

原 報

2 鹽素 1.3 ブタディエンの重合に関する研究 (第1報)

直接重合に就いて

重 名 潔

(I) 緒 論

(II) 実験結果第1部

1. 重合に対する温度の影響
2. 重合に対する酸化防止剤並びに光増感剤の影響
3. 実験結果第1部に關する考察

(III) 実験結果第2部

1. 重合に対する醋酸ビニルの影響
2. 重合に対するメタアクリル酸メチルの影響
3. 重合に対するクロ、ホルムの影響
4. 重合に対するフタル酸エチル、酪酸エチル、安息香酸エチルの影響

5. 実験結果第2部に關する考察

(IV) 重合に対する諸因子の影響

1. 重合に対する空気の影響
2. 重合に対する紫外光線の影響
3. 重合に対する壓力の影響

(V) α 型重合體の諸性質

1. α 型重合體の溶媒に対する性質
2. α 型重合體に対する加熱の影響
3. α 型重合體を加熱する際共存する無機物の影響
4. α 型重合體の加硫並びに加硫品の性質

(VI) 總 括

(I) 緒 論

不飽和炭化水素を重合せしめ常に一樣の重合物を得るには種々の困難があり其の各々の場合を明確に理論づける事は極めて難事であるが、之れも系統的な研究により次第に其の目的に到達し得ると思ふ。

2 鹽素 1.3 ブタディエンの重合¹⁾は餘りに速かにして却つて其の抑制に難點が有る。Carothers²⁾ は其の共同研究者と其の變化を系統づけ生成重合物に α , β , μ , ω 並びに Balata 型なる名稱をつけ、それ等各々の性狀を記載してゐる。Klebanskii³⁾ も α 型重合體の生成に關し述べてゐるも未だ系統的發表を見ない。

著者は合成ゴム製造の見地より此等の内 α , μ 兩型の生成並びに性質に關する二三の研究を行へるを以つて茲に其等の結果を發表する。重合には 2 鹽素 1.3 ブタディエンを直接に重合せしむる方法と乳狀にして凝結せしむる方法の二つがある。本編は先づ直接重合法に就いての研究を記述する。

1) Burk, etc. "Polymerization" P. 30 (1937).

2) Carothers, etc. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 4203 (1931).3) Klebanskii, etc. *Rubber Chem. and Tech.* 9, 383 (1936).

(II) 実験結果第一部

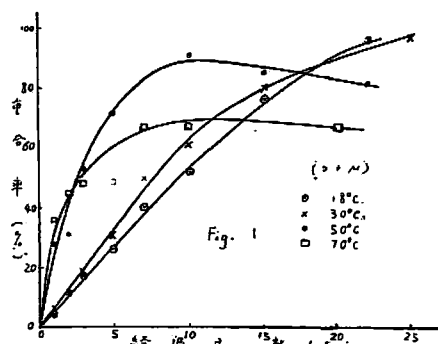
直接重合を行ふには 2 鹽素 1・3 ブタジエンを直径約 5mm 長さ 5cm の試験管に注入し上部をガス・バーナーにて封切し、之等を任意の温度に放置し一定時間後開封の上其の α 型 μ 型の生成率を測定した。 α 型は無水のエチルアルコールに不溶、 μ 型はエチルアルコール並びにベンゾールに不溶なるを以て試料を溶媒と時々振盪しつゝ一晝夜浸漬し其の不溶解分を測定する事により各型を決定した。同時に生成せる重合物に就き弾性並びに硬度を Shore の Elastometer 並びに Duro meter を用ひ測定した。

実験に用ひし 2 鹽素 1・3 ブタジエンはビニルアセチレンより合成せるものを 400 mm 40.5°C にて再蒸溜せし D_4^{20} 0.953~0.957 のもの、エチルアルコール並びにベンゾールは化学用品を使用した。

(1) 重合に対する温度の影響

2 鹽素 1・3 ブタジエンに就き 18°C, 30°C, 50°C, 並びに 80°C に於ける時間の経過と共に内容物の α 型 μ 型への轉移の割合を決定し、同時に弾性並びに硬度の變化を測定した。結果を圖示すると第 1 圖, 第 2 圖, 第 3 圖の如くなる。

第 1 圖は各温度に於ける ($\alpha + \mu$) 型の量と時間の關係を示す。低温にては重合は時間と共に徐々に進行し測定時間内にては常に上昇曲線を示し其の傾も大である。高温にては重合速度促進せられ短時間に於て重合量の最大値に達しそれよりは時間の経過と共に重合量を減少する。即ち長時間放置する時はその重合量は温度低きもの程大となる。

Fig. 1. 各温度に於ける ($\alpha + \mu$) 重合率曲線

第 2 圖は α 型並びに μ 型の各温度に於ける時間の経過とその生成量の關係を示す。放置温度低き程 α 型の極大値を示す點が右方に移動するを見る、即ち μ 型への轉移は温度高き程速かなるを知る。 μ 型の生成量も圖より明らかなる如く其の量の極大値は温度の上昇と共に低下する。

第 3 圖は時間の経過と共に各温度に於ける弾性並びに硬度の變化を示す。其の曲線の傾向は第 1 圖の ($\alpha + \mu$) 型の生成曲線と同一傾向を呈す。

(2) 重合に対する酸化防止剤並びに光増感剤添加の影響

直接重合の際酸化防止剤を豫め溶解し前述の方法により α , μ 型の生成量を測定した。用ひし酸化防止剤はブレンツカテキン, ノクラツク 100#, ノクラツク 200#, ノクラツク A にして,

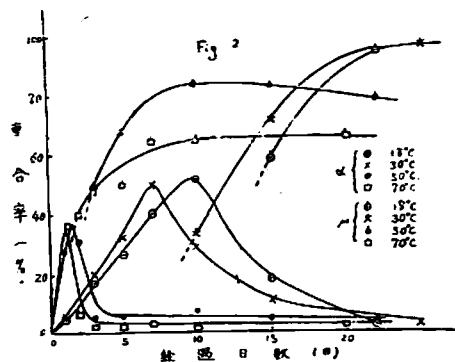
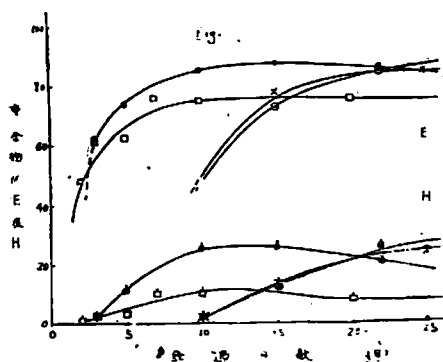
Fig. 2. 各温度に於ける α 及び μ の生成率曲線

Fig. 3. 各温度に於ける重合物の弾性及び硬度曲線

2 鹽素 1.3 ブタジエンに対し 0.2% を添加した。30°C に於ける実験結果は第 4 圖, 第 5 圖, 第 6 圖に, 70°C のものは第 7 圖, 第 8 圖, 第 9 圖に示す如くである。

30°C の場合に就いては重合阻止能力は用ひし酸化防止剤の種類によりて異り, 或るものは其の中途より傾向を變ずる性あるを見る。其の能力に關しては

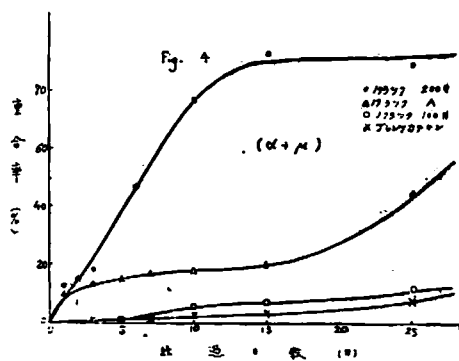
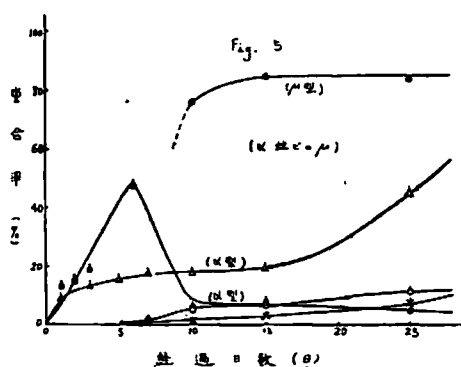
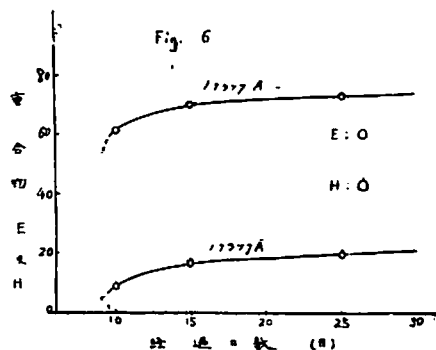
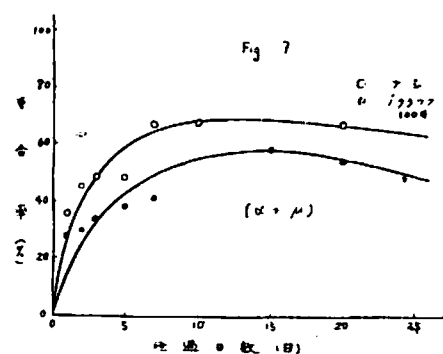
Fig. 4. 酸化防止剤添加の $(\alpha + \mu)$ 重合曲線 (30°C)Fig. 5. 酸化防止剤添加の α 及び μ の生成曲線 (30°C)

Fig. 6. 酸化防止剤添加の重合物の弾性及び硬度曲線 (30°C)

Fig. 7. 酸化防止剤添加の $(\alpha + \mu)$ 重合曲線 (70°C)

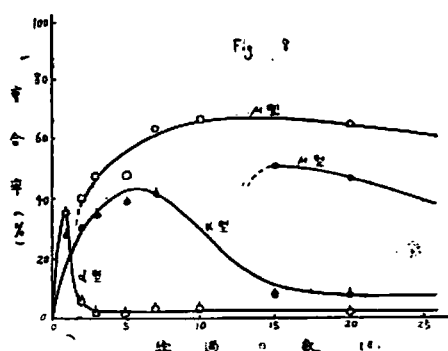
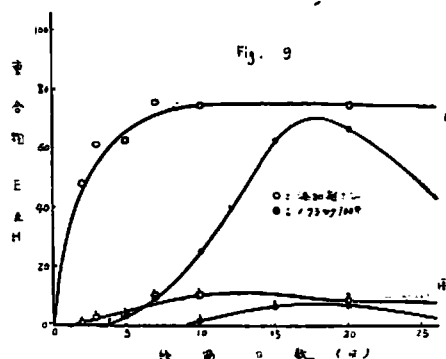
Fig. 8. 酸化防止剤添加の α 及び μ 生成曲線 (70°C)

Fig. 9. 酸化防止剤添加の重合物の弾性及び硬度曲線 (70°C)

ブレンツカテキン > ノクラツク 100# > ノクラツク A > ノクラツク 200#

の順をなす。其の重合曲線は前回に示せる低温重合の場合と相似てゐる。又弾性、硬度曲線は $(\alpha + \mu)$ の生成曲線と同一傾向を示す。

70°C の場合に於ては酸化防止剤の存在は 2 鹽素 1,3-ブタジエンのみの場合に比し時間の経過による其の重合物の生成量が減少する。即ち重合度の劣性を認める。此等の事實は弾性並びに硬度曲線よりも推測し得る。

次に重合が往々光線により影響せらるゝを以つて赤外線用寫真幕生成研究に使用せられる有機化合物の添加が如何に 2 鹽素 1,3-ブタジエンの重合に作用するかを驗した。30°C にて上述と全く同様の方法にて有機化合物としてベンジイミダゾール、メチルベンジイミダゾール (2) ベンゾールスルフィン酸、パラジメチルアミノベンジイジンローダミンを用ひた。其の重合阻止能力はメチルベンジイミダゾール (2) 最も顯著にして 18 日間放置する事により 30~40% の α 型重合體を生ずるに過ぎず、他の諸有機化合物の場合は 80~90% の重合率を示した。ベンジイミダゾールに比し僅かに H の位置に CH_3 の入れるメチルベンジイミダゾール (2) の效力大なるは興味有る事である。

(3) 實驗結果第一部に關する考察

一つの系に初めに存在する A なる物質が M 及び B なる二種の生成物を作る反應に於て若し生成物の一つ M の濃度が一つの極大値に達し次いで漸次減少の傾向を取るに反し他の生成物 B の濃度が絶えず増加するならば其の際 $A \rightarrow M \rightarrow B$ 型の連続反應が進行してゐると推定せらる。然るに第 2 圖、第 5 圖、第 8 圖等の α 型 μ 型重合體の生成曲線は明らかに此の連続反應に相當する圖型を示すものにて、即ち 2 鹽素 1,3-ブタジエンの重合に於て

(單量體) $\rightarrow \alpha$ 型 $\rightarrow \mu$ 型なる連続反應が行はれてゐると推定せらる。然るに圖中 μ 型曲線に於て高温の際極大値を有するは Whithy⁵⁾ 等の説明せる單量體の二分子重合或は類似の反應

5) Whithy & Galley; *Cem. Jour. Research*, 6, 280 (1932).

Whithy & Katz; *Ind. Eng. Chem.* 25, 1204 (1933).

により液状低重合体の生成せるものなるべく之等が更に觸媒的に解重合作用に預ると考ふる事から了解せらる。酸化防止剤の存在は重合阻止作用を呈するものにて實驗結果からも明らかな様に μ 型に對し誘導期間を増大する。 μ 型重合に於ける解重合作用は反應溫度と共に上昇し且つ酸化防止剤の存在は溫度と共に促進せらる。

(III) 實驗結果 第二部

(1) 重合に對する醋酸ビニルの影響

2 鹽素 1.3 ブタジエンと自ら混合し且つ自ら重合する醋酸ビニルを 2 鹽素 1.3 ブタジエンに對し 1%, 5%, 10% 添加し前同と同様の方法によつて 30°C, 並びに 70°C の恒温槽中に放置してエチルアルコール不溶解物並びにベンゾール不溶解物の生成量並びに其の彈性硬度を時間の経過と共に測定した。

30°C にては重合速度著しく減少せられ其の添加量と共に影響顯著となる。即ち 1%, 5%, 10% 添加の場合、重合量は $1\% > 5\% > 10\%$ となる。彈性、硬度に關しても全く同様の傾向を示す。70°C の場合に於ては重合速かに行はれ 1%, 5% の添加にては差違僅かなるも 10% の添加は多少の遅延を來たすも 30°C の場合に比べ重合量著しく大となる。

此の際は酸化防止剤の場合と異り實驗せし範囲内にて長時間を経過するもベンゾール不溶解物の解重合作用を受ける事が少なかつた。以上の事柄は醋酸ビニルは低温にて重合し難きも高温になると共に重合せらるゝ事より説明せらる。

(2) 重合に對するメタアクリル酸メチルの影響

醋酸ビニルと同様メタアクリル酸メチルの 1% 並びに 10% 添加の場合に就き 30°C, 並びに 70°C に於て實驗を行つた。30°C にては 1% 並びに 10% の場合は共に重合阻止作用を呈し 10% は 1% の場合に比べて顯著である。70°C にては重合量を著しく増加するも醋酸ビニルの場合に比べ遙かに小である。10% のメタアクリル酸メチルを添加すると同時に 0.05% の過酸化ベンゾイルを加へ 70°C に保ちて重合せしめしに明らかに重合量は増加するもベンゾール不溶解分も亦極めて増大する。

(3) 重合に對するクロロホルムの影響

2 鹽素 1.3 ブタジエンと任意の割合に混合し且つそれ自身重合し得ざる物質を加へたる場合に就き實驗を行つた。即ち α 型に重合せられしものが溶媒の存在により如何に影響せらるゝかを見るためである。實驗は 2 鹽素 1.3 ブタジエンに對しクロロホルムを 25%, 50%, 100% の三種に添加し各資料を 50°C の恒温槽中に放置し測定を行つた。

此の際の重合阻止作用は明らかに $100\% > 50\% > 25\%$ の順を示し、 α 型重合体の生成曲線の極大點はクロロホルムの量と共に右方に移動する事は酸化防止剤の場合と相似てゐる。クロロホルムの含有量を 25% 又は 50% に保つ時は α 型重合体のみを 50% 以上含有する重合物

が得らる。

酸化防止剤ノクラック 100# を全體の 0.1% 添加せし場合は重合阻止作用顯著に顯はれ α 型より μ 型への誘導期間の遅延を來たす。

(4) 重合に對するフタル酸エチル, 酪酸エチル, 安息香酸エチルの影響

フタル酸エチル, 酪酸エチル, 安息香酸エチルを 2 鹽素 1.3 ブタジエンに對し 25%, 50% 添加の二つの場合に就いて 70°C の恒温槽中に放置し實驗を行つた。クロロホルムの場合と同様 50% 添加の場合は 25% の場合よりも重合阻止作用大にして, 又各エステルに就いて重合阻止能力は



なる順を示した。

(5) 實驗結果第二部に關する考察

實驗結果 (1) ~ (4) の場合を通覽するに醋酸ビニル, メタアクリル酸メチル, クロロホルム, フタル酸エチル, 酪酸エチル, 安息香酸エチルの各場合に於て 30°C にて重合せしめる時其等の量の如何に關らず重合阻止作用を呈すると共に α 型より μ 型への誘導期間の増大を來たす。50°C 或は 70°C に於ては添加物の重合可能性により重合量並びに速度を異にする。即ち醋酸ビニルはメタアクリル酸メチルより重合體生成量を増加する。

非重合性添加剤を用ふる時は温度の如何に關らず重合阻止作用を呈し α 型より μ 型への轉移誘導期間を増大する。

以上の實驗結果より 2 鹽素 1.3 ブタジエンの重合に當り溶媒を適當に選擇する事により比較的重合量大なる α 型のみを含有する状態に止め得べく, 且つ適當なる酸化防止剤と適宜の沸點と不活性を示す溶媒を使用する事により未重合の單量體と溶媒を α 型重合體の變形を來たす事なく分離し得る。此の事實は 2 鹽素 1.3 ブタジエンの重合に當り最も大切な一項をなしてゐる。

(IV) 重合に對する諸因子の影響

(1) 重合に對する空氣の影響

2 鹽素 1.3 ブタジエンの重合に對する酸素の影響に關し Carothers⁶⁾ は重合作用促進の事實を認め Klebanshii⁷⁾ Williams⁶⁾ も同様の影響を認めた。著者は空氣の影響あるを確認せん爲, 第 10 圖に示せる方法に依り完全に空氣を除去せる試料と空氣含有試料を作り, 之等を 20°C に放置し時間の経過と其の状態の變化を觀察し 8 日目の重合量を測定した。

空氣を除去するには市販の窒素を豫め L. Moser⁷⁾ の法にて精製し使用した。圖の如くピロ

6) Williams, etc. *Ind. Eng. Chem.*, 25, 199 (1933).

7) L. Moser "Die Reindarstellung von Gasen" S. 78.

ガロールのアルカリ溶液を加熱還元銅にて酸素を除き乾燥せる窒素に因り 2 鹽素 1.3 ブタジエン中の酸素並びに容器中に存在せる酸素を追出し除去せる後、栓を閉ち窒素瓦斯のみの状態にてポンプにより減壓すると共に徐々に A の下部を温めて蒸溜を行ふ。第一の溜分は D_1 に取り之れを熔封して取去る。此の部分は不純物を伴ひ易きを以つて使用せず。第二の溜分を D_1 に、第 3 の溜分を D_2 に、第 4 の溜分を D_3 に集む。各溜分は同様に熔封して放置した。但し D_3 は熔封前空氣に觸れしめて後熔封し實驗に供した。

結果は第一表に示せる如く酸素を除ける D_1 , D_2 は空氣を含有せる D_3 に比べ明らかに重合速度に差異を認む。

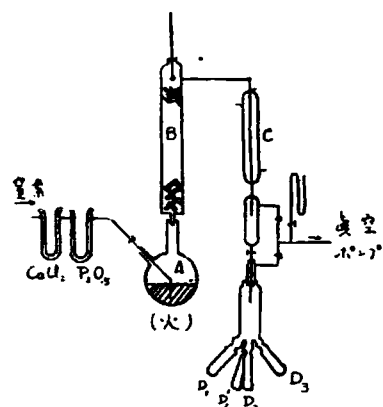


Fig. 10. A: 2 鹽素 1.3 ブタジエン
B: Al 片を入れた蒸溜器
C: 循環ポンプを付けた冷却器
D: 受器

第一表

経過 番 號	1 日	2 日	3 日	4 日	5 日
D_1	變化認めず	變化認めず	變化認めず	變化認めず	僅かに粘くなる
D_2	同 上	同 上	同 上	同 上	相當粘し
D_3	同 上	横にすると徐々に流れる	横にすると暫くして流れる	横にすると容易に流れず	横にすると流れず、無色透明

6 日	7 日	8 日	8 日後の重合率	
			α	μ
横にすると徐々に流れる	横にすると暫くして流れる	横にすると流れず、無色透明	28.3%	0%
同 上	同 上	同 上	21.0%	0%
5 日と同じ	大差なし	大差なし	54.2%	0%

(2) 重合に対する紫外光線の影響

Carothers²⁾ は 2 鹽素 1.3 ブタジエンの重合に當り青、紫、紫外光線が顯著なる影響を與へる事を述べてゐる。著者は紫外光線の影響を試めす爲め約 0.5mm の厚さの硝子製試験管に 2 鹽素 1.3 ブタジエンを封入し、之れを光源より來る熱線を取り去るため 2 吋の水層の底に横たへ水面よりアクメ式 3 A. 並びに 6 A. の水銀燈を用ひて照射し室溫に於ける重合状態を見た。

其等の結果は第 11 圖の如くである。3 A. の場合は出發資料を異にするも紫外光線の影響による増加重合量は比較的小さい。然るに 6 A. の場合は前者より重合物含有量少しく大なる

出發資料を用ひ居るも紫外光線の影響は此の差異を越え更に顯著なる増加を示した。此の結果より紫外光線強き時は明らかに重合作用促進せらる。

酸化防止剤の存在は 6 A. の場合にも尙重合促進作用を認めない。ノクラック 100_# の 0.1% の存在は 12 時間後も僅かに 7% の増加率を示すに過ぎなかつた。

(3) 重合に対する壓力の影響

重合反應は加壓によりて影響せらる。2 鹽素 1.3 ブタジエンの場合に壓力に依り如何に變化

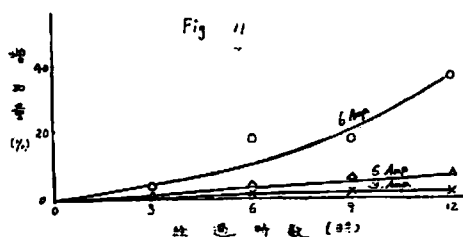


Fig. 11. 重合に対する紫外線の影響

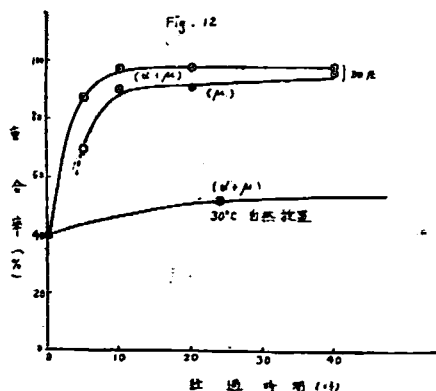


Fig. 12. 重合に対する壓力の影響

せらるゝかを見んとして次の如き實驗を行つた。即ち 5c.c. 入り試験管に試料を入れ蓋なき儘加蓋中に置き約 20°C の室温にて 70 Kg/cm² の壓の下に放置し時間の経過と共に試料を取出し前述の方法により重合量を定めた。此度用ひし 2 鹽素 1.3 ブタジエンは α 型重合物を 39.6% 含有せるものである。その結果を 30°C に放置せる結果と比較せるに第 12 圖に示す如く。著しく重合量に差違あるを見る。

(V) α 型重合體の諸性質

(1) 溶媒に対する性質

2 鹽素 1.3 ブタジエンを 18~19°C に 8 日間放置せる後無水アルコールを加ふる時は白色の α 型ゴム質を得、之れを真空中にてアルコールを除き 100°C に 1 時間加熱する時は琥珀色のゴムを得る、又此の α 型ゴム質に紫外光線を照射する時螢光を發するを見る。

今斯くして得たる直径、高さ共に 0.8cm なる α 型ゴム質に種々なる溶媒 5c.c. を加へ其の溶媒の影響を見た。此の際溶媒の影響は膨潤により増加した高さにて定めた。結果は第二表の如くなる。

α 型ゴム質は表より明らかなる如く鹽素含有溶媒に對して親和力なるを見る。又ベンゾールにも容易に溶解するが、エーテル、アニリン、アセトアセテートには殆んど影響を認めなかつた。

(2) α 型重合體に對する加熱の影響

α 型重合體を加熱する時 μ 型の重合體に轉移する事は既に Carothers 等によりて認められ

第 二 表

経過日数 添加物質	1 日	3 日	5 日	30 日
ア ニ リ ン	1.0 cm	1.2 cm	1.2 cm	1.2 cm
キ ノ リ ン	2.0 cm	2.2 cm	2.3 cm	3.0 cm
四 鹽 化 炭 素	2.0 cm	全部溶解	—	—
二 鹽 化 エ チ レ ン	1.5 cm	全部溶解	—	—
キ シ ロ ー ル	1.3 cm	1.8 cm	2.5 cm	3.7 cm
二 硫 化 炭 素	2.0 cm	2.0 cm	2.0 cm	2.1 cm
ベン ゾ ー ル	2.5 cm	全部溶解	—	—
鹽 化 ベ ン ザ ル	2.7 cm	4.7 cm	全部溶解	—
アセト 醋 酸 エ チ ル	収縮す	同じ	同じ	同じ
エ ー テ ル	0.8 cm	1.2 cm	1.5 cm	1.5 cm
ク ロ 、 ホ ル ム	1.7 cm	2.3 cm	2.8 cm	10日目全部溶解す

てゐるが Staudinger⁸⁾ 等は天然ゴムに就いて之れを 200°C に加熱する事により解重合せられ溶媒に可溶性となると述べてゐる。

2 鹽素 1.3 ブタジエン系ゴムにても α 型重合体を加熱する時 μ 型へのみ轉移するか或は天然ゴム同様解重合作用を受けるか興味ある問題である。然るに此の轉移に關し未だ定量的研究發表を見ない。故に以下に示す實驗を行つた。

實驗資料は便宜上市販の α 型重合體(クロロプレンゴム)を使用した。

此の α 型重合體は酸化防止劑 即ちエチルアルコール可溶性分を含有せるを以つて先づ之れを $7 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ 程度に切断し出来るだけ酸化防止劑を除く爲めアルコールにて洗滌し最早やアルコールに着色せざるに至つて室温にて真空ポンプを用ひアルコールを除き實驗に供した。

斯くして得た資料を 50°C, 80°C, 110°C, 130°C, 150°C 及び 165°C の電気恒温槽中に放置し時間の経過と共にベンゾール抽出を行ひ其の残渣を定量して μ 型への轉移量とした。

結果を示すと第 13 圖となる。即ち圖より明らかなる如く μ 轉移は反應初期は急速に進み後緩徐となる。

今實驗結果より α 重合體が μ 重合體への轉移をする際の反應次數を決定する爲上記の各實驗値を各反應式に代入し速度恒數を求めしに反應の前期と後期に於て其の値の異なるを認めた。此の事實に關しては既に認めた所であつて高温に於て時間の経過と共に重合反應の外、第二

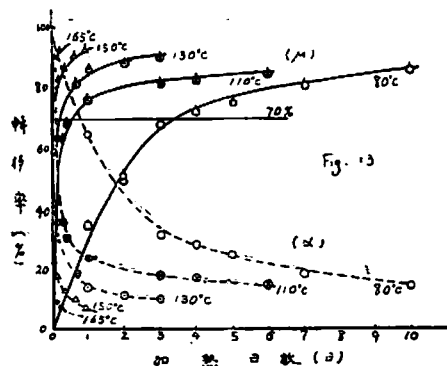


Fig. 13. 轉位反應に對する加熱の影響

8) Staudinger, etc. *Helv. chim. Acta* 9, 549 (1926).

義的反應の附隨するものと考へらる。

然れども實驗結果より明らかなる如く其の70%が μ 重合體に轉移するまでの反應速度恒數は

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

なる二次反應式を用ふる事により近似值的に一定となる。今一例として80°Cに於ける實驗結果より速度恒數を求むる時は第三表の如くなる。

次いで各温度の場合に就いて同様にして k の値を求むれば第四表の如くなる。

第 三 表

經 過 時 間	速度恒數 (k)	重合率 (μ)
24 時	2.3×10^{-4}	35.6%
48 時	2.1×10^{-4}	50.5%
72 時	3.1×10^{-4}	69.3%
96 時	2.6×10^{-4}	71.7%
120 時	2.5×10^{-4}	75.2%
平均値	2.5×10^{-4}	

第 四 表

温度 (C)	速度恒數 (k)
80°	2.5×10^{-4}
110°	2.4×10^{-3}
130°	8.5×10^{-3}
150°	1.9×10^{-2}
165°	6.0×10^{-2}

となり、しかして $\log k$ と絶対温度 (T) の逆數との關係を圖に示すと第14圖に見る如く直線關係となる。

$$\text{因りて Arrhenius 式 } \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

に従ひ重合反應に於ける活性化エネルギーを求むれば $E=19604 \text{ cal}$ となる。即ち α 型重合體より μ 型重合體への轉移反應の活性化エネルギーは約 20 Kcal なるを認めた。

(3) α 型重合體を加熱する際共存する無機物の影響

天然ゴムを加熱する際共存する銅⁹⁾の影響に關して屢々發表せられた。Bobrova¹⁰⁾ は少量の金屬並びに鹽類がゴムの保存に影響する事を述べてゐる。

2 鹽素 1-3 ブタジエンよりのゴムに對し Starkweather¹¹⁾ 等は多くの金屬酸化物を用ひて其の影響を調べて

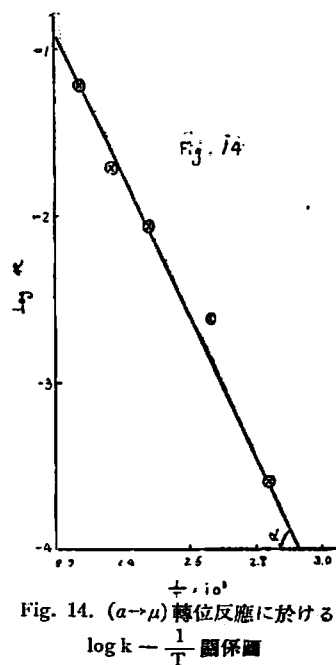


Fig. 14. ($\alpha \rightarrow \mu$) 轉位反應に於ける $\log k - \frac{1}{T}$ 關係圖

9) 大北忠男, 工化, 41, 44 (1938); 佐竹省三, 護謄協, 11, 1 號 (昭和 14 年).

10) Bobrova; *Caoutchouc and Rubber (USSR)* No. 3, 34 (1937).

11) Starkweather; *Ind. Eng. Chem.* 29, 782 (1937).

ゐる。Clapson¹²⁾は一酸化鉛に就き同様の實驗を行つた。然るに之等の實驗は加硫後の性質より其の影響を見てゐる。著者は α 型重合體の變移を目的として諸種の金屬酸化物に就き實驗を行つた。

用ひし酸化物は酸化第二鐵¹³⁾ 酸化第一鐵¹⁴⁾ 酸化第二銅¹⁵⁾ 酸化第一銅¹⁶⁾ の四種にして各々其の種々の量を α 型重合體に練り込み得し各試料を150°Cにて種々の時間放置して μ 型への轉移量を測定した。然るに各無機物共其の量の如何に關らず常に μ 型への轉移反應を促進せしむるを見た。其の量的關係は無機物の量の増加と共に多少増大する傾向にある。

(4) α 型重合體の加硫並びに加硫品の性質

α 型重合體を Carothers の方法³⁾ によりて練込み作業を行へるものに就き (50 lb/cm²) にて90分間加熱加硫を行ひ一方同様の調合に就き天然ゴムを (50 lb/cm²) にて30分間加熱加硫を行ひしゴムの加硫成品に就き物理試驗¹⁷⁾を行ひ其の兩者の性質を比較せしに人造ゴムは天然ゴムに比し耐磨耗性に於て遙かに優れたるを見た。然るに彈性、伸長率、扯斷力に於ては大差を認めなかつた。

ベンゾール、ガソリン、機械油並びに菜種油に對する膨潤度試験に就ては兩者間に大差を認めた。即ち人造ゴムにては天然ゴムに比して遙かに小にして菜種油、機械油を用ふる時は17日に僅かに天然ゴムの1/10及び1/7を膨潤増加せしむるに過ぎない。ガソリンの場合は1/3、ベンゾールの場合は比較的多く膨潤せらるゝも尙1/1.6に過ぎなかつた。

(5) α 型重合體の諸性質に関する考察

α 型重合體は溶媒の種類により其の作用を異にする。鹽素含有炭化水素並びに芳香族炭化水素には溶解せらるゝも前記の他の有機溶媒には膨潤される事が少なかつた。

α 型重合體は加熱により μ 型重合體に轉移せらる。此の轉移反應は溫度と共に促進せられ其の轉移反應に於ける活性化エネルギーは約20 K calであつた。然れども前述の實驗結果の示す如く高溫度にて轉移せしむる時は μ 型重合體の解重合反應を伴ふ虞れがある。此の事は天然ゴムにても認められる事實である。

各溫度に於ける時間の経過による μ 型への轉移反應は二次式にて示めされる。此の反應は共存する無機物の存在により影響せらる。其の添加量20%までにては添加量と共に多少促進せらるゝ傾向を示した。

12) Clapson; *Ind. Eng. Chem.* 29, 789 (1937).

13) 石川總雄, 無機化學 p. 508.

14) Meller, *A Compreh. Treat. on Inorg. and Theor. Chem.* 13 p. 735.

15) 石川總雄, 無機化學 p. 461.

16) Löwe, *Zeit. Analyt. Chem.* 22, 495 (1883).

17) 加藤信義, 大阪工試報告, 第19回 第3號.

α 型重合體を調合剤と練合はせ加硫する時は其の加硫成品は天然ゴムの場合に比し耐磨耗性に優れ、弾性、伸長率、扯斷力にては大差なきを見た。

種々なる溶媒に対しては人造品は膨潤度に於て天然品に遙かに優れてゐるを見た。即ち天然品に比し遙かに優れた性質を有してゐる。

(VI) 總 括

1) 2 鹽素 1・3 ブタジエンの種々なる温度に於ける重合速度を比較した。重合は温度高き程促進せらるゝも重合量に關しては温度低き程大なるを認めた。之の反應は連續反應と推定せらる。

2) 酸化防止劑は重合作用を遅延せしめ從つて誘導期間の増大を來たす。此の際温度高き程重合量は減じ時間と共に極大値を経て減少する傾向顯著となる。新しく酸化防止劑としてメチルベンチイミダゾール(2)を見出した。

3) 重合性溶媒の添加は低温にては重合阻止作用を呈するも高温にては重合促進せられ添加劑の性質により異なる共重合物を得る。

4) 非重合性溶媒は重合阻止作用を呈す。

5) 酸素の存在は重合作用を促進する。

6) 紫外光線は重合作用を促進する。

7) 加壓により重合作用は促進せらる。

8) α 型重合體は鹽素含有有機溶媒、芳香族炭化水素に溶解する。

9) α 型重合體より μ 型重合體への轉移には共存する單量體或は低重合體が預つて力あるを認めた。單量體の共存せざる α 型重合體より μ 型重合體への轉移は二次反應式にて示めされ、其の際の活性化エネルギーは約 20 K cal である。

10) α 型重合體より μ 型重合體への轉移は共存する無機物により促進せらる。

11) 直接重合法により得られた α 型重合體は加硫により良好なるゴムの性質を示めす。之の成品は耐磨耗性と耐溶媒性に於て天然品のそれ等を凌駕する。

本論文の發表に當り御懇篤なる御指導を賜りし京都帝國大學堀場信吉教授に深甚なる感謝の意を表す。

(昭和 18 年 10 月 1 日受理)

STUDIES ON POLYMERIZATION OF DICHLORO- 1,3-BUTADIENE. (I)

Direct Polymerization.

By KIYOSI ZYUNA.

Abstract

With respect to the important relationship, monomer $\rightarrow$ α -polymer $\rightarrow$ μ -polymer, in the polymerization of dichloro-1,3 butadiene, no systematic study has so far appeared. The author has made now various experiments on the direct polymerization in order to elucidate this relationship.

In the case of the polymers insoluble in absolute alcohol, the polymerization proceeds slowly at low temperatures, while at high temperatures it is accelerated so that the polymerization degree becomes high in a short time (See Fig. 1). But if time is not taken into account, the polymerization degree is higher at low temperatures.

After the formation of α -polymer has reached a maximum and begun to gradually fall, that of μ -polymer begins to be accelerated as in Fig. 2. With the rise of temperature the maximum point for α -polymer moves towards the left. From this may be inferred that there occurs a successive reaction: monomer $\rightarrow$ α -polymer $\rightarrow$ μ -polymer. The induction period is prolonged by either using an antioxydant, or applying the method of checking polymerization. Addition of solvents variously affects the polymerization degree according to their kind and to the temperature of reaction.

The presence of air, ultraviolet rays and the pressure accelerate the polymerization as already noticed by Carothers and Klebanskii and as is seen Fig. 11 and 12.

The velocity of change from α -polymer to μ -polymer is affected by temperature as seen in Fig. 13. Its velocity constant obtained by the use of the 2nd order equation is experimentally substantiated. There holds a linear relation, as in Fig. 14, between the values of logarithms of the velocity constant at various temperatures and the reciprocal number of the absolute temperature of the reaction. Accordingly, from the Arrhenius formula, the activation energy is found to be about 20 Kcal.

The degree of the change from α -polymer to μ -polymer is raised by the presence of inorganic substances. As already mentioned, α -polymer yields, when treated with sulphur, a rubber far superior to isopren rubber in resistancy to oil and defacement though about the same with it in elasticity and hardness.

(Oct. 1, 1943)