

クロロプレンと1-クロロ1,3-ブタジエンからなる 二元共重合ならびに二、三の化合物との三元重合

清 水 明 彦
鳴 井 衛
弘 中 武 士

Co- and Ter-Polymerization of Chloroprene with 1-Chloro-1,3-Butadiene and Some Compounds

Akihiko Shimizu
Mamoru Narui
Takeshi Hironaka

Aiming at the utilization of 1-chloro 1, 3-butadiene, which is produced as a by-product of the manufacture of chloroprene from butadiene, a study has been made of emulsion co- and ter-polymerization of chloroprene with 1-chloro 1, 3-butadiene and such compounds as styrene, butadiene, and ethyl acrylate. The crystallization time of the resulting elastomers and the tensile properties of their vulcanizates were examined, and the results obtained were compared with the corresponding data of some commercial poly-chloroprene elastomers. It has been found that a terpolymer containing ethyl acrylate has good cold resistance and tensile properties.

1. ま え が き

一般にクロロプレンゴムの耐寒性不良は、かなり規則的な構造を有するため可逆的に結晶し易いこと、および塩素原子の極性基によるといわれている。それゆえ、クロロプレンゴムの耐寒性を良好にするためには、これらゴムの結晶性を妨害し、結晶化の速度を遅らせると同時に塩素原子の極性効果を弱める必要があることは周知の通りである。この改良方法として次の三つの方法が考えられる。

- 1) クロロプレンゴムに軟化剤(クロロプレン低重合体を含む)をブレンドする。
- 2) クロロプレンと他の単量体の共重合
- 3) モノマーの立体規制または重合の生長過程で立体規制を行ない、シス-1,4-構造を増す。

すなわち、1)は軟化剤の添加によりクロロプレンゴムの結晶化または極性効果を減少させようというもの、2)は共重合により規則性を乱して低結晶性にしようとするも

の、3)はゴム中のシス構造を増加させて低結晶性をねらったものである。たとえば、Neoprene WRT および Denka chloroprene S-40 は、それぞれクロロプレン-2, 3-ジクロロブタジエン二元共重合体¹⁾、クロロプレン-2, -3ジクロロブタジエンおよびスチレン三元共重合体²⁾と推定され、2)の方法により低結晶性にされたグレードである。

本報では、ブタジエン法によるクロロプレンモノマー合成の際に副生する1-クロロ1, 3-ブタジエンの利用研究の一環として、これを一成分としてクロロプレンとの二元および三元共重合によりクロロプレンゴムの低結晶化を試み、若干の知見を得たので報告をする。

2. 試料および実験方法

[1] クロロプレンモノマー (2MCB)

ブタジエンから3,4-ジクロロブテンを経て合成した純度99.9%以上のモノマー(禁止剤としてブチルカテコール0.2%, 2,6-ジ-*t*-ブチル *p*-ルクレゾール0.5%を

含む)を重合前日に窒素気流中で単蒸溜し、2,6-ジ-*t*-ブチル *p*-クレゾール 0.1%を加えて -10°C に保たれた冷蔵庫中に一夜保存後そのまま使用した。下に使用したクロロプレンモノマーのガスクロマトグラフ分析*の一例を示す。

2MCB	99.948%
2-クロロブテン-2	0.052%

* カラム：アブゾーブNC，キャリアガス：
He 30ml/min.

スパン：2~128mV, 70°C

〔2〕モノマー

1-クロロ1,3-ブタジエン (1MCB) は、クロロプレン合成の際に副生する純度98%のものを同様に蒸溜して使用した。ブタジエンは純度99.70% (日本ゼオン社製)のものを単蒸溜，液化して使用した。アクリル酸エチル，およびスチレンは常法³⁾により精製したものを使用した。

〔3〕その他の試薬

乳化剤としてロンジス-N-70(荒川林産化学工業社製，70%水溶液)およびラウリル硫酸ソーダ(和光試薬，化学用)，分散剤としてソルバライトC-100(共栄社油脂工業社製)を使用した。このほか，開始剤，重合調節剤，還元剤，および禁止剤として，それぞれ過硫酸カリウム(和光試薬1級)，*n*-ドデシルメルカプタン(和光試薬，化学用)，亜硫酸ソーダ(和光試薬1級)，および4-*t*-ブチルカテコール(和光試薬1級)，2,6-ジ-*t*-ブチル *p*-クレゾール(川口化学工業社製)，フェノチアジン(保土谷工業社製)，アンスラキノン- β -スルホン酸ソーダ(和光試薬1級)をそのまま使用した。

〔4〕市販クロロプレンゴム

比較試験を行なうために，市販耐寒グレードのネオプレン WRT (昭和ネオプレン社製)，電化クロロプレン S-40 (電気化学工業社製)，およびブタクロール MC10 (Distugil 社製)を使用した。

〔5〕重合方法

大部分の重合は，Fig. 1 に示された還流冷却器，滴下ロート，比重測定装置，および電磁かきまぜ機付 1 L 円筒型セパブルフラスコ中に行ない，ブタジエンを含む重合系のみジャケット付 500ml オートクレーブ中で重合を行なった。また，物性テスト用試料ゴムの製造は，5 L セパブルフラスコ，または 10 L オートクレーブにより行なった。

図示した 1 L セパブルフラスコ中に所定量の乳化液を仕込み，つぎにあらかじめ所定量の禁止剤および重合

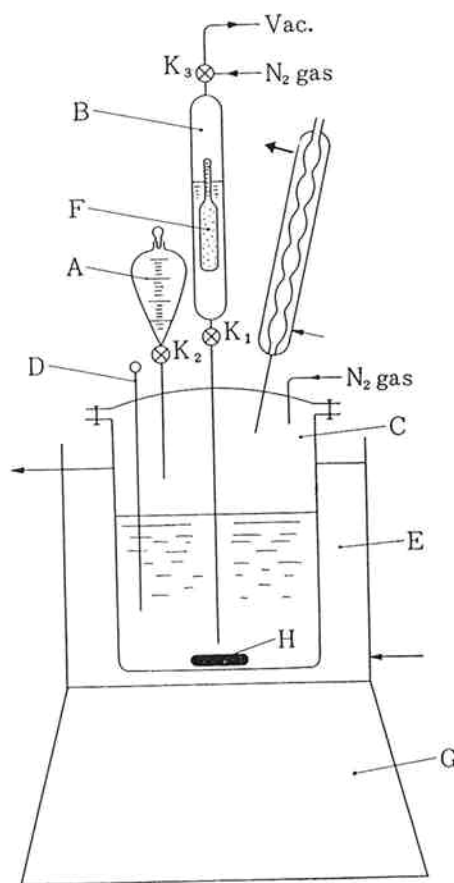


Fig. 1 Polymerization apparatus

- A. Initiating soln.
- B. Apparatus for SpG. measurement
- C. Separable flask
- D. Thermometer
- E. Water bath
- F. Hydrometer
- G. Magnetic stirrer
- H. Stirring bar
- K₁~K₃ Cocks

調節剤を溶解させた精製モノマーを攪拌しながら仕込み，約10分間そのまま所定温度で攪拌を続けて乳化させる。これらの操作はすべて窒素気流中で行なった。つぎにコックK₁，およびK₃を開いて真空によりモノマーラテックスを測定管Bに導入し，コックK₁，を閉じてK₃から窒素ガスを導入してB内を常圧に戻す。かくして浮子式比重計Fにより重合開始直前のラテックス比重を読みとる。しかるのち，K₁を開いてラテックスをフラスコ内に戻す。つぎにK₂を開いて開始液を一定速度で滴下して重合を開始する。重合中10分毎にラテックスの比重を測定し，重合の進行度をチェックした。ラテックス比重が所定の値(転化率として約70%)まで増加した時あらかじめ用意した所定量の停止液を添加して重合を停

止した。室温で1時間熟成後、30°C, 280mm Hg でロータリーエバポレーター、または 60°C, 250mm Hg で減圧フラッシュ法により未反応モノマーを留去した。このようにして得た pH = 11~12 のラテックスに 10% 酢酸水溶液を加えて pH = 5~6 に調整し、-30°C に保持した空気浴中で厚さ約 1mm のシート状に凝固させる。約 1 時間後、凍結したラテックスを純水で融解、洗滌する。得られたシート状多孔性ゴムは熱風乾燥器中で 60°C, 2 時間乾燥した。

つぎに重合処方の一例を示す。

2-クロロ1,3-ブタジエン	90部
1-クロロ1,3-ブタジエン	6
スチレン	4
2.6-ジ- <i>t</i> -ブチル <i>p</i> -クレゾール	0.1
<i>n</i> -ドデシルメルカプタン	0.22
(乳化液)	
ソルバライト C-100	0.4
ロンジス N-70	4.3
苛性ソーダ	0.4
亜硫酸ソーダ	0.3
純水	102
(開始液)	
過硫酸カリウム	0.041
アンスラキノン-β-スルホン酸ソーダ	0.0022
純水	42
(停止液)	
フェノチアジン	0.014
4- <i>t</i> -ブチルカテコール	0.014
ベンゼン	2
ラウリル硫酸ソーダ	0.02
ソルバライト C-100	0.02
純水	2

[6] 生成ポリマーの分析

生成ゴムの数平均分子量は稀釈型ウベローデ粘度計を用いて、40°C, ゴム-ベンゼン溶液の粘度測定により極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式⁴⁾により算出した。

$$[\eta] = 1.55 \times 10^{-4} [\bar{M}_n]^{0.71}$$

生成ゴムの組成分析は、いずれも元素分析(C, H, Cl), または未反応モノマーのガスクロマトグラフ分析より行なった。生成ゴムの構造の推定には赤外吸収スペクトルを用いた。

[7] 結晶化時間の測定

ゴムの結晶化速度の目安として、0°C における結晶化時間を測定した。

生ゴム約 50 g を冷ロールで 10 分間素練りしたのち、そ

のまま 120~140°C, 150kg/cm², 30 分間プレスする。プレス後、試料を放冷し、つぎに 30×90mm の大きさに裁断したものを 5 枚重ね合わせて厚さ 16mm にする。

この試料を 60°C 1 時間熱風乾燥器中で除晶したのち、直ちに室温まで急冷し、手ばやくその時点のシヨア硬度を J I S 硬度計で測定する。つぎに 0°C に保たれた空気浴中に試料を浸漬してシヨア硬度の経時変化を測定する。結晶化時間はシヨア硬度の測定開始後いったんわずかに上昇し、つぎに平坦になった時の硬度から 10 ポイント上昇するまでに要した時間(分)をもって表わした。

[8] 物理試験

配合および混練は ASTM D-15 に従い、また引張試験、カタサ試験、および老化試験は、JISK 6301 および 6388 に従って行なった。

配合 (PHR)

ゴム	100 phr (weight)
マグネシヤ	4
老化防止剤 D	2
ステアリン酸	1
カーボンブラック SRF	30
亜鉛華	5
加硫促進剤 Na-22	0.5

ロール混練の条件

ロール寸法 8"×17", 回転比 1:1.2, 混練量 300 g, ASTM D-15 による。

加硫条件

101 t 単動式油圧プレスによる。
150°C, 80kg/cm² 10~20分

引張試験

ショッパー抗張力試験機による。引張速度 500 mm/min.

カタサ試験

J I S 硬度計による。

老化試験

テストチューブ式加熱老化試験器による。
120°C, 72時間。変化率でもって表わした。

3. 結果および考察

[1] 2MCB-1MCB 二元共重合

結果を Table 1 に示す。また、0°C における市販品ならびに 2MCB-1MCB 共重合体のシヨア硬度変化の測定結果をそれぞれ Fig 2, ならびに Fig 3 に示した。表から明らかなように、結晶化時間の 1MCB 濃度依存性が認められる。すなわち、1MCB 1% 添加により結晶化時間は約 7 倍に延びた。1MCB 5% の時、生成ゴムの

結晶化時間は2200分最大値を示し、ネオプレンWRT (4900分)、およびブタクロールMC10 (3400分)の結晶化

時間よりも短く、電化クロロプレン S-40 (1400分)のそれよりも僅か長い。

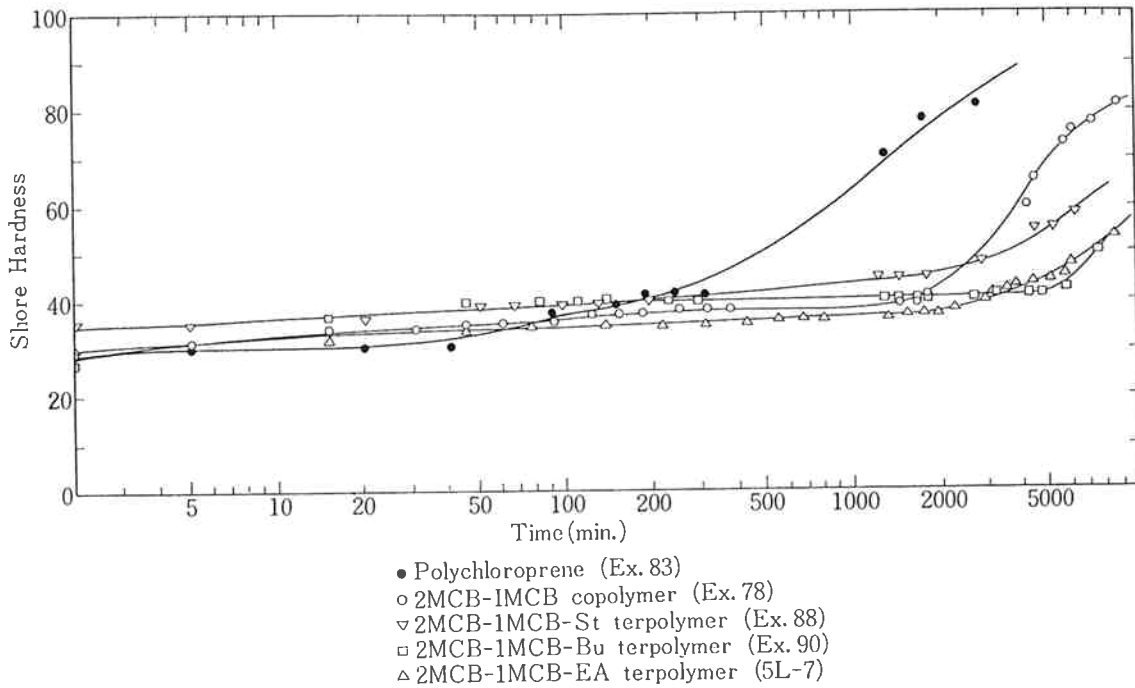


Fig. 2 Shore hardness change of commercial Polychloroprene rubbers. (0°C:)

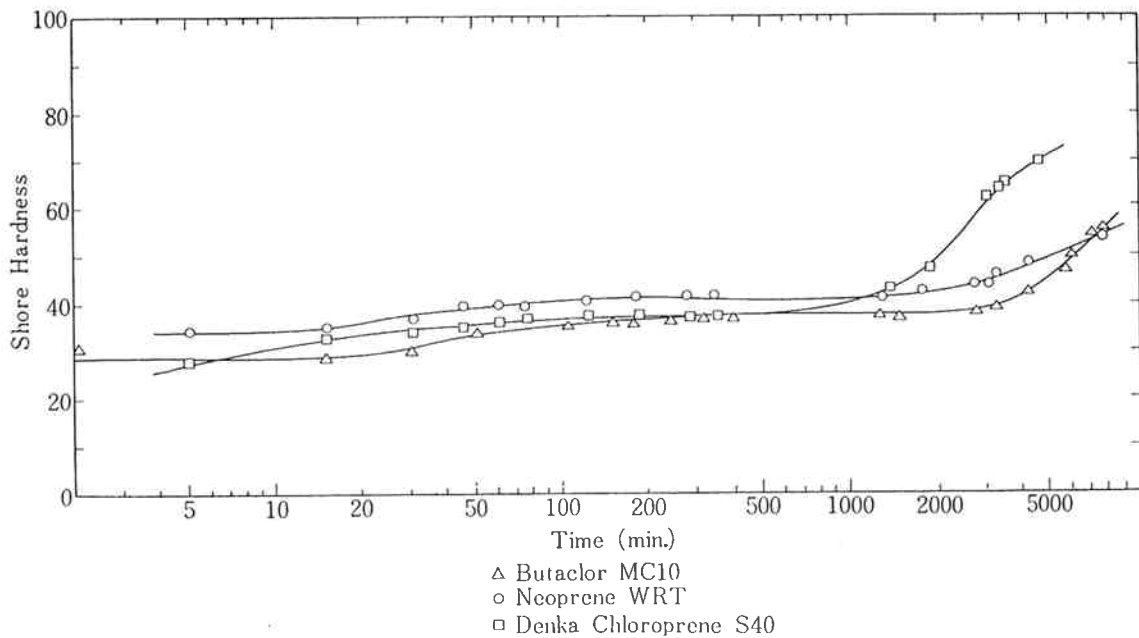


Fig. 3 Shore hardness change of various polychloroprene (0°C.):

Table. 1 Results of emulsion copolymerization of 2-chloro 1,3-butadiene(M_1) with 1-chloro 1,3-butadiene(M_2)(50°C.)¹⁾.

№	wt-% in monomer mixtures			Time (min.)	Con- vers- ion (%)	Gel contents ²⁾ (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	Time during which the hardness increased by 10 points at 0°C. (min.) ³⁾
	M_1	M_2	M_3					
83	100	0	0	120	73.6	0.0	3.8	200
81	90	10	0	120	76.3	0.0	4.2	1400
82	90	8	2	210	85.6	0.0	5.3	1400
78	90	6	4	510	64.0	0.0	3.0	2200
79	90	4	6	420	73.6	0.0	4.1	1500
80	90	2	8	510	67.6	0.0	3.0	1500

1) Total monomers 250g, NOCRAC#200 0.75g (0.3% vs. monomers), n-DSH 0.55g (0.22% vs. monomers), emulsifying soln. 268.5g. initiating soln. 50ml./150min., stopping soln. 10.1g.

Polymerization were stopped when specific gravities of these polymerization systems reached 1.050-1.065.

2) Determined by JIS K-6388 1966.

3) Measured by JIS Hardness Tester without apply-

ing stress at 0°C. The time for commercial polychloroprene :

Showa Neoprene WRT	4900 min.
Denka Chloroprene S 40	1400
Butaclor MC 10	3400

[2] 2MCB-1MCB-St 三元共重合

2MCB-1MCB 二元共重合では、結晶化時間におよぼす 1MCB 添加効果が明らかに認められたが、市販品の結晶化時間にはおよばなかった。本項では、さらに生成ゴムの結晶性を乱すために第3成分としてスチレン (St) の添加効果を検討した。

重合結果ならびに結晶化時間を Table 2. に示す。また、ショア硬度変化の測定結果を Fig. 2 に示した。この表から明らかのように、仕込スチレン量の増加と共に生成ゴム中のスチレン含有量は増加し、その量は1~2モル%である。このことは生成ゴムの IR スペクトル中にフェニル基にもとづく1495, ならびに 700cm⁻¹ の吸収が認められることから確めた。他方、生成ゴムの結晶化時間は仕込スチレン量の増加と共に増加し、2MCB-1MC-B-St の仕込割合が 90 : 4 : 6 の時、最大値2800分を示した。このような結晶化時間のスチレン濃度依存性は、スチレンのフェニル基のかさ高さや凝集力によるものと思われる。

Table. 2 Results of emulsion terpolymerization of 2-chloro 1, 3-butadiene (M_1), 1-chloro 1, 3,-butadiene (M_2), and styrene (M_3) (50°C.)¹⁾

№	wt-% in monomer mixtures			Time (min.)	Con- version (%)	Gel contents ²⁾ (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	M_3 in polymer (mol-%)	Time ³⁾ during which the hardness increased by 10 points at 0°C. (min.)
	M_1	M_2	M_3						
83	100	0	0	120	73.6	0.0	3.8	0.0	200
80	90	10	0	510	67.6	0.0	3.0	0.0	1500
86	90	8	2	360	88.0	0.0	5.1	1.1	1900
87	90	6	4	315	79.6	0.0	3.4	1.1	2600
88	90	4	6	440	84.8	0.0	4.5	1.5	2800
89	90	2	8	345	52.0	0.0	3.9	1.9	2500

1) Carried out under the same condition as that described in Table 1.

2) Determined by JIS 6388 1966.

3) Measured by JIS Hardness Tester without applying stress at 0°C.

[3] 2MCB-1MCB-Bu 三元共重合

第3成分としてブタジエン (Bu) を用いた結果を Table 3 に示す。また、生成ゴムのショア硬度変化の測定結果を Fig 2. に示した。生成ゴムは、その IR スペクトル中にポリブタジエンのトランス -1,4- 構造に基づ

く 965cm⁻¹ の吸収が認められることから、ブタジエン単位をもつことは明らかであり、その含有量は Table 3 に示す如く1.4~5.3モル%である。また、生成ゴム中の1-クロロ1,3-ブタジエン含量は未反応モノマー中の 1MCB/2MCB 比から、Ex 90 の場合 5.9モル%と得られ

た。
生成ゴムの結晶化時間はブタジェン仕込量の増加と共に長くなり、2MCB-1MCB-Bu の仕込割合が 90 : 4 : 6

のとき最大値の 0% を示した。これはネオプレン WRT をはじめブタクロール MC10 よりも優れた結晶化時間を示している。

Table 3 Results of emulsion terpolymerization of 2-chloro 1, 3-butadiene(M_1), 1-chloro 1, 3-butadiene(M_2), and 1, 3-butadiene(M_3) (50°C.)¹⁾.

No	wt-% in monomer mixtures			Time (min.)	Conversion (%)	Gel contents (%)	\bar{M}_n x 10 ⁻⁵	M_3 in polymer (mol-%)	Time ³⁾ during which the hardness increased by 10 points at 0°C. (min.)
	M_1	M_2	M_3						
83	100	0	0	120	73.6	0.0	3.8	0.0	200
80	90	10	0	510	67.6	0.0	3.0	0.0	1500
90	90	8	2	180	45.2	0.0	2.7	1.4	7500
91	90	6	4	270	81.4	0.0	4.5	1.5	8800
92	90	4	6	240	85.2	0.0	5.7	3.9	9000
93	90	0	10	240	90.0	0.0	—	5.3	4200

1) Carried out in autoclave (500 c. c.) using the following recipe: (gram) Total monomers 125, n-DSH 0.275, NOCLAC#200 0.125, emulsifying soln. 134.3, initiating soln. 50ml/150 min., stopping soln. 5.1.

2) Determined by JIS K-6388 1966.

3) Measured by JIS Hardness Tester without applying stress at 0°C.

[4] 2MCB-1MCB-EA 三元共重合

Table 2, Ex 91 と同一条件下でブタジェンの代りにアクリル酸エチル (EA) を用い、50°C, 3.5hrs. 重合させた。軟化率、51%。生成ゴムの数平均分子量 $\bar{M}_n = 45$ 万。ポリマーの元素分析値 C 54.40, H 5.68%。この分析値から生成ゴム中のアクリル酸エチル含有量 2.2 モル% を得た。

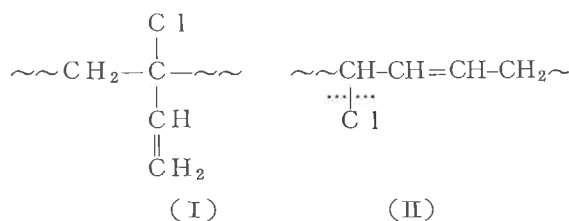
Fig 3 の生成ゴムのショア硬度変化の測定結果から、このゴムの結晶化時間は 5600 分であり、ネオプレン WRT, およびブタクロール MC10 よりも優れた値を示している。

[5] 生成ゴムの引張および老化特性

既述の三元共重合体のうち、市販品よりも長い結晶化時間をもつ 2MCB-1MCB-Bu 三元共重合体 (Ex90), ならびに 2MCB-1MCB-EA 三元共重合体 (Ex 5 L-7) の引張および老化特性を市販品のそれと比較するため、それぞれ、10 L および 5 L スケールで上記三元共重合体を製造し、それらの物性試験を行なった。結果を Table 4 および 5 に示す。

Table 4 から明らかなように、10 L-3 は他の試料に比べ 300% モジュラスが大きいことからやや過加硫気味であるが、MC10 とほぼ同じ引張特性をもっている。他の試料にくらべこの試料の大きな加硫速度は、ゴム中に存在する 5.9 モル% の 1-クロロブタジェン単位によるも

のであろう。すなわち、クロロブレンの 1,2-重合により生成した本来の架橋点 (I) のほかに、1-クロロブタジェンの 1,4-重合により生成したアリル位の塩素 (II) が架橋にあずかっているものと思われる。



他方、5 L-7 は 10 L-3 およびブタクロール MC10 よりも優れた引張特性をもち、抗張力においてやや劣るがネオプレン WRT とほぼ同じ特性を示している。しかしながら、両試作品ともに電化クロロプレ S40 には及ばない。このように試作品が市販品 WRT および S40 に比べてやや劣る理由は、つぎの二つの理由によるのではなかろうか。

一つはゴム製造時の重合温度の違いに由来する応力下での結晶化速度の違いである。これらゴムの示差熱分析結果⁵⁾によれば、WRT および S40 は融点 40°C を示すが試作品および MC10 は融点を示さない。融点から WRT および S40 は重合温度 40°C で製造されたものと推定され、また MC10 は示差熱分析結果から 50°C 以上の重合温度で製造されたものであろう⁶⁾。一般にクロロブレン

Table 4 Tensile properties and hardness of vulcanized rubbers.¹⁾

Sample	10 L-3 ²⁾	5L-7 ³⁾	MC10	WRT	S 40
300% Modulus (Kg/cm ²)	123 (126)	97	95	91	104 (103)
Tensile strength (Kg/cm ²)	193 (180)	207	170	217	227 (214)
Elongation (%)	430 (390)	500	430	500	520 (490)
Hardness	68 (68)	62	62	60	62 (62)

1) The values in parentheses show those after curing for 20 min. Curing times for the others are as follows: 10L-3 10 min., S40 15 min., MC10, 5L-7, and WRT 20 min.

2) 2MCB-1MCB-Bu terpolymer (92 : 6 : 2).

3) 2MCB-1MCB-EA terpolymer (EA contents 2.2 mole %).

ゴムの引張特性は、そのゴムの製造時の重合温度の上昇と共に低下し、その理由として生成ゴムの結晶化速度の違いが考えられている⁷⁾。それゆえ、試作品の引張特性が、S40およびWRTに比らべてやや劣る理由として重合温度の違いが考えられ得る。

二つは分子量分布の違いである。GPC 分析⁵⁾によれば、S40の分子量分布はMC10等に比らべてかなりシャープである。Bueche⁸⁾によれば、引張特性は架橋点間の分子量 (Mc) 分布に依存し、Mc 分布がシャープであ

るほどよくなるといわれている。それゆえS40に比らべて分子量分布の広いMC10、および試作品の引張特性は、やや悪くなったのであろう。

Table 5 は市販品ならびに試作品の老化試験結果を示す。この表によれば、一般に300%モジュラスおよび硬さは増加し、抗張力および伸びは減少している。特に試作品の伸びの減少は市販品に比らべて大きい。この理由は恐らくゴム中の1-クロロブタジエン単位に由来するアリアル位塩素によるものであろう。

Table 5 Results of aging test of vulcanized rubbers.¹⁾

Sample	10 L-3	5 L-7	MC10	WRT	S 40
Change in 300% modulus (%)	—	40.6	46.0	30.3	39.0
Change in tensile strength (%)	-11.4	-19.7	-3.4	-19.2	-3.0
Change in elongation (%)	-23.9	-27.8	-22.0	-19.3	-10.0
Change in hardness	6	6	9	7	6

1) Aging 120°C., 72 hrs.

4. ま と め

ブタジエン法クロロブレンモノマー製造の際に副生する1-クロロ1,3-ブタジエンの有効利用の一環として、これを一成分とするクロロブレンとの二元および三元共重合によりクロロブレンゴムの低結晶化を試み、市販品と比較検討した。

1) 第三成分としてブタジエンまたはアクリル酸エチルを含む三元共重合により、市販品よりも優れた低結晶性ゴムを得た。

2) 後者の三元共重合体は市販品とほぼ同程度の引張特性を示した。

最後に本研究を行なうにあたり、クロロブレンモノマーを供給していただきました研究第5室木佐木尚主任研

究員をはじめとするモノマーグループの方々に感謝します。

文 献

- 1) du Pont; U. S. P., 3, 147, 317~8, (1965).
- 2) 電気化学; 日本特許公告, 昭40-1944.
- 3) 大津, 竹本; “ビニル重合実験法”(共立)(1960).
- 4) W. E. Mochel et al.; *I.E.C.* 43, 154 (1951).
- 5) 橋本, 松木ら; 未発表
- 6) 未発表
- 7) J. T. Maynard et al; *J. Polymer Sci*, 18, 227, (1955).
- 8) F. Bueche; *J. Polymer Sci*, 24, 189, (1957).