譯文及資料

天然ゴムからの合成樹脂

H. A. Bruson

(Rohm and Haas Company, Inc.)

R. Age (N. Y.), 1936, **39**, 269

倉 橋 紀 元 譯

編者註: Gibson Island, Maryland に於て Johns Hopkins 大學化學科主催の下に時々行はれて居る學術講演會は非公開のものであり、且つ講じられる問題が尖端的なものである故に講演内容に就て發表された報文は極めて稀である。Bruson 氏の講演は其の問題が重要な故に *Rubber Age* 誌は特に同氏に乞ふて本文の執筆を願つたのである。本文は 1936 年 7 月 21 日の Gibson Island Symposium on Synthetic Resins に於て講演せられたものである。

現在商品として製造されてゐる最も重要性あるゴムの樹脂様誘導體には次の如きものがある。

生成物	商品名	生成物	商品名
鹽化ゴム	"Tornesit"	異性化ゴム	"Thermoprene"
ゴムの鹽酸鹽	"Marsene"	變態異性化ゴム	"Plioform"
"	"Pliofilm"		"Pliolite"

天然ゴムは本質的に高分子量の不飽和炭化水素で $(C_5H_8)_x$ なる實驗的組成を有し、化學藥品に對しては其の中の二重結合が作用する爲にオレフィン類と同様其の反應力は強いものである故に一般不飽和化合物が作用すると同様に、種々の藥品に對し添加、置換又は縮合反應をなすものである。

Harries の古典的研究によればゴム炭化水素は重合せるイソプレン單位から形成され、其の化學處理如何によつてゴムは様々の變化を生成物に來すものである。又たとへ其のイソプレン基の排列狀態が鎖狀結合か又は環狀結合をとるか甚だ不確實なものとしても、ゴム分子中の各 C_5H_8 基は一箇の二重結合を有する事は一般にうなづかれる。此の C_5H_8 單位の數は非常に多く、多分一分子毎に數百乃至千さへも數へられる。

ゴム炭化水素を平易なる關係に於て假想するならば、主として次式に示す様な集團を含んでゐる

ゴム工業は元來加硫ゴムを生成するゴムと硫黄との反應に由るものである。此の場合無論、反應

はゴムの二重結合の場所に於て起るものである。使用する硫黄の量及び加硫状態によつて加硫生成物の物理的性質は軟かい、反撥力ある弾性物質から硬い、緻密な、脆い硬質ゴム或はエボナイトと稱さるゝまでのものが得られる。上記2成分に金屬氧化物、脂肪酸、軟化劑、填料類、補強劑、老化防止劑、促進劑等を適當に配合し實用的製品を作り出すのがゴム工業技術なのである。

二重結合に添加し得る他の化學藥品も亦加硫劑としての機能をなすものである。此等はセレン及びテルル並びに其等の鹽化物又は鹽化硫黄及び硫青化硫黄等である。他の興味ある加硫劑としては過酸化ベンゾイル或はオゾン化ゴムの様な有機過氧化物及びオゾン化物があり、又更にデニトロ及びトリニトロベンゾールの様な或る種のニトロ化合物及びクロ、ベンゾキノンの様な或る種のキノン類がある。

上述の加硫生成物は總て無定形或は樹脂様物質であり、硬質ゴムを除外して他は軟性、弾力性を付與されてゐる。之等のものは膨潤性を有するも一般に普通の溶劑には不溶性又は溶解困難であり比較的熱可塑性ではない。

然しながら此の他にゴムの變性物で硬い、緻密な樹脂狀物質が多數あり、其の多くは普通の有機溶劑に溶解し其の爲に塗料又はワニス用材料として有用であるばかりでなく、亦屢々熱可塑性物質として型造、破碎、押出し又は壓縮する事も可能で、普通聯想さるゝ加硫ゴムとは全く異つた外觀をもつものを製造する事が出来る。此等ゴムの轉化生成物は次に示す分類に區分する事が出来る。

1. ゴムの添加生成物
2. ゴムの異性化生成物
3. ゴムの縮合生成物

ハロゲン化ゴム

ゴムは其れ自體が不飽和化合物の爲に容易に鹽素を受け入れる。ゴムの稀薄クロ、ホルム溶液に鹽素を通ずる時は $(C_{10}H_{14}Cl_8)_x$ の組成をもつ淡黄色又は白色の脆弱な物質を得る事が出来る。又氷點溫度に於て鹽素が作用する時は $(C_{10}H_{16}Cl_6)_x$ の組成のものを生成する。之の場合には添加及び置換作用が共に起り鹽化水素が発生する。最近の Kirehhof の説によれば最初に形成さるゝ添加生成物は $(C_{10}H_{16}Cl_4)_x$ の組成を有す。此れより鹽化水素が逃出して不飽和結合を生じ其の部分に更にハロゲン添加が起るのである。之の様な反應は簡単な第三オレフィン類即ち水素原子をもつてゐない不飽和炭素原子を含有してゐるオレフィンに於て通常に見る所である。現今に於て鹽化ゴムは $C_{10}H_{16}$ 毎に 6~7 の鹽素原子を含有するに相當した鹽素含有量約 60~65 %のものが製出されてゐる。

ゴムを鹽素化するには種々の方法が提案されてゐるが、其の一方法に於ては四鹽化炭素の様な適當の溶劑にゴムを溶解せしめた溶液を用ひ鹽素を通じてゐる間攪拌及び冷却する。加熱及び沃度又

は紫外線の如き觸媒は鹽化度を促進する。ベンゾールの様な他の溶劑も使用可能である。此れは鹽化ゴムの生成が鹽化ベンゾールの生成よりも早く形成さるゝが爲である。塗裝或は刷毛塗りに適應する様低粘度溶液を生ずる鹽化ゴムを得る爲には鹽素化する前にゴムを素練り處理即ち練りロール上にて組織を破壊するか、又は空氣の様な緩慢なる酸化劑にて處理するのである。高温或はアルカリの存在のもとに鹽素化操作をすれば鹽化水素は逃出さず非常に良好な安定度と低粘度を有する鹽化ゴムが得られる。

鹽素化操作完結後は該溶液を水中に流入し、其の混合物を攪拌しながら水蒸氣を吹込み溶劑の除去をする。此の分離された鹽化ゴムは小さな白色纖維狀細片又は小片で容易に乾燥し、微細な粉末に碎碎出来る。尙少量の芳香族アミンを添加すると貯藏中の鹽化水素の發生を防止すると云はれて居る。

商品としての鹽化ゴムは白色粉末であり其の比重は約 1.5 である。此れは 150°C までの温度には安定であるが 150°C では褐色に變色し初める。此等製品は不燃性であり直接火焰に曝露するも燃焼せずして焦げるものである。鹽化ゴムはベンゾール及び其の同族體（トルオール、キシロール、ソルベントナフサ）、エーテル類（醋酸エチル、醋酸ブチル、デブチルフサレート、トリクレジルフosphate）、鹽化炭化水素、テトラリン及び乾燥油には可溶性であり、水、アルコール、グリセリン、ガソリン又は石油系油類には不溶性である。塗料の形態に於ては耐酸、耐アルカリ性を有し木材或は金屬面に強靱な附着性皮膜を與へる。然して最も望ましい塗料を得るには一般に顔料及び可塑劑を使用する。顔料を用ひぬ時の皮膜は透明な淡黃色を呈する。又 125°C, 1000 lbs/in² の壓力のもとに型造する事が出来透明淡黃色光澤ある型造物が得られる。

ゴムは臭素と作用して 4 臭化物 ($C_{10}H_{16}Br_4$)_x を作る。之れは容易に臭化水素を分離する。ゴム臭化物をソジウムフェネートと縮合せしめる時はゴムフェノールを形成する。之れはアルカリに可溶でありデアゾ化芳香族アミン類と結合する性能をもつてゐる。然し此等の樹脂狀物質は現在の所商品的意義がない。又ゴムに沃度を作用添加せしめると ($C_{20}H_{32}I_6$)_x なる不安定化合物を生成する。

ゴムのヒドロハライド

ゴム炭化水素の二重結合の所に鹽化水素を添加すると (C_5H_9Cl)_x なるものを形成する。ゴムのクロロホルム溶液に鹽化水素を導入すると粘度は急激に低下し色調暗黒となり、稀薄なゴム鹽酸鹽溶液を生成する。之れをアルコールにて沈澱せしめる時は白色纖維狀の塊を形成する。之のものは芳香族炭化水素及び炭化水素の鹽化物に溶解する性質を有し加熱により容易に HCl を失ふ。更に金屬亞鉛又はピリヂンと共に加熱する事によつて殆んど全くハロゲンを離脱せしめる事が出来る。ゴムを 80~90 % の範圍内にハイドロクロリネートせるものは皮膜形成用物質として有用なもので、其の皮膜は透明、淡色、非常に柔軟性があり強靱で而も弾力性を有しセロファンに類似する

ものである。

液状無水の鹽化水素をゴムの溶剤及び鹽酸鹽生成試薬としての兩用に使用する事については Gebauer-Fuelnegg 等に依つてゴムと鹽化水素が殆んど瞬間的反應をなす事が知られてゐる。之の場合過剰の鹽化水素を蒸發し去る時は安定度及び色調に於て著しく改良された性質を有する新形態のゴム鹽酸鹽を残留する。

ゴムのハイドロブロマイド又はハイドロアイオダイドは其の値が高價なのと其の質不安定なる爲に商品的意義がない。

ゴムと無水弗化水素とのベンゼン中に於ける作用は異性體を生成する。之れをアルコールに沈澱させる時は白色、熱可塑性固形體が得られ、加熱及び加壓によつて透明物質を型造する事が出来る。之の場合非常に僅かではあるが二重結合の所に於て明らかに弗化水素の添加が惹起するのである。

上述せる様なゴムの異性化生成物は熱可塑性樹脂狀物質として興味あるものであり、其の主要性は漸次増大しつゝある。

前述せる所の亞鉛粉末又はピリヂンを使用しゴムから鹽化水素を除去するときはたゞ鹽素の痕跡を含有する白色粉末が得られる。Harries は之の物質を “Alphaisorubber” と稱してゐる。

ゴムのベンゼン溶液に濃硫酸を作用せしめる時は脆い弾力性のない物質が得られる。之れは $(C_5H_8)_n$ の實驗式を有する轉化生成物である。此等物質は F. Fisher 等によつて十分研究された所であり、型造物質として接着性物質として或は塗裝用材として有用なる物たる事が知られてゐる。ゴム中に濃硫酸を混和し約 $130^{\circ}C$ に加熱する時は其處に發熱反應が起りゴムは硬化して柔軟性及び弾性を失ふ。此の生成物は黑色強靱なものであり、炭化水素の様な有機溶剤に溶解せしめて鋼鐵に加硫ゴムを接合する場合の接着剤として使用される。又硫酸或は一般式 $R-SO_2X$ (R は有機化合物又は水酸基、 X は鹽素又は水酸基を表示す) を有する化合物の使用量を種々變化する事によつて強靱なバラタ様物質乃至は硬く脆いシェラック様物質或は皮革様物質をも作る事が出来る。此等ゴムの轉化生成物は之を注意深く精製する時はゴム炭化水素の異性體であることが判る。之の目的を達し得る藥劑としてはトルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸及び *p*-トルエンスルホンクロライドの様な芳香族スルホン酸又はスルホンクロライド等がある。

上記の方法によつて得られたる強靱な、脆くない熱可塑性ゴム轉化物質は $0.97 \sim 1.00$ の密度を有し、 $22^{\circ}C$ に於ける抗張力 $1000 \sim 5000 \text{ lb/in}^2$ を、 $55 \sim 105^{\circ}C$ に於て軟化溫度を示す。約 $160 \sim 250^{\circ}C$ 以上の溫度にて此等のものは分解熔融し、濃色の脆い樹脂様物質となる。鹽化第二鐵、鹽化第二錫、鹽化アルミニウム及び五鹽化アンチモニーの様な兩性金屬ハロゲン化物も同様、固狀ゴムと加熱する時は熱可塑性の強靱な或は脆い異性化ゴムを生成する。ベンゾール溶液にてゴムは鹽化第二錫四鹽化チタン又は五鹽化アンチモニーと常溫に於て容易に作用し有色の添加化合物を作る。此等の

化合物は注意して高真空度にて溶剤を除去し金属鹽化物の過剰を除去する事により遊離せしめる事が出来る。精製ゴムより注意して製した生成物は分析せる結果、ゴム炭化水素は前述のハロゲン化金属と次に示す様な割合に夫々結合してゐる事が判る。 $(C_5H_8)_{10} \cdot SnCl_4$; $(C_5H_8)_{10} \cdot TiCl_4$; $(C_5H_8)_5 \cdot SbCl_5$ 。アルコール、アセトン又は水處理によつて之等のハロゲン化金属は分離されゴムの $(C_5H_8)_x$ 異性體は白色粉末として沈澱する。此等異性體は炭化水素類に容易に溶解し其の溶液は淡色を呈す。又型造可能であり其の型造物は淡色透明體である。更にゴム及びボロンフルオライド又はフルオボーリックアシッドからも同様の異性體が得られる。

是等變性異性體の商品はゴムと鹽化第二錫酸 H_2SnCl_6 とから作られる。之等生成物は異性化ゴムの鹽素誘導體である。此等は淡色を呈し、不活性であり又絶縁性を有する故に塗料及び型造物質としての分野に優秀な性質を有してゐる。

ゴムのエーテル溶液を $250^\circ C$ に加熱する時は種々の白色粉末狀の不飽和環狀生成物を生じ、其の物理性はゴムとハロゲン化金属或は硫酸との作用により得らるゝ異性體に類似して居る。ゴムを珪藻土或は多孔性の表面活性ある物質例へば酸性白土と共に $250 \sim 260^\circ C$ に加熱する時も同様な物質が得られ是に水を添加すると殆んど無色の炭化水素可溶性樹脂が得られる。

ゴムを脂肪族パーカーボン酸、例へばパーアセティックアシッドと共に低温に於て處理する時は、ゴムの轉化生成物の全く異つた型態のものが得られる。其の生成物は白色粉末狀或は纖維狀のもので、低級アルコール（メタノール、エタノール）或はアセトンに可溶性或は非常に膨潤性を有してゐる。又此の物は使用した酸類によつて幾分アシル置換の行はれたアルコールック水酸基を含有してゐると考へられる。斯様な關係がある爲に此等の物質は醋酸纖維素に類似してゐる。又之のものは型造し得ると共に塗料として使用出来る。

以上の他に工業的見地より興味あるゴムの樹脂様縮合生成物が多數ある。

ゴムは、例へば無機酸類或はハロゲン化金属の存在のもとにフェノールと縮合して樹脂様アルキル（ゴム）フェノール類を形成する。此等生成物はアルカリに可溶性である。芳香族核は恰度イソブチレンの場合の様に第三不飽和炭素原子に添加するのであらう。ゴムは又簡単なオレフィンと同様に濃硫酸及びフォルムアルデハイドにて處理される事により所謂“Formolite”反應を行ひ、其の生成物は硬い樹脂様物質である。此の反應はフェノールの存在によつて變へる事が出来、フェノールフォルムアルデハイド樹脂タイプのゴム誘導體を與へる。

ゴムの水素添加生成物は樹脂としての用途が開かれるであらう。此等のものは完全に飽和されてゐるから酸化を受けない。更に水素添加状態の如何によつては油狀から粘稠狀に渉る透明物質が得られる。（完）