- 3) E. Wertheim : *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 826 (1926)
 4) Zeise: *Ann.*, **62**, 375
 Salmon: *J. Pr.* [2] **8**, 115
 5) Freund Bachrach: *Ann.*, **285**, 201;
 Braun: *Ber.*, **35**, 3380
 6) Moore, Crossley; *Org. Synth. Coll. vol.*, **3**, 617
 7) Thiele: *Ann.*, **302**, 249
 8) Wheele, Barns: *Ann.*, **22**, 146 (1898)
 9) Wheele, Merriam: *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 482 (1907)
 10) 古川: ゴム協, **33**, 969 (昭 35)

STUDIES ON ORGANIC RUBBER CHEMICALS (2)

ACTION OF SECONDARY VULCANIZATION ACCELERATOR ON NATURAL RUBBER

R. Yamamoto, J. Furukawa, K. Matsuura, & S. Yamashita (Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University)

We have found that the reagents of structures of $\text{CH}_3-\text{X}-\underset{\text{Y}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{ZH}$, in which X, Y and Z indicated

hetero-atoms other than carbon in promoted vulcanization of natural rubber in the presence of dibenzothiazyl disulfide (DM). Such a reagent was named secondary vulcanization accelerator. The reagents used in the present paper were thiophenol, thioacetic acid, dithioacetic acid, trithiocarbonate, thioacetamide, methylxanthogenimide, methyldithiocarbamate, monomethylthiourea, aniline, acetamide, urethane, S-methylmonocarbamate, monomethylurea, hydrochloride salt of acetoamidine, and hydroiodide salt of pseudomethylthiourea. It was shown that all of these reagents promoted DM and that some of these reagents, i. e., thioacetic acid, thioacetamide and methylthiourea, were able to perform non-sulfur vulcanization of natural rubber in the presence of DM. It illustrated also that non-sulfur vulcanization at low temperature was possible by use of such curing system.

二次加硫促進作用および無硫黄架橋作用†

(昭和37年1月12日 受理)

山 本 隆 造* 古 川 淳 二*
 松 浦 一 雄* 山 下 晋 三*

要 旨 加硫促進剤ジベンゾチアシルジサルファイドと一般構造式 $\text{CH}_3-\text{X}-\underset{\text{Y}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{ZH}$ 型の含異節元素化合物を併用することによって、加硫を促進することを見出し²⁾、また、それに対する機構を仮定した¹⁾。本報に於ては、これに対して、簡単な量子化学的な計算を行ない、実験結果と一致することを明らかにした。また無硫黄架橋の場合も、同じ機構で反応が行なわれていることを仮定した。

1. ま え が き

第1報¹⁾、第2報²⁾ において報告した DM に対する二次加硫促進作用およびDMの無硫黄架橋反応の機構をつぎの如く解釈する。まず二次加硫促進作用において、二次加硫促進剤が、何等かの形でDMを攻撃し、DMをラ

ジカル解離させる。その程度は弱いので、単独でそのラジカルがゴム分子から水素引き抜き反応を起こすに至らないで、多量に存在する硫黄を攻撃して S_8 を開環させる。かくして開環した硫黄は通常の加硫反応に従ってゴム分子に橋かけを行なうわけである。いま二次加硫促進剤として非常に強力な化合物が、DMと併用された場合を考えると、同様に、DMを攻撃して、 $\text{M}-\text{M}(\text{DM})-2\text{M} \cdot$ と遊離ラジカルが生成するため、これは、ゴム分子から

† 本報を「有機ゴム薬剤の研究(第3報)」とする。

* 京都大学工学部合成化学教室

水素を引抜き、 $M-H(M)$ となるであろう。(実際には、 ZnO の存在下で加硫反応が進むため、 $M-Zn-M$ がその最終的形態であると考えられる)。

同様なジサルファイド加硫促進剤がアミンにより活性化される機構に関しては、2,3 研究がなされており、例えば、B.A.Dogadkin らはつぎの如く報じている³⁾。

また Watson らは、チオウレアとジサルファイドに関してつぎの如く報じている⁴⁾。

しかし、前者も実験的証拠に乏しく、単に RSH を確認しているにすぎず、実験の種類も少数である。さらに Watson らの説は、全く単なる推測にすぎない。

本研究では、ジサルファイド-アミン反応は、Dogadkin らと同様な遊離ラジカルの反応であると考えており、彼らの報文ではあいまいになっている $\left[\begin{array}{c} R-SS-R \\ R'R''NH \end{array} \right]$ 型のコンプレックスをさらに定量的かつ、理論的に取扱ったものである。

筆者らの考えはつぎの通りである。すなわち、二次加硫促進剤 $CH_2=X-C(=Y)-ZH$ が先ず DM に配位する。

つぎに S と Y, N と ZH との間に極く弱い結合を生じるとともに、 $-S-S-$ の切断が起り、つぎの如く遊離ラジカルを生成する。

かくして生成したラジカル(B)はゴム分子から水素を引き抜き $M-H$ となりさらにラジカルも錯化合物が分解し最終的には $M-H$ (2メルカプトベンゾチアゾール) が生

成する。

結局、この際の錯化合物の安定化の度合、すなわち弱い結合により生成する錯化合物の安定化の大きな試薬が無硫黄架橋を行ない得るし、また二次加硫促進剤としても有力で、かつ、反応生成物たる $M-H$ の収量も多いわけである。一方、錯化合物の安定化が悪く、ジサルファイド結合の切断を起しにくいものは、無硫黄架橋を行ない得ず単なる二次加硫促進作用を呈するに過ぎない。

2. DM と二次加硫促進剤の反応

実際の反応は、亜鉛華、ステアリン酸などと併用してゴム中で起るものであるが、ゴム中の反応は非常に解析が困難なためモデル的につぎの反応を試みた。

チオアセトアミドが、 DM と併用して無硫黄架橋することおよびアセトアミドが、単なる二次加硫促進作用しか有していないこと²⁾を考慮して、この二者の相違を検討するため、つぎの二つの反応を試みた。

すなわち

上式の反応(A)では溶媒として蒸留トルエン(沸点 $109^\circ C$)を用い三ツ口フラスコで $DM15g$ とチオアセトアミド $6g$ を加え、攪拌しながら約2時間還流する。反応後系を放置すると黄色針状結晶が析出した。

反応(B)においても(A)と同様にトルエンを溶媒として、 $DM15g$ とアセトアミド $4g$ とを2時間還流した。

反応物の分析は表1および表2、に示した通りであった。

上の2つの反応(A)(B)から明らかとなったように無硫黄架橋が可能な(A)反応では DM から定量的に M が得られ、一方無硫黄架橋の起らぬ(B)反応では M はほとんど生成しない。

この事実から無硫黄架橋に際して

えいきようは単なる誘起効果 (inductive effect) にすぎず反応の本質は $-C(=Y)-SH$, および $-C(=Y)-NH_2$ の構造により大きく支配されると考える。すなわち $R-X-$ のえいきようは、メチル基のえいきように統一し $\delta_e' = -0.2$ を考慮することにし、 $-C(=Y)-ZH$ の分子軌道を計算した。計算に用いたパラメーターは表3の通りである。

表 3

	δ_x	δ_e'	ρ_{ex}
$-N=$	1	0.1	—
$>N-$	2	0.2	—
$O=$	2	0.2	—
$-O-$	3.2	0.32	—
$C=O$	—	—	1.4
$-S-$	1	0.1	—
$-NH-$	2	0.2	—
$S=$	0.5	0.05	—
CH_3-	—	-0.2	—

これらのパラメーターを用い $\varepsilon = \alpha + \lambda\beta$ として永年方程式を解き λ を求めた。

表4に $-C(=Y)-ZH$ の分子軌道および各原子の電子分布を表示する。

各原子の順序は次の如くである。

またこの系は3軌道 4π 電子系であるため λ の大きい値はど下の軌道となり図示するとつぎのようになる。

表4において化合物(1), (5), (9)は $-C(=Y)-$ なYの構造であるため互変異性は考えられず唯一つの構造しか取り得ないが、その他の化合物については、(2)↔(4), (3)↔(7), (6)↔(8), いずれも互変異性体である。

一方これと相互反応を起すDMを取扱いを簡単にするためつぎの如き単純なモデルを考える。

下に示した範囲の構造のみを取り上げ他のえいきようは無視して考える。そうすると六軌道 8π 電子の分子軌道となる。パラメーターはつぎの如くした。

分子構造の対称性を考慮して、永年方程式を解いて表5に示した分子軌道が得られる。

以上で

(I)(II)の全軌道が求まったわけで、これらを用いて摂動法により、(I)(II)の相互反応を考える。

r 位置の原子と ξ 位置の原子の間に極く弱い結合が生じていると仮定し、その共鳴積分を Ω としこれは一定とする。

構造(I)の分子の r -位原子の電子分布を $C_r^{j^2}$ とし

構造(II)の ξ -位原子の電子分布を $d_\xi^{k^2}$ とし(I)(II)のエネルギー準位を λ_j および λ_k とすれば上のような結合を生じたための安定化エネルギーはつぎの如くなる。

$$\begin{aligned} \langle \delta \varepsilon \rangle_{r\xi} = & 2 \sum_j^{\text{occ}} (\delta \lambda_j)_{r\xi} + 2 \sum_k^{\text{occ}} (\delta \lambda_k)_{r\xi} + 2 \sum_j^{\text{occ}} (\delta \lambda_j)_{r'\xi'} \\ & + 2 \sum_k^{\text{occ}} (\delta \lambda_k)_{r'\xi'} \end{aligned}$$

$$= 2 \left(\sum_j^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unocc}} - \sum_j^{\text{unocc}} \sum_k^{\text{occ}} \right) \frac{C_r^{j^2} \cdot d_\xi^{k^2}}{\lambda_j - \lambda_k} (r)^2 + 2 \sum_j^{\text{occ}}$$

{ $(\delta \lambda_j)$ の4次の項}

$$+ 2 \sum_k^{\text{occ}} \{ (\delta \lambda_k) \text{の2次の項} \}$$

表 4
分子軌道と電子密度分布

(1) $\begin{array}{c} \text{—C—S—} \\ \\ \text{S} \end{array}$			(2) $\begin{array}{c} \text{—C—N<} \\ \\ \text{S} \end{array}$			(3) $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ \\ \text{S} \end{array}$		
λ			λ			λ		
—1.1319	$C_1^2 = 0.2354$ $C_2^2 = 0.6267$ $C_3^2 = 0.1379$		—0.9681	$C_1^2 = 0.0720$ $C_2^2 = 0.6339$ $C_3^2 = 0.2941$		—0.8300	$C_1^2 = 0.0378$ $C_2^2 = 0.0147$ $C_3^2 = 0.3475$	
0.7260	$C_1^2 = 0.4564$ $C_2^2 = 0.2331$ $C_3^2 = 0.3105$		1.0084	$C_1^2 = 0.1728$ $C_2^2 = 0.1699$ $C_3^2 = 0.6573$		1.1700	$C_1^2 = 0.0699$ $C_2^2 = 0.2881$ $C_3^2 = 0.6419$	
1.8559	$C_1^2 = 0.1870$ $C_2^2 = 0.3438$ $C_3^2 = 0.4693$		2.5097	$C_1^2 = 0.7552$ $C_2^2 = 0.1962$ $C_3^2 = 0.0486$		3.5300	$C_1^2 = 0.8923$ $C_2^2 = 0.0972$ $C_3^2 = 0.0106$	
(4) $\begin{array}{c} \text{—C—S—} \\ \\ \text{N—} \end{array}$			(5) $\begin{array}{c} \text{—C—N<} \\ \\ \text{N—} \end{array}$			(6) $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ \\ \text{N—} \end{array}$		
λ			λ			λ		
—1.0000	$C_1^2 = 0.1666$ $C_2^2 = 0.6668$ $C_3^2 = 0.1666$		—0.8088	$C_1^2 = 0.0885$ $C_2^2 = 0.6981$ $C_3^2 = 0.2133$		—0.6471	$C_1^2 = 0.0470$ $C_2^2 = 0.6963$ $C_3^2 = 0.2567$	
1.0000	$C_1^2 = 0.5000$ $C_2^2 = 0$ $C_3^2 = 0.5000$		1.3560	$C_1^2 = 0.2133$ $C_2^2 = 0.0885$ $C_3^2 = 0.6982$		1.5256	$C_1^2 = 0.0717$ $C_2^2 = 0.2009$ $C_3^2 = 0.7274$	
2.0000	$C_1^2 = 0.3333$ $C_2^2 = 0.3333$ $C_3^2 = 0.3333$		2.5528	$C_1^2 = 0.6982$ $C_2^2 = 0.2134$ $C_3^2 = 0.0885$		3.5415	$C_1^2 = 0.8813$ $C_2^2 = 0.1028$ $C_3^2 = 0.0159$	
(7) $\begin{array}{c} \text{—C—S—} \\ \\ \text{O} \end{array}$			(8) $\begin{array}{c} \text{—C—N<} \\ \\ \text{O} \end{array}$			(9) $\begin{array}{c} \text{—C—O—} \\ \\ \text{O} \end{array}$		
λ			λ			λ		
—1.0365	$C_1^2 = 0.1658$ $C_2^2 = 0.6878$ $C_3^2 = 0.1463$		—0.8416	$C_1^2 = 0.0906$ $C_2^2 = 0.7318$ $C_3^2 = 0.1776$		—0.6718	$C_1^2 = 0.0491$ $C_2^2 = 0.7456$ $C_3^2 = 0.2048$	
1.2619	$C_1^2 = 0.7602$ $C_2^2 = 0.0522$ $C_3^2 = 0.1876$		2.0000	$C_1^2 = 0.6622$ $C_2^2 = 0$ $C_3^2 = 0.3378$		2.5296	$C_1^2 = 0.2176$ $C_2^2 = 0.0979$ $C_3^2 = 0.6842$	
2.8746	$C_1^2 = 0.0740$ $C_2^2 = 0.2600$ $C_3^2 = 0.6661$		3.0416	$C_1^2 = 0.2472$ $C_2^2 = 0.2682$ $C_3^2 = 0.4846$		3.6622	$C_1^2 = 0.7325$ $C_2^2 = 0.1565$ $C_3^2 = 0.1110$	

表 5 DMの分子軌道と電子密度分布

λ	C_i^2	
—0.9548	$C_1^2 = 0.1562$ $C_2^2 = 0.5969$ $C_3^2 = 0.2469$	Vac
—0.8066	$C_1^2 = 0.2027$ $C_2^2 = 0.6615$ $C_3^2 = 0.1358$	Vac(L.V.)
0.7883	$C_1^2 = 0.3658$ $C_2^2 = 0.1717$ $C_3^2 = 0.4625$	occ(H.O.)
1.1806	$C_1^2 = 0.5830$ $C_2^2 = 0.0219$ $C_3^2 = 0.3951$	occ
1.9665	$C_1^2 = 0.4109$ $C_2^2 = 0.3837$ $C_3^2 = 0.2055$	occ
2.2260	$C_1^2 = 0.2103$ $C_2^2 = 0.3265$ $C_3^2 = 0.4632$	occ

$$+2 \left(\sum_j^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unocc}} - \sum_j^{\text{unocc}} \sum_k^{\text{occ}} \right) \frac{C_j^{j^2} \cdot d_{\xi}^{k^2}}{\lambda_j - \lambda_k} (r)^2 + 2 \sum_j^{\text{occ}} \cdot$$

{(\delta\lambda_j) の 4 次の項}

$$+2 \sum_k^{\text{occ}} \{(\delta\lambda_k) \text{ の 4 次の項} \}$$

したがって、4 次以上の項を無視すればつぎの量を計算すれば充分である。

$$\Delta E \left(\sum_j^{\text{occ}} \sum_k^{\text{unocc}} - \sum_j^{\text{unocc}} \sum_k^{\text{occ}} \right) \frac{C_j^{j^2} \cdot d_{\xi}^{k^2} + C \cdot d_{\xi}^{j^2} \cdot d_{\xi}^{k^2}}{\lambda_j - \lambda_k}$$

化合物の各々について ΔE の大きい順に列挙すると表 6 の如くなる。

表 6

ΔE	ΔE
(4)	(5)
0.5032	0.3858
(1)	(9)
0.4922	0.3633
(3)	(2)
0.4643	0.4453
(6)	(8)
0.4357	0.2958

表6より(1)を除けば二次加硫促進能と ΔE の大きさは非常によく一致することがわかる。すなわち、スコーチ試験の際に測定された Δt_0 およびブランク試験の Δt_0 との差($\Delta t_0 - \Delta t_5$)は各二次加硫促進剤の二次促進反応の相対的速度定数に相当する量であり、この対数 $\log(\Delta t_0 - \Delta t_5)$ を横軸に ΔE を縦軸にとってみると良く直線関係が得られる。

図1にこの関係を示す。

$-C(=S)-S-$ に関しては、まず溶解度の問題が考えられ、さらに全く異った反応、ゴムに対するアダクトの可能性が挙げられる。また、メカニズムの全く別の道をとっていることが予想され、これらに関してはさらに詳細な検討を要する。

また表6中の(2)および(8)より明らかな如く、アミンの

図 1

NH_2 は必ず $=NH$ の型を取って反応する。すなわち $H_2N-C=Z$ の型を取ると ΔE は $HN=C-ZH$ の場合に比して減少する。

以上の実験的考察および理論的考察により明白な如く、DMの二次加硫促進反応とDMの無硫黄架橋反応とは、本質的には、同一の反応であり、六員環を形成した錯塩型で進行すると考えるのが妥当である。

文 献

- 1) 山本, 古川, 新田, 山下: ゴム協, **35**, 12 (1962)
- 2) 山本, 古川, 松浦, 山下: ゴム協, **35**, 322 (1962)
- 3) B.A. Dogadkin, M.S. Feldshtein: *R.C.T.*, 254 (1959)
- 4) Watson; *J. of Appl. Poly. Sci.*, **3**, 371 (1960)
- 5) 東, 馬場「量子有機化学」(1955)
- 6) B. Pullman, A. Pullman: *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 428 (1960)

STUDY ON ORGANIC RUBBER CHEMICALS (3)

THE ACTION OF SECONDARY VULCANIZATION ACCELERATOR AND NON-SULFUR VULCANIZATION BY DIBENZOTHAIZYL DISULFIDE

R. Yamamoto, J. Furukawa, K. Matsuura, & S. Yamashita (Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University)

In the previous paper we had shown that the reagent of the structure of $CH_3-X-C-ZH$ had effect

of secondary vulcanization accelerator to rubber in the presence of dibenzothiazyl disulfide (DM) and we suggested a mechanism of acceleration by using quantum chemical calculation.

As the results, the scorch time, Δt , of rubber ingregrated with the secondary vulcanization accelerator was shown to correlate linearly with its resonance stability, ΔE .

It is proposed that the reaction takes place DM and secondary vulcanization accelerator to form six-membered ring complex and in the case of non-sulfur vulcanization its radical abstracts hydrogen followed by to dissociate into unstable radicals. And in the absence of sulfur the radical from accelerator abstracts hydrogen atom from rubber molecule and in the presence of sulfur it may attack sulfur ring to form sulfur radicals and cross-linking of rubber may be brought about.