤としての性能については既に第 12 章 (第 12 報) に述べたので、本節に於ては屑ゴム、再生ゴム或はミーロ・ラブ (Mealorub) 等を使用せる配合に於ける PS 1 号の効果を検討する (配合に使用せるロールは第 13 章第 1 節記述のものと同じであり、配合ゴムの可塑性の測定法も同節記述の方法

によつた)。

(1) 再生ゴムと生ゴムの併用配合

第 61 表の配合により A, B 2 種の試料を作成した。

(第 61 表)

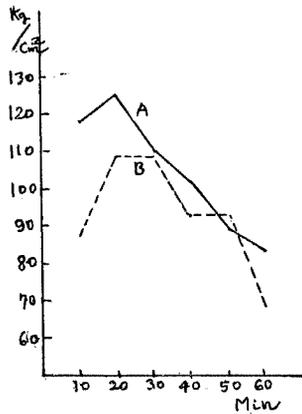
配合符号	A	B
FAQ	25	25
再生ゴム (タイヤ)	60	60
亜鉛華	5	5
炭酸カルシウム	5.76	5.76
ステアリン酸	1	1
グリース	—	0.34
促進剤 DM	0.53	1
硫 黄	—	1.9
PS 1 号	2.71	—
計	100.00	100.00
可塑性	4.35	4.74

A 試料は PS 1 号を加硫剤として使用せる配合、B 試料は夫々相当する量の DM、硫黄、グリースを使用せる場合であり、A 試料との比較の目的で作成した。両試料の可塑性を測定せる結果は第 61 表に示す如くであり、PS 1 号を使用せる場合が可塑性大である。

両試料は 50lb 蒸気圧下に 10~60 分の加硫を行つた。加硫結果は第 62 表並びに第 29 図に示す如くである。

(第 62 表)

試料符号	加硫時間 (Min)	引張強さ (kg/cm ²)	伸 (%)	硬 度 JES
A	10	118.0	495	51
	20	125.0	440	58
	30	110.9	374	60
	40	102.2	367	60
	50	89.9	353	61
	60	83.6	328	61
B	10	87.3	474	50
	20	108.1	440	57
	30	108.9	430	58
	40	92.9	422	58
	50	92.8	410	58
	60	68.4	321	58



第 29 図

(2) 再生ゴム配合

第 63 表の配合により A, B 2 種の試料を作成した。

(第 63 表)

配合符号	A	B
再生ゴム(タイヤ)	100	100
硫黄	—	2
PS 1 号	2.85	—
亜鉛華	2	2
促進剤 DM	—	0.5
グリース	—	0.38
計	104.85	104.85
可塑性	9.86	10.46

上表に於て B 試料は A 試料に於ける PS 1 号に夫々相当する量の DM, 硫黄, グリースを使用せる配合であり, A 試料との比較の目的で作成した。両試料の可塑性は同表に示す如くで, (1) の場合と同様 PS 1 号を使用せる場合が可塑性大である。

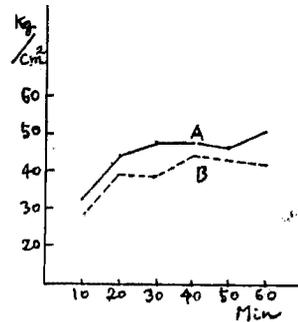
両試料は 30lb 蒸気下に 10~60 分の加硫を行つた。加硫結果は第 64 表並びに第 30 図に示す如くである。

(第 64 表)

試料符号	加硫時間 (Min)	引張強さ (kg/cm ²)	伸 (%)	硬度 (JES)
A	10	32.6	365	44
	20	44.5	329	48
	30	47.2	291	53
	40	47.6	264	55
	50	46.8	261	56
	60	51.0	279	56

B	10	28.4	333	43
	20	39.4	308	48
	30	39.3	278	52
	40	44.6	291	54
	50	43.9	286	55
	60	42.1	275	55

第 30 図



(3) 加硫屑ゴム粉末を多量に使用せる配合

加硫屑ゴム粉末を原料ゴムに多量に配合せる場合の試験を行つた。屑ゴム粉末としてはタイヤ・トレッド屑粉末 (20メッシュの篩を通過せるもの) を使用した。配合は第 65 表に示す如くである。

(第 65 表)

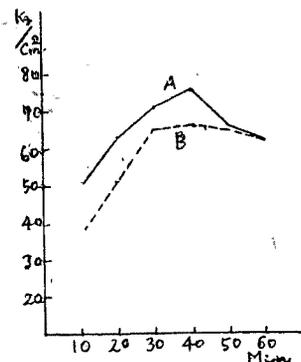
配合符号	A	B
屑ゴム粉末	100	100
FAQ	30	30
硫黄	—	2.8
PS 1 号	4	—
促進剤 DM	—	0.7
グリース	—	0.5
亜鉛華	5	5
ステアリン酸	1	1
計	140	140
可塑性	4.06	4.21

(1), (2) と同様, B 配合は A 配合に於ける PS 1 号に夫々相当する量の DM, 硫黄, グリースを使用せるものである。両試料は 30lb 蒸気圧下に 10~60 分の加硫を行つた結果は第 66 表並びに第 31 図に示す如くである。

(第 66 表)

試料符号	加硫時間 (Min)	引張強さ (kg/cm ²)	伸 (%)	硬 度 (JES)
A	10	51.1	329	53
	20	63.3	286	57
	30	71.6	287	59
	40	76.3	294	61
	50	66.9	252	64
	60	62.0	226	62
B	10	38.4	294	52
	20	51.1	284	55
	30	65.5	276	59
	40	66.2	263	59
	50	65.1	236	63
	60	62.8	235	61

第 31 図



(4) Mealarub (インドネシアゴム研究所の粉末ゴム) を生ゴムと併用した場合

第 67 表に示す配合により AB 2 種の試料を作成し、PS 1 号の加硫剤作用を硫黄のそれと比較試験した。

(第 67 表)

配 合 符 号	A	B
FAQ	25	25
Mealarub	78.75	78.75
硫 黄	—	3.5
PS 1 号	5	—
亜鉛華	1.5	1.5
グリース	—	0.625
促進剤 DM	—	0.875
計	110.25	110.25
可塑性	4.43	4.67

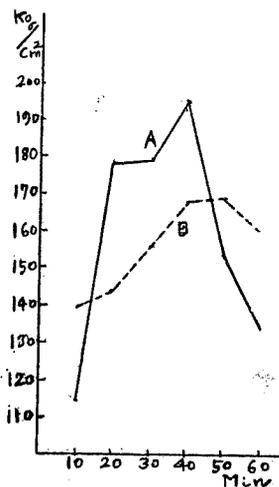
両配合物を 30 lb 蒸気圧下に 10~60 分の加硫を行う

た。結果は第 68 表並びに第 32 図に示す如くである。

(第 68 表)

試料符号	加硫時間 (Min)	引張強さ (kg/cm ²)	伸 (%)	硬 度 (JES)
A	10	114.0	649	37
	20	178.3	682	36
	30	179.7	618	42
	40	198.1	675	41
	50	154.1	587	40
	60	134.2	602	40
B	10	140.6	664	39
	20	144.8	647	40
	30	166.5	625	40
	40	168.5	638	40
	50	169.1	635	40
	60	160.3	604	40

第 32 図



以上本節の結果を総合考察するときは、PS 1 号は再生ゴム、加硫屑ゴム、粉末、或は Mealarub 等を使用せる配合に於て加硫剤としての効果顯著であり、相当する硫黄、DM 及グリースを使用せる場合に比して最適加硫点 (加硫曲線の頂点) に於ける強度は向上し、且配合ゴムの可塑性も大となつてゐることが認められる。

第 3 節 硬化性を防止せる DM~S 共融物の工業的利用について

第 1 節に既述せる方法によつて DM~S 共融物は硬化性が防止され、且該物質の加硫剤としての作用は第 2 節記述の如く顯著であることが判明した。本物質は之を工業上使用するに當り、第 2 節記述の如く直接ゴムに配

合することも一方法であるが、殊に其の特性を活用する方法は先ず DM-S 共融物の可塑化作用 (第 13 報) を利用して層ゴムの可塑化せしめ、次に此の可塑化層ゴムの配合の際使用して加硫作用を発揮せしめる方法である。DM-S 共融物の可塑化作用は周知のペブタイザーの如き顯著なものでないことは第 13 章 (第 13 報) 記述の結果よりも明らかであり、従て加硫層ゴムの可塑化するためには一般に層ゴム量に対し 10~30% 程度使用しなければならない。而も該可塑化層ゴム中に含まれる硫黄量 (DM-S 共融物中の硫黄) を考慮するとき従来の再生ゴムの如く無制限に使用が許されるものでないことは当然である。然し乍らゴム工場に於ては多くの場合製造工程中に不良品其他に原因して若干の加硫層ゴムが生ずるのが普通であり、斯る層ゴスを直ちに再生して利用するためには DM-S 共融物を用いる前記の方法は極めて便利である。現在筆者の関係しているゴム工場に於ては該方法を採用し極めて好結果を得ている。

総 括

DM-S 共融物は既述の如くゴムに対し加硫能力が大であると共に可塑化作用をも併有し、加硫剤として工業上有效なるものの如く考察されるのであるが、欠点とし

ては比較的不安定の物質であり時間の経過と共に硬化する性質を有することである。筆者は之を防止する方法について考究せる結果、常温で半固状を呈する油脂類を反応の際分散剤として添加することが効果的であることを知つた。就中硫黄 70.0%、DM 17.5%、グリース 12.5% の組成のものが工業的使用上からも便利であるので、之を PS 1 号と命名し、本物質の加硫剤としての性能を検討した。即ち層ゴム、再生ゴム、或は Meacorub 等を使用せる配合について実験を試みた結果、PS 1 号は加硫剤としての効果顯著であり、相当する硫黄、DM、及グリースを使用せる場合に比して最適加硫点 (加硫曲線の頂点) に於ける強度は向上し、且配合ゴムの可塑度も大となることが認められた。

最後に硬化性を防止せる DM-S 共融物の工業的利用法として、ゴム工場に於て製造工程中に生ずる層ゴを上記共融物により可塑化し之を配合の際加硫剤として使用する方法について述べた。

附記：本研究の記述を終了するに当り、各実験を担当研究に協力された大貫敏夫、大山泰善、鈴木幹夫、高木一誠、並河泰一郎、名和章輔、藤崎光男並びに故佐藤久彌 (戦没) の諸氏に対し厚く感謝の意を表す。

加硫ゴムの動的弾性率と動的ポアソン比に就て

(昭和 27 年 7 月 23 日 受理)

東北大学電気通信研究所 武 井 健 三

1. 緒 言

等方性完全弾性体に於てはヤング率を E 、剛性率を μ 、ポアソン比を σ とする時

$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{E}{\mu} - 1 \quad (1)$$

なる関係が成立し σ を決定する一つの方法として E を縦振動から、 μ を捩り振動から夫々動的に求め (1) 式を用いて σ を計算する方法が用いられている。

加硫ゴムに就て E 、 μ を夫々動的ヤング率並に動的剛性率とする時 (1) 式の関係が存在すれば振動現象を考察する上に基だ都合であるが加硫ゴムに於ては静的弾

性率が動的弾性率と異い又 R. B. Blizard の示す如く弾性率が周波数に關係して変化する等の現象があるので (1) が成立することを無條件に認めることは困難である。

本稿に於てはこの困難さの一つの例証として等方性完全弾性体に於て行われている上述の σ の測定方法をそのまま加硫ゴムに借用して、(1) 式が加硫ゴムに於て成立するものとして (1) 式から σ を決定し等方性完全弾性体に於ては当然 σ が一義的に決定さるべき所のものが加硫ゴムではどうなるかを実験的に調べた。又これに関連して動的弾性率、粘性係数等の周波数特性、並にこれ等の含有炭素量による変化をも考察した。