譯 文 及 資 料

合 成 ゴ ム

G. S. Whitby and M. Katz

National Research Council of Canada, Ottawa, Canada

I. R. J., 1933, **84**, No. 26; *I. E. C.*, 1933, **25**, 1204

山 田 伊 左 美 譯

合成ゴムの歴史を便宜上4期に分つ、即ち初期時代、合成ゴムの製造を商業上價值ある方法に發達せしめんとする戦前の努力時代、大戦中の獨逸に於けるゴム合成の實際的製造時代、及び戦後の發達期に分つ。戦争が終ると同時にこれに續いて合成ゴムに關する研究は一時休止の狀態にあつた。然し乍ら 1925 年の後半期に起つた天然ゴムの値段の騰貴は再び研究の刺激となつた。この頃合衆國に於ける大ゴム工業會社及び自動車製造會社の若干のものは合成ゴムの研究に従事したが 1926 年に天然ゴムの値が下落し其後ゴムの低價が繼續して以來これ等の會社の殆んど大部分が合成ゴムの研究を放棄してしまつた。此等の努力の結果として若干の特許と幾許かの出版物が發行せられた。だが2大化學製造會社だけは尙合成ゴムの研究を續けた。イーゲー染料會社は非常に熱心に研究し 1929 年以來合成ゴムに關する特許が引き續き現はれて來た。イーゲーの化學者の研究は戦前追求されて居た研究の或種のものとは基礎的方針から殆んど相違がなかつたけれ共合成ゴムの製造に對し特に重合の方法に關しては實質上の改良に寄與する所が多かつた。他の一つの會社 (Du Pont) は明らかに新しい方面から合成ゴム製造問題に従事しその結果 18 ヶ月後初めて發表された發刊物は合成ゴムの問題に關して一般の興味を惹き留意に値するものがあつた。アセチレンの重合に關する着手は最初ニウランド氏 (Nieuland) によりてなされ、カローザー氏 (W. H. Carother) を指導者とするデュポン會社の化學者連はビニールアセチレン (vinyl acetylen) に鹽化水素の添加によりて得られた2クロロ・ブタジエン (2-chlorobutadiene) は容易にポリマー (Polymers) を生ずることを發見した。そしてこのポリマーは運よくも天然ゴムに著しく弾性が類似して居り或點に關しては天然ゴムに優つてさへ居る。

初 期 時 代

化學者等が乾餾を一つ的手段として自然有機物質の化學的性質を明らかにせんとしてしばしば努力してあつた頃ゴムは生産工業へ進入して來た。乾餾により多くの化學者が貢獻した試験結果はゴ

ムは一種の油を生成した。デュマス氏 (Dumas)³⁷ はその油について元素分析を行つた。リービッヒ氏 (Liebig)¹³¹ はこの油の最も揮發性の分留物について試験を行ひこの油は 220°C に於ける油の沸騰點で濃硫酸で轉化し易く (重合し易く) なることを發見した。1830 年にこの油について研究した所の他の學者としてグレゴリー氏 (Gregory)^{47, 48}、ヒムリー氏 (Hinly)⁶⁰ 及びブーシャルダー氏 (Bouchardat)¹⁷ があつた。1860 年にウィリアムズ氏 (Greville Williams)¹⁸⁰ は遂に蒸留生成物の或種のものにつき決定的試験中低沸點の物質 C_6H_8 (沸騰點 $37\sim 38^{\circ}\text{C}$; d^{20}_4 , 0.6823) を大體純な形で遊離した。そしてそれを「イソプレン」と名づけた。

イソプレンは乾餾によりゴムから得られる油狀の餾出物の單に一部を形成するに過ぎない。そしてこの化合物をゴムの母體だと認識した譽れは——それについてハリス氏 (Harries)⁵¹ は正に向う見ずの考へだと稱した——ブーシャルダー¹⁸ に負ふべきである。イソプレンがゴム類似の固體に變化すると云ふことはブーシャルダーによりて初めて示された。ブーシャルダーはイソプレン (1 部) と發煙鹽酸 (12~15 部) とを加熱してこの變化を得た後水を加へ (イソプレンの第一及び第二鹽化水素酸鹽等を取除くために) 蒸留し沸騰水を以つて洗滌し、は彼が述べた様な彈性あるゴムの特性を持つ生成物を得た。このものはアルコールに不溶解性でエーテルにて膨潤し二硫化炭素でゴムと同じく溶解した。然し乍らこのものは少量の鹽素 (1.7%) を含んだ。この生成物是用ひたイソプレンの 1/7 に達した。この生成物を高溫蒸留したる結果は天然ゴム類似の現象を呈した。即ちブーシャルダーは 146°C に於て熔融する所の第二鹽化水素酸鹽を生成する炭化水素 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ を蒸留物から遊離した。

チ ル デ ン 氏 (Tilden)

イソプレンの重合に關する工業的意義は初めてチルデン氏¹⁶⁰ によりて明らかに記載せられた。若しもゴム以外のもので一層手近な原料から (ゴム以上に) この炭化水素 (イソプレン) を得ることが出来たならば、インヂヤ・ラバーの合成的製産が成就せられるからイソプレンのこの性質は實際的に幾らか興味があると書いて居る。ブーシャルダー氏は人造ゴム最初の見本を作つた。イソプレンはそれ自體乾餾によりて天然ゴムから得られたものだつた。チルデン氏はターペンチン (turpentine)¹⁶² の高溫分解によりて少量の收量ではあるがイソプレンを得ることが出来ることを示さんと努力を續けた。

斯くして得られたイソプレンについてチルデン氏は濃鹽酸の作用によりて天然ゴム類似の強靱の物質を得たと言つて居る。チルデンは又ニトロシル・クロライド (nitrosyl chloride) がこの轉化に効果あることを發見した。1887 年にウォルラッハは (Wallach)¹⁶⁶ は (ゴムから得られた) イソプレンを長時間日光に晒しそれからアルコールで處理した時、大氣に 100 回程晒せば硬化する所の彈性あるゴム類似の物質を作る沈澱を生ずることを觀測した。1892 年チルデン氏¹⁶¹ はイソプレンが自然重合を行ひゴムとなることを發見したことを報告して居る。チルデン氏は數年間瓶中に貯

へた所のターペンチンから作つたイソプレンの試料がゴムの魂となつたことを述べて居る。チルデン氏は人造ゴムは天然ゴムと同様二硫化炭素乃至はベンゼンに可溶性の物質と更に一層可溶性の物質と二物質が共存して居る様に考へられると書いてゐる。ベンゼン中の人造ゴムの溶液はパラゴムから類似の方法で作られたものと凡ての特性が一致する残留物を蒸發後(溶剤の)残す。

人造ゴムは普通のゴムと同様に硫黄と結びつきて強靱なる弾性ある化合物を形成する。

各々其後の著者等は合成ゴムが最初ブーシャルダー氏及びチルデン氏によりて作られたと言ふ主張に疑ひを有して居る。ホフマン氏 (F. Hofmann) は合成的に強靱なる弾性ある強きゴムコロイドを 1909 年にホフマン氏及びクーテル氏 (Coutelle) の研究に先だちて作つた所の人には曾てないと主張して居る。記者にはこれ等の論争は何等價值あるものとは考へられぬ。若しもこの根據が凡ゆる特別な見解から單に化學的に同一のみならず又加硫の前後に於ける膠狀質の弾性が示す如き重合の程度までが天然ゴムと嚴格に同一なる様に作られた時のみゴムの合成が達成されたものとするならば左様な合成は未だ完成されてをらぬと主張しなければならぬ。天然ゴムに一般的に類似な弾性的な加硫し得る生成物をイソプレンから作り得ると言ふことが一つのゴムの合成を構成すると言ふ所の合理的な根據に基いてゴム合成法を最初に作つたと言ふ名譽はやはりブーシャルダー氏とチルデン氏に負ふべきであらう。イソプレンの自然轉化によりてゴムを形成すると言ふチルデン氏の觀測は 1894 年ウエバー氏 (Weber)¹⁶⁷ によりて、1910 年ピクルズ氏 (Pickles)⁴⁹ によりて確められた。

コンダコッフ氏 (Kondakoff)

又一方では此の間に重合によりてゴム類似の物質となるイソプレンの或種の同族體の能力が觀測せられてあつた。1900 年にコンダコッフ¹²⁵ は 2,3 デメチールブタデエンを酒精加里と共に加熱する時ゴム或はポリスチレン (Polystyrene) 類似の性質を思ひ出させる革類似の弾性物質が他の種の重合生成物と一緒に生ずることを報告した。ハリス氏⁵⁸ が公然と語を強うして言つた様にこの生成物はアルコールに可溶性だつた。だがこの事實のみではおそらく合成ゴムとして認めるに値しなかつた。とは言へ共 1901 年にコンダコッフ氏は¹²⁶ 密封管にデメチール・ブタデエン(dimethyl butadiene) を入れ 1 ケ年分散光線に露出して置いた結果内容物は實際に完全な自然重合を受けゴム類似の物質となつたことを報告して居る。ハリス氏は合成ゴム界に於ける他の研究者の優先權に對する主張の論争を續け乍ら 1913 年⁵³ に事實これ等のデメチール・ブタデエンの重合生成物が合成ゴムではなかつたと言ふことを暗示するために努力した。が然しこの當時正にハリス氏が交際して居た所のバイエル會社そのものはこの物質の商業的生産に關し盛んに研究しつつあつたかの様に考へられた。そして戦争の間缺乏して居たゴムを獨逸に供給せんが爲にその大量が製造されてあつた。

今や衆知のこの生成物は合成ゴムとして充分に是認せられるに至つた。此故に 2,3 デメチールブ

タデエンから合成ゴムを最初に得た名譽はコンダコッフ氏に與へられなければならなかつた。

イソプレンの異性體——即ちピペリレン或はメチール・ブタデエン ($\text{CH}_3\text{CHCHCHCH}_2$)——を數ヶ月暗所に保存した時ゴム類似の物質の少量が得られることを 1901 年にチーレ氏 (Thiele) によりて觀測せられた。其後ピペリレンに遷移を起さしてゴムにするためには觸媒を用ひ乃至は用ひないで長く加熱することによりて促進されることが發見された。例へば密閉管中で 105°C から 110°C に於て 14 日間加熱すると良質のゴム⁵⁴ が得られると言はれて居る。だが然しピペリレンから得た合成ゴムの性質の詳細なる研究は公にされて居ない。即ちこの物質は工業的成功を得るとは決して考へられなかつたためそれに関しては殆んど注意は拂はれなかつた。

然し乍らイソプレンとピペリレンの低級の同族體 (即ちブタデエン) は商業上から合成ゴムを作るため非常な努力が拂はれた。ブタデエンは 1863 年²⁹ 以來から知られては居たけれ共恐らくはそれが常溫に於て瓦斯であるが爲に 1910 年迄ゴムに重合を行はしむることが發見せられなかつた。その年 (1910 年) レベデフ氏 (Lobedeff)¹²⁵ はそれを加熱することによりゴム類似の重合物を得たと報告して居る。翌年ハリス氏⁵¹ は同じ觀測を公にした。そして優先權を主張した。

天然ゴムの弾性に近い弾性を有せるもの或は弾性を全然有せないポリマー (Polymer) を作り得るブタデエンの同族體の一群は嚴密に言へば極限があり、凡てがポリマーを作ると言ふのではない様に考へられた。ホイットビー氏 (Whitby) 及びギャレイ氏 (Gally)¹⁷⁶ による最近の研究にデ・ツリー・及びテトラメチル・ブタデエン (di-, tri- 及び tetramethyl butadiene) を加熱によりて重合するか又は觸媒によりて重合する際次の事實が存在することが發見された。即ちブタデノイド系 (Butadienoid system) に於ける置換が多ければ多い程重合が起り難い。そして置換せらるべき分子の位置は重合の難易に影響し未置換の端の水素分子の存在は重合には好都合である。 100°C で 30 日乃至は 150°C で 15 日間の加熱實驗條件のもとでは 2,3-及び 1,3-デメチルブタデエンは明確にゴム類似生成物を生じた。この際 1,2-デメチルブタデエンは凝膠狀の生成物を生じたけれ共フィッシャー氏及びチッテンデン氏 (Fisher 及び Tittenden)⁴¹ は或る條件のもとでそれから軟質ゴムポリマーを得た。2-メチール團以上持つてゐる置換ブタデエンからはゴム類似の性質を有せず單に低級の油狀ポリマーを與へた。

それ故に現在の知識範圍でゴム類似のポリマーを作り得る所の唯一のデエノイド・ハイドロカーボンそのものはブタデエン、イソプレン、及びデメチルブタデエンの或種のものから得られる。デエノイドハイドロカーボンから實際的に商業上合成ゴムを作るために拂はれた重なる努力は事實ブタデエン ($\text{CH}_2 : \text{CHCH} : \text{CH}_2$), イソプレン ($\text{CH}_2 : \text{CMeCH} : \text{CH}_2$), 及び 2,3-デメチルブタデエン ($\text{CH}_2 : \text{CMeCMe} : \text{CH}_2$) の研究に限られて居た。

戦 前 時 代 (Pre-war Period)

この世記の最初の 10 年間の終り頃に自動車の商業的發達はタイヤの製造に對する原料ゴムの

要求を必要とした。そして野生ゴムの供給は不足を生じて來た。そのためゴムの値の騰貴を見るに至つた(1910年には1封度3ドルの値に達した)。そしてこの事實が1910年のゴム栽培に於ける俄景氣の原因となつた。他方にはゴム合成問題の重大なる刺激となつた。

大戰以來の合成ゴムに關する研究は共軛二重結合炭化水素即ちブタヂェン、イソプレン及びデメチールブタヂェンを作るために商業上實際化せんとする方法の發達に多くは關係したものであつた。大戰當時迄共軛二重結合炭化水素を重合することは非常に難問題だと考へられては居たけれ共大なる注目がこれが重合に拂はれるに至つた。即ち共軛二重結合炭化水素を重合せしめて天然ゴムに出来るだけ類似の生成物を作ると云ふ問題は大戰前は全く無視されてあつた。更にあからさまに云ふならば大戰前合成ゴムの研究に入れられた力は多く共軛二重結合炭化水素の製法であつたが戰後はこれ等の共軛二重結合炭化水素の重合にあつた。

或る特許はターペンチンの分裂分解によりてイソプレンの製法を取扱つたと云へ共その商業的成功方法は低廉で且つ放棄せられた原料から出發せねばならぬと云ふことに着眼せられた。其の結果としてカルシウムカーバイド、コールタール、澱粉、石油及び炭化水素瓦斯を原料として合成法が發達して來た。

獨逸に於ける大戰前の研究はホフマン、クーテル、ゴットロブ、ホルト(Holt)及びシュタインミッヒ(Steinmig)の諸氏を主なる研究者とするバイエル會社及びバーディッシュ・アニリン・ソーダ工場により行はれた。キール(Kiel)大學のハリス氏は特に目立つて合成ゴムの研究に従事してあつた。

最初の原料としてコールタールの分餾物を利用するものに二つの方法が發達した。その一つはホフマン氏とクーテル氏によるもので明らかに面倒⁷な方法である。即ち *p*-クレゾールは觸媒の水素添加によりてメチールサイクロヘキサノール(Methyl cyclohexanol)に轉化しこのメチールサイクロヘキサノールは更に β -メチールアデピックアシッド(β -methyladipic acid)に酸化される。そしてこのものはダイアマイド(diamide)に變化され更にメチールテトラメチレンジアミン(methyl tetramethylen diamine)に變化される。このものから充分なるメチル化によりてイソプレンが得らる。

シュミット(Schmidt)及びバーディッシュ會社¹⁵⁵の特許で他の方法にベンゼン或は石炭酸がそれぞれ水素添加によりてサイクロヘキサン或はサイクロヘキサノールを生ず。前者は鹽素置換後鹽化水素除去を行ひ(石灰曹達によりて)後者は230°Cに於てアルミニウムを通過せしめて何れもテトラヒドロベンゼンに變化せらる。斯くして得られたテトラヒドロベンゼンは500°Cに於て石英管中でも分裂する時ブタヂェンが得られる。

外に原料として適當なる石油分餾物の使用を企てた特許がある。他の一つの特許⁴として系統的な鹽素置換、異性體化及び添加並びに鹽化水素の除去によりてペンタン分餾爐からイソプレンを得

ることを企てたもの、尙他の特許¹⁰としてコーカシアの石油から低沸點分餾物を分裂によりてブタジエンを得ることを企てたものがある。

イソプレンの同族體に特別なる注意が拂はれた。その結果はアルミニウムアマルガムを以つてアセトンからピナコール礬土を作り脱水してピナコンを作る特許が一般に解放せられるに至つた。後に述べる様にこの方法でピナコンを作りデメチルブタジエンの製法は實際に大戰中操業せられてあつた。

獨逸に於けると同様に正にその當時英國に於ても合成ゴム製法の商業的應用方法の發達問題に關して重大なる討議が 1909 年に企てられてあつた。これはハイネマン氏 (Heinemann) が英國に於て試みた所の研究について行はれたが彼の特許は決して餘り重要ではなかつた。

そして特許の多くが明らかに空想的だつた。ハリス氏はハイネマン氏の方法の一つがハリス氏の實驗した所によれば役に立たなかつたと言ふことを述べて居る (熱管中にアセチレン、エチレン及びメチルクロライドを同時に通じてイソプレンを生成する方法)。

英 國 の 大 戦 前

1909 年から大戰迄合成ゴム生成の問題に従事してあつた所の英國化學者の一團中にはマシュー・ス氏 (Mathews) ストレンジ氏 (Strange) 及びパーキン氏 (Perkin) 等の如き卓越したる團員が加はつて居た。當時共扼二重結合炭化水素の必要に應じて次の三つの方法が主として發達して居た。即ち (1) フーゼル油から得られたアミルアルコールとイソ及びアクチブアルコールの混合よりなるものを鹽化水素を以て酒精溶液の中で處理する。そして分別によりて得られた鹽化物は鹽素添加法¹⁸⁴によりてデクロロペンタンの混合物に變化せらる。このデクロロペンタンを 470°C に於て石灰曹達の上を通過せしめ 40% の收量に於てイソプレンが得られる。(2) 同様な方法によりてブチルアルコールからデクロロブタンの混合物が得られた。そしてそれは石灰曹達の上を通過せしめる事によりてブタジエンが得られる¹⁴⁷、(3) アセタルデハイドから得られたアルドール (Aldol) はそれに相當したブチレングリコール (Butyleneglycol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$) に還元せらる。ブチレングリコールは更に鹽素添加によりて (鹽化水素による) ブタジエンに轉化せられ次に加溫石灰曹達によるか或は交互に接觸脱水によりて鹽化水素の分子を取去る¹³⁷。これ等の方法の内第 1 の方法 (アミルアルコールを最初の原料とする所の方法) が發達するに至り從來單に限られたる量を以つて高價乍らも利用せられてあつた所のフーゼル油以外にアミルアルコールの原料の商業的實際製造が熱望せられてあつたが遂にこれが實現するに至つた。

パストゥール研究所のフルンバッハ氏と共同して澱粉の醱酵によりてアミルアルコールの生成に對する研究が企てられた。そして或る方法等は高級アルコールが (アセトンと一緒に) 澱粉から醱酵學的に得られるに至りこれが發達の動機となつた。この方法によりて得られたフーゼル油は豊富とは云へなくともかなりの量のブチルアルコールを含んだ。

フルンバッハ氏

合成ゴムの生成に對して大戰前に英國に於て發達した上記に概説した方法は決して商業的の成立が確立されたものではなかつたけれ共これ等の方法と一緒に發達した所のフェルンバッハ氏の醗酵法は非常に重要であることが證據立てられた。そして合成ゴムに關する研究の内で副産物を伴ふ代表的のものであると言はれて居る。大戰中フェルンバッハ氏の方法はワイツマン氏 (Weizmann) の指導のもとにアセトン製造のために操業せられた。大戰以來それは主に合衆國に於て大規模に操業せられた。それはアセトンの 2 倍の收量¹⁶⁸ でブチールアルコールを第 1 目的として操業せられた。大戰中はアセトンと共に得られたブチールアルコールは單なる副産物であつたが戰後ブチルアセテートの原料として近世ラッカー工業の基礎の一つになつた。ロシヤに於ては大戰前オストロミスレンスキー氏 (Ostromislenski) 及びレベデフ氏 (Lebedeff) によりて價值ある合成ゴムの研究に關する書物が發行せられた。オストロミスレンスキー氏は彼の研究に關する書物を書いた。

彼はクロロイソアミレン及び 1,3 ダイクロロペンタン¹⁴⁶ から鹽化水素の分子を取去つてイソブレンの製造方法を述べて居るが共軛二重結合炭化水素の製法に關するものに限られ主にブタジエン（エリスレン）に導く事に彼の注意が注がれた様に思はれる¹⁴⁴。同氏はブタジエンの生成に對し多くの分裂の方法を研究した。そして全開鎖狀オレフィン及び飽和の環狀炭化水素は高温に於てブタジエン及び飽和の炭化水素の形に於て分裂すると云ふことを結論した。同氏は又 α -, γ -グリコールのエステルから來る水及び酸、クロロエタンから來る鹽化水素及び水、アセタールから來るアルコール及び水等の接觸的除去によりてブタジエンを作つた。

オストロミスレンスキー氏が述べたブタデエンの製法の内最も實用的に従事されて居るものはおそらくアルコールとアセタルデハイドを加熱及び磁土等の觸媒によりて縮合する方法である。反應は次の方程式によりてかいつまんで表はさる：

想像機構は次の如くである:

アセタルデハイドはエチルアルコールから得られエチルアルコールはエチレンから得られるのでこの方法はオイル或はパラフィンガスからブタジエンゴム合成製法だと見なされる。(續く)