に松永は細い纖維程煙粒子の附着能力が大きい事を認めた。かくして本研究により濾煙層の特性及びその製作原理が明かになった。

終りに御指導を賜つた鮫島實三郎教授に厚く感謝の意を表する。

(昭和二十二年八月二十二日) (東京帝國大學理學部化学教室)

- 〔文献〕 1) 第十報: 本誌, 68 (1947), 89.
 2) Manegold: *Kolloid-Z.*, 81 (1937), 269.
 3) 立花: 本誌, 65 (1944), 444.
 4) 立花: 本誌, 66 (1945), 2.

チオグリコールと生ゴムの反應に就て

On the Reaction of Thioglycol on Rubber

徳 住 唯 一 北 浦 貞 夫
 Tadaichi TOKUZUMI Sadao KITAURA

硫黄によるゴムの加硫は現在ではゴムと硫黄との化学的結合によるものと考へられてゐる。その内の代表的なものは Staudinger に由來する硫黄によるゴム糸状分子架橋説である¹⁾。特に K. H. Meyer は加硫ゴム中に $C-S-C$ なる結合が存在することを沃化メチルの附加反應によつて推定し、その定量を行つた²⁾。又同氏は鹽化硫黄によるゴムの冷加硫の際橋狀硫黄が生成するであらうと推論してゐる³⁾。しかし必ずしも架橋説に賛成しない研究者もある⁴⁾。元來有機化合物に對する硫黄の反應は複雑であり、ゴムと硫黄の反應の場合も單に橋狀硫黄の生成のみならず他にも種々な反應が同時に起ると考へられる。硫黄や鹽化硫黄以外にも酸化ベンゾイル、ポリトロペンゾール等による加硫類似現象も知られてゐるが何れも反應が複雑でありその機構は明らかでない。なるべく副反應を伴はない明瞭な反應をゴムに應用してゴム分子を架橋した場合果して加硫類似現象が起るや否やを検する爲に、チオグリコール $HS(CH_2)_2SH$ をゴムに反應せしめた。チオアルコール類は二重結合に對して附加反應をなす⁵⁾。其際二重結合に對する臭化水素の反應と同様に、正常反應と異常反應とが存在することが知られてゐる。ゴムに對してはチオグリコール酸 $HSCH_2COOH$ の附加が試みられてゐる。これによつてゴムに親水性が附與されると云ふ⁶⁾。又ゴムの構造に關係の深い物質としてトリメチルエチレンにつき次の反應が知られてゐる⁷⁾。

今スモークシートの小片をチオグリコールの中に浸し常温で数時間放置してから取出しゴムの中に吸収されてゐる未反応のチオグリコールを減圧又は常圧で加熱して揮発せしめた後に検査すると明らかに加硫と同様の現象が起つてゐる。即ち生ゴムと異なり 120° 位に熱しても粘着性を生ぜず、ベンゾール中に漬しても膨潤するのみで溶解はしない。抗張力を増加し、張力を除けばよく元に戻る。結合硫黄 1% 以下で既に加硫現象があらはれる。高温でチオグリコールを作用させるとさらに反応が進み遂にゴムの二重結合 1 個に對し硫黄は 1 原子の割に迄結合する。次の如き形で二重結合が飽和されたと考へた時の計算値は 27.83% である。實際は 26~30% で飽和値に達する。

結合硫黄 15% 程度のもはすでに鉛色の角質物であり、硫黄による加硫の際のエボナイトに相當する。

果して架橋反應が此の場合の加硫現象の原因であるか否かを検する爲に 1 分子中に唯 1 個の SH 基をもつてゐる化合物をゴムに附加させてその性質を調べた。C₂H₅SH, C₆H₅SH 等は之に生ゴムを漬けると全く溶解してしまふので此目的には適しない。

HO(CH₂)₂SH は 100° 以下の温度ではゴムを溶解する性質は無い。之とスモークシートを 125° で 16 時間反應させ結合硫黄 0.75% のものを得たが、このものはベンゾールに浸漬すると全く溶解し、加硫ゴムの性質を示さない。又 C₂H₅S(CH₂)₂SH は常温で 24 時間反應させると結合硫黄 0.52% のものを生ずる。之も矢張りベンゾール可溶であつて加硫ゴムの性質を示さぬ。之に反してチオグリコールのほかにもチオグリセリン、チオレゾルシンの様に 1 分子中に SH 基を 2 個以上有するものは生ゴムに加硫ゴムの性質を附與することが出来る。故に少くともチオアルコール類の附加反應の場合は架橋反應が加硫現象の原因であらうと考へられる。

此の研究に對し研究費を補助せられた谷口工業獎勵會に深く感謝する。

(昭和二十二年八月二十二日受領) (九州帝國大學木材研究所)

- 〔文献〕 1) Staudinger: *Helv. Chim. Acta*, 5 (1922), 785.
 2) K. H. Meyer: *Helv. Chim. Acta*, 18 (1935), 1061.
 3) K. H. Meyer, H. Mark: *Ber.* 61 (1928), 1948.
 4) 管, 東, 磯野: 工業化學雜誌, 46 (1943), 278.
 5) Mayo: *Chem. Rev.*, 27 (1940), 351.
 6) Pummerer: *Ber.*, 65 (1932), 1349.
 7) Ipatieff: *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938), 2731.