面活性剤, および洗浄条件 (硬度, 濃度, 温度) をとりあげ, これらの因子の洗浄効率への寄与度 (洗浄寄与度) を推定するために, 本実験で得たデータに基づき分散分析を行なった。その結果を表 5 に示す。

くり返し実験のない四元配置の分散分析を行なった。洗浄因子の洗浄寄与度は, 有いな因子 A の変動分散を SS_A , 因子 A の自由度を n_A , 誤差項の変動分散を SS_E , 誤差項の自由度を n_E , 全分散を SS_T とした時, 因子 A の洗浄寄与度 C_A は

$$C_A = \frac{\left(SS_A - n_A \times \frac{SS_E}{n_E} \right)}{SS_T} \times 100$$

で算出される。

表 5 から, いずれの実験系においても, 洗浄寄与度の最も大きい因子は繊維であり, 次に大きいのは, 繊維と汚垢の交互作用である。また, 汚垢の洗浄寄与度も比較的大きい。なお, 分散分析に関しては別に詳細に報告する²⁶⁾。

分散分析の結果からも, 繊維と汚垢の相互作用が洗浄の難易を決める重要な一つの因子であることを示唆している。

以上の結果から, 次のことが明らかになった。油性汚垢共存下のカーボンブラック (固体汚垢) の洗浄性は, 同一の油性汚垢が共存する場合においても, 繊維の種類によって, カーボンブラックの洗浄の難易が異なる。同一の繊維においても, 共存する油性汚垢の種類によって, カーボンブラックの洗浄の難易が異なる。さらに繊維と汚垢の相互作用も洗浄の難易を決める重要な一つの因子であることが示唆された。

26) Y. Komeda, J. Mino, T. Imamura, F. Tokiwa, *Textile Res. J.*, in Press.

表 5 洗浄因子の洗浄寄与度 (分散分析)

因 子	硬度を変化させた系 (%)	濃度を変化させた系 (%)	温度を変化させた系 (%)
(繊維) ^{a)}	50.6	35.9	55.7
(汚垢) ^{b)}	12.3	10.1	5.1
(界面活性剤) ^{c)}	5.0	4.2	9.1
(硬度) ^{d)}	2.0	—	—
(濃度) ^{e)}	—	18.7	—
(温度) ^{f)}	—	—	1.5
(繊維) × (汚垢) ^{g)}	18.7	12.5	15.1
(汚垢) × (界面活性剤)	0.6	0.6	0.7
(界面活性剤) × (繊維)	1.6	1.3	2.7
(繊維) × (硬度)	1.5	—	—
(繊維) × (濃度)	—	5.9	—
(繊維) × (温度)	—	—	0.2
(汚垢) × (硬度)	0.6	—	—
(汚垢) × (濃度)	—	0.4	—
(汚垢) × (温度)	—	—	0.9
(界面活性剤) × (硬度)	2.4	—	—
(界面活性剤) × (濃度)	—	2.4	—
(界面活性剤) × (温度)	—	—	0.4
(誤差項)	4.8	8.0	8.7

a): 繊維 4 種, b): 汚垢 5 種, c): 界面活性剤 8 種, d): 硬度 7 種, e): 濃度 4 種, f): 温度 3 種, g): 交互作用項。

(1969 年 4 月, 日本化学会第 22 年会講演)

本研究に使用したイソテトラデシルアルコールは日産化学工業株式会社の好意によるものであり, 深く感謝する。

本研究の発表を許可された花王石鹼株式会社社長伊藤英三氏, 本研究を行なうにあたり, 御指導をいただいた花王石鹼株式会社家庭品研究所所長丸田 巖氏, 界面活性剤の合成を行っていた花王石鹼株式会社産業科学研究所基礎研究部第 2 研究室長馬島寛治氏, 討論いただいた同研究所界面活性剤研究部副部長常盤文克氏に深く感謝する。

加硫天然ゴムの劣化におよぼす金属の影響

(昭和 44 年 6 月 16 日 受理)

村 上 謙 吉・田 村 三 郎^{*1}

ジクミルペルオキシドで橋かけした天然ゴムの熱酸化劣化および光酸化劣化に対する金属の影響を化学レオロジーの立場から検討した。用いた金属は銅, 酸化第一銅, 酸化第二銅, マンガン, ニッケル, 亜鉛, 鉛, 鉄, コバルト, アルミニウムの 10 種類である。これらの金属のうち熱酸化劣化に対し促進作用のあるものは銅, 酸化第一銅, 酸化第二銅, マンガン, コバルトであった。アルミニウムは物理的な補強効果と思われる作用が生じ応力緩和を遅らせる役目をした。ニッケル, 亜鉛, 鉛, 鉄については何ら影響がなかった。しかし, これら熱酸化劣化に影響をおよぼさない金属も光を照射することにより劣化を促進する働きを生じてきた。見かけの活性化エネルギーは, 銅は他金属と異なり約 10 kcal/mol の低下をきたす。またこの金属の劣化促進作用は他のものと比較して異常に大きかった。銅の酸化劣化におよぼす作用を検討するために作用機構既知の酸化防止剤, オキサミドなどを添加したときの劣化状態をも検討した。そして予想される劣化機構を示した。

1 緒 言

金属がゴム^{1,2)}, プラスチック³⁾, その他の高分子物質⁴⁾, および低分子の有機化合物⁵⁾ の酸分解および熱分解に対し触媒作

用があることは古くから知られている。そしてこの金属の影響について数多く研究がなされている。これらのほとんどは金属の塩を上記物質中に添加して, 酸素吸収速度の測定, 極限粘度の低下 (分子量の低下) の測定およびその他の物理的手段を用いて検討

*1 Kenkichi MURAKAMI, Saburo TAMURA 東北大学非水溶液化学研究所: 宮城県仙台市片平丁。

1) A. S. Kuzminskii, V. D. Zaitser et al., *Vysokomol Soedin*, 4, 1682 (1962).

2) L. H. Lee, C. L. Stacy, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1717 (1966).

3) R. H. Hansen, C. A. Russell, *J. Polymer Sci.*, A, 2, 587 (1964).

4) R. I. C. Michie, *J. Polymer Sci.*, A, 2, 225 (1964).

5) A. J. Chalk, J. F. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1235 (1957).

してきたものであった。しかしその反応機構はいまだにはっきりとつかめず、説明がなされていない。

本研究では網目構造を持つゴムの熱酸化劣化および光酸化劣化に対して金属がどのような作用をおよぼすか、新しい手段である化学レオロジーを用いて検討した。ここに用いたゴムは天然ゴムであり、これに種々の金属単体を粉末状で添加し、ペルオキシドで架橋したものについて上述のように化学レオロジーの立場から検討を行なった。添加した金属のうち銅は他と比較してその影響が著しいため詳細な検討を行なった。なおペルオキシドで架橋した天然ゴムの架橋点は炭素-炭素結合からなっており、そしてその酸化劣化は過去の多くの研究結果⁶⁻⁹⁾から主鎖分子のみが切断を受けることが知られている。このことからここに得られた結果は、未架橋の天然ゴムの劣化に対する金属の影響にも拡張され得るものであり、有用なものと思う。またその劣化機構を明らかにすることは工業的にも例えば電線被覆ゴム、自動車タイヤなどの劣化防止を研究する上にも大いに役立つものであると考える。

2 実 験

2.1 試 料

未架橋天然ゴム（スモークドラパー RSS No. 1）をベンゼンに溶解させ約1%溶液にして、これを約3倍のメタノール中に滴下し再沈殿を行なった。これを3回くりかえした後真空乾燥させたものを精製ゴムとした。この精製ゴムに対し重量分率でジクミルペルオキシド（DCP）2.5%、金属粉末1%をロールミルで空気中で配合した。この時ロール温度は $50 \pm 5^\circ\text{C}$ である。この段階で金属は亜酸化物となっているものと考えられる。この配合ゴムを厚さ0.4 mm、横50 mm、縦100 mmのステンレスの枠に入れ 150°C で30分間プレスして加硫した。そしてこの加硫ゴムを室温で48時間アセトン抽出した後、真空乾燥したものを測定試料とした。ここに用いた金属は銅、酸化第一銅、酸化第二銅、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、コバルト、アルミニウムの10種類であり市販のものをそのまま用いた。これらの金属粒子の大きさおよび形状は同一ではない。ここで金属の架橋におよぼす影響が考えられる。同じ条件で配合、加硫した試料の網目密度をゴム弾性の式より求めた。

$$f_0 = n_0 RT(\alpha - \alpha^{-2})$$

ここで f_0 ：初期応力， n_0 ：網目密度， α ：延伸比， R ：ガス定数， T ：絶対温度

銅、アルミニウムを除く他の8種類の金属添加ゴムの n_0 は無添加ゴムのそれとほぼ同じ値（約 $1.85 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ ）を得た。この結果からこれらの金属は架橋にはほとんど影響をおよぼさないと考えられる。銅を添加した時には $1.67 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$ で無添加ゴムのそれよりやや小さい値を示した。これは後述する（3.1の項）ように、金属銅の表面が他のものと比べて活性が大きく、DCPの分解に関与することによるものと考えられる。またアルミニウムの場合には物理的な補強効果のため $2.01 \times 10^{-4} \text{ mol/ml}$

とやや大きい値を得た。

2.2 測定装置および測定方法

ここで用いた応力緩和測定装置は当研究室自作のストレインゲージを用いたものである。当研究室自作の装置は図1のとおりである。

図1 応力緩和測定装置

試料片の大きさは幅5 mm、厚さ約0.5 mm、長さ40 mmのものを用いた。実験は主として 100°C で行ない、見かけの活性化エネルギーを求めるために他に 110°C および 120°C においても行なった。延伸比は約1.2を用いた。得られた実験値は相対応力、 f_t/f_0 ～対数時間、 $\log t$ でプロットした。ここで f_0 は初期応力で延伸36秒後の値をとり、 f_t は t 時間後の応力である。

紫外線照射装置は高圧水銀からなる太陽灯で3,200～4,000 Åの波長範囲を有するもので、紫外線照射による応力緩和測定の際には応力緩和装置の恒温槽の石英ガラス窓を通して照射した。

IRスペクトル測定は日立製作所のEPI-S₂型紫外分光光度計を用いて行ない、IRスペクトル測定用試料は2.1で述べた条件で作製したものでその厚さは約0.02 mmである。そして予備実験により本試料の厚さでは、拡散支配の影響がないことが認められている。

3 結果および考察

図2は金属無添加加硫天然ゴムの空気中で100, 110, 120°C で測定した応力緩和曲線である。これは過去の多くの文献⁶⁾に見られるのと同様に熱酸化による応力の緩和も光酸化によるそれもほぼマックスウェル型の曲線を示している。同じ条件で前述の各種金属添加加硫ゴムについても実験を行なった。図3はコバルト添加ゴムについて得られた結果を例として示した。これから明らかのように金属無添加ゴムの場合と同様に、ほぼマックスウェル型の曲線を示すことがわかった。ここで応力緩和と実験中に金属とポリマー分子の界面におけるすべりあるいは補強的な効果などの物理的な要素が影響してくるのではないかという問題が生じてくる。しかしながらここに用いた金属粉の大きさ、形状が不均一であるにもかかわらず再現性がよいことから予期されるような物理緩和現象は生じていないか、あるいは無視し得る程度の量であると考えてよいであろう。したがって今後物理的な影響は考慮に入れず解析をしてゆく。ただし後述の理由からアルミニウムの場合は除く。

6) A. V. Tobolsky, I. S. Prettyman, J. H. Pillion, *J. Appl. Phys.*, 15, 380 (1944).

7) J. P. Berry, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, 18, 201 (1955).

8) J. R. Dunn, J. Scanlan, W. F. Watson, *Trans. Faraday Soc.*, 55, 667 (1959).

9) M. M. Horix, *J. Polymer Sci.*, 19, 445 (1960).

図2 DCP 加硫天然ゴムの応力緩和

—: 空气中, ---: 空气中+光照射中 ○: 100°C, ⊙: 110°C, ⊗: 120°C

図3 1% Co 粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和

—: 空气中, ---: 空气中+光照射中 ○: 100°C, ⊙: 110°C, ⊗: 120°C

図4 各種金属粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和

(100°C, 空气中) ○: ブランク, ●: Co, ⊙: Mn, ●: Cu, ⊗: Al

3.1 熱酸化劣化

図4, 図5および図6は100°Cで空气中で測定した化学緩和曲線(実線)および同温度で空气中で光を照射しながら測定した化学緩和曲線(破線)である。これらの緩和曲線から明らかなように熱酸化劣化に対して銅, 酸化第一銅, 酸化第二銅, コバルト, マンガンは促進作用があることがわかる。それに対してアルミニウムは抑制作用を示した。実験のところで述べたように測定に用いた試料は重量分率でゴムに対して金属を1%添加したものである。アルミニウムは軽金属であるがゆえに, 他の金属(重金属)に比べて容積的には多量に添加したことになる。したがってアルミニウムとポリマー分子間の界面に相対的に著しい物理的影響が生じてくる結果と考えられる。アルミニウムが充填剤補強効果のような役割をはたしているため, このような見かけ上, 抑制作用をする結果となって現われたのかも知れない。その他の金属(ニッケル,

図5 各種金属粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和

(100°C) —: 空气中, ---: 空气中+光照射中

○: ブランク, Ni, Fe, Zn, Pb

●: ブランク, ⊙: Zn, ●: Fe, ⊗: Pb, ⊕: Ni

鉄, 亜鉛, 鉛)は何らの影響を示さなかった。

ヒドロペルオキシドの遷移金属イオンによる接触分解において金属イオンの活性度は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Cu} \gg \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}$ といわれている¹⁰⁾。ここで得た加硫天然ゴムの熱酸化劣化を促進する金属はいずれもヒドロペルオキシドの分解に対して活性度が高いものであり, 関与しないのは活性の低いものである点に注目すべきである。著者らの結果がペルオキシド分解に対する活性の大きさの順にしたがわないのはここで用いたものが金属単体であり, その粒子の形状, 大きさが同一でないため, そしてまた金属表面の活性の度合いが異なり, イオンのそれとは比較しにくいことに基づくものであると考えられる。

Lee, Stacy, Engel¹¹⁾ は未架橋の各種合成ゴムの自動酸化に対する金属イオンの影響について酸素吸収測定法で検討しており, ポリイソプレンゴムの酸化劣化に対してその触媒作用の大きさは $\text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \gg \text{Zn}, \text{Na}, \text{Ni}$ であったと報告している。また天然ゴムに関する Chovin の研究¹²⁾も同一の結果を得ている。これらの報告

も Fe^{3+} を除いて著者らの得た結果と類似している。110°C および 120°C においても同じ結果を得た。これらの結果から促進作用のある金属はここでの測定温度で金属表面がすでに活性化されていて酸化反応を促進するのであらうと考えられる。

3.2 光酸化劣化

金属無添加ゴムおよび金属添加ゴム(金属銅およびその酸化物)

図6 Cu, Cu₂ および CuO 粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和 (100°C, 空气中)

○: ブランク ●: Cu ⊙: Cu₂O ⊗: CuO

10) 丸山, 化学, 22, 58 (1967).

11) L. H. Lee, C. L. Stacy, R. C. Engel, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1699 (1966).12) P. Chorin, *Rubber Chem. Technol.*, 18, 607 (1945)

は除く)は図2と図3に示すように紫外線を照射することにより著しく劣化を早める化学緩和を示す。しかし温度上昇につれて、酸化劣化と光酸化劣化の差はだんだん小さくなってゆくことが認められる。これは熱酸化反応は温度の影響が大きいのに反して光酸化反応は温度により大きな影響を受けない結果であると思われる。

熱酸化劣化に対して促進作用を持つ金属は予想されるように光酸化劣化の場合にも促進作用を示す結果が得られた。それを図7に示す。図8は金属銅を天然ゴムに添加した場合の化学緩和曲線であるが、100~120°Cにおいては紫外線照射の影響が見られな

かった。酸化第一銅、酸化第二銅添加ゴムについても同様であった。金属銅およびその酸化物は熱酸化劣化を促進する作用が非常に大きいため、紫外線の影響がほとんど見られなかった。金属銅およびその酸化物は熱酸化劣化を促進する作用が非常に大きいため、紫外線の影響が物理的手段である応力緩和に効いてこないためであろう。しかし図8に示したように比較的低温(60°C)で実験を行なえば金属銅が光酸化劣化に対し顕著に効いていることがわかる。このことはIR またスペクトル測定からも明らかとなった。図9と図10は金属無添加ゴムおよび金属銅添加ゴムの熱酸化劣化に対するIR スペクトルの経時変化を示し、図11と

図7 各種金属粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和
(100°C, 空気中+光照射中) ○: ブランク, ●: Cu, ⊖: Mn, ⊙: Co, ⊕: Al

図8 1% Cu 粉末添加加硫天然ゴムの応力緩和
—: 空気中, —: 空気中+光照射中 ●: 60°C, ○: 100°C, ⊕: 110°C, ⊖: 120°C

図9 熱酸化した加硫天然ゴムの赤外吸収スペクトル
(1): 0 hr (2): 50 hr (100°C) (3): 24 hr (110°C)

図10 熱酸化した金属銅添加加硫天然ゴムの赤外吸収スペクトル (100°C)
(1): 0 min (2): 60 min (3): 80 min

図11 光酸化した加硫天然ゴムの赤外吸収スペクトル (30°C)
(1): 0 hr (2): 48 hr

図 12 光酸化した金属銅添加加硫天然ゴムの赤外吸収スペクトル (30°C)
(1): 0 hr (2): 12 hr

図 12 はこれらの試料の光酸化劣化の経時変化である。これらからわかるように金属を添加することによりカルボニル基と水酸基による吸収が著しく増大する。他の吸収部においては金属添加ゴムと金属無添加ゴムとの間に大きな相違は認められない。酸化第一銅, 酸化第二銅についても同じ結果を得た。

また熱酸化劣化に何らの影響も示さなかった金属も空气中で紫外線を照射すると多量のエネルギーを与えられるため, 金属表面が活性化されて酸化反応が促進されるようになると考えられ, その結果が図 5 に示すような差異を生じてくるようになる。ニッケルは光照射してもその影響はなかった。アルミニウムはこの時に抑制効果があるように見えるが, これも熱酸化劣化のところで述べたように物理的效果が作用しているためと考えられる。

3.3 金属量の影響

添加した金属量の影響は当然のことながらそれが増加するにしたがって大きくなっていることがわかる(図 13)。しかし, 銅 10% の時には他の場合と異なり初期段階で非常に早い応力の緩和を示すが, その後緩和を抑制するような傾向を示す。これはアルミニウムのところで述べたように金属量が増加したため物理的な影響(二次的架橋効果)が表われてきたものと考えられる。ここに示した図は熱酸化劣化の場合であるが, 光酸化劣化についても同様の結果が得られた。

3.4 見かけの活性化エネルギーと反応速度定数

いままでに得られた空气中での化学緩和曲線より見かけの活性化エネルギー (E_a) および 100°C における反応速度定数 (K) を求めた。見かけの活性化エネルギーはマクスウェルモデルを適用し, 相対応力 f_t/f_0 が 0.5 になる時間 τ' を $1/T$ に対しプロットする(例, 図 2)。このプロットで得た直線の勾配から

$$k' = Ae^{-E_a/RT}, \quad k' = 1/\tau'$$

より見かけの活性化エネルギーを得た。反応速度定数は $\ln f_t/f_0 \sim t$ のプロットで得た直線の勾配から

$$\ln f_t/f_0 = -kt$$

図 13 添加金属量の応力緩和への影響

(100°C, 空气中) ●: 0.1% Cu ○: 1% Cu ◐: 10% Cu

図 14 酸化防止剤, $N-N'$ - β -ナフチル- p -フェニレンジアミンの影響 (100°C)

—: 空气中, ---: 空气中+光照射中 ○: ブランク, ●: 1% Cu

表 1 見かけの活性化エネルギーおよび反応速度定数

金 属	見かけの活性化エネルギー [kcal/mol]		反応速度定数 (100°C) [sec ⁻¹]	
	空气中	光照射(空气中)	空气中	光照射(空气中)
ブランク	27.0	20.9	3.34×10^{-6}	5.64×10^{-6}
Cu	16.7	—	88.4 "	—
Co	25.7	19.1	4.11 "	5.89 "
Mn	25.9	21.0	5.42 "	17.9 "
Fe	27.0	20.3	3.34 "	6.14 "
Ni	26.8	21.8	3.22 "	5.53 "
Zn	27.2	19.8	3.20 "	6.14 "
Pb	27.6	19.7	3.18 "	6.48 "
Al	26.2	21.8	1.98 "	3.28 "
Cu ₂ O	25.3	—	32.7 "	—
CuO	24.8	—	15.4 "	—

より得た。その結果を表 1 に示す。これからわかるように熱酸化劣化において金属銅添加加硫ゴムの活性化エネルギーは, 熱酸化劣化および光酸化劣化の両方とも無添加ゴムとの間にほとんど差異が見られなかった。この事実は銅が他金属と比べて劣化におよぼす影響が非常に大きいことと合わせて考える時興味のあることである。

反応速度定数は当然のことであるが熱酸化劣化, 光酸化劣化いずれの場合も促進作用のあるものについては大きくなっていることがわかる。

3.5 酸化防止剤, オキザミド, EDTA を添加したときの化学緩和

酸化防止剤としてアミン系の防止剤 ($N-N'$ - β -ナフチル- P -フェニレンジアミン) を用いた。この酸化防止剤をゴムに対して重量分率で 1% 添加し, 150°C で 30 分加硫したものを測定試料とした。ただこの時には抽出はしていない。その応力緩和実験の結果は図 14 に示す。これからわかるようにこの酸化防止剤はかなり効果的な作用を示したが, それでもなお金属銅添加加硫ゴムの化学緩和曲線は他の金属添加ゴムと比較して, かなり早い速

度で応力の低下をきたす。

Hansen, Russell, Bendictis¹³⁾ は、ポリプロピレンの金属銅粉末による触媒酸化を防ぐ効果的方法を検討している。彼らはその報告の中でオキサミドおよびその誘導体をポリマー中に添加すると、それは銅による触媒酸化に対する有効な禁止剤として働き、その効果は一般の酸化防止剤と併用することによりいっそう大きいと述べている。そこで著者らは天然ゴムに対してこれらの試薬を用いた。ゴムに対して重量分率で、①金属銅 1%, *N,N'*-ジフェニルオキサミド 1%, ②金属銅 1%, *N,N'*-ジフェニルオキサミド 1%, *N,N'*-ジ-β-ナフチル-*P*-フェニレンジアミン 1% を添加し加硫した試料につきそれぞれ 100°C で空気中で応力緩和実験を行なったがいずれの場合にもオキサミドの影響はほとんど生じなかった。このようにポリプロピレンの銅粉末による触媒酸化に対して非常に有効と思われる禁止剤も、天然ゴムのそれにはまったく効果がなかった。

一般に金属の触媒作用は配位子と結合することで著しい影響を受けることが知られている¹⁴⁾。この点をゴムの劣化の場合について検討する目的で銅と比較的錯化合物を形成しやすいといわれているエチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩 (EDTA) をゴム中に添加してその影響を見た。EDTA を重量分率で 1% ゴム中に添加し実験で述べた条件で作製した試料につき応力緩和実験を行なったところ、EDTA 無添加ゴムとの間にほとんど差異が認められなかった。しかしこの実験条件のもとで添加した EDTA が銅イオンと配位化合物を作っているかどうかについてはさらに詳細な検討が必要であろう。

3.6 劣化機構

いままで述べてきた種々の実験結果から明かなように、天然ゴムの熱酸化劣化および光酸化劣化に対し金属銅の影響が顕著に現われてくる。しかしながら窒素気流中においては図 15 に示すように、熱を加えても、光を照射してもその応力緩和曲線は金属を添加しないものと比較して相違はほとんど認められなかった。このことは酸素が存在して始めて天然ゴムの劣化に対して金属が影響をおよぼすことを示すものである。図 15 に現われたわずかの差異はゴム中に始めから存在するヒドロペルオキシドに銅が作用したためか、あるいは窒素中に存在する微量の酸素が影響した結果生じたものであると考えられる。

一般にゴムの酸化反応は次のように表わされる¹⁵⁾。

開始反応

成長反応

図 15 窒素気流中における加硫天然ゴムの応力緩和 (100°C)

—: 光未照射, ---: 光照射 ○: プランク, ●: 1% Cu

停止反応

ゴム中に金属粉末を添加した時、前述のように化学応力緩和結果は、①ヒドロペルオキシドの分解に対する金属イオンの影響に類似していること、②Lee らのポリイソプレンゴムの酸化劣化に対する金属イオンの影響および Chovin の天然ゴムのそれに対する金属イオンの影響について示された結果と類似していることから金属が酸化過程に生ずるヒドロペルオキシドの分解に関与していることが考えられる。

ここでは銅が他金属に比べて異常に大きい影響を与えるため、以下銅について考察していく。

アミン系酸化防止剤の作用はよく知られているように、ポリオレフィンの酸化過程に生ずるヒドロペルオキシラジカルと反応して、ヒドロペルオキシドを形成することとポリマーのヒドロペルオキシドと反応して安定化合物に変えることである¹⁶⁾。このアミン系酸化防止剤の機能を考慮する時、図 14 の結果から銅によるゴムの劣化に対する作用は、この酸化防止剤が働く過程を逆に促進させるように働くことが予期される。つまり酸化防止剤が酸化過程に生ずる過酸化物を安定化合物に変えるのに対して、銅はこの過酸化物を分解させ、連鎖反応を行なうラジカルを発生させる役目を果たす作用との競争反応であると考えられる。そして銅のこの促進作用が酸化防止剤の抑制作用に比してかなり大きいことが予測できる。ここで金属イオンがヒドロペルオキシドを分解する場合に次の二つの反応が考えられている。

M: 金属イオン

Cu⁺ イオンは反 (9) 応によりヒドロペルオキシドを分解することがわかっている¹⁷⁾。Kochi ら¹⁷⁾によれば銅イオンにより反応 (10) はまったく起こらないといわれているが、Kharash ら¹⁹⁾によると反応 (10) は生ずるといわれており定説はない。Kochi らの主張が事実であるとすれば Cu²⁺ イオンは加硫天然ゴムの酸化劣化にまったく関与しないことが予期できる。図 6 は銅、酸化第

13) R. H. Hansen, C. A. Russell, T. D. Bendictis, W. M. Martin, J. V. Pascale, *J. Polymer Sci., A*, 2, 587 (1964).

14) 触媒学会編, 触媒工学講座 2, “触媒物性論”, 地人書館 (1966) p. 190.

15) P. M. Noring, T. C. P. Lee, A. V. Tobolsky, *Rubber Chem. Technol.*, 38, 1198 (1965).

16) M. S. ネイマン著, 稲葉, 飯山訳, “高分子の劣化” (産業図書) p. 92.

17) M. S. Kharash, G. Sonovsky, N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 5818 (1959).

18) J. K. Koci *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1193 (1962).

19) M. S. Kharash et al., *J. Org. Chem.*, 24, 72, 606 (1959).

一銅，酸化第二銅をそれぞれ 1% ゴム中に添加し前述の方法にて作製した試料についての 100°C で空气中で測定した応力緩和曲線である。この結果から加硫天然ゴムにおよぼす影響は $\text{Cu} > \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO}$ の順で大きくなっていることがわかる。しかも CuO においてもその影響はかなり大きい。この事実から反応 (10) が生じていると考えなければならない。以上のことから銅は次の反応によりゴムの酸化劣化を促進しているものと思われる。

他方，金属イオンによる炭化水素の酸化の直接の開始も考えら

れ，その実験事実も，いくつか示されている（反応 (13)^{20,21}，(14)²²）。

加硫天然ゴムの劣化に対してもこれらの反応は予測され得ることであるが，これまでに得た結果からは議論できない。この点については今後の検討を要する。

20) C. E. H. Bawn, *Disc. Faraday Soc.*, 14, 181 (1953).

21) A. J. Chalk, J. F. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1214 (1957).

22) N. Uri, *Nature*, 177 (1956).

2,3-ジヒドロフランの共重合

(昭和 44 年 7 月 24 日受理)

加茂 文三・蔵重 修二・古沢 至誠^{*1}

2,3-ジヒドロフラン (DHF) と無水マレイン酸 (MAH) はともにラジカル単独重合しないが，両モノマーを混合すると自然共重合し交互共重合体を与える。DHF とアクリロニトリル (AN) も同じく無触媒で共重合しランダム共重合体を与える。

分光学的実験結果から，これら二組のモノマー対に組成 1:1 の電荷移動型錯合体が生成していることを認めた。

DHF はスチレン (ST) およびアクリル酸メチル (MA) と，ラジカル開始剤を用いれば，ランダム共重合する。

モノマー反応性比：DHF (M_1)-MAH (M_2), $r_1=0$, $r_2=0.023 \pm 0.005$; DHF (M_1)-ST (M_2), $r_1=0.043 \pm 0.005$, $r_2=20.7 \pm 2$; DHF (M_1)-MA (M_2), $r_1=0.003 \pm 0.003$, $r_2=16.4 \pm 1$; DHF (M_1)-AN (M_2), $r_1=0.005 \pm 0.002$, $r_2=1.0 \pm 0.2$ (無触媒), $r_1=0.008 \pm 0.005$, $r_2=2.3 \pm 0.8$ (過酸化ベンゾイル)。

これらの結果から，DHF の Q_1 , e_1 値をそれぞれ，0.007, -1.1 と算定した。

1 緒 言

ビニルエーテル類の重合および共重合については，すでに，数多くの報告がなされている。しかし，環状の不飽和エーテルに関する研究は少ない。電子供与性の大きいエーテル酸素を持ち，しかも，それが環状構造のために二重結合に固定されていることから，その重合性は興味深い。一種のビニルエーテル構造を有するモノマーと考えられる五員環の 2,3-ジヒドロフラン (DHF) の重合については，Baar らのカチオン重合についての報告があるだけで，他に報告はない。

著者らは DHF の重合挙動の詳細を知るために，その単独重合および共重合を試みた。DHF はカチオン触媒で容易に高重合し環状のエーテル構造を保持したポリマーを与える。ラジカル単独重合性はないが，無水マレイン酸 (MAH)，アクリロニトリル (AN)，スチレン (ST)，メタクリル酸メチル (MMA) およびアクリル酸メチル (MA) などのビニルモノマーと共重合することを見出した。ST, MMA, MA とは通常のランダム重合を行なうが，MAH, AN とは混合するだけで無触媒でも共重合し，特に前者とは交互共重合する。また，MAH, AN~DHF 系では，分

光学的解析から 1:1 組成の電荷移動型錯合体の生成が確認されたので重合反応への作用を検討した。

DHF-MAH 系の示す諸現象は山下ら²⁾の *p*-ジオキセン (PD)-MAH 系と類似しており，錯合体が共重合反応へ関与している一例として興味深い。DHF-AN 系は弱いアクセプターである AN により自然共重合が誘起される特殊な例であるが，開始種の問題をはじめとしてその詳細は不明である。

DHF のビニルモノマーとの共重合結果と，共重合パラメーターから算出される Alfrey-Price の Q , e 値を DHF について求め，その値を比較検討した。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 DHF の合成 DHF は，Normant の方法にしたがい³⁾，テトラヒドロフランから合成した。bp 54.5~55°C，収率 30%。

DHF は空気酸化を受け易く IR スペクトルの 1725 cm^{-1} および 1745 cm^{-1} に新たな吸収が現われる。水酸化カリウムと還流した後精留し吸収の消失を確認してから実験に使用した。

2) S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Makromol. Chem.*, 89, 205 (1965).

3) H. Normant, *Compt. rend.*, 228, 102 (1949).

*1 Bunzo KAMO, Shuji KURASHIGE, Shijo FURASAWA
中央大学理工学部工業化学科：東京都文京区春日。

1) D. A. Baar, J. B. Rose, *J. Chem. Soc.*, 3766 (1954).