

氏名	香 西 保 明 こう ざい やす あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 80 号
学位授与の日付	昭 和 41 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	天然ゴムおよびガッタパーチャに関する有機化学的研究

論文調査委員 (主査) 教授 桜田 一郎 教授 古川 淳二 教授 堀尾 正雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は天然ゴムおよびガッタパーチャに関する有機化学的研究の結果をまとめたものであり、緒言、本文3編、6章からなっている。

第1編はゴムの溶液粘度低下に関する研究をとり扱ったものである。

第1章において、著者は四塩化スズ、ヨウ素その他の試薬によるゴム溶液の粘度低下に関し詳細な研究を行ない、特に天然ゴム中に含有せられたいわゆる不純物たるタンパク質の演じる役割に注目している。

ゴム溶液に四塩化スズを加えた場合には最初急速な粘度低下が認められるが、その様相は、ハロゲン化水素、トリクロル酢酸、アルカリなどによるゴム溶液の粘度低下の様相と全く同一であって、粘度低下の原因はゴム炭化水素の分裂、異性化、会合度の減少などによるのではなく、ゴム炭化水素と主原子価的に直鎖状あるいは架橋的に結合したタンパク質部分が切り取られることによるものであると考えられる。

ヨウ素（照射下）によるゴム溶液の粘度低下は、ヨウ素が上述の四塩化スズと同一の作用（ヨウ素がゴム炭化水素に置換または付加後脱離したヨウ化水素による）を行なうと同時に、ゴム炭化水素が後天的に空気的作用により形成した酸素架橋をも切断し、ゴム炭化水素を遊離させることによると考えられる。

上述の研究から、著者は、普通の天然ゴム分子は幾個かの比較的小分子量（15,000程度）のイソプレン重合体がタンパク質を介して結合し、さらに後天的に生成された酸素架橋により、見かけの分子量が増大されているとの結論に達した。

第2章においては、天然ゴムの立体異性体であるガッタパーチャに関し研究が行なわれたが、定性的には前者と同一の事実を認め、この場合には分子量4,500程度の炭化水素がタンパク質を介して結合し、さらに後天的な酸素架橋が存在するとの結論を得た。

第2編においては、ゴム溶液に光を照射した場合にゴム分子がどのような挙動を示すかについて主として検討が行なわれた。

第1章においては、四塩化炭素、クロロホルム、二塩化エタン、石油ベンジン、ベンゼン、トルエンな

どを溶媒に用い、ゴム溶液について酸素共存下の照射が、いかなる影響を与えるかについて研究された。これらの場合、多かれ少なかれ、照射によって粘度低下が認められるのであるが、その粘度低下は溶媒が光によってラジカルを発生し易いものほど急速であり、またラジカル発生試薬を加えると敏速となった。この粘度低下は、主として溶媒またはラジカル発生試薬を開始剤とし、酸素を受容体とする自動酸化によるものと考えられる。

第2章においては、脱酸素処理が行なわれたゴム溶液の光照射実験がとり扱われている。このときは、溶媒が光によりラジカルを発生し易いものほど敏速にゲル化し、微量の酸素の共存はゲル化を抑制しあるいは遅延させ、また粘度を低下させることが認められた。このような事実から、ゲル化は、移動反応によってゴム分子中に発生したラジカル同志の反応による架橋にもとづくものであると結論された。

以上の結果から、ゴム溶液に過酸化ベンゾイルなどのラジカル発生剤を添加して加熱または照射を行なうと、ゴムラジカルが生じることは明らかである。第3編はこのようにして生成したラジカルを利用してゴムにアクリロニトリルをグラフトさせることについて行なわれた実験をとり扱っている。

第1章では、天然ゴムとアクリロニトリルとのグラフト重合を各種条件の下で行ない、その様相を明らかにすると共に、得られたグラフト重合物の物理化学的性質を調べ、特にグラフトしたアクリロニトリル量の多いグラフト重合物は耐油、耐溶媒性に優れていることを知った。

第2章では、ガッタパーチャとアクリロニトリルとのグラフト反応を行ない、天然ゴムの場合と同様にグラフト反応が進行することを認め、さらにグラフト重合物の物理化学的性質を検討した。

論文審査の結果の要旨

天然ゴムを精製し、ゴム炭化水素以外の非ゴム質を除去すると、老化し易くなることは古くから認められていることである。非ゴム質分としてはタンパク質、樹脂、無機質などがあり、老化と密接な関係があると考えられるのはタンパク質と樹脂である。

著者は、まずタンパク質が重要な役割を演じるであろうとの想定のもとに、天然ゴムおよびガッタパーチャの溶液粘度の低下に関し詳細な研究を行ない。四塩化スズによるゴム溶液の初期の急激な粘度低下は、ハロゲン化水素、トリクロル酢酸、アルカリなどによる場合と同様に、ラジカル発生試薬による粘度低下とはその様相を異にし、ゴム炭化水素の分裂または会合度の減少によるものでなく、主としてゴム炭化水素と主原子価的に結合したタンパク質部分が切りとられることによるものであるとの結論に達した。

つづいて、著者は天然ゴムを四塩化炭素、クロロホルム、二塩化エタン、石油ベンジン、ベンゼン、トルエンなどの溶剤に溶解し、酸素の存在下あるいは、非存在下に光を照射した場合に起る粘度低下に関し研究を行ない、これらの現象は、溶剤より光化学的に発生したラジカルがゴム分子に移動して起るものであることを明らかにした。

最後に著者は、上述の機構によってゴム分子上に生成したラジカルを利用して、ゴム分子にアクリロニトリルをグラフトする研究を行ない予想通りの結果を得た。

このように本論文は学術的ならびに工業的に有益であり、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。