

氏 名	林 順 之 助 はやし じゆんの すけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 393 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 46 年 1 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	STUDIES ON VULCANIZATION AND MODIFICATION OF RUBBERS (ゴムの加硫と改質に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 西 島 安 則 教 授 三 枝 武 夫
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はゴムの新しい加硫方法としていわゆる1,3双極型付加反応による不飽和ポリマーへの応用を研究したものである。加硫法、加硫物の物性、加硫物の分子構造を研究し、これと関連して、ポリマーのシス、トランス構造の表面赤外分析、変性ゴム、充填剤増強ゴムの研究をしており、これを10章にまとめている。

第1章は、1,3双極型付加反応の代表としてジニトリルオキシドを加硫剤として用いる例を述べている。テレフタルニトリルを1%用いて130°Cで25分加硫すると、天然ゴム、SBR、ジエンゴムの他、加硫困難とされている、エチレン-プロピレンゴム (EPDM) や他のゴムも加硫できることを見出した。カーボンブラックを充填したゴムの場合にはとくに良い性質が得られ、従来のイオウ加硫より優るとも劣らない結果が得られた。加硫効率もポリイソプレンゴム、SBR、EPDMのいずれの場合とも1となり従来のイオウ加硫や過酸物加硫よりもはるかに簡単な架橋構造をもつものと推定している。

第2章では加硫剤としてテレフタルヒドロオキサミルクロライドを合成して、これを用いている。このものは前記ジニトリルオキシドより安定で貯蔵容易であるが加硫性はよく、ジエンゴムにはとくに加硫速度が大きい。この試薬では塩酸が発生するのでそのアクセプターとして尿素、トリエチルアミン、酸化亜鉛が用いられる。また、トリエチルアミン-アルコール溶液を用いる浸漬加硫法も可能である。

第3章では種々のジニトリルオキシドが研究された、2,5-ジメチル、2,3,5,6-テトラメチル、2-クロロのテレフタルニトリルオキシド類やアントラセン-9,10-ジニトリルオキシドが研究された。加硫速度はクロロ誘導体が大きい、他の置換体はかえっておそい。しかし、加硫速度の大きいものは伸びが小さい、これは不均一加硫が起ったためであることを実験によって明らかにした。

第4章では加硫温度の影響を詳細に研究している。EPDMの加硫の場合は極めて速い加硫速度が得られるが、このときも高温加硫では強度が上り、伸度が下る。また膨潤による網目密度と弾性率よりの計算が一致せず、結局不均一加硫が起っていると推論した。

第5～6章は表面赤外法の加硫ゴムへの応用についての研究で、シスポリブタジエンの加硫中の構造変化を調べたものである。加硫中、とくに過氧化物加硫のときはシスよりトランスへの異性化が起ることを見出し、これを定量的にしらべた。また、過氧化物加硫では過氧化物の10倍以上の架橋反応が連鎖反応的にすすむこと、その結果、分子が束状になって連結した架橋構造を考えている。

第8章は単官能性の試薬を用いてゴムを反応させ、変性ゴムをつくる研究をのべている。とくにテレフタル酸のモノニトリルまたはそのヒドロオキサミルクロライドを用いてゴムに反応させる。このようにしてカルボキシル化ゴムをつくる一つの方法を提案した。このゴムは酸化亜鉛で加硫する。

第9章は他の変性ゴムの例としてフェノールホルムアルデヒド縮合物のサリゲニンでの変性をのべている。180°Cでサリゲニンは反応し、動的性質も改良される。

第10章はゴムの充填剤による補強効果の研究で、動的弾性と、カーボングル性質より各種カーボンの増強作用を定量的に調べたものである。

論文審査の結果の要旨

ゴムの加硫にはイオウを用いる方法の他に過氧化物による脱水素反応も応用されている。著者は新しく、1,3双極型付加反応を不飽和ゴムの加硫に応用できるものと考えて研究を行った。その結果テレフタル酸のニトリルオキシドを用い、通常の加硫条件と同じく130°Cで25分で天然ゴムの他、種々の合成ゴムの加硫ができることを見出した。とくに加硫が遅いエチレンプロピレンゴム (EPDM) も、この方法によると極めて容易に加硫できることが判った。種々のニトリルオキシドも研究され加硫速度の極めて大きい系も見出されたが、あまり加硫が速いと不均一加硫となることが、物性の研究と結びつけて結論された。またニトリルオキシドが不安定のためその先行物質と考えられるヒドロオキサミルクロライドを用いるとよいことも見出された。このときは塩酸受容体として尿素や第3アミンが用いられた。

つぎに加硫ゴムの構造を表面赤外法で調べる方法を確立し、加硫中に起るシス→トランスの異性化を調べたり、過氧化物加硫で連鎖反応的に進む加硫により束状の加硫構造となることも明らかにされた。

また、テレフタル酸のモノニトリルオキシドまたは類似化合物でゴムの変性を行った。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物のサリゲニンをゴムに反応させ、変性ゴムを作った。カーボンブラックによるゴムの増強作用も関連研究として行った。

以上要するに本論文は新しい加硫方法として1,3双極型付加反応を研究し、ゴムの変性、増強等と併せてゴム化学に新しい知見を与えたもので、工業的にも学術的にも貢献するところが少なくない。

よって、本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。