

文 献

- 1) R. Houwink ; Physikalsche Eigenschaften und Feinbau von Natur and Kunstharz.
- 2) E. B. Evans ; J.Inst. Petrol. Techn. 1938, 24, 34, 321, 537.
- 3) H. Pichler, H. Bnffleb ; Brennst. chem. 1940, 21, 285.
- 4) E. B. Evans ; J. Inst. Petrol. Techn. 1938, 24, 321.
- 5) P. J. Flory ; J. Amer. chem. Soc. 194), 62, 1357.
- 6) 坂口康義 ; 昭和22年9月13日工業化学會関西常會京大會場講演。
- 7) R. Linke ; Zeitschrift für phyk. Chem. A, 1940, 187, 227.
- 8) 古川淳二, 富久安太郎 ; ゴムの可塑性に関する研究, 昭和22年10月4日工業化学會関西常會講演。

ゴムの膨潤に関する研究

第2報 膨潤壓の測定及びその理論的考察

古川 淳二・岩崎 忠雄

生ゴムの膨潤壓 p とゴム濃度 C の間には Posnjak の実験式(1)がある。(Koll. chem. Bei heft, 3, 443, 1921 又 Stamberger, Koll-Z., 53, 90, 1930)

$$p = p_0 C^k \quad (1)$$

又理論的には滲透壓の延長と考えた Schulz の式がある。(Z. phys. Chem. A, 158, 237, 1932)即ち vantHoff の滲透壓の式に 溶質の容積補正 S を考え(2)式を導いたが, このとき S は p と共に變り(1)と同形の(3)式なる実験式があり, ここで $S = 1/c$ とおくと膨潤の場合となり k と ν とは同一となる事ものべている。

$$p = \frac{C}{1 - CS} \frac{RT}{M} \quad (2)$$

$$p = kS^{-\nu} \quad (3)$$

筆者は容積補正 S が變る事の理由に乏しい事よりこれを一定として乾燥ゴムの容積 V_0 を補正したがその代り負壓 p_0 を補正して(4)式が實驗によくあてはまる事を見出した。

$$p = k \cdot \frac{g}{V - V_0} - p_0 \quad (4) \quad g \text{はゴムの重量}$$

負壓 p_0 は氣體の van der Waals の式の壓力補正の如きものであるがこのときは濃度により變らず一定で, ゴムのからみあいや網狀結合による膨潤抵抗ともゆうべきものであらう。又第1項は起膨潤力ともゆうべきもので 溶質と溶劑の間の結合力の函數であるがこれを溶質の熱運動によるものとも考へる見方も出来るわけでこのときは(5)式の如くなる。しかし M はゴム分子の分子量でなく熱運動部分の單位の大きさ(1種のセグメント)を考へねばならぬ。

$$p = \frac{g}{V - V_0} \cdot \frac{RT}{M} - p_0 \quad (5)$$

さて Posnjak, Stamlerger のデータより p と $1/\sqrt{V-V_0}$ をプロットすると第1圖の如き直線が得られ、負壓 p_0 は溶劑によらず一定となりゴムの試料の本質による事が判る。又溶劑により傾斜即ち起膨潤力が異なるのを熱運動の差異によるものとして M を求めると次の通りである。

溶劑	エチレン クロリド	エーテル	ベンゼン
M	2100	1600	1000
	トルエン	クロロホルム	四鹽化炭素
	1000	800	800

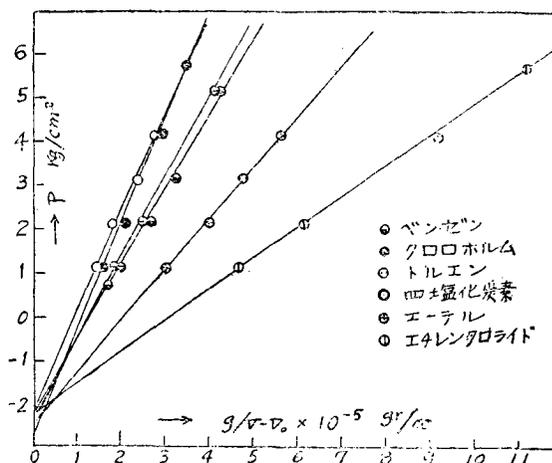
次に(5)式の k が熱運動としてよいか

否かを見るため温度の影響を實驗した。装置は Stamberger のものを改造したものである。第2圖によると k は温度と共に増大し(5)式と定性的に合うわけであるが、厳密には温度に比例せず幾分大きくなるようになった。これは温度と共に熱運動部が小さくなるとしてもよいか實驗誤差も考えられるので更に検討したい。

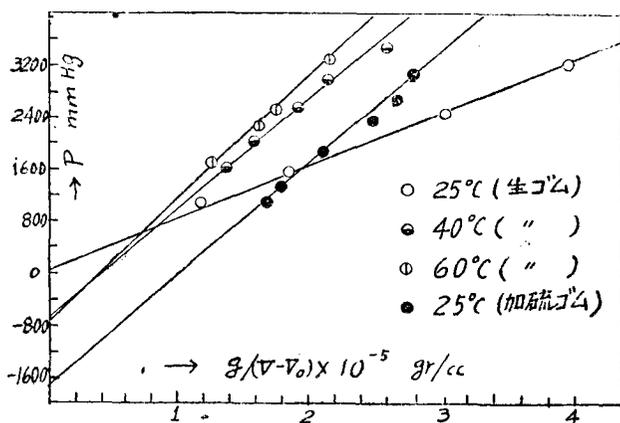
次に加硫ゴムに就て調べた。

即ち、20分素練したスモークドシート 100, 亜鉛華 5, 硫黄 5, ステアリン酸 1.5, 促進劑 M 0.8 配合物を 140°C で20分加硫し結合硫黄 3.2%遊離硫黄 1.28%のものを用い 25°C で測定したが、第2圖の如く 25°C の生ゴムに比べ p_0 が増大してゐる事を知る。しかし起膨潤力はむしろ増大している。この解釋は今後の研究にまたねばならぬが加硫ゴムの耐油性は膨潤抵抗によるもので興味

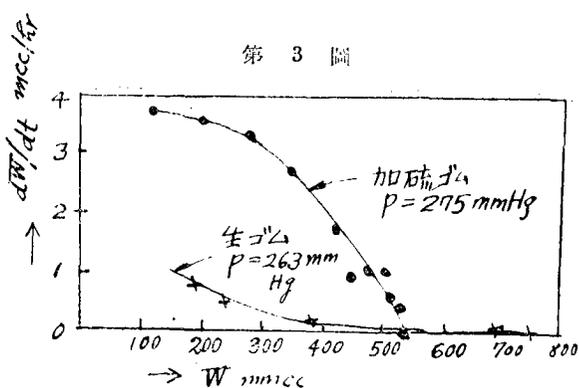
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



ある事である。

次に膨潤速度 dw/dt を調べたが、これは第3圖の如くになり、Posnjak の式(6)の如く未膨潤量に簡單には比例せず又生ゴムと加硫ゴムとで異なるようである。

$$dw/dt = k(W^\infty - W) \quad (6)$$

尙本研究は文部省科學研究費によつた。

醋酸ヴィニルのウムエステルングによる 新ヂヴィニルエステルの合成

古川 淳二・大西 章・橋口 幸雄

ウムエステルングによるヴィニルエステルの合成については、醋酸ヴィニル、酪酸ヴィニル、ラウリン酸ヴィニル、パルミチン酸ヴィニル等と蟻酸より酸化水銀と磷酸を觸媒として蟻酸ヴィニルの合成(C.1936 I, 1310)、醋酸ヴィニルと安息香酸より安息香酸ヴィニルの合成(USP2245131)等が記載されている。筆者は此の方法により未だ知られていない他のヴィニルエステル特にヂヴィニルエステルの合成を試み、その中アデピン酸ヂヴィニルエステルを新しく合成する事が出来た。

實驗 1. アデピン酸とのウムエステルング

本反應で觸媒としてp-トルオールスルホン酸は黑色タール狀物質を生じ、醋酸水銀は重合物を生ずるので鹽酸が最も適當であつた。

アデピン酸15g(0.103mol)醋酸ヴィニル45g(0.524mol)に重合防止劑として鹽化第一銅0.3gを加え此れに乾燥鹽酸ガス2.5gを吸収させ逆流冷却器を附し80°Cで20時間加熱した。反應物に25gの四鹽化炭素を加へ、一度濾過して未反應のアデピン酸を分離しこれは更に溶劑5gで洗い前記の溶劑と合す。次に濾液を炭酸ソーダ水溶液次に冷水でよく洗い最後に鹽化カルシウムで乾燥する。次に此を蒸溜すると未反應醋酸ヴィニルと四鹽化炭素の混合物30gと粗アデピン酸ヂヴィニルと思われるもの5gを得た。此を再蒸溜すると $K_{1.21-22}125^\circ\text{C}$ のもの3.8gを得た。このものは物理的性質が次表の如くである。

$$K_{p21-22}125^\circ\text{C} ; d_4^{20} = 1.0383 ; n_D^{20} = 1.4549 ; \text{分子屈折率} 51.7(\text{計算値} 50.7)$$

粗アデピン酸ヂヴィニルの收率は理論値の24.60%回収醋酸ヴィニルは11.41%回収アデピン酸20.5%で醋酸ビニルの回収の不良なのは主に減壓蒸溜の際の蒸發による損失であつた。

重合は單獨重合と醋酸ヴィニルとの共重合を行つた。單獨重合はアデピン酸ヂヴィニルの1.6%の過酸化ベンゾイル、共重合は醋酸ヴィニルの4.2%のアデピン酸ヂヴィニルを加え此に