

ポリクロロプレンの基礎物性 (2)

ネオプレンWRTの大型分別と分別物の物性

高 木 利 治
橋 本 勉
木 戸 士 隴
片 山 博 子

Fundamental Properties of Polychloroprene [II]

Large Scale Fractionation of Neoprene WRT
and Characterization of Its Fractions

Toshiharu Takagi
Tutomu Hashimoto
Shiro Kido
Hiroko Katayama

Neoprene WRT was fractionated with a large-scale column elution chromatograph equipped with a quantitative micropump. A solvent-nonsolvent system of benzene-n-propanol was used in place of benzene-methanol used in a previous report. Molecular weight and molecular weight distribution were measured for each fraction by means of osmotic pressure and gel permeation chromatography. Unperturbed dimensions of Neoprene W and WRT were determined to be $880 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ and $800 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ respectively, from the plots of the Stockmayer-Fixman equation.

By measuring the chloride content of the Neoprene WRT fractions by analysis, mole percent of 2, 3-dichlorobutadiene, comonomer of Neoprene WRT was calculated, from which it is concluded that the comonomer is distributed equally in each molecular weight of Neoprene WRT.

1. ま え が き

前報¹⁾で著者らは市販ポリクロロプレンの分子量、分子量分布、構造について研究してきたが、使用した分別装置が小型（1回の処理量約5g, 1フラクション当り, 200~300mg）のため、より以上の検討を加えることができなかった。このたび、常温用大型分別装置を（1回の処理量約120g）を製作することにより1フラクションにつき1~2gの分別ポリマーを得ることが可能になった。

大型分別装置の第1回分別として試料に耐寒グレードネオプレンWRTを選び、溶媒系—非溶媒系としてベンゼン-n-プロパノール系を用いて分別を行い、分別物の分子量、分子量分布を浸透圧、GPCにより測定し、さらに粘度を測り、Stockmayer-Fixmanの式により非摂動鎖長を求めた。加えて大型分別の分別効果を検討し、

各フラクションの塩素含有量を測定することにより、WRTのコモノマーである2, 3-ジクロルブタジエンの定量、分布を検討したので報告する。

2. 実 験

〔1〕大型分別装置

43年10月完成したもので、当研究部でポリエチレンの分別に使用してきた蒸気式高温用大型分別装置と同型であるがつぎの点を改良した。

1. 溶媒をカラムに送りこむのにこれまでヘッド圧を利用してきたが、この方法によると、流出するポリマー濃度、分子量によって流量が変化した。そこで定量ポンプを使用することにより流量を一定にコントロールし、ポリマーのコーティング、洗浄時の無人化に成功した。

2. フラクションコレクターの容量を1本500mlの試験管にし、1フラクション0~3時間まで可変とし、

約2日間放置できるように改良した。

3. カラムの容量を6 lから10 lに増し、1度に120 gまでの分別を可能にした。同時に流速を8 ml/min.まで上げた。

溶媒-非溶媒系を小型分別で行なったベンゼン-メタノール系からベンゼン-プロパノール系に変え、試運転を兼ねWR T第1回分別を行なった。

分別条件

担 体：セライト 545, 60~80メッシュ

温 度：30°C

コーティング
時 温 度：-10°C

溶媒-非溶媒：ベンゼン-n-プロパノール

安定剤として0.1%のアイオノールを加えた。

流 速：4 ml/min.

試 料：ネオプレンWR T Lot No. 26717
75 g

分別後、ポリマーを含む溶液をドラフト中に静置し、ベンゼンを自然蒸発させ、ビーカーの底にポリマーが沈殿するのを待つ。上澄液を捨てポリマーをメタノールで洗浄後、ベンゼンに溶かしろ過する。ベンゼンを常温で真空乾燥しメタノールで洗浄、2昼夜乾燥させ、以下の試料とした。

〔2〕粘度測定

溶媒として0.1%アイオノールを安定剤として加えたベンゼンを用い、温度25°Cで測定した。粘度計はウッペロード型希釈粘度計である。

極限粘度は

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$$

の定義により図上濃度零に外挿して求めた。

〔3〕浸透圧測定

p-xyleneを溶媒として次式により分子量 Mn を求めた。

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{Mn} + A_2C$$

使用した浸透圧計はメクロラボ502型ハイスピード・オスモメーターで測定温度は37°Cである。

〔4〕GPCによる分子量、分子量分布の測定

分別条件

溶 媒：テトラヒドロフラン

温 度：25°C

流 速：1 ml/min.

カラム系：10⁷, 10⁶, 10⁵, 10⁴, Å

濃 度：0.25% × 2 ml

であり、浸透圧により求めたMnの対数とピークカウントをプロットすることにより検量線を作り、その検量線を用いて分子量 Mw, Mn を計算した。さらにその計算値である Mw, Mn の積の平方根 $\sqrt{M_w \cdot M_n}$ の対数とピークカウントをプロットすることにより修正した検量線を求め、それを用いて計算した分子量、分子量分布を表に記した。

〔5〕塩素含有量

Schöninger 法により分析した。

3. 結果と考察

分別結果を Table 1 に示した。第2列のフラクションを適量集めて第1列のフラクションとした。第6列の流出ポリマー量は流出溶媒1 lにつき何mgのポリマーが分別されてきたかを表わしている。著者らは流出溶媒1 l当りのポリマー分別量を500mg以下に押えるように計画していたが、表に見られるごとく最高、1985 mg 溶出されている。前報ではメタノールを非溶媒として使用したが、n-プロパノールを使用するのは初めてで

Table 1 Fractionation Data

Fraction No.	No. of Elution Fractions	Benzene (%)	Weight of Fractions	Weight of Elution Fractions per Liter
1-1	1~4			
2	5, 6	40	1.608	402
3	7, 8		1.516	758
4	9, 10		1.610	805
5	11~25	40	0.862	431
6	26~46	45	0.423	28
7	47~56	50, 53	0.280	13
8	57~62	55	0.381	38
9	63~70	57	0.361	60
10	71~77	59	0.566	71
11	78~80		1.203	172
12	81~83		0.507	169
13	84~86	60	0.809	270
14	87~92		0.562	187
15	93~96		1.303	261
16	97~100	61	1.178	295
17	101~103		0.431	108
18	104~106		1.129	376
19	107~110	62	1.346	449
20	111~114		1.951	488
21	115~118		1.965	491
22	119~122	63	3.200	800
23	123~126		2.734	684
24	127~130		3.111	778
25	131~134	64	3.574	894
26	135~137		4.008	1.002
27	138~140		2.975	992
28	141, 142		3.700	1.233
29	143~145	65	3.970	1.985
30	146~148		1.088	363
31	149, 150		1.784	595
32	151, 152		3.628	1.814
33	153~155	66	1.805	903
34	156以上	67以上	0.664	221

Table 2 Characteristic Values of Fractions

Fraction No.	[η]	Mn $\times 10^{-4}$	Calculated from GPC			Peak Count	
			Mw $\times 10^{-4}$	Mn $\times 10^{-4}$	Q		
1-1	0.420	4.60	6.71	4.60	1.46	31.24	
2			7.60	5.02	1.51	31.21	
3			7.10	5.04	1.41	31.17	
4			6.93	5.04	1.37	31.12	
5, 6, 7	0.402	4.70	6.27	4.87	1.29	31.19	
8, 9	0.371	4.43	7.75	6.40	1.21	30.64	
10	0.444	6.30	9.79	8.18	1.20	30.02	
11, 12	0.494	8.32	10.8	9.35	1.16	29.86	
13			11.7	10.2	1.15	29.61	
14			13.4	11.5	1.17	29.38	
15			15.0	12.9	1.16	29.07	
16			17.2	14.1	1.13	28.88	
17			17.2	15.0	1.14	28.72	
18			19.3	15.2	1.12	28.58	
19			21.0	16.7	1.15	28.36	
20			21.8	18.1	1.16	28.27	
21			1.050	21.8	24.6	21.3	1.15
22	27.4	23.1			1.19	27.60	
23	30.0	25.3			1.19	27.29	
24	36.9	30.0			1.24	26.75	
25	40.3	30.9			1.31	26.24	
26	47.7	36.9			1.29	26.33	
27	55.1	42.4			1.30	25.81	
28	74.5	54.3			1.37	25.20	
29	79.7	55.8			1.43	25.08	
30	95.2	59.4			1.60	24.88	
31	3.200	97.7	147	96.2	1.53	24.08	
32			153	103	1.49	23.88	
33							
34			2.683				

(注) 0.1%アイオノール入ベンゼン 25°C で測定

あるので予備実験として簡単な分別沈殿を行ないその結果を本実験に利用した。その実験での低分子量側の析出量の誤差が大きく全体のバランスを崩しているものと思われる。

Table 2 に、GPCパターンより計算された分布のパラメーターQ値を記しているが、これにより今回の分別効果を検討すると1-1~1-10および、1-24以後が極端に悪くなっている。高分子量側の分別効果が下がることはよく知られている通りである。

試料の回収率は74.9%で良くない。

Table 2 にそれぞれのフラクションについて極限粘度浸透圧による数平均分子量 Mn, GPCパターンより計算された Mn, Mw, $Q=Mw/Mn$, およびGPCピークカウントを記してある。

Fig. 1 に浸透圧による数平均分子量 Mn と極限粘度とをそれぞれ対数軸にプロットした。この図より求まる Mark-Howink-Sakurada 式は

$$[\eta] = 3.76 \times 10^{-4} Mn^{0.643}$$

で遠藤²⁾の求めた

$$[\eta] = 5.07 \times 10^{-4} Mn^{0.61}$$

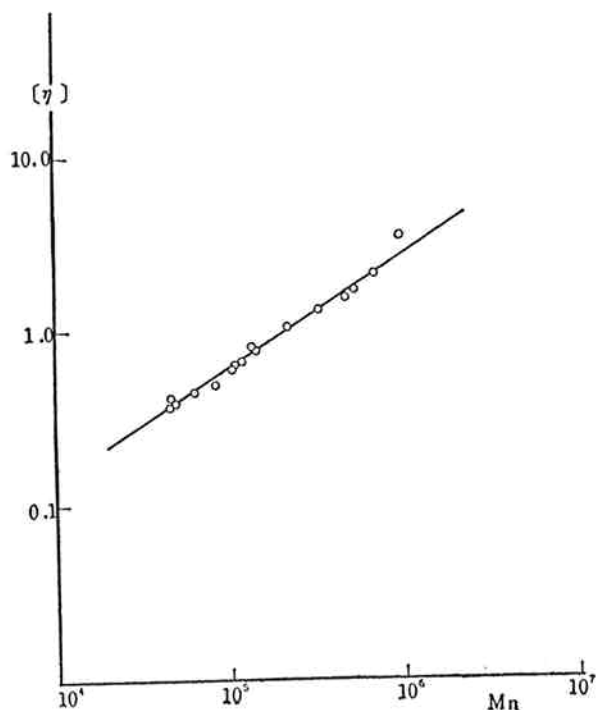


Fig. 1 Log.[η] vs. Log.Mn for Fractions of Neoprene WRT

$$[\eta] = 3.76 \times 10^{-4} Mn^{0.643}$$

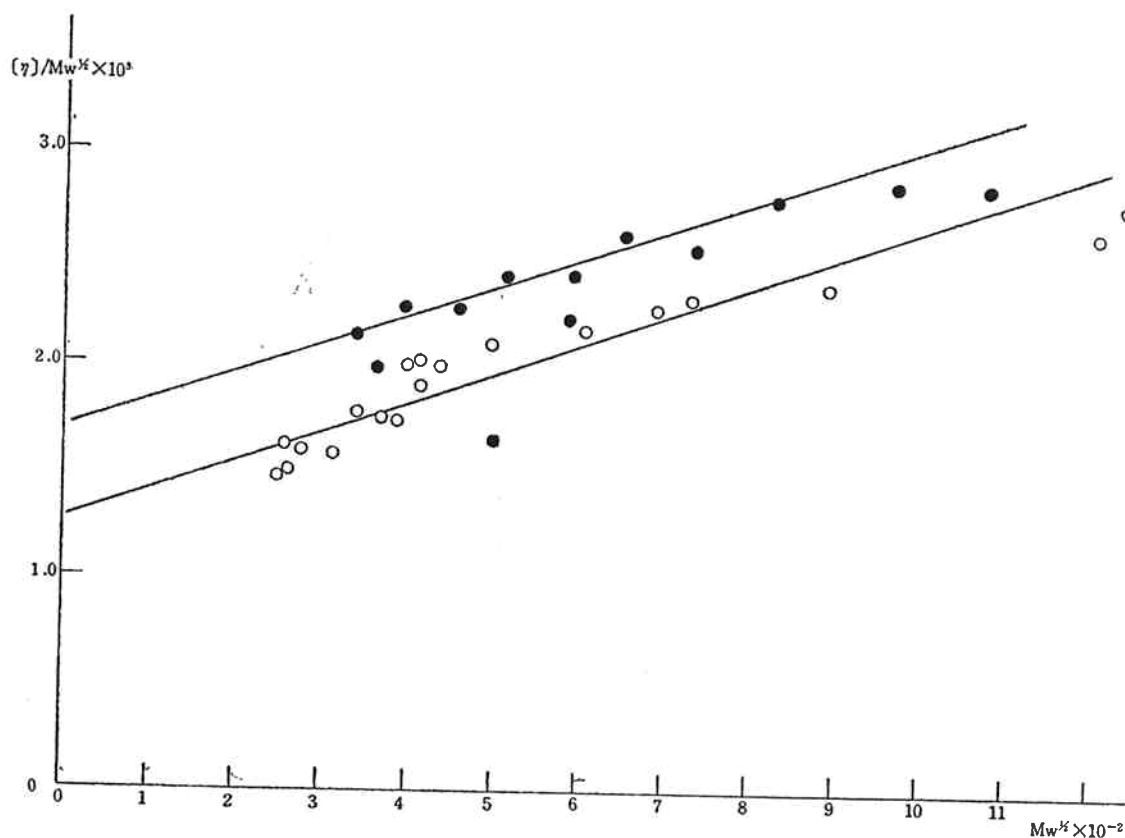


Fig. 2 Stockmayer-Fixman Plot for Fractions of Neoprene WRT
Mw : Calculated from GPC ○ : WRT ● : W

と大きな差は認められない。

また分子量 50,000 から 1,000,000 まで直線性を示すことより、ほとんど分岐を持たないポリマーと考えられる。

非摂動鎖長を Stockmayer-Fixman プロットによって求めた。Fig. 2 に前報¹⁾のネオプレンWと共にプロットした。

	$r_o/M^{1/2} \times 10^3$	$r_{of}/M^{1/2} \times 10^3$	$\sigma = r_o/r_{of}$
W	880	535	1.64
WRT	800	525	1.54

ただし、WRT は 9.4% の 2,3-ジクロロブタジェンを含むとした。また $\Phi = 2.5 \times 10^{21}$ を用いた。

85% トランスポリクロロブレンに対して次の値が報告³⁾されている。

$$r_o/M^{1/2} \times 10^3 = 750 \pm 80 \quad \sigma = 1.40 \pm 0.15$$

著者が求めた 880, 800 の値は文献値より高い。W に対して WRT は以下に述べるように約 9% の 2,3-ジクロロブタジェンを含んでいるために、 $r_{of}/M^{1/2}$ の値が下がってくる。実験値 $r_o/M^{1/2}$ の値も W より低く立体障

害因子 σ 値が W のそれより低いと誤差範囲内と考えられる。すなわち W, WRT は溶液中で同じような配位をしていると推定される。

Fig. 2 における M_n と GPC ピークカウントの関係を図示したのが Fig. 3 である。比較のためにポリスチレンも同時にプロットした。明らかに各分子量に対するポリスチレンと WRT の差が存在し、その差は 0.5 カウントである。ポリクロロブレン WRT の M_n に対して M_w (GPC より計算) を用いると両検量線はほとんど一致する。このことは WRT の $r_o/M^{1/2} \times 10^3 = 800$ に対してポリスチレンは $r_o/M^{1/2} \times 10^3 = 720$ ⁴⁾ と同じ位の値を示すことによると考えられる。

現在、ユニバーサルな検量線と考えられている $[\eta] \cdot M$ 対 Peak-Count の関係を図示したのが Fig. 4 である。この場合、粘度測定がポリスチレンはテトラヒドロフラン、WRT はベンゼン中の測定値を用いたがどちらも良溶媒と考えられるので大きな差はないと推定し計算した。図に見られる如く約 0.1 カウントの差で良く一致している。これは、粘度測定溶媒と同じにし、WRT における M_n 値を M_w に改めると、全く一致するようになる。

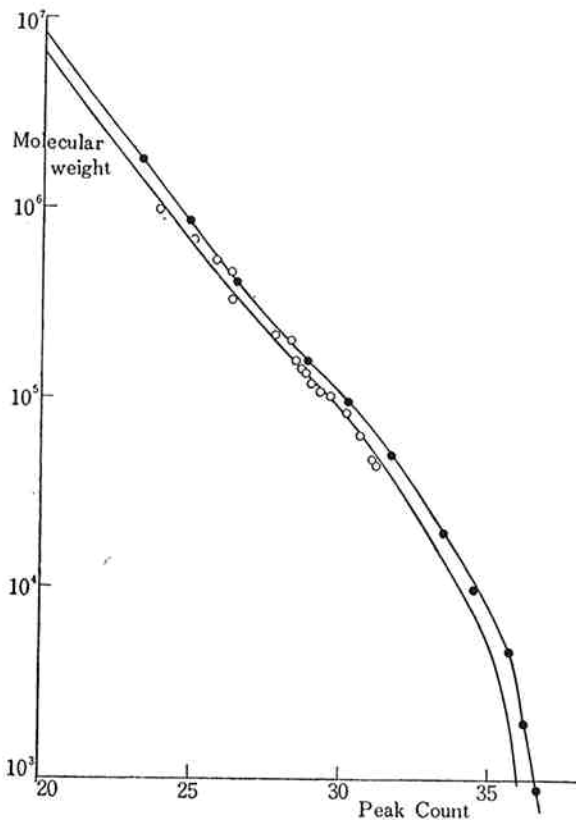


Fig. 3 GPC Calibration Curve (Log. M_n vs. Peak Counts)

Column System : $10^7, 10^6, 10^5, 10^4, \text{\AA}$
 Solvent : Tetrahydrofuran
 —●—●— : Standard Polystyrene
 —○—○— : Neoprene WRT

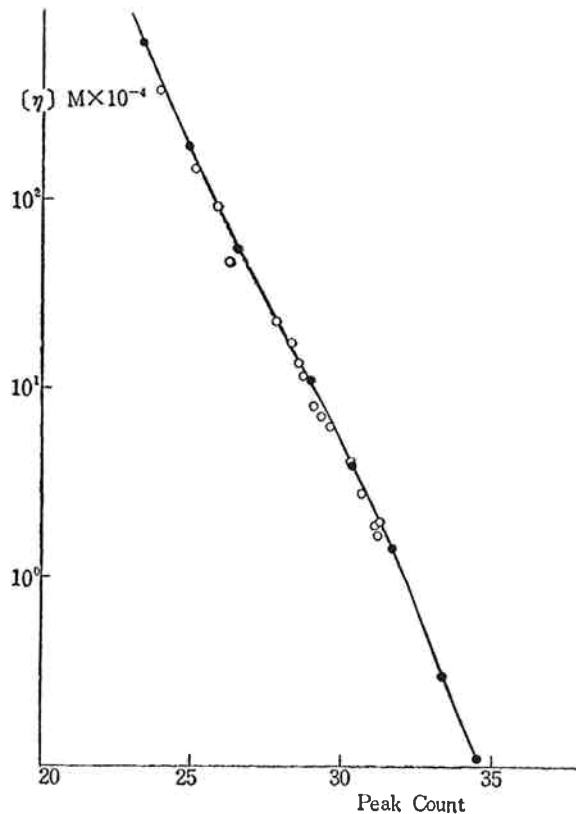


Fig. 4 GPC Calibration Curve (Log. $[\eta] \cdot M$ vs. Peak Counts)

Column System : $10^7, 10^6, 10^5, 10^4, \text{\AA}$
 Solvent : Tetrahydrofuran
 —●—●— : Standard Polystyrene
 —○—○— : Neoprene WRT

この事実はポリマーのGPCによる分離が流体力学的体積をパラメーターとしているという説明を支持している。

最後にポリクロロブタジエンのモル%を検討したのがTable 3である。whole Polymerの塩素含有量から共重合体のモル%は約6%と計算されていたが、Table 3に

Table 3 Chloride Content and Mole % of 2,3-Dichlorobutadiene in Fractions of Neoprene WRT

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	Chloride Content	Mole % of 2,3-Dichlorobutadiene
1-1	4.60	41.22	6.78
4	4.70	40.56	3.11
10	8.32	41.30	7.22
15	11.9	41.46	8.03
19	20.1	41.62	9.00
21	21.8	41.48	8.28
24	32.7	42.06	11.54
29	69.0	42.09	11.66
32	97.7	42.48	13.78
33	—	41.70	9.44

よると約9%にあたる。しかもその共重合体分布がほとんど均一である。

4. 結 論

大型カラムによる第1回分別を行ない、それぞれの物性値を測定した。分別は大体満足すべきものである。収率は74.9%とそれほど良くないがゲル化したフラクションは存在しなかった。GPCによる分子量、分子量分布の測定も満足すべき結果を与えている。低分子量側フラクションは分子量が低いため、水アメのように粘調性を示す。そのため、乾燥に充分気をつけなくてはならない。2,3-ジクロロブタジエンの含有量が約9%でありしかも、ランダムに分布していると考えられる。

最後に元素分析により塩素含有量を測定して頂いた高田部員に感謝します。

文 献

- 1) 高木利治, 橋本勉, 木戸士龍; “東洋曹達研究報告”,

- 13, 36 (1969).
- 2) 遠藤隆一; “日本ゴム協会誌”, **33**, 872 (1960).
- 3) J. Brandrup and E.H. Immergut; “Polymer Hand-
book”, Interscience Publishers, New York (1966).
- 4) W.B. Krigbaum, L. Mandelkern, and P.J. Flory;
J. Polymer Sci., **9**, 381 (1952).