譯文及資料

ソヴィエートロシアに於ける 合成ゴムの工業的製造

I. G. Akobjanoff⁽¹⁾

R. Age, E., 1935, 16, 14

鹽口好美譯

合成ゴムは學問上閑却されて居たのでは無く、多數の著述⁽²⁾に於て我々はゴムを合成する種々の可能性に就いての組織的検討が實驗室的方法のみを取扱つて、從來抽象的研究の題目であり且つ工業的規範に應用されなかつた多くの理論的方法を疎略した事を發見した。カロザース氏 (W. H. Carothers) 及び其の協同研究者⁽³⁾の最近の著述は實驗室的性質を殆ど有しない事に留意し、而も我々は戦時1ヶ月に200tの合成ゴムを製造したレベルクセンに在るバイエル社の熱心な努力を記述せるゴットロブ氏 (Gottlob)⁽⁴⁾を忘れる事が出来ない。而し其の記述に據る製造法は最早實際的の價值が無く、放棄されてから長くなつて居る。我々がゴムの工業的合成に興味を持つとすればソヴィエートロシアに採用されて居る製造法の研究が残るのみである。

エチル酒精を新ゴム合成の第一原料とする此の方法をソヴィエートロシアに於て成功させた理由、並びに此の工業發展の統計及び新製品の工業的應用報告に興味を抱く人は余の著書 “The Rubber Industry in the Soviet”⁽⁵⁾の記事を参照され度い。此の報文はロシアに於て發展した方法の化學を詳細に研究發表する事にした。

天然或は合成を問はず「ラバー」なる名稱を有する物は次の特性を具備しなければならぬ。

- (1) 混合物を造る爲に必要な種々の填料を混捏し得、且つ希望する形體を賦與し得る可塑性。
- (2) 可塑性形體を弾性形體に轉化し硫化物の形狀を保有させる硫化能力。

ソヴィエートロシアは此等の條件を満足する4製品に興味を有し其の内容は次の通り。

(イ) ソブプレンはベタモノクロルブタジエン $\text{CH}_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ の重合生成物にして米國デュポン社で合成されるデュプレンに類似する。

(ロ) チオコール (別名レヂニット、Resinit)

多硫化曹達とエチレンとの反應生成物。

(ハ) SKA 及び (=) SKB 共にブタジエンの重合物である。

以上の中 SKB は既にタイヤ、靴及び其の他製品に應用されて居るが、他の 3 種は夫等の研究が未だ實驗的階程を超えて居ないから以下 SKB に就いて特に説明する事にした。SKA は石油から得るブタジエンにて製作されるが、SKB (此の文字は B 法にて製作された合成ゴムを意味する) はエチル酒精を第 1 の原料として出發して得るブタジエンから造られる。オストロミスレンスキー氏 (Ostromyslenski)⁽⁶⁾ は既に 1915 年酒精からブタジエンの合成を刻苦して完成したが、レベデフ教授 (Lebedeff)⁽⁷⁾ が別種の而も一層簡単な方法を發明した爲にオストロミスレンスキー氏の方法は最早ソヴィエトロシアでは採用されて居ない。

ブタジエンの製造

レベデフ氏法は 1930 年 6 月 30 日附の英國特許第 331,482 號に次の如く記載されて居る。無水或は含水のメチル、エチル、プロピル酒精及び此等の混合物を酸化ウラニウム、酸化アルミニウム及び亜鉛、マンガン並に夫等同屬體の酸化物或は鹽類を脱水接觸劑として處理する。第 1 圖はレベデフ氏の最初の裝置を示す。

此は長さ 120cm 直徑 10cm の銅或は琺瑯引き鐵板にて造つた管 (5) と是を塞ぐ 2 個の圓盤 (4, 10) よりなる。底の圓盤には一端の閉ぢた直徑 3cm の銅管 (6) があり、接觸劑は此等 2 管の間隙に導入される。外管の周圍 (8) 並びに内管中にあるニクロム捲線で加熱する。過熱した氣化酒精が (9) の孔より入り、感熱對 (1, 7) は溫度調節に用ひられる。

第 1 圖

反應生成物は直ちに 0°C に冷却される。未變化の酒精及び各種の反應生成物は冷却にて凝縮し、一方出て來る瓦斯は大部分のブタジエンを運び去る。依つて此の瓦斯を適當な吸收塔を用ひターペンチン、石油或は 0°C の酒精で抽出し殘餘の瓦斯は瓦斯溜へ送入する。ブタジエンは吸收油或は液から蒸餾され、冷却或は壓縮に依て凝縮の後水にて洗滌し、反應中に生成したアセトアルデヒドを除去して精製される。— $5 \sim 2^{\circ}\text{C}$ の蒸餾生成物は次の組成を有す。

ブタジエン	75~80%	ピツドブタジエン	20~15%
各種エステル	5		

此の方法に應用される壓力は大氣壓と略々同一にして、溫度は重合體の生成を避ける爲に $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$ に保つ。標準の場合に於ける反應生成物は次の通りである。

第 1 表				
水	素	1.3~1.6%	メタン及び他の飽和炭化水素	0.4~0.6%
酸	化炭素	1.2~1.5	エチレン	5~8

ブチレン	3~4%	ブチル酒精	2~4%
ブタジエン(ダイビニル)	20~25	プロピル酒精	0.5~1
メチルエチルエチレン	0.5~0.7	ヘキシル酒精	0.5~0.8
ビベニレン	0.5~0.7	アミル酒精	約 0.1
ヘキセン	0.4~0.5	不飽和ヘキシル酒精	0.05~0.1
ヘキサジニン	0.6~0.8	オクチル酒精	約 0.3
トルエン	0.1~0.2	アセトアルデヒド	2.5~5
パラキシレン	0.5~0.7	ブチルアルデヒド	0.1~0.2
ブタジエンダイマー	約 0.05	プロピルアルデヒド	約 0.05
ダイエチルエーテル	0.5~1	アセトン	0.3~0.5
エチルブチルエーテル	0.5~1	メチルエチルケトン	0.1~0.2

以上の数字はエチル酒精を原料としたるもので、理想的反應に於ける理論的收得率即ちブタジエン 58.7%、水素 2.2%、水 39.1%と比較せねばならぬ。此の反應に於ける多數の生成物は炭素原子数 4, 6 及び 8 個の構造に分類出来る。4 原子に就いての數例を示せば

或る場合に炭素原子数が奇數となる理由は恐らくアルデヒド分子がメタン及び一酸化炭素 ($\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$) に分解したに據ると説明出来る。一方偶數の炭素原子を有する多數の化合物に就いての説明は困難でない。⁽⁸⁾

重合⁽⁹⁾

重合はゴムの合成に於て少しく調査された工程にして、現在ソヴィエトロシアのヤロスラブル第一工場で採用されて居る装置を第2圖に示す。

- 201 ブタジエン貯藏器
203 測量受器
204 回収ブタジエンの受器

第 2 圖

重合の起る高壓罐から變化せず回収された 204 容器中のブタジエンは蒸氣の形態で、203 から高壓罐へ装填物を送入するに應用される。空氣は爆發性の混合瓦斯體を生ずる危険があるから此の目的には用ひられない。高壓罐は二重ジャケットの直立の部屋より成り、蒸氣で加熱し水と起寒劑で -15°C 迄冷却する事が出来る。重合の實際の受器は厚 3mm の鐵板製圓塔箱である。重合法に就いては先ず接觸劑の調製から説明せねばならぬ。此れには 1/2in 及び 1in 間に 72 個の齒を有する鐵線製櫛狀の物が次の如く處理して應用される。前回使用に依り附着して來る SKB の痕跡を除去した櫛を 20% の鹽酸或は硫酸に 1 時間浸漬し、次に水で注意して洗滌、酸の痕跡を除去し完全に乾

燥する。斯くの如く表面に酸化物の全く無い而も良く乾燥した櫛を熔融金属ナトリウム中に 95~110cm の高さ迄浸漬する。深さは原料ブタジエンの装填量に對して 0.5%のナトリウムを添加し得る様正確に計算する。ナトリウムの被覆はパラフィン蠟の層で保護される(ブタジエンに對して約 0.7%のパラフィン)。

高壓罐中に在つてブタジエンを装填する支持器は鐵製の環で覆はれ、ブタジエン中に浸漬される櫛輸送に役立つ。高壓罐に蓋をなし壓搾空氣で 8 氣壓迄上昇させ試験した(空氣はナトリウムとの關係があるから嚴重に乾燥せねばならぬ)後本操作を進行する。最高收得率(83.5%)を得る爲の原料ブタジエンの装填量は 1700 l にして、第 3 圖は代表的重合操作に於ける溫度—壓力變化の經路を示す。

第 3 圖

蒸氣に依る加熱を調節して装填した高壓罐の溫度を迅速に 30°C に上す(反應の開始)。而し此の階程に於て高壓罐の内壓は 5 氣壓を超さない事が必要である。30°C を約 1 時間保つた後に普通出發點を決定する(或は場合には 30°C 以下で反應を出發する)。

重合は發熱反應(1kg のゴムに就き 34kcal)であるから 6~8 時間後には寧ろ活動的になつて自然に溫度が上昇する故、此を抑制する爲に水或は起寒劑が必要となる。主なる重合反應は 65°C 或は夫れ以上、約 8 氣壓の壓力で起り、冷却の正確な管理は良好な收得率を得る第 1 の條件である。最も大きな危險の一つは前期冷却にして反應物がゲル狀となり、重合が數ヶ月に亘つて徐々に進行する事となる。

反應の後期に近づくとも溫度は 40°C 位に降下し、高壓罐から採取した瓦斯試料が 10%以上のブタジエンを含有しない時には該反應は順調に進行して居るものと判斷される。更に 40°C を 3~8 日保つと製品が熟成するが(瓦斯の再度分析に依り)、熟成に 10~12 日を要する事もある。熟成の階程は重合體の性質に影響し、此の事はカーレル氏 (Carrer) 法の可塑性測定に依り決定される。

可塑性は 0.7 を超えない事が必要で、此の性質は接觸劑許りでなく使用した粗製ブタジエンのブタジエン濃度にも基因する。第 2 表を参照され度い。

第 2 表			
粗製ブタジエンの ブタジエン濃度	重合體の可塑性 (Carrer)	粗製ブタジエンの ブタジエン濃度	重合體の可塑性 (Carrer)
21.40%	液體	65.10%	0.76
46.00	0.91	79.20	0.60

使用するブタジエンの最良の濃度は 74~75%で、蒸餾残渣中にブタジエンが 1%前後含まれる時には夫れは完全な重合體を生成し得る。ブタジエンは 0.05%以上の醋酸を含有するのは不可にして、此の際には水洗後急激に乾燥して純度を高める。

大規模製造が開始されてから重合期間中に於ける不思議な變化が明白になつて來た。即ち 1933 年に於ける變化は季節的である事を支持する。

5 月	15.9 日	8 月	19.7 日
6 月	18.6 日	9 月	13.6 日
7 月	21.6 日	10 月	11.5 日

SKB にて中空タイヤが製作された事は既に周知に屬し、昨夏は天然及び合成ゴムから製造されたタイヤを設備した自動車で Moscow—Kara-koum 間に走行試験が施行された。

- 1 *Revue générale des Mat. Plast.*, 1934, 10, 370.
- 2 K. Harries, "Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten"; Dubosc and Luttringer, "Caoutchouc, as chimie nouvelle, ses synthèses"; Jacobs, *Rev. gén. caout.*; Whitby and Katz, *Ind. Eng. Chem.*
- 3 *J. Amer. Chem. Soc.*, Nov., 1931.
- 4 "Technologie der Kautschukwaren."
- 5 *Rev. gén. caout.*, 1934, No. 98, p. 103.
- 6 *J. Soc. Chem. et Phys. Russe*, 1915, **47**, 1494; *Chem. Zentralbl.*, 1916, 1, 702, 12028.
- 7 *Journal Obstchei Chimie*, **3**, No. 6, p. 699.
- 8 The author pursues this question at some length in the original. As it is not directly related to rubber it is omitted here.—Trans.
- 9 Based on V. M. Zavalkoff, *Syntheski Kauchuk*, 1934, No. 2, p. 15.

アクロフレックス C (Akroflex C)

Du Pont 製新老化・屈撓龜裂防止劑

Du Pont 會社ゴム化学研究所研究報告第 189 號

福 島 常 次 郎 譯

アクロフレックス C は主としてフェニル α 、ナフチルアミン及びデフェニルパラフェニレンジアミンより成る第二アミン化合物の混合物である。此の物は正確なる熔融點を有しないが約 45°C にて軟化する。此の軟化温度はゴム混合物の普通の混合温度より低い温度である。其故に此の物は混合操作中に熔融し完全にゴム分子中に分散する。アクロフレックス C は白色及び着色製品をネオゾン A と同程度に汚染する故に、黑色及び暗色製品にのみ使用し得。アクロフレックス C は加硫促進能力はなく又普通に用ひられる促進劑に對して何者の影響もない。促進劑 808 を含むゴム混合物はアクロフレックス C、ネオゾン D 及び B. L. E. を加へ、其の比較試験を行ふた。結果は次の如くである。