

の後反応を停止し中和水洗後減壓蒸溜に附して生成物を分離した。得られた生成物はスチレンの二量體及び三量體の外にエチリデン型のスチレンと醋酸の附加物であり、残留せる高沸点成分は極く少量であつた。未反応のスチレンの量と二量體及び三量體の生成量を時間に對してプロットして第1圖の如き關係を得た。かくして得られた二量體は 1,3-diphenyl-1-butene と 1,3-diphenyl-2-butene の混合物であることが既に文献¹⁾に記載されている。三量體溜分に就いてそのオゾン分解を行つた所略理論量の安息香酸を得た。それ故二重結合はトルエンに隣る位置に在ることが分つた。Standing²⁾がポリスチレンの熱分解によつて得られる三量體に就いて提出した二重結合が末端にあるような構造ではない。

重合速度に就いて：第1圖から明かな如く誘導期は全然認められない。二量體と三量體の生成量の割合は略一定であり、生成した二量體と單量體とが結合して三量體が生成されるような逐次反應ではないことを示している。尙此の事を確める爲に、豫め二量體を添加して反應を行つたが、三量體の増加は認められなかつた。第1圖に基いて反應速度式を求めてみると次の如き式を得る。

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^{3/2} \dots\dots\dots (1)$$

但し x は反應率を表わす。

スチレンの初濃度の變化による影響：反應率はスチレンの初濃度を變えても略一定であると言ふ結果を得た。

觸媒量の變化による影響：反應速度は添加せる觸媒の量の 1.5 乘に比例すると云う關係が求められた。

反應が不均一反應であるため、反應速度に就いて明確な事を述べることは困難であるが、得られた實驗結果から考えると、(1)式に示されるような反應速度の減少はスチレンの濃度の減少に原因すると考えるよりも、有効硫酸分の減少によつて起ると考える方が適當であると思われる。此の様な考えの下に(1)式を書き變えると(2)式の如くに表わされる。

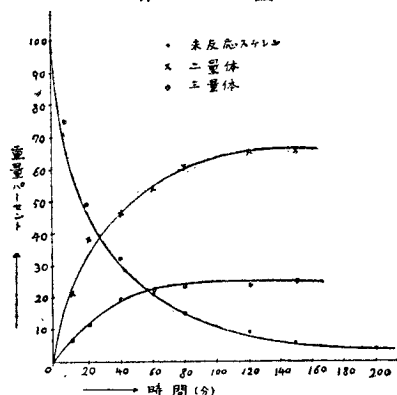
$$-\frac{dx}{dt} = k(c-\alpha x)^{3/2} \dots\dots\dots (2)$$

但し、 c は添加した觸媒量。 α は或る係數。 x は反應率である。

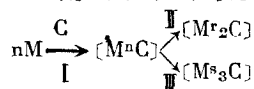
反應溫度の影響：反應溫度を 20°C から 60°C の範圍内にて變えて實驗を行つた所、反應溫度の上昇と共に、三量體の生成量の増加の割合が、二量體のそれより大になるという現象が認められた。之は所謂高重合反應と逆の現象である。尙、見掛けの活性化エネルギーとして約 14 kcal と云う値が得られた。

考 察：反應が不均一系反應であるため、本實驗に依つて得られた結果のみによつて、反應速度及び重合機構に關して詳細に論ずることは勿論出来ないのであるが、一應上述の實驗結果

第 1 圖



を説明するために概略次の如く考えてみた。



此處に、Mはスチレン分子、Cは硫酸分子を表わす。第一段階の反應は、スチレン分子數個が、硫酸分子と或程度強い結合を作る反應であり、此の反應が律速段階であると考え、而して更に此の反應は、スチレンの濃度に餘り關係なく進行し、且つ有効硫酸分を消費して行くと考えると、(2)式を説明することが出来る。II、IIIの反應は明に競争的に起ることを表わしているから、二量體と三量體の生成量の割合が一定であることを説明することが出来る。有効硫酸分の減少は、硫酸とスチレンが或る程度以上に強固な結合を作るような場合には當然起ると考えられる。

文 献

- 1) R. Stoerner, H. Kockz; Ber. **61**, 2330 (1928).
- 2) H. Staudinger, A. Steinhof; Ann., **517**, 35 (1935).

(昭和 24 年 3 月 1 日 受理)

充填劑の生ゴムの可塑性に及ぼす影響について

The Effect of Fillers on the Plasticity of Natural Rubber

富久宏太郎・古川 淳二

Kotaro Tomihisa and Junji Furukawa

〔理論的考察〕

今ゴムと粒子の界面は相當強く密着し變形に對し滑りが起らぬとすると、粒子は多數のゴム分子と密着し之が塊りとなつて舉動するから、小さなゴム分子中に充填劑を核とした大きいゴム分子が點在することになる。かかる系の取扱としてこの大小2種のゴム分子の平均の分子量を考え、之を既報の可塑性粘度—分子量の關係に擴張する。純ゴム分のみ 60°C の可塑性粘度 η_0 とその數平均分子量 M の間には次の關係がある。

$$\log \eta_0 = k M^n \quad n=0.816 \quad k=0.000465 \dots \dots \dots (1)$$

今充填劑がゴム 1cc に對し (Ccc だけ入るとし、粒子の比表面積を $S \text{ cm}^2/\text{cc}$ 、1 箇の密着點の必要面積を $\alpha \text{ cm}^2$ 、又 N をアボガドロ數、 ρ をゴムの密度(g/cc) とすると充填後のゴム分子の數平均分子量 M' は次の如くなる。

$$M' = \frac{N\rho}{N\rho/M - SC/\alpha} = \frac{M}{1 - \frac{SCM}{N\alpha\rho}} \dots \dots \dots (2)$$