ゴムの老化防止剤について

Antioxidants of Rubbers

久保田 威夫* 栗林 愿*

Takeo Kubota

Sunao Kuribayashi

I. ま え が き

ゴム製品の耐用寿命を出来るだけ延長せしめることは人類の生活にゴムが導入されて以来、ゴム技術者及び化学者にとって大きな課題であつた。ゴム製品の寿命の延長という目的のためにとられる手段は、勿論ゴム技術全般にわたる問題であるが、特に老化防止剤の使用研究による効果は目覚ましいものがある。即ちゴム製品の寿命に対して支配的な要因となるゴムの老化について若干の考察を行い、更にこの老化を防止する目的で吾々がゴム製品に実用している老化防止剤 (Antioxydant, Age-resister, Protective Agent, Anti-deteriorant) につき記述を試みた。

II. ゴムの老化と老化防止機構

ゴムは未加硫又は加硫の状態の何れを問はず必然的に老化なる現象を伴う。老化によつて生ずるゴムの状態の変化は、ゴムの種類及び老化条件によって色々と異なり、同一ゴムでもその未加硫か加硫ゴムであるかによつて、観察される結果は違つたものとなつて来る。しかし何れにしても時日の経過によつて亀裂を生じたり軟化又は硬化したりして性能の劣化するのを避けることは出来ない。この老化を起す原因としては、熱、機械的疲労、光、オゾン及び特殊金属 (銅、マンガン) 等とされるのであるがこれらは何れも現象的に分類した原因であり、本質的にはすべて酸化に基づくものとされている。

(1) ゴムの酸化 ゴムはその不飽和性の故に空気中の酸素によつて犯され、不飽和度の高い物質と違つて極めて僅かの酸化によつてもその特性が著しく損ぜられ、しかもその酸化機構たるや極めて複雑なものでその解明は多くの人によつて試みられ幾多の学説がたてられてきた。

Blake と Bruce¹⁾ は生ゴムを空気又は酸素の存在の下で光に曝し吸収された O_2 の量を測定することにより生ゴムの酸化はその厚さの函数となることを研究した。そして、多くの老化防止剤は生ゴムに於ける酸化に対し

ては防止効果よりむしろ促進効果を有することを認めている。勿論生ゴムに於ける酸化は、ゴムの可塑化という加工技術上の重要な根拠となつていることは言をまたない。

加硫ゴムに於ける酸化は、未加硫ゴム以上に加硫ゴムの老化が激しいという理由により、重要であり、従つて老化防止剤は大部分加硫ゴムの酸化を防止する目的で使われるものである。

第1図 加硫ゴムの物理性能に対する酸素吸着の影響 (100°C, 760 mm)

ゴムの酸化現象の研究の手段として、酸素吸着速度の測定がある。Shelton は第1図の如く酸素吸着量とゴムの物理性能との関連性について研究し²⁾ 更に温度と共に酸素の吸着量も増すことを、第2図の如く示した^{3,4)}。Tobolsky 等⁵⁾ は天然ゴムに吸着される酸素量に対する光、温度等の影響について検討し、何れも或一定の光度、温度では、最大吸着速度を示すことを、実験的及び理論的に論じた。

ゴムの炭化水素の酸化に於ける化学反応機構を解明するためには、炭化水素の自動酸化理論の導入が極めて有効であつた。炭化水素の自動酸化機構については古くよ

* 横浜護謨製造株式会社 (平塚市新宿 150)

第2図 酸素吸着に於ける温度の影響 (760°C)

り多くの人が研究して居り、それらは次の如く炭化水素に対する酸素の攻撃によるフリーラジカル連鎖反応式によつて説明される⁽⁷⁾。

(A) 反応の生起

(B) 連鎖の伝播

(C) 連鎖の終結

そしてこの反応の活性化は、光、熱、機械的疲労、銅、マンガン等による。Hock⁽⁸⁾ はシクロヘキセンについて、Robertson と Waters⁽⁹⁾ はテトラリンについて、Batesman と Morris⁽¹⁰⁾ はオレフィンの自働酸化について、夫々上記の如き考察を行った。又 Bolland と Gee⁽¹¹⁾ のリノール酸エチルの酸化速度に関する実験より出発して、Tobolsky⁽⁵⁾等は、ゴム炭化水素の自働酸化に於ける最大速度の現象を認め、鎖の切断反応の最大速度と連結して論じた。

最近赤外線吸収スペクトルを用いて複雑な有機物質の構造を知ることが可能となり、これをゴムの老化及び老化防止剤の機構の探求に応用した例も多くなつて来た。Cole と Field⁽¹²⁾及び Solomon と van der Schee⁽¹³⁾は、未加硫の天然及び合成ゴムの赤外線吸収スペクトルは、

熱老化又は光化学的老化によつて次の如き変化を示すことを示した。即ち酸化の結果、 $-OH$, $C=O$ 基の存在を示す新吸収帯を認め、二重結合を示す吸収帯の減少することにより、酸化の結果、二重結合は徐々に飽和され、又 CO 基の生成することを認めた。

(2) 酸化防止剤の機構 かゝるゴム炭化水素の自働酸化に対して酸化防止剤が如何なる機構の下にその効果を挙げているのであろうか。ゴム中には必ず少量の不純物質が存在する。この不純物の或物は酸化防止効果を有するのであるが、未加硫ゴムが老化し難いのは、この天然の酸化防止剤に負う処が大きいいといわれる。この天然の酸化防止剤の作用は、共鳴安定化ラジカルを形成することにより、反応連鎖を絶ち切るのであつて、Waters⁽⁹⁾はこの酸化防止剤の作用機構について、これはパーオキシド $RO_2 \cdot$ ラジカルを破壊するものとみなすべきであつて、ハイドロパーオキシド分子 $ROOH$ を破壊するのではないとした。

加硫ゴムの酸化及び酸化防止剤の作用機構に関し、Shelton 及び Cox⁽¹⁴⁾ はアミン型とフェノール型酸化防止剤数種を選び、その効果を酸素吸収曲線などより比較検討し、Tobolsky 等⁽⁵⁾の最大速度現象を認め、且酸化防止剤の作用機構を次の如く、フリーラジカル連鎖反応方程式によつて説明した。

(A) 生起

(B) 伝播

(C) 連鎖の交換

(D) 終結

(E) パーオキシドの崩壊

ここに $R \cdot H$ はゴム炭化水素、 AH は酸化防止剤とする。即ち (A) 酸化防止剤に対する直接酸素の攻撃による酸化連鎖の開始、(C) 酸化防止剤を含む連鎖の交換、(D) 酸化防止剤ラジカルが他のラジカルと反応して安定物質を作り、酸化連鎖を停止する終結、(E) パーオキシドが分解して更に酸化を開始する如きフリーラジカルを

作るよりも安定物質となつて終る。以上の如き段階によつて酸化防止剤の作用機構を説明している。

Cole と Field⁽¹²⁾ は GR-S 等の酸化を赤外線吸収スペクトルによつて研究し、次の如き結果を得た。酸化防止剤として PBNA (Phenyl- β -naphthylamine) を加えた GR-S を 105°C にて 20 時間老化せる際の赤外線吸収スペクトルの変化は、酸化防止剤を加えないときに比して遙かに小さく、更に酸化防止剤は紫外線によつて誘起された酸化に対してより、熱酸化に対してより効果的であることを認めた。又この際アセトン抽出等により、GR-S 中の PBNA が如何に変化したかを研究した処、PBNA はゴムの酸化と共に消費されることが判つた。しかしながら PBNA は単独に存在せる場合、又はトルエン溶液として存在せるときは、100°C に於て空気中の酸素によつて何らの変化を受けないのであるから、この第二級アミンの分解現象は、酸化連鎖反応の終結の結果として起つたのであると思われる。即ち次の如きフリーラジカル反応によつて酸化連鎖を終結せしめる。

(A) の如きジアリルアミノラジカルは酸素と反応しない。即ち共鳴による安定化のために、かゝるラジカルは、ゴム炭化水素から H 原子をとつて、新しい酸化連鎖を起す程活性が大きくないものと思われる。

油脂及び石油、ひいてはゴム等の炭化水素の酸化防止剤として用いられるフェノール系酸化防止剤の作用機構に関し、Cambell⁽¹⁵⁾、Benton⁽¹⁶⁾、Cook⁽¹⁷⁾ 等は自動酸化によるフリーラジカル論的解釈を行つた。即ち Benton⁽¹⁶⁾ はジ第三ブチル- p -クレゾールについて次の如く説明した。

又 Cook⁽¹⁷⁾ は次の如く考えた。

(B) は更に酸化防止的に働く。かくの如くゴム炭化水素の酸化反応は連鎖機構によつて起り、それによつて由来する物理的変化は同時に起るいくつかの型の反応の集計である。即ち架橋、環化及び連続重合で、これによつてゴムは硬化し、又これと反対に鎖の切断反応があり、これによつてゴムは粘着性を生じ、抗張力を失うに至る。従つてゴムの老化及び老化防止剤の作用機構を化学的手法により直接に解明することと平行して、いわば間接的な物理的手法を用いて、架橋及び切断反応の相関的な速度を分離測定することが、近来多くの人によつて研究され、老化及び酸化防止剤の作用機構解明の有力な手段となつてきた。この物理的手段としては、Viscosity 法、Sol-gel 関係、Stress-relaxation 及び Creep、又は Permanent-Set 法等が用いられる⁽¹⁸⁾。

III. ゴムの老化防止剤

ゴムの老化を防止する為にゴムに混合する有機薬品を老化防止剤という。吾々が現在実用している老化防止剤の中、主要なものを次に分類した。

(1) 第一級アミン類

p,p' -ジアミノジフェニルメタン

商品名例 Tonox。老防効果中位。フレックス、フロスチング防止用。

(2) アルデヒド・アミン類

アルドール- α -ナフチルアミン

融点に 80~100°C 及び 140°C の二種あり、前者を A、後者を C と呼ぶが、両者共耐熱性は極めて大きく、配合

量を多くしてもブルーミングの危険はないが、表面亀裂に対しては弱い。

(3) 第二級アミン類

フェニル- α -ナフチルアミン

酸化、屈撓亀裂に対する抵抗性が大きい。

フェニル- β -ナフチルアミン

酸化、屈撓亀裂に対して優秀。ブルーミング性あり。

モノ及びジ-ヘプチルジフェニルアミンの混合物

Sp. Gr. 0.97. 商品名 Agerite Stalite. 耐熱、耐酸化耐フレックス性大。アミン系中では非汚染性である。

N,N' -ジフェニル- p -フェニレンアミン

屈撓亀裂防止剤として特効的に使用される。ブルーミング性大なる為、配合量は0.5%以下が普通である。

N,N' -ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミン

Agerite White と呼ばれ、アミン系中で汚染性が少く、又銅毒防止剤として卓効がある。

(4) アセトン・アミン縮合重合生成物

アセトンとアニリンの反応生成物

(1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン)

mp 75°C のものを Agerite Resin D, mp 120°C のものを Flectol H という名で夫々市販されているが、何れも耐熱性に優り、フロスチングを防止するが表面亀裂には弱い。アルドール- α -ナフチルアミンの近代化した熱老化防止剤として重要なものである。

アセトンと p -フェネチジンの反応生成物

(6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン)

黒褐色の粘稠油で Santoflex AW と呼ばれ、熱及び屈撓に強い。

アセトンと p -アミノジフェニルの反応生成物

(6-フェニル-1,2-ジヒドロ-2,2,4-トリメチルキノリン)

商品名 Santoflex B といひ、酸化及屈撓亀裂に強い。

アセトンとジフェニルアミンの高温反応生成物

黒褐色粘稠油で B-L-E 25 等の名で市販され、すべての老化に平均した効果を有する。

(5) 混合アミン類

後述する如く、吾々が老化防止剤を実用するときは、多くの場合数種のものを組合わせて配合するが、市販の老化防止剤中には既に数種のものを混合したものが少くない。そしてそれらの多くのものは、次の例の如く、酸化防止剤と屈撓亀裂防止剤を組合わしたものである。

老防 HP

組成：フェニル- β -ナフチルアミン 66.6%

N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン 33.3%

Santoflex BX

組成：Santoflex B と N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン

Perflectol

組成：Flectol H と N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン

(6) アルキルフェノール類

2,6-ジ第三ブチル- p -クレゾール

代表的な油脂の酸化防止剤で、ゴムに応用して低温酸化防止剤となる。

2,5-ジ第三ブチル-ハイドロキノン

ハイドロキノン-モノベンジルエーテル

4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルシクロヘキサノン

(7) イミダゾール類

2-メルカプトベンツイミダゾール

(8) ワックス類

Paraffine Wax, Micro-crystalline Wax, Heliozone Sunproof 等は表面亀裂防止効果大きい。

IV. 老化防止剤の特性

ゴムの老化は酸化によると考えれば、この酸化反応の速度を抑える作用をする老化防止剤はすべて広義の酸化防止剤といえよう。しかし便宜上、ゴムの老化の直接原因となる、静的酸化、熱老化、機械的疲労、光及びオゾンによる老化、及び銅、マンガンの老化等にゴムの老化の型を分類し、夫々の老化防止剤が有している老防特性はどの型に入るかにより、これを狭義の酸化防止剤、熱老化防止剤、屈撓亀裂防止剤、表面亀裂防止剤及び銅毒防止剤等に分類するのであるが、その区別の判然としないものが多い。

次に吾々が老化防止剤を実用するに当つて、充分理解しておかねばならない項目について説明しよう。

(1) 老化防止特性による老化防止剤の分類

(a) 酸化防止剤 (Anti-Oxidant) 上述の如くゴムの老化防止剤はすべて酸化防止剤であるが、こゝでいうのは狭義のそれで、静的酸化、即ち常温時などの平常状態に於ける酸化に対して特に抵抗性をもつものをいい、すべてのアミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤を包含するが、特に酸化防止効果の大きいものは、第二級アミン類、及びフェノール類で、充填剤の少い純ゴム配合に於てはフェノール系が、又カーボンブラックを多く配合したゴムにはアミン系が夫々効果が大きいとされる¹⁴⁾。

(b) 熱老化防止剤 (Anti-heat-deteriorant) ゴム炭化水素の酸素吸着量と、その物理性能の低下とは明らかに相関係があり、又第2図の如く酸素吸着量は温度と共に増加する。しかもゴム加硫物は、ごく僅かの酸素

の結合によつて、その物理的性質を大きく変化せしめられるのである。この酸化反応を、一般の化学反応と考へて物理化学の常法を用いることにより、Kemp¹⁵⁾等はゴムの酸化に対する温度恒数は、10°Cの変化に対して2.0~2.5であるとした。しかしながら、この値は80~100°C以上になると次第に減少し、しかも同量の抗張力の低下をもたらすに要する酸素の量は、温度の上昇と共に著しく減少するという事実から、酸化によるゴムの老化は、簡単な有機物質の酸化ではないということが推定される。即ち高温に於けるゴムの酸化は、常温時のそれとはやゝ趣を異にするであろうし、従つてこれに対応すべき老化防止剤も、常温に於ける酸化的老化に対して、大きな抵抗性を有しているからといつて、必ずしも高温に於ける老化に対する防止性が優秀であるとはいえない。

例えば、フェノール系酸化防止剤は、低温に於ける酸化に対しては、かなりの効果を有しているのであるが、高温に於ける所謂熱老化に対しては殆んど効果がない。かゝる点から、酸化防止剤の中、特に耐熱老化防止剤という区分が行われるのである。

アミン系老化防止剤はすべて耐熱性を有してはいるのであるが、特にアルヒド・アミン類、及びケトン・アミン縮合物の如く、一定の構造式を持たない、重合又は縮合生成物は耐熱効果が大きい。

(c) 屈撓亀裂防止剤 (機械的疲労防止剤) (Anti-flexing Agent) 屈撓などの機械的疲労による亀裂発生も一種の酸化による現象である。即ち Neal と Northam²⁰⁾は屈撓による老化について、その要因を研究し、

静的及び動的老化に於ける

老化防止剤の効果の比較

老 化 防 止 剤	老化防止剤の効果 (相対値)	
	ボムベに よる老化	屈撓によ る老化
フェニル-β-ナフチルアミン	100	100
ジフェニルアミン	30	90
ジ-β-ナフチル-p-フェニレン ジアミン	120	30

この疲労現象は酸化の一つの型であると結論した。しかしこゝに観察される酸化現象は静的な条件下に於けるものとは全く異つており、この疲労による老化は、或種の老化防止剤によつて遅らせることは可能であるが、上表の如く、この老化防止剤が通常の酸化に於いて示すのと全く違つた結果を示す場合が多い。

屈撓亀裂に対して優る抵抗性を有するものは、第二級アミン類中、フェニレンジアミン類、ナフチルアミン類で、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンとアリールアミンの混合物は、屈撓亀裂及び酸化現象に対して、併

用効果を示すといわれる。

(d) 表面亀裂防止剤 (Anti-checking agent) 光及びオゾンのゴムに対する作用は現象的にもよく似て居り、又化学的見地より、その作用機構に相似点が多いために、同一の分類に入れて考えられることが多い。

光及びオゾンのゴムに対する作用は、結果は酸化反応に帰着するのであり、光はこの反応を促進し、オゾンは光又は放電現象によつて生成した活性化酸素として、ゴムに作用するものと考えられる。

通常の酸化又は熱老化、屈撓亀裂等が、ゴム内面とか表面とかを問わず、全体に於て発生し、外觀上の変化はたいしてなく、結合酸素量は極めて小さいものにもかゝらず、物理性能の低下が著しいのに対して、光及びオゾンによる酸化反応は、ゴム表面に於てのみ行われ、外觀上、大きな変化をきたし、化学的にもかなり変質するが、加硫ゴムそのものの物理性能の低下はさほど大きくないといった特徴を有する。このように、光及びオゾンの活性は非常に大きなものであるにもかゝらず、光はゴム内部に到達する程の透過力をもたず、オゾンはその活性が過大なために、ゴム内部に滲透する前に、ゴム表面で分解し消費されてしまい、上記の如き特色ある老化現象となつてあらわれるのである。

この光及びオゾンによる表面亀裂の防止剤として要求される性質は、ゴムに対する親和性の小さく、加硫後、ゴム面にブルームして、うすい膜面を形成し、しかも、この膜面が柔軟性に富み、ゴム面が外気に直接曝露されることを防ぐことにより、表面亀裂を防止するという点であるが、このためには、古くよりパラフィン蠟が賞用されてきた。最近このパラフィン蠟に代るべきものとして、マイクロクリスタリンワックスや、ヘリオゾーン、サンブルーフ等の特殊ワックス類が市販されるに至り、更にその効果を上げている。

(e) 銅毒防止剤 (Copper-inhibitor) ゴムの老化に対する銅及びマンガンの作用は、これら金属イオンの酸化反応に対する触媒作用であるといわれ、これらの毒性は合成ゴムより、天然ゴムの場合に、より大きなものとなる。

銅毒防止剤として一般に用いられるものは、*N,N'*-ジ- β -ナフチル- α -フェニレンジアミンである。

(2) 老化防止剤の配合特性 老化防止剤はその老化防止特性の他に、ゴムに配合した際、そのゴム製品の物理性に及ぼす影響について検討してみなければならない。次にその項目について簡単に触れる。

(a) 加硫性能に及ぼす影響 多くのものは加硫性能に大きな影響を与えないが、生パッチの可塑性、加硫速

度、加硫ゴムのストレス-ストレイン性能などへの影響を一応検討してみる必要がある。

(b) 汚染性、変色性 老化防止剤使用に当つて、特に白色乃至鮮明色ゴムに於て最も注意すべき性質の一つに老化防止剤の汚染性、又は変色性がある。老化防止剤の中で主要な地位を占めるアミン系物質は、その程度の大小はあれ、汚染性又は光による変色性を避けることは殆んど不可能である。汚染性、変色性のない老化防止剤の要求は必然的に高まり、最初油脂、石油の分野の酸化防止剤として用いられていたアルキルフェノール系物質がゴムに応用されるに至り、この要求も一部充たすことが出来た。即ちアミン系物質の中でも、*N,N'*-ジ- β -ナフチル- α -フェニレンジアミン等の如く、比較的汚染性の小さいものもあるのではあるが、一般に非汚染性、非変色性老化防止剤はすべてフェノール系物質である。

(c) ブルーミング性 ゴムに配合された配合剤のあるものは、時日の経過と共に、再び外部へ析出する所謂ブルーミング (Blooming) 現象を起すが、老化防止剤のブルーミング性も実用上注意すべき問題である。老化防止剤のブルーミング性は、そのゴムに対する溶解度の中位のもの、又は融点の中程度のもの、或は結晶能力の大きなものほど大きいといわれる。総体的に構造式の簡単な、明白なもので、ゴムの加硫温度で熔融し、ゴムに対する溶解度が温度によつて大きく変るような物質はブルーミング性大きく、これに反して、ゴムに対する溶解度が極めて大きい、極めて小さいもの、及び、縮合重合生成物の如く非晶質の物質のブルーミング性は殆んど考慮するに及ばない。

ブルーミング性の大きい老化防止剤は、フェノール系物質、及びジフェニル- α -フェニレンジアミン等である。

(3) 老化防止剤の使用 老化防止剤をゴム製品に実用するに当つては、以上述べた如き特性をよく理解した上で、適正な配合を行わなければならない。しかも吾々が遭遇するゴム製品の老化は、決して単純なものではなく、数種の老化現象を併発することが多く、この為に対応する老化の型の異つた数種の老化防止剤を組合わせた混合老化防止剤が多く市販されているのである。

又、より大きな老化防止効果を期待して、その配合量を増すことは、必ずしもすべての場合に妥当であるとはいえず、老化防止剤には各々最適配合量とも考えられるものがあり、それ以上配合量を増しても、もはや或一定限度以上の効果が得られず、むしろ逆の効果を招来する場合が多い。この最適量は、又ブルーミング限界量と関連せしめることも出来、ブルーミング性の著しいものは多量配合しても直接老化防止機構に關与する有効部分は

当然限定されて来るであろう。

V. む す び

以上、ゴムの老化及び老化防止理論の現況にふれ、吾々がゴム工業に於て実用している老化防止剤について述べたのであるが、これらの老化防止剤の中で、既に国産化されて市販されているものは次の如きものである。

アルドール- α -ナフチルアミン、老防 A 又は C

フェニル- α -ナフチルアミン。老防 PA

フェニル- β -ナフチルアミン。老防 D

N,N' -ジフェニル- p -フェニレンジアミン。老防 H 又は P

N,N' -ジ- β -ナフチル- p -フェニレンジアミン、老防 F 老防 D と老防 H の混合老防。老防 HP

2,6-ジ第三ブチル- p -クレゾール。Nocrac 100

2,5-ジ第三ブチル-ハイドロキノン。Nonflex Alba

4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルシクロヘキサノン。

Antigene W

2-メルカプトベンツイミダゾール。Antigen MB

以上の如く国産化された老化防止剤の品種は、未だに極めて少く、ゴム工業の要求に全面的に沿うことが出来ず、輸入品の使用を余儀なくされる不便が多かつたのであるが、これらゴム工業に於て要求される老化防止剤の国産化の問題について、ゴム技術者と合成化学技術者の

密接な連繫の下に、強力に推し進める必要を痛感する次第である。

文 献

(46 頁より続く)

実験値 2.98% 計算値 2.96% ($C_{21}H_{14}O_3NSBr$)

(15) 1-アミノ-2-オキシ-3-ブロムアントラキノン (XX) の合成 XIX (mp 202~4°C) 0.5 g を濃硫酸 ($d_4^{15}=1.840$ 約 95.5%) 5.0 cc にとかし、氷水中に注ぎ、こしわけた。赤褐色粉末 [mp 225~6°C (分解)] として XX 0.3 g を得た。対理論収率約 88%。50% 酢酸から再結晶して褐色がかつた橙赤色針状結晶 [mp 232°C (分解)] を得た。窒素分析の結果はつぎのとおりである。

試料 7.520 mg N_2 0.295 cc (763 mm, 21°C)

実験値 4.57% 計算値 4.40% ($C_{14}H_8O_3NBr$)

エタノール溶液の吸収スペクトルを測定した結果は $\lambda_{max}=524 m\mu$, $554 m\mu$ であつた。

本研究に際し御指導を賜つた東京工業大学鶴岡信三助教授ならびに協力して下さつた白岩正豊氏に感謝いたします。尚本研究の一部は文部省科学研究助成金によつたものである。[有機合成化学協会研究発表会 (昭 29) 講演発表] (昭和 30 年 8 月 12 日受理)

文 献

1) 内木：有合化, **13**, 126-132 (1955)

2) F. Ullmann : *Ger.* **282**, 493 (1914)

- 1) Blake, Bruce : *R.C.T.* **12**, 181 (1939)
- 2) Shelton, Winn : *Ind. Eng. Chem.* **38**, 72. (1946)
- 3) Shelton, Winn : *Ind. Eng. Chem.* **38**, 71 (1946)
- 4) Shelton : *Ind. Eng. Chem.* **45**, 2080 (1953)
- 5) Tobolsky : *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1942 (1950)
- 6) Waters : *Ann. Repts. on Progress Chem.* **42**, 130 (1945)
- 7) Frank : *Chem. Rev.* **46**, 155 (1950)
- 8) Hock : *Ber.* **71**, 1430 (1938)
- 9) Robertson : *J. Chem. Soc.* **1948** 1574, 1578, 1585
- 10) Bateman : *Trans. Faraday Soc.* **48**, 1149 (1952)
- 11) Bolland : *Trans. Faraday Soc.* **42**, 236 (1946)
- 12) Cole : *Ind. Eng. Chem.* **39**, 174 (1947)
- 13) Solomon : *J. Polymer Sci.* **14**, 181 (1954)
- 14) Shelton : *Ind. Eng. Chem.* **46**, 816 (1954)
- 15) Cambell : *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1469 (1952)
- 16) Benton : *Nature* **171**, 269 (1953)
- 17) Cook : *J. Org. Chem.* **18**, 261 (1953)
- 18) 例えば Throdahl : *Symp. on Aging of Rubbers* (1949) 35~47
- 19) Kemp : *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1168 (1938) ; **31**, 1472 (1939)
- 20) Neal : *Ind. Eng. Chem.* **23**, 1449 (1931)

- 3) F. Ullmann, A. Conzetti : *Ber.* **53**, 826~837 (1920)
- 4) 青山外：昭和 26 年度文部省試験研究費による研究報告集録 p. 116
- 5) H. Waldmann : *J. pr. Chem.* [2]. **130**, 92~102 (1931)
- 6) L. Fieser : *Textbook of Organic Chemistry* 504 (1952)
- 7) G. Heller, K. Schülke : *Ber.*, **41**, 3627 (1908)
- 8) P.H. Groggins, H.A. Newton : *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 369 (1929)
- 9) V.R. Kokatnur : *J. Am. Chem. Soc.* **41**, 2098 (1919)
- 10) 内木：有合化, **12**, 364~367 (1954)
- 11) Bayer & Co. : *Ger.* **229**, 316 (1911)
- 12) Bayer & Co. : *Ger.* **235**, 312 (1911)
- 13) Imperial Chemical Industries, Ltd. ; *Brit.* **489**, 172 (1938)
- 14) Fries, Schürmann : *Ber.* **52**, 2182~2195 (1919)
- 15) 内木：有合化, **13**, 72~78 (1955)
- 16) L. Fieser : *Experiments in Organic Chemistry* p. 366 (1941)
- 17) R.W. Hardacre, A.G. Rerkin : *J. Chem. Soc.* **1929**, 180~193