

氏名	山 本 隆 造 やま もと りゆう ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 62 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 6 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on Organic Rubber Chemicals (有機ゴム用薬剤の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 宍 戸 圭 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は4編12章よりなり、第1編ではゴム加硫用薬剤について、第2編ではゴム加硫抑制剤について、第3編では合成ゴムの変性による性質改善について、第4編では廃カーボンブラックのゴムへの利用について研究をまとめたものである。

第1編はゴム加硫用薬剤の研究である。第1章では従来の研究では系統的な研究が少なく、従っていかなる薬剤が加硫用薬剤として働くかについて全く明らかでないことをのべ、ついで著者が行なおうとする系統的な研究の方針をのべている。すなわち、ゴム用薬剤として従来知られているものはヘテロ原子と相隣るカーボニルまたはチオカーボニル基を含む化合物に多いことに注目し、これを

$$\begin{array}{c} \text{R}-\text{X}-\text{O}-\text{S}- \\ \parallel \\ \text{Y} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{R}-\text{X}-\text{C}-\text{NH}- \\ \parallel \\ \text{Y} \end{array}$$
 型に分類した。ここで X, Y は CH₂, NH, O, S である。かく

して考えられる約50種の構造をもつ化合物中には未知のものが多いので、これを研究の対象とした。

第2章では以上の構造の中には加硫促進剤となるものの他に、それ自身加硫促進能力はないが他の加硫促進剤（例えばジベンゾチアジルスルファイド、以下DMと略す）の存在するとき著しい加硫促進効果を示す、いわゆる二次加硫促進剤があることを発見した。すなわちチオフェノール、チオ酢酸、ジチオ酢酸、メチルトリチオカーボネート、チオアセトアミド、メチルキサントゲンイミド、メチルジチオカーバメート、モノメチルチオ尿素、アニリン、アセトアニリド、ウレタン、S—メチルモノチオカーバメート、モノメチル尿素、アセトアミジン塩酸塩などである。

第3章ではこれら二次加硫促進効果についての反応を明らかにするためにDMとこれら薬剤との反応により中間錯合体を生じ、この分解によりDMよりベンゾチアジルスルフェニルラジカルが生ずる新しいメカニズムを提案した。実際DMよりアセトアミドとの反応で多量のマーカプトベンゾチアゾールを生ずることを実験的に確かめている。さらにこのような中間体を生ずる理論的根拠として、これら錯合体のπ電子系の共鳴安定化エネルギーを計算しているが、その大きさと二次加硫剤の活性とが平行関係にあること

を指摘している。

第4章では加硫促進剤としてのチオ尿素類の研究について述べている。従来この系統の化合物としてはジフェニルチオ尿素のみであるが、著者は多くの類似化合物を研究し、チオ尿素類（モノメチル、非対称および対称ジメチル、トリメチルおよびテトラメチルチオ尿素）は加硫促進剤の作用を示すだけでなく、硫黄なしでも架橋反応を行なうことを明らかにした。一方、これと類似の構造をもつチオアセトアミドでは、これらの能力なく僅かに二次加硫促進剤として働くことを明らかにした。チオ尿素類の加硫促進能力は硫黄の8員環との錯合物の生成が活性の原因であることを錯合体の安定性より推論している。

第2編は加硫抑制剤の研究をまとめたものである。

加硫抑制剤はゴムの加工工程上重要なものであるが実際に用い得るものはN-ニトロソジフェニルアミンに限られているようであり、しかも着色の点改良が望まれていたものである。著者は加硫抑制剤とは加硫中に発生する硫黄ラジカルを捕獲し得る作用をもつ薬剤と考へて、ニトロソ化合物の他にN-クロロコハク酸イミド、トリクロロメラミン、トリクロロシアヌル酸、N-クロロフタル酸イミドのようなN-クロロ化合物や、塩化マーカプトベンゾチアジル、チオフエノールのS-クロライドのようなS-クロロ化合物や、さらに次亜塩素酸第3ブチルのようなO-クロロ化合物もすぐれた加硫抑制能力のあることを発見した。これらは着色性なく実用的にも興味のあるものである。さらにチオカーボニルパークロライドもすぐれた加硫抑制剤となることを発見した。

第3編は合成ゴムの変性に関する研究をまとめたものである。

合成ゴムの中、ブチルゴムは加硫し難いのが欠点の一つとなっているが、この欠点を改良するために三つの方法を研究している。

第1章は強力加硫剤の研究であって、従来提案されているジニトロソ化合物（商品名エラストパー）に代わるものとしてトリクロロシアヌル酸、トリクロロメラミンやN-クロロコハク酸イミドを新たに発見した。これらはジニトロソ化合物と同程度の加硫能力を示すが、ジニトロソ化合物と同様に大きいセットを示し、この点はまだ改良することはできなかった。

第2章はブチルゴムの塩素化を研究したもので、塩化スルフリルをゴムに混入加熱させることによる簡便な製法を案出している。この方法により得られる塩素化ブチルゴムは加硫が非常に容易なことを明らかにした。

第3章は合成ゴム SBR の加硫性を改良する研究であって、一般式 $R-X-C(=Y)SH$ の構造をもつ多くの化合物（X, Yは CH_2 , O, S, NH）と処理する方法を提案した。たとえば SBR に少量のチオベンズアミドを混入加熱するとその加硫性はかなり改善される。

第4編は石油を原料とするアンモニア工場の廃カーボンブラックをゴム用カーボンとして性能を調べた研究である。このカーボンブラックはゴム用としては混和性が悪く使用不能のものであるが、これをトリエタノールアミン、ジエチレングリコールなどと併用することによりかなり改良できることを述べている。

論文審査の結果の要旨

ゴム用薬剤のうち、加硫促進剤、加硫抑制剤などはゴム工業上重要なものであり、多くの薬剤が研究さ

れまた市販されているが、その作用と薬剤の化学構造との関係については理論的な研究はほとんどない。著者は既知の薬剤に共通の化学構造のあることに注目し、これを整理して多くの未知の薬剤の活性を研究したものである。その結果、これらの中より加硫促進剤として働くもののほかに、硫黄なしでも架橋を起こす強力な架橋剤や逆に架橋力が弱く、それ自身は加硫促進剤とはならないがこれを他の加硫促進剤と組み合わせると二次加硫促進剤として働くものがあることを見出した。すなわち無硫黄架橋剤としてはチオ尿素類、二次加硫促進剤としてはチオアセトアミド類がこれに当たる。

さらにこれらの作用について、これらの薬剤と他の加硫促進剤や硫黄との活性錯合体の生成を推論している。

つぎに、加硫抑制剤については新しく N-クロロ、S-クロロおよび O-クロロ化合物があることを発見し、従来のニトロソ化合物に代わる白色の新しい加硫抑制剤を実用に供することができた。これらは実用的にも重要であるばかりでなく、加硫抑制剤の作用機構の研究にも新しい分野を開いたものである。

以上がこの論文の主研究であるが、これらに関連してブチルゴムやスチレン—ブタジエンゴムの改質のための薬剤を研究して塩化シアヌル、N-クロロメラミンによるブチルゴムの改質、塩化スルフリルによるブチルゴムの塩素化やチオベンズアミドによるスチレン—ブタジエンゴムの改質法を考案した。また劣性カーボンブラックの改質法についても考案した。

以上のごとく、この研究は、ゴム用薬剤についてその作用機構、化学構造に立脚して整理し、多くの新しい加硫促進剤や加硫抑制剤の発見に成功したものであり、またこれらの作用機構についても推論を加えている。この方面の研究については従来系統的な研究がなかつただけに、この研究は新しい研究方針をも示唆するものといえよう。以上この研究は学術上、工業上寄与するところが少なくない。よってこの論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。