

【249】

氏名	小 谷 悌 三 こ たに てい ぞう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 96 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 9 月 28 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 RUBBER CHEMICALS AND FILLERS (ゴム用薬剤ならびに充填剤に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 小 田 良 平 教 授 吉 田 善 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ゴム用薬剤およびゴム用充填剤の研究をとりあつかったもので3編に分れている。第1編はゴムのオゾン劣化防止剤、酸化防止剤としてアミン系、フェノール系およびニッケル塩について、またゴムの加硫防止剤の研究について12章にわたってのべている。第2編は充填剤としての反応性炭酸カルシウムの研究と充填剤活性の評価としてのガス吸着能の研究につきのべ、3章より成っている。第3編は加硫ゴムの引張曲線の解析、動的性質のすぐれたブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合ゴムの試作についてのべ4章に分れている。

第1編の主要部分はオゾン劣化防止剤および酸化防止剤の研究である。とくに著者は酸化還元ポテンシャルの実測、理論計算と組合せてその防止機構を論じた点が特長である。まず、各種アミンのオゾン劣化防止剤としての研究では、各種アミンのポーラログラフによる酸化還元電位を測定し、これとオゾン劣化防止能との関係を調べているが、0.2~0.3ボルト附近に効果の最大点があることを見出した。一方、各種アミンの酸化電位と関係ある最高被占準位はその紫外吸収スペクトルより測定され、また分子軌道法で計算されることを明らかにしている。これらの結果により酸化還元電位に防止剤として最適の電位のあることが明らかにされたが、このことはオゾンとアミンの反応が単なるラジカル反応でなく、アミンの求核的反応であるとして説明された。すなわち求核反応性を分子軌道法で計算し、これが、アミンの酸化還元電位0.2~0.25ボルトで最大となることを見出した。アミンの求核的反応はアミンと過安息香酸、過酸化ベンゾイルとの反応でも起ることをのべている。

つぎに酸化防止剤としてのアミンの研究を行っている。酸素によるゴムの劣化の場合もアミンは有効なものが多いが、このとき最適のアミンの酸化還元電位は0.3~0.4ボルト附近にあり、最適値があることはオゾン劣化防止のときと似ていのが最適値がかなり異っていることを見出した。この関係は天然ゴムのみならずスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、イソプレンゴムにも適合する。これらアミンのラジカル反応性を分子軌道法で計算し、それと酸化還元電位を比べたところ、

0.3~0.4ボルトで反応性が最大となることを明らかにした。すなわちオゾンとの反応は求核反応、酸素との反応はラジカル反応としてこれらのことが説明された。フェノール類もまた酸化防止剤として知られているが、これらがラジカル反応の防止剤として作用していることを明らかにした。すなわち、ジクミルパーオキシドによる加硫ゴムの開裂の実験を行い、このとき種々のフェノール類を混ぜておくと、ゴムの開裂が防止されることを見出した。この防止能がゴムの酸化劣化の防止能と平行関係にあることを明らかにしている。これより酸化防止剤の作用は過酸化物質より生じるラジカルを捕捉することにあると述べている。フェノールにおける核置換基の作用は立体障害効果であることをフェノールおよびそのフェノレートイオンの紫外吸収スペクトルの差より説明している。ジアルキルジチオカーバメート塩のあるものはオゾン劣化防止剤に、またあるものは加硫促進剤となるが、これらの異なる作用を明らかにしている。各種金属のカーバメートの磁化率を測定し、鉄、銅、亜鉛に比べ、ニッケルが著しく小さいことよりニッケル-硫黄の ds 結合を、その紫外吸収スペクトルよりその強さを推定している。ニッケルのオゾンへの強い反応性によりオゾンがニッケルに配位し、ついでチオカーバメートへの酸素原子の転移がオゾン劣化防止の主要役割と考えている。また、ゴム用薬剤に関連してブチルハイポクロライト、亜硝酸アミル、ブチルチオナイトライトが新しい早期加硫防止剤となることおよびポリチオイミド、チオアミンが加硫剤となることを発見している。

第2編では活性充填剤の研究を行っている。まず、反応性炭酸カルシウムの新しい製法をいくつか考案している。炭酸カルシウムは天然ゴムには有効であるが、合成ゴムにはあまり効果はないとされている。著者はゴムと反応し得る官能基を炭酸カルシウム粒子の表面に導入する方法として、アミノ酸、オキシ酸、硫化ソーダ、共役不飽和酸の存在で石灰乳と炭酸ガスを反応させる方法を考え、著しく活性の高い充填剤を得ている。またその性能、充填剤の物理的・化学的構造をしらべている。ついで充填剤の性能を評価する一つの方法としてオレフィンや炭化水素ガスの吸着を研究した。その結果、ガス吸着能は吸着ガスの特性と充填剤の特性の両者で定まるが、その関係が両者に特有な定数 ρ および σ の積として表現できることを見出した。この σ 値は吸着剤としての性能を示しているが、同時に充填剤によるゴム弾性、強度などと平行関係にあり、補強性を推定する尺度として実際に使用し得ると提案している。また、吸着されるガスの性能としての ρ 値はそのガスと類似構造のゴムの性能と関係づけられること、ガスの吸着能からカーボンブラック表面の化学種が推定されることを述べている。

第3編は加硫ゴムの物性に関する2, 3の特性について研究している。まず、加硫ゴムの弾性が低伸張で理論値より高いことをとりあげ、これがゴム分子の二次的なからみあいであることを明らかにした。スチレン-ブタジエンゴムではこのからみあいが分子間力によるものであることも述べている。最後に走行時の発熱の小さいゴムの製造についての実験について述べている。動的発熱が加硫ゴムの分枝部分の運動と考え、これを防止するための反応性末端をもつゴムの製造を考え、アミノベンゾチアゾールを連鎖移動剤としてブタジエンおよびブタジエン、スチレンの共重合を行った。得られたゴムは加硫時反応し得る末端をもち、動的発熱を相当小さくすることに成功した。

論文審査の結果の要旨

ゴムのオゾン劣化防止剤、酸化防止剤、加硫剤や早期加硫防止剤は重要なものであるが、その作用機構の研究は未だ充分ではなく、とくに劣化防止剤の作用機構はその防止剤の化学構造と関連して行われた研究が少ない。著者はこの点を研究の一つの主要点として、まず防止剤の酸化還元電位をポーラログラフで測定した。その結果アミン類では防止能との間に一定の関係があることが判ったが、電位と防止能とは平行せず、電位に最適点があることが明らかにされた。また、この最適電位がオゾン劣化防止では0.2~0.3ボルト附近、酸化防止では0.3~0.4ボルト附近にあってその位置が異っている。このことは前者では求核的なイオン反応として、後者ではラジカル反応として考えると説明できると著者は考えている。すなわち、アミンの求核反応性およびラジカル反応性を分子軌道法で計算すると、それぞれ最適の電位が存在しそれらが前記値に一致していることを明らかにした。また、アミンとオゾンや酸素との反応速度をはかり、これらがアミンの他の求核反応やラジカル反応と平行的であることをのべている。また、フェノール類は酸化防止剤として有効であるが、フェノールと過氧化物との反応と平行的な反応性をもつことを見出した。置換フェノールの置換基はむしろ立体障害効果として働くことも明らかにしている。立体障害の程度はフェノールとフェノレートの2つの紫外吸収の差より推定している。つぎに各種金属チオカーバメートの中、ニッケル塩がとくにオゾン劣化防止に有効であるが、この特異性を、チオカーバメートの磁化率、紫外吸収スペクトルなどより追及した。その結果ニッケルの場合のみ強い ds 結合を形成し、ニッケルの強いオゾン配位能と、配位された酸素原子が容易にチオカーバメートへ移動する能力がオゾン除去の作用の原因であることを明らかにし、2, 3の有効なニッケルチオカーバメートを新しくつくっている。また、ゴム用薬剤に関連して、有機ハイポクロライト、亜硝酸エステルが早期加硫防止になること、窒素と硫黄の環状化合物が加硫剤になることも見出している。

第2編では充填剤に関する研究を行っており、まず、合成ゴムに有用な白色充填剤として反応性グループを表面にもつ炭酸カルシウムをつくった。アミノ酸、オキシン酸、共役不飽和酸、チオールなどの存在で石灰乳より炭酸カルシウムをつくと補強力の極めてすぐれた充填剤が得られる。つぎに充填剤の補強性がそのすぐれた吸着力にあることに注目し、ガスの吸着力を測定したところ、吸着能がガスに特有な定数と充填剤に特有な定数との積で表わされることを見出した。後者は充填剤のゴムに対する補強力と比例しているので充填剤の性能の尺度と見なし得るとのべている。また、これらの吸着実験よりカーボンブラックやシリカの補強力をもつ化学種が何であるかも推定している。

第3編は加硫ゴムの物性について従来不明であった2, 3の問題をとりあつかっている。低伸張における弾性がゴム弾性理論の値より大きいことをとりあげ、これが分子間のからみあいによるとして補正式を提案した。また、ゴムの動的発熱の大きい原因としてゴム分子の分枝部分の流動と考えて、これを無くするため、反応性末端をもつゴムを、アミノベンゾチアゾールを連鎖移動剤とするブタジエンの乳化重合でつくった。これにより動的発熱をかなり小さくすることができた。

以上の如く本論文はゴムのオゾン劣化防止剤、酸化防止剤とその機構、充填剤の作用機構とその評価、加硫ゴムの低伸張時のからみあい、動的発熱の問題など重要な未解決の問題をとりあげ、それぞれ独創的

な研究方法により，多くの知見を得ており，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。