

昭和 23 年 10 月 8 日

アンカーキャップ瓶用

ゴムパッキングに関する研究(第1報)

西 川 英 男

林 清

岡 信 子

アンカーキャップ瓶詰のパッキングとして使用せらるる輪ゴムの脱硫方法に関する研究は既に大正14年に行はれ且実際に應用されていたが戦時中は資材不足のため中止されてゐたものである。

然るに終戦後内需向貯藏食品容器としてのアンカー瓶詰の需要が増大し、然も戦時中の如き粗製品は漸次かへり見られなくなり、優良品の競争時代となつたため、再び脱硫せる輪ゴム要求の聲が強くなつて來た。依つて筆者等は輪ゴムの脱硫について再検討すると共に從來等閑に附せられてゐた輪ゴムと瓶詰の密封との關係を明かにし、又輪ゴムの耐ねつ、耐油、耐酸、老化性及瓶詰内容物に及ぼす影響等について種々実験研究し以てアンカーキャップ瓶詰に於ける輪ゴムの重要性につき考察し併せて各試料のパッキングとしての適否如何を調べた。

1. 輪ゴムの脱硫に就て

輪ゴム中にはゴムの加硫工程に於ける未反應の遊離硫黄を多少含有するものであるこの遊離硫黄が瓶詰内容液汁の存在に於てアンカー蓋のブリキ材質と作用して硫化鉄等の生成に基く所謂黒変をおこし、これが漸次瓶内に移行して内容物を汚染したり或は内容物中の有機酸により分解されて硫化水素を發生し内容物に臭氣を附與したりする等の惡變化をおこす。

脱硫はこの惡變化の根源たる遊離硫黄を除去するのが目的であつてこれには通常苛性ソーダ溶液が使用される。本研究に於てはこの脱硫液として使用される苛性ソーダの濃度及煮沸時間と脱硫度との關係、脱硫度と黒變との關係、脱硫輪ゴムの物理的、機械的性質の變化等につき実験した

A、試 料

脱硫試験の試料として次の2種類の輪ゴムを使用した。これ等は何れも本年1月中旬大阪福島工場より入手したものである。

符号	大きさ	製造会社別
A	66ミリ	K
B	66ミリ	O

先づ試料を化学分析して輪ゴムの組成を明かにした。分析法は日本標準規格第347号に従つて行つた。結果次の如し

(百分率)

試料	補正アセトン抽出物	クロロホルム抽出物	アルコールソーダ抽出物	無機塩料	繊維素
A	7,195	1.37	2.38	77,405	2.88
B	6,745	1.35	2.10	75,157	0

結合硫黄	遊離硫黄	ゴム質
1,395	0,275	7.10
1,165	0,185	13,298

B、脱硫試験法

一定濃度の苛性ソーダ溶液200ccを入れたる1立容ビーカー中に輪ゴム20本(約50瓦)を投入し一定時間煮沸する。煮沸中は時々内容を攪拌して脱硫の平均化を図り、又蒸発せる

水分は補充して常に一定量を保たしめる。

煮沸終れば輪ゴムを取出して水洗し次に真水中にて30分間煮沸し、終れば再び水洗して脱硫操作を完了す。

脱硫に使用せし苛性ソーダ溶液は1%、2%、3%、5%の濃度のものを用ひ煮沸時間は各々1時間、2時間、3時間、4時間行つた。

尚苛性ソーダ溶液は試料の替る都度新しいものと取替へた。

C、脱硫試験結果

前項の方法にてA、B2種の試料に付脱硫を行ひたる後輪ゴム中の残留硫黄量を測定して苛性ソーダの濃度及煮沸時間と脱硫度との関係を調べた結果第1表の如し

第1表 苛性ソーダ濃度及煮沸時間と脱硫度(遊離硫黄量)との関係

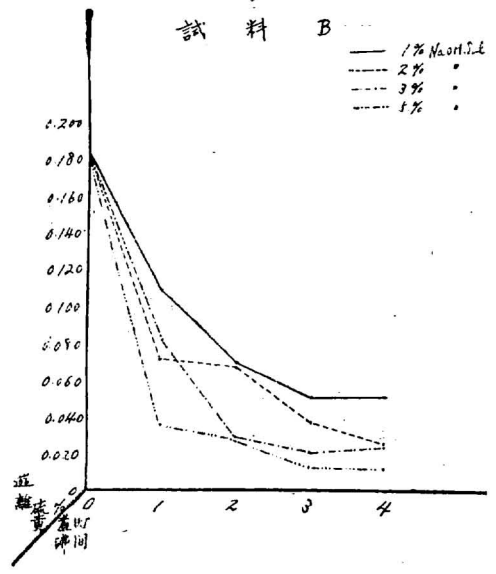
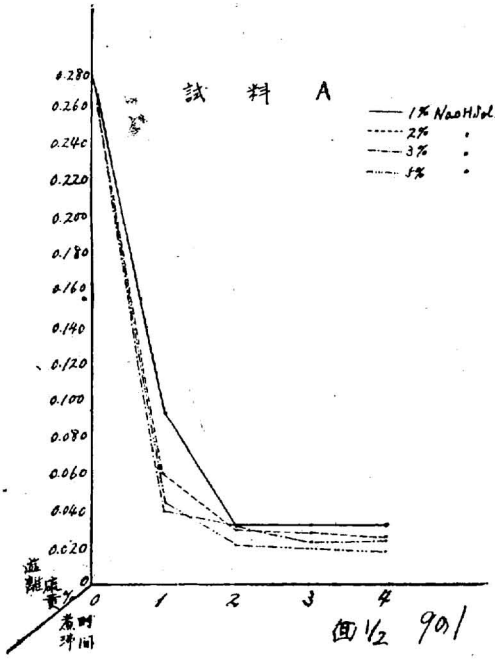
煮沸時間 苛性ソーダ濃度	0		1		2		3		4	
	0%	A	0,275%							
	B	0,185								
1	A		0,094%		0,032%		0,032%		0,032%	
	B		0,109		0,070		0,051		0,052	
2	A		0,059		0,029		0,028		0,026	
	B		0,072		0,067		0,037		0,026	
3	A		0,040		0,031		0,023		0,024	
	B		0,082		0,029		0,021		0,024	
5	A		0,044		0,021		0,020		0,019	
	B		0,036		0,027		0,014		0,013	

第1表を図表にて示せば次の如し

D、要約と考察

脱硫試験結果を要約し且考察すれば次の如し

(1) 試料A及Bの脱硫前の遊離硫黄量はそれぞれ0.275%、0.185%でアンカーキャップ瓶詰初期時代(大正14年)の0.99%に比較すれば3分の1以下で非常に少なくなつてゐる。これは近



- 時の加硫法が少量の硫黄と加硫促進剤との併用によつて行はれてゐる関係によるものと思ふ。
- (2) 稀きアルカリ液に於ける脱硫作用は試料によつて若干の相違がある。即ち試料Bは1%溶液に於てその作用著しく緩慢であるが試料Aでは1% 2時間で既に充分脱硫されてゐる。(約10分の1に減少す)
- 即ち輪ゴムの脱硫はその品種により難易があるもので遊離硫黄の少ないものが必ずしも早く脱硫されるものではない。
- (3) 3%のアルカリ液で2時間煮沸すればその残留硫黄量は試料Aで0.031%、試料Bで0.029%となり両者に殆ど差がない。
- (4) 輪ゴムの種類及輪ゴムに與える悪影響等を考慮して脱硫の標準は3%苛性ソーダ溶液中にて2時間乃至3時間の煮沸で残留遊離硫黄量0.03%内外が適當と考える。3時間以上の煮沸は無駄である。
- (5) 同一のアルカリ液を使用して数回以上脱硫することが出来る。勿論この場合アルカリ溶液量と輪ゴムの数量との関係によつてその脱硫回数は異なるが実験結果によれば20本の66耗輪ゴムを200ccの3%苛性ソーダ溶液中にて脱硫した場合3回目でもその脱硫効果に差がなかつた。即ち次の如し

試料B使用 各2時間半煮沸

脱硫回数	残留遊離硫黄量
1	0.032%
2	0.024%
3	0.028%

- (6) 脱硫後の輪ゴムの物理的、機械的変化、脱硫とアンカ-蓋の黒変及びそれが内容物に及ぼす影響については項を改めて述べる。

2. 輪ゴムの硬度、抗張力及伸長度測定

脱硫前後に於ける輪ゴムの硬度、抗張力及伸長度を測定しその変化を調べた。

A、試料

試料の輪ゴムは前項脱硫試験のものと全く同一のものを使用した。

B、測定結果

次表の如し

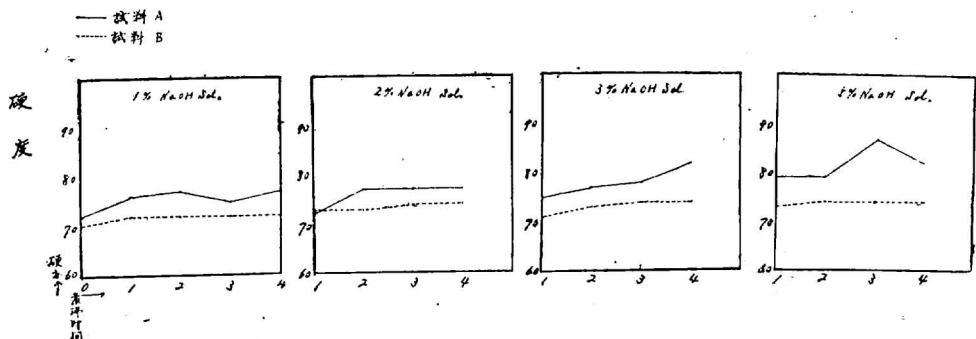
第 2 表

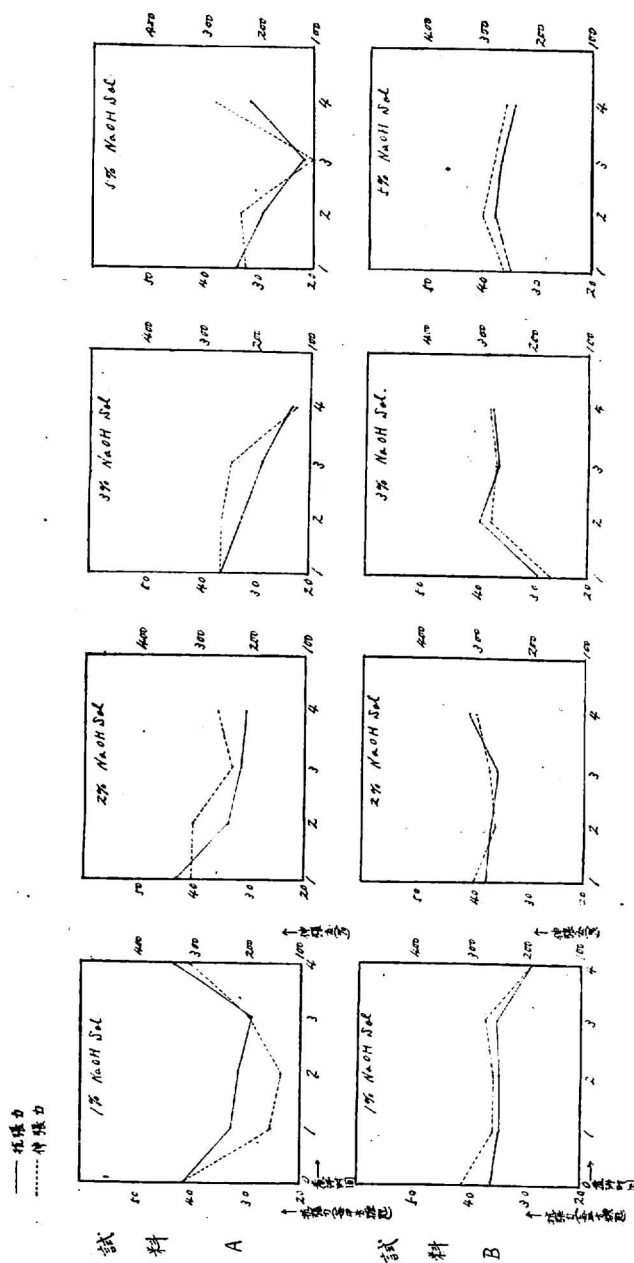
苛性ソーダ (%)	煮沸時間	硬 度		抗 張 力(毎平方糎)		伸 長 度 (%)	
		A	B	A	B	A	B
0	0	72	70	41.1	36.3	310	313
1	1	76	72	32.7	34.7	158	258
//	2	77	72	31.5	34.7	136	258
//	3	75	72	29.2	35.4	195	274
//	4	77	72	43.2	29.2	309	194
2	1	72	73	43.2	37.6	304	299
//	2	77	73	33.8	36.8	301	263
//	3	77	74	31.7	35.8	233	274
//	4	77	74	31.0	41.0	257	298
3	1	75	72	36.0	28.7	259	169
//	2	77	73	32.1	39.9	260	277
//	3	78	74	28.8	36.5	243	267
//	4	82	74	23.2	37.5	123	280
5	1	79	73	33.8	34.6	220	257
//	2	79	74	29.3	37.5	232	299
//	3	87	74	21.8	36.5	102	278
//	4	82	74	31.5	34.1	277	256

註 1、硬度はショア—ジュロメーターにて測定す 測定温度23度C

2、抗張力の數値は試料3本の平均値を示す

第2表を图示すれば次の如し





C、要約と考察

前項測定結果を要約し且考察すれば次の如し

(1) 脱硫処理前の輪ゴムの硬度はA 72、B70、抗張力A41.1、B36.3 (毎平方厘) 伸長度A310%、B313%で試料A B間に余り差が無い。

(2) 硬度は脱硫処理によつて多少共増大し且アルカリの濃度が高くなる程又煮沸時間が長くなるに従ひ増加する傾向がある。試料Bはその増加が僅かだ最高4度(硬度74度)であるが試料Aは比較的大きく中には15度(硬度85度)に達するものもある。又試料Aの硬度増加は特に高濃度のアルカリ液で概して長時間煮沸された場合に著しい。

(3) 図にも見る如く輪ゴムのアルカリ処理による抗張力及伸長度の変化は中に例外的のものがあり一定の結論を出す事が出来なかつたが大体の趨勢をしる事が出来る。即ち、試料Aはアルカリ処理によつて一般に抗張力及伸長度を減少する。又同一のアルカリ濃度では煮沸時間が長くなるにつれ益々減少する。(例、

3%アルカリ液の場合) 中でも高濃度のアルカリ液で長時間煮沸し、硬度の著しく増大せしものはその減少も亦甚だしい。(抗張力で約2分の1、伸長度で約3分の1に減少す)

之に反し試料Bは1、2の例外を除きアルカリ処理による抗張力の減少は殆ど無く、伸長度に於て僅か減少するのみである。

(4) 以上を要するに試料Aはアルカリ処理によつて硬度、抗張力及伸長度に相当の変化を受けるが、試料Bには大した変化が無い。

3. 輪ゴムの耐ねつ耐油試験

乾ねつ及食用油が輪ゴムの硬度、抗張力及伸長度に及ぼす影響につき実験した。試料の輪ゴムは従前と同一のもので、脱硫前のものと3%3時間の脱硫処理を行つたものと2種類を使用した。

A、実験方法

- (1)耐ねつ試験 試料を115°Cの温度に保持せる電気オープン中に1時間つるし後取出して数日後に硬度、抗張力及伸長度を測定し、加ねつせる前の試料と比較した。
- (2)耐油試験 試料を綿実油(酸價2.5)中に浸した儘115°Cの電気オープン中に1時間保持し後取出して油を拭ひ取り前同様試験す。

B、実験結果 次表の如し

第3表 輪ゴムの耐ねつ耐油試験表

試料	加ねつ処理	硬 度	抗 張 力 (毎平方糎)	伸長度 (%)
A 脱硫前	無 加 ね つ	74	32.2	254
〃 〃	115度 1時間	73	28.7	260
〃 〃	綿実油中115度 1時間	67	27.5	315
〃 脱硫後	無 加 ね つ	81	25.2	203
〃 〃	115度 1時間	80	22.3	181
〃 〃	綿実油中115度 1時間	72	21.8	247
B 脱硫前	無 加 ね つ	70	26.1	228
〃 〃	115度 1時間	69	28.3	322
〃 〃	綿実油中115度 1時間	57	測 定 不 能	
〃 脱硫後	無 加 ね つ	72	30.7	274
〃 〃	115度 1時間	72	25.1	281
〃 〃	綿実油中115度 1時間	62	測 定 不 能	

註 試料Bを綿実油中で加ねつするとゴムが犯されて著しく柔軟且粘着性となり測定不能であつた。

C、要約と考察

前項実験結果を要約し且考察すれば次の如し

- (1)硬度は試料A、B共115°C1時間の乾ねつによつては脱硫前後のものを問はず殆ど変化がなく精々硬度1の減少を示すのみである。(勿論この硬度は加ねつ冷却後測定したものであつて加ねつ中の硬度はずつと低くなつてゐる)之に反し綿実油中で115°C1時間加ねつすると著しく柔かくなる。即ち試料Aの脱硫前のもので硬度7の減少(硬度67)試料Bの脱硫前のものでは実に硬度13(硬度57)からの減少である。

脱硫処理後のものでも試料Aは硬度81より72に試料Bで硬度72より62にそれぞれ減少してゐる。

- (2)試料Bを綿実油中で加ねつするとゴムが犯されて著しく柔軟且粘着性となり手等に黒色糊状物質が附着する。即ち試料Bは耐油性不良である。試料Aにはこの事はない。

(3) 抗張力は乾ねつ処理によつて一般に稍減少するが伸長度は増減区々である。

概して抗張力伸長度共に乾ねつによつては大した変化がないと云へる。

(4) 試料Aを綿実油中で加ねつすると抗張力は2割弱減少するが伸長度は逆に2割強増大する。

試料Bは余りに柔軟にすぎた測定不能であつたが右の傾向が益々著しいものと考へる。

4. 總 括

本年1月中旬大阪福島工場より入手したA、Bの2種類の66耗輪ゴムに就て脱硫試験を行ひ、脱硫液としての適当なる苛性ソーダの濃度及煮沸時間を決定した。

次にその脱硫前後に於ける輪ゴムの硬度、抗張力及伸長度の変化を調べ又耐ねつ、耐油性についても実験した。

アンカー瓶用輪ゴムの良、不良は實際的各種試験の上で決定すべきである今後この方面に向つて実験を進めあらゆる角度より各社製品の輪ゴムの品質について検討し最後にアンカー用輪ゴムとしての品質標準規格を制定したい考へである。

今回の試験に使用したA、B2種類の輪ゴムで特に不良と思はれる点は試料Aのアルカリ処理によつてその品質が相当変化する事及試料Bが耐油性の悪い事である。試料Aの如くアルカリ処理によつて堅くなるのは輪ゴム成分中の軟化剤等がアルカリ煮沸によつて溶出され又は変化を受けるためであるから添加する軟化剤等については充分考慮を拂ふ必要がある。試料Bの耐油性不良は加硫不十分のためではあるまいか。

以 上