

チオール及びアミン化合物による 古タイヤゴムの化学再生

尾之内千夫・稲垣慎二・岡本 弘・古川淳二

Chemical Reclamation of Used Tire with Thiol and Amine Compounds

Yukio ONOUCHI, Shinji INAGAKI, Hiroshi OKAMOTO
and Junji FURUKAWA

The reclamation of crushed tire scrap of passenger cars was carried out by a conventional mechano-chemical procedure with organic thiol and amine compounds which are usually employed as an accelerator, antioxidant and peptizer for vulcanizates. Consequently, 2-mercaptobenzothiazole and its cyclohexylamine salt were found to be the more effective reclaiming agents.

From the swelling measurement of SBR vulcanizates in benzene solution containing a small amount of thiol and amine compounds as a reclaiming agent, it was that thiophenol, p-chlorothiophenol, n-butylamine and dimethylamine contributed considerably to the degradation of vulcanizates. Moreover, the thiol-amine complex was found to serve remarkably as a breaker of crosslinking which is presented in the form of di- and poly-sulfide linkages.

These reclaimed rubbers obtained by the mechano-chemical procedure with thiol and amine compounds have low Mooney viscosity and these re-vulcanizates show the excellent tensile properties. Especially, the re-vulcanizates having the tensile strength of 170 kgf/cm² were obtained by the use of the reclaiming agents composed of thiophenol and n-butylamine or morpholine.

1. 緒言

古タイヤを主とする加硫ゴムスクラップは、以前から埋没や焼却などによって便宜的に処理されてきたが、環境保全ならびに資源不足の現状から、これらを有効な資源としてリサイクルを計り、再利用することが望まれる。このような見地から、加硫ゴムスクラップは種々の方法によって再利用が検討され、実用化されつつあるのが現状である¹⁾。

古タイヤを主とする加硫ゴムスクラップの再利用の方法を大別すると次のようである。

- (1)原形又はそれに近い状態で利用
- (2)機械処理をしての利用
- (3)熱分解生成物を利用
- (4)再生ゴムとして利用

(1)の原形利用は、更生タイヤ、魚礁、防舷材、灌漑路などとして古くから実用化されているが、近年の莫大なスクラップ発生量の極く一部分の利用しかできない現状である。また、最近、セメント製練工場の原燃料として利

用されている。(2)は破碎によって粉末状とし、それに適当なバインダーを加えて成形し、弾性体として利用する方法であり、バラスマットや土木建築資材として実用化されている。(3)はゴムスクラップを熱分解して生成するガス及び油を燃料として利用したり、残分を吸着剤、充てん剤などとして利用するものである。この方法はスクラップの大量処理と生成物の燃料及び配合剤としての用途はあるが、ゴム材料の直接還元化といった見地から考えると満足な方法とはいえない。(4)は架橋点やポリマー鎖を切断して加硫ゴムの網目を崩壊させ、一次元ポリマーに戻し、再生ゴムとして利用するものである。再生ゴム製造方法²⁾としてはオイルパン法、ダイジェスター法、リクレメーター法、高圧蒸気法、ランカスター・バンパリー法、エンゲルケ法などがあり、これらの方法で天然ゴムを主体とするスクラップの再生が実施されている。これらの方法はいずれも高温で長時間加熱して解重合させることが骨子となっている。その際の有効な酸化分解触媒としての検討も多数行なわれている³⁾。しかし、この

ような熱分解法によって得られる再生ゴムは相当分子量が低下しているために優れた再加硫物性は期待できない。また、スチレンブタジエンゴムを主体とする乗用車タイヤスクラップの再生は、天然ゴム加硫物の再生と比べてより過酷な条件が必要とされる。

(1)~(4)の再利用方法には前述したような問題点があるが、現段階としては加硫ゴムスクラップを再加工可能なゴムに再生する(4)の方法がリサイクルという立場から最も当を得ていると考えられる。最近、このような観点から、有効な再生剤探索のための研究及び再生工程の簡略化に関する研究が多く実施され、発表されている。たとえば、破砕した乗用車古タイヤゴム粉末を可塑性再生する際の有効な再生剤として、塩化第一鉄あるいは塩化第一銅とフェニルヒドラジンの組合せ⁹⁾、ジキシリルジスルフィドなどの素練り促進剤⁵⁾が効果的であると報告している。理想的には三次元網目構造中の架橋点のみが完全に切断され、ゴム分子鎖は損傷されないことであるが、そのためにはできるだけ低温で、加硫ゴム中の架橋点を選択的に開裂させる試薬を探索して再生剤として使用することが考えられる。著者らはこのような見地に基づいて、硫黄加硫の天然ゴム(NR)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)に対する有効な再生試薬を探索し、合理的な再生方法を確立することを目的とした。

硫黄加硫ゴムの架橋構造は、モノ、ジ及びポリスルフィド結合から成っている。これらの結合を有する有機イオウ化合物の反応性についてこれまでに多数の研究例がある。そのうちのスルフィド結合の開裂のための親電子試薬あるいは求電子試薬としてチオール化合物、アミン化合物など⁹⁾が挙げられる。したがって、本研究では、種々のチオール及びアミン化合物を用いて古タイヤゴムを機械化学的に可塑性再生し、得られる再生ゴムの特性を検討した。さらに、加硫ゴムに対するこれらの化合物の作用機構を検討した。

2. 実験

2.1 標準加硫ゴム

標準加硫ゴムは次の5種類であり、これらは有効な再生剤の探索及び再生機構を検討するために使用した。

- (A)カーボンブラック配合 SBR の硫黄加硫物
- (B)純ゴム配合 SBR の硫黄加硫物
- (C)純ゴム配合 SBR のテトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD) 加硫物
- (D)純ゴム配合 SBR の過酸化ジクミル (DCP) 加硫物
- (E)カーボンブラック配合 NR の硫黄加硫物

これらの配合と加硫条件を表1に示す。加硫ゴム中の未反応の加硫剤を除去するためにアセトンで24時間抽出した。

表1 配合と加硫条件

	カーボンブラック配合		純ゴム配合		
	100	—	100	100	100
SBR (1502)	—	100	—	—	—
NR (RSS #1)	1.0	1.0	1.5	1.0	1.5
ステアリン酸	5.0	5.0	5.0	4.0	5.0
HAFカーボン	50	50	—	—	—
加硫促進剤 MBT ¹⁾	1.5	1.0	—	—	—
TMTD ²⁾	—	—	—	1.2	—
MBTS ³⁾	—	—	3.0	—	—
硫 黄	2.0	3.0	2.0	—	—
DCP ⁴⁾	—	—	—	—	3.0
加硫温度(°C)	150	150	140	160	160
加硫時間(分)	10	10	20	10	30

1) 2-メルカプトベンゾチアゾール, 2) テトラメチルチウラムジスルフィド, 3) ジベンゾチアジルスルフィド, 4) 過酸化ジクミル

2.2 供試ゴム粉

実際の再生化実験用のゴム粉は乗用車古タイヤを冷凍破砕した粗砕ゴム粉であり、使用する前に710~420 μ m (24~35メッシュ)の粒径に分け、その際にできる限り繊維くず及び金属粉を除去した。表2にゴム粉の組成を示す。ここでNRとSBRのブレンド比は赤外吸収スペク

表2 ゴム粉の組成

SBR/NR	40/60~45/55
アセトン抽出率(%)	6.3
クロロホルム抽出率(%)	2.1
カーボンブラック(%)	60~70
無機分(%)	5.2

トル定量法⁷⁾を適用した。ゴム粉の熱分解生成物の赤外吸収スペクトルにおける890 cm^{-1} と700 cm^{-1} の吸光度比より決定した。その他の分析方法についてはJIS K 6350のゴム製品分析方法に準じて実施した。

2.3 再生剤及び再生用油

再生剤として使用したチオール化合物及びアミン化合物は市販一級試薬をそのまま用いた。またチオール及びアミン誘導体として、加硫促進剤、老化防止剤及びシャック解剤である有機ゴム用配合剤を再生剤として用いた。チオフェノールのn-ブチルアミン塩(TP・n-BuA)は、ベンゼンを溶媒として室温下で等モルの両者を反応させることによって合成した。生成した塩は淡黄色の固体であり、その融点は75~78°Cであった。

再生用油としてのプロセスオイルは芳香族系のソニックX-140(共同石油K.K)をそのまま使用した。

ベンゼンは通常の方法によって精製した後、蒸留して使用した。(b.p.80~80.5°C)

2.4 ゴム粉の再生及び再加硫

ゴム粉に所定量の再生剤及び再生用油を添加して混合し、この混合物を7.62cm(3インチ)ゴム用混練リロール機を用いて所定の時間機械化学的に可塑性化した。ここ

でロールの回転数及び回転比はそれぞれ $24 \frac{3}{4}$, 1.2 である。ロール間隙はゴム粉に有効な機械的せん断力を与えるために締め切りの状態(0.2 mm 以下)にした。また、ロール温度は、自動酸化によるポリマー鎖の切断がなるべく起らないようにするため、及び装置的に操作上の困難さがあるために 50~60°C の範囲とした。

得られた再生ゴム 100 g に対して加硫促進剤 N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド(CBS) 1.5g, ジベンチゾジルスルフィド(MBTS) 0.5g 及び硫黄 1.5g をロールで充分混合した後、160°C で 10 分間プレス加硫した。なお、得られた再生ゴムは時間の経過とともに硬化する現象が認められるため、可塑化した後 1 時間以内に再加硫した。

2.5 試験及び測定

2.5.1 膨潤試験 各種チオール及びアミン化合物を少量添加したベンゼン溶液中に標準加硫ゴム試験片(20×10×1 mm)を 30°C で浸漬し、加硫ゴムの重量変化から(1)式を用いて膨潤度 ($1/V_R$) を算出した。また膨潤度から(2)式を用いて網目濃度 (ν) を算出した。

$$1/V_R = 1 + (W_b/W_a - 1) \rho_1/\rho_2 \gamma \quad (1)$$

$$\nu = \frac{-(V_R + \mu V_R^2 + \ln(1 - V_R))}{V_0(V_R^{1/3} - V_R/2)} \quad (2)$$

W_a, W_b ; 膨潤前及び後の加硫ゴムの重量

ρ_1 ; 加硫ゴムの比重(純ゴム配合 0.96, カーボンブラック配合 1.10)

ρ_2 ; ベンゼンの比重(0.87)

γ ; 加硫ゴム中のポリマーの重量分率

V_0 ; ベンゼンの分子容(89.94)

μ ; ゴム-溶媒相互作用係数(SBR 0.37)

これらの試薬を添加したベンゼン溶液中における膨潤度 ($1/V_R$) と無添加のベンゼン溶媒中における膨潤度 ($1/V_{RC}$) の差 ($1/V_R - 1/V_{RC}$)、あるいは、これから算出される網目濃度の減少率 ($1 - \nu/\nu_c$) から、有効な再生剤の深索及び再生機構の推察を行った。

2.5.2 可塑性 ムーニー粘度 ($ML_{1+4, 100^\circ C}$) より判定した。測定には島津製作所製のムーニービスコメーターを使用した。

2.5.3 再生ゴム加硫物の物性 引張試験は東洋ボールウイン社のテンシロン UTM-4-100 型を使用し、引張速度 500 mm/分あるいは 100 mm/分、温度 20°C の条件で測定した。なお、試験片は 3 号ダンベル型を用いた。硬さ (H_s) の測定には、スプリング式硬度計を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 有機ゴム用配合剤によるゴム粉の再生

再生ゴムを製造する装置としては前述したように種々のものがあるが、一般のゴム加工工場で使用されていること、工程が簡便で結果の判定が迅速であること、ゴムに対して高せん断力を与えることができるという点から、ゴム用混練りロール機を使用して機械的素練りする再生方法を適用した。ロール機などを用いて生ゴムの素練りする際の素練り促進剤としては、加硫促進剤、ジャック解剤などの有機ゴム用配合剤⁹⁾が挙げられる。まず、これらのゴム用配合剤を用いてゴム粉を機械化学的に可塑化再生し、得られた再生ゴムの特性を評価した。

ゴム粉 50 g, 再生剤としての有機ゴム用配合剤 0.5 g 及び再生用油としてのプロセスオイル 5.0 g を混合し、これをロール機で 30 分間素練りしながら可塑化した。得られた再生ゴムのムーニー粘度、及び再生ゴム加硫物の引張特性を表 3 にまとめて示す。コントロールは再生用油だ

表 3 有機ゴム用配合剤によるゴム粉の再生

再生剤	(略号)	ムーニー粘度 ($ML_{1+4, 100^\circ C}$)	H_s (JIS) (kgf/cm ²)	T_B (kgf/cm ²)	E_R (%)
コントロール		100以上	57	96	210
ジ-0-ベンゾチアミドフェニル ジスルフィド	(BASS)	"	50	105	250
2-メルカプトベンゾチアゾールの シクロヘキシルアミン塩	(CMBT)	22	53	123	360
2-メルカプトベンゾチアゾール	(MBT)	36	59	120	280
N-シクロヘキシル-2-ベンゾ チアゾールスルフェンアミド	(CBS)	40	54	130	310
ペンタメチレンジチオカルバミン酸 ヒペリジン	(PPDC)	56	52	118	390
2-メルカプトベンズイミダゾール	(MBI)	72	55	117	400
ジフェニルチオ尿素	(DPU)	89	50	102	400
N,N'-ジエチルチオカルバモイル -2-ベンゾチアゾリルスルフィド		93	56	115	300
2-(2,4-ジニトロフェニルチオ) ベンゾチアゾール		102	57	103	350
N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール スルフェンアミド	(BBS)	100以上	57	110	290
N-オキシジエチレン-2-ベンゾチア チアゾールスルフェンアミド	(OBS)	"	53	109	310
N,N'-ジフェニル-p-フェニレン ジアミン	(DPPD)	"	51	124	390
N-ニトロソフェニルメタン	(NDPA)	"	55	117	320
ポリ-p-ジニトロベンゼン	(DNB)	"	49	103	350

けで可塑化した場合である。チアゾール系の加硫促進剤である CMBT 及び CBS などを再生剤として用いた場合、ムーニー粘度が 40 以下に、特に CMBT では 20 程度の再生ゴムが得られることがわかった。また、生ゴム

のシャック剤として使用されている BASS の場合においてはあまり可塑性効果は認められない。これらの結果から、2-メルカプトベンゾチアゾールのようなチオール化合物及びこれのアミン塩がゴム粉の可塑性に対して優れていることがわかった。再生ゴム加硫物の引張特性は、コントロールと比較するといずれの再生剤を用いた場合においても優れており、特に CBS, MBT, DPPD を用いた場合には高い引張強さ (T_B) 及び伸び (E_B) を示すことがわかる。市販の再生ゴム加硫物の引張強さは 100 kgf/cm^2 程度であり、これよりも高値を示す再生ゴムが得られた。

以上の結果から、チオール及びアミン化合物はゴム粉を機械化学的に可塑性する際の有効な再生剤であるとともに、優れた引張特性の再生ゴム加硫物が得られることがわかった。

3.2 チオール及びアミン化合物による加硫ゴムの分解

3.2.1 再生剤の探索。古タイヤゴム粉を機械化学的に可塑性再生する際の再生剤としてチオール及びアミン化合物が優れていることがわかったが、これらの化合物の中でさらに優れた再生剤の探索を行った。再生剤の探索には、種々の化合物を少量添加したベンゼン溶液中に加硫ゴムを浸漬し、その膨潤度を比較する方法を適用した。

種々のチオール及びアミン化合物を 0.1 mol/l 添加したベンゼン溶液中における SBR カーボンブラック配合加硫物の膨潤度の増加 ($1/V_R - 1/V_{RC}$) と浸漬時間の関係を図 1 及び図 2 に示す。ベンゼン溶媒中における膨潤度 ($1/V_{RC}$) と比較すると、いずれの化合物を添加した場合にお

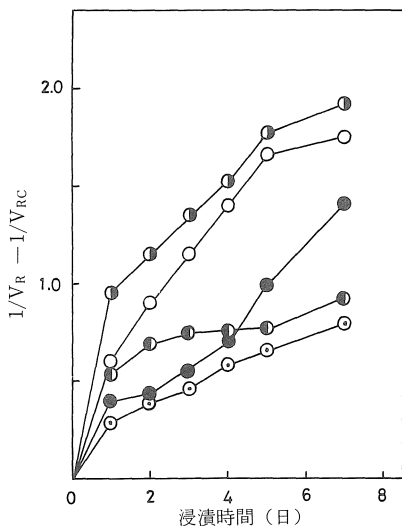


図 1 チオール化合物による SBR の膨潤度

○; チオフェノール, ◻; p-クロロチオフェノール
●; チオキシレノール, ◼; シクロヘキシルメルカ
ブタン, ○; n-ブチルメルカブタン

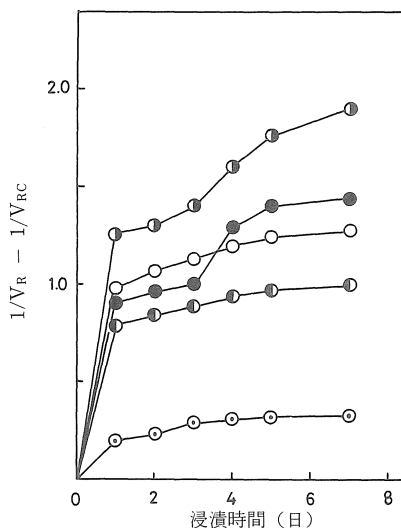


図 2 アミン化合物による SBR の膨潤度

○; n-ブチルアミン, ●; ジメチルアミン
◻; トリエチルアミン, ◼; ジフェニルアミン
○; モルホリン

いても膨潤度は高値を示し、また、浸漬時間の増加に伴って高膨潤度になることがわかる。特に、チオフェノール (TP), p-クロロチオフェノール (CTP) などの芳香族系のチオール化合物、及び n-ブチルアミン (n-BuA), ジメチルアミン、モルホリンなどの第一級及び第二級アミン化合物の場合にはより高膨潤状態になることがわかる。また、カーボンブラック配合の NR 加硫物についても同様な方法で実施した結果、SBR 加硫物の場合と同様な傾向を認めた。特に TP あるいは β -ナフタレンチオールを用いた場合には 10~20 時間程度の浸漬時間から加硫ゴム表面が徐々に崩壊することを認めた。

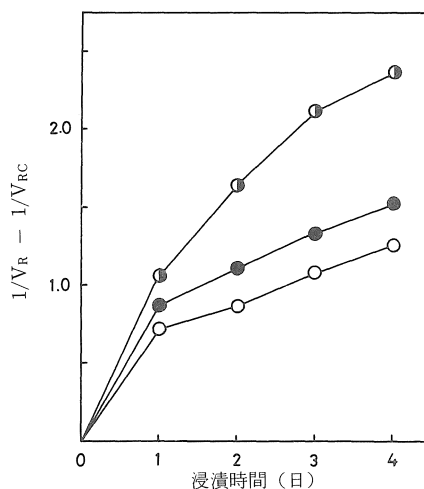


図 3 チオール及びアミン化合物による SBR の膨潤度

●; チオフェノール ○; n-ブチルアミン
◻; チオフェノールの n-ブチルアミン塩

つぎにチオールとアミン化合物の併用効果について検討した。すなわち、TP・n-BuA塩を用いて先と同様にSBR加硫物の膨潤試験を行い、その結果を図3に示す。ここでTP及びn-BuAの添加量は0.1モル/l、TP・n-BuA塩は、0.05モル/lとした。両者の塩の場合にはそれぞれ単独の場合よりも高膨潤度に達し、また添加量が0.1モル/l以上では10時間程度の浸漬時間から加硫ゴムの崩壊を認めた。これらの結果から、チオールのアミン塩を使用した場合には両者の単独の場合よりもさらに加硫ゴムの分解を促進することがわかった。

3.2.2 分解機構 TP、n-BuA及び両者の塩を用いて加硫ゴムの分解機構について検討した。

ポリマー主鎖の切断か、架橋点の切断かを推察するためにHorikxの理論⁹⁾を適用した。すなわち、架橋高分子の分解反応における有効網鎖数とゾル分の関係において、ポリマー主鎖と架橋点の両者を含むランダム切断は(3)式、架橋点だけの切断では(4)式のように表わされる。

$$1 - v_{e2}/v_{e1} = 1 - (1 - S_2^{1/2})^2 / (1 - S_1^{1/2})^2 \quad (3)$$

$$1 - v_{e2}/v_{e1} = 1 - \gamma^2 (1 - S_2^{1/2})^2 / \gamma_1 (1 - S_2^{1/2})^2 \quad (4)$$

v_e ; 有効網目鎖数, S ; ゾル分

γ ; 全ポリマーの架橋指数

1. 2 ; 分解反応の前及び後を示す

(3)式及び(4)式から得られる理論曲線を図4に示す。また、カーボンブラック配合のSBR加硫物を用いてベンゼン溶液中で分解反応を行い、有効網目鎖数の減少率とゾル分の関係を図4に併記した。いずれの場合においても架橋

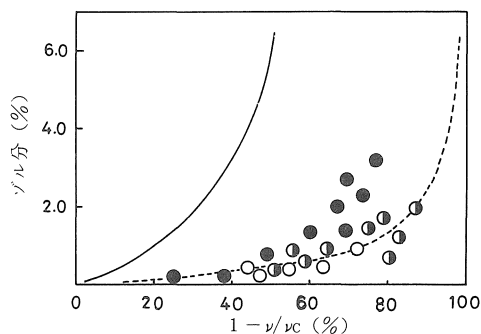


図4 網目濃度の減少率とゾル分の関係

- ; チオフェノール, ○ ; n-ブチルアミン
- ; チオフェノールのn-ブチルアミン塩
- ; ランダム切断理論曲線
- ; 架橋点切断理論曲線

点だけの切断を示す理論曲線に近いことから、チオール、及びアミン化合物は加硫ゴム中の硫黄架橋点の切断に寄与しているものと考えられる。

硫黄加硫した加硫ゴムの架橋構造にはモノ、ジ及びポリスルフィド結合が存在するが、このような架橋構造を有する加硫ゴムの分解機構を推察するために、架橋構造

の異なる3種類のSBR純ゴム配合加硫物を用い、先と同様にTP・n-BuA塩を添加したベンゼン溶液中で膨潤試験を行った。ここで用いたSBRの加硫系はCBS-硫黄系、TMTD、DCPの3種類であり、主たる架橋構造はそれぞれポリスルフィド結合、モノスルフィド結合及び炭素-炭素結合である。図5に網目濃度の減少率と浸漬時間の関係を示す。DCP及びTMTD加硫物の網目濃度の減少率はほ

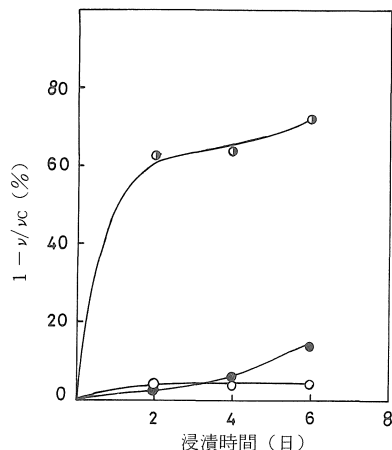


図5 チオフェノールのn-ブチルアミン塩による各種SBR加硫物の分解

- ; DCP加硫物, ● ; TMTD加硫物
- ; CBS-硫黄加硫物

んど認められないが、CBS-硫黄加硫物の場合には浸漬時間とともに減少率は急激に高くなることがわかる。したがって、TP・n-BuA塩は加硫ゴム中のジ及びポリスルフィド結合の分解反応に主として寄与し、モノスルフィド結合及びポリマー主鎖の分解反応にはほとんど関与しないものと推察される。

3.3 チオール及びアミン化合物によるゴム粉の再生 加硫ゴムの分解剤としてチオール及びアミン化合物が優れていることがわかった。3.1で述べた処方では古タイヤゴム粉を機械化学的に再生する際に、再生剤としてこれらの化合物を使用した。得られた再生ゴムの特性を表4に示す。ただし、ゴム粉100gに対して、チオールとアミン併用の場合は0.5gづつ、単独の場合は1.0gとした。また、可塑化時間は20分とした。チオール及びアミン化合物を再生剤として用いた場合にはムーニー粘度の低下がかなり認められ、チオール化合物とアミン化合物を併用した場合には著しい低下が認められる。チオフェノールとp-クロロチオフェノールと比較すると、チオフェノールを用いた場合にはより低ムーニー粘度の再生ゴムが得られる。種々のチオール化合物による生ゴムの素練り効果を比較した君島の結果⁸⁾から予想される。すなわち、電子吸引性あるいは電子供与性の置換基をもつ芳香族チオール化合物よりも無置換のチオール化合物の方が

表4 種々のチオール及びアミン化合物によるゴム粉の再生

再 生 剤		ムーニー粘度 (ML ₁₊₁ , 100°C)	H _S (JIS)	T _B (kgf/cm ²)	E _B (%)
チオール	アミン	150以上	56	115	220
—	—	—	—	—	—
チオフェノール	—	47	54	116	510
—	シクロヘキシルアミン	143	63	130	280
	n-ブチルアミン	19	57	170	390
	ジ-n-ブチルアミン	17	60	158	380
	シクロヘキシルアミン	11	55	138	350
	ジシクロヘキシルアミン	47	57	144	380
チオフェノール	アニリン	13	61	125	300
	ビペリジン	30	60	136	370
	モルホリン	30	55	171	420
	ビペラジン	19	58	150	370
	フェニルヒドラジン	17	60	154	350
	n-ブチルアミン	33	60	132	310
	シクロヘキシルアミン	102	62	131	290
p-クロロチオフェノール	ヒドラソベンゼン	79	58	167	410
	ビペリジン	63	63	105	250
	ビペラジン	35	61	138	330

素練り効果が優れていると報告している。また、再生ゴム加硫物の引張特性は、チオール化合物とアミン化合物を併用した場合に優れており、TPとn-BuAを用いた場合には引張強さ(T_B)170 kgf/cm²、伸び(E_B)390%の再生ゴム加硫物が得られる。TPだけで再生した場合には高いE_Bを示す加硫物が得られるが、これはチオール化合物が弱酸性であることから、ゴムの加硫反応を遅らせるためと考えられる。チオール化合物とアミン化合物を併用した場合には、塩基性のアミン化合物によって適正な加硫条件となるためにバランスのとれた再生ゴム加硫物が得られると同時に、機械化学的な手段で可塑化する際にこれらの再生剤が加硫ゴム中の硫黄架橋点をより効果的に切断するために優れた引張特性を有する再生ゴム加硫物が得られるものと推察される。

4. 結論

ゴム用混練りロール機を用いて古タイヤゴム粉を可塑化再生する際の有効な再生剤の探索を、種々のチオール化合物及びアミン化合物を用いて行った。その結果、再生剤としてチオール化合物とアミン化合物を併用することによって優れた特性の再生ゴムが得られることがわかった。チオフェノールとn-ブチルアミンあるいはモルホリンを再生剤として用いた場合にはムーニー粘度が30以下の再生ゴムが得られた。その再加硫ゴムの引張強さは約170 kgf/cm²、伸びは約400%であった。これらの結果から、本研究で用いた再生剤は加硫ゴム中の硫黄架橋点を効果的に切断するためと推察された。

本研究の一部は、文部省環境科学特別研究の補助金によったものである。

文献

- 1) 平田好顕；日ゴム協誌，46，973（1973）；村松国宏；日ゴム協誌，47，577（1974）。
- 2) 日本ゴム協会編「再生ゴム」（昭和45）；J.A.Beckman, G.Grane, J.R.Laman；Rubber chem. Technol., 47, 597(1974)。
- 3) 山下晋三，川端成彬，森其三男，藤井敏寛；日ゴム協誌，49, 360(1976)；川端成彬，山下晋三，日ゴム協誌，49, 908(1976)。
- 5) 川崎仁士，板谷克彦，草野文男，児玉総治；日ゴム協誌，48, 236(1975)。
- 6) 大饗 茂「有機イオウ化合物の化学(上)」p 150, 化学同人，京都，(1968)
- 7) 田中武英，狩野任澄，東 広己；日ゴム協誌，30, 762（1957）；田中武英，東 広己；日ゴム協誌，33, 518（1965）
- 8) 君島卓三；日ゴム協誌，19, 23（1946）
- 9) M.M.Horikx, J.Polymer Sci., 19, 445（1956）

(受理 昭和55年1月16日)