

ポリクロロプレンの基礎物性 (1)

ポリクロロプレンの溶液物性と構造

高 木 利 治
橋 本 勉
木 戸 士 龍

Fundamental Properties of Polychloroprene [I]

Characterization of Commercial Polychloroprene Rubbers in Dilute Solution

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Shiro Kido

The molecular weight, molecular weight distribution and polymer structure of commercial polychloroprene rubbers (CR) were studied. Fractionation was carried out by column elution chromatographic method. For these fractions, the intrinsic viscosity, $[\eta]$, and the number average molecular weight, \bar{M}_n , by osmotic pressure were measured, and the parameters, K and a, of the Mark-Howink-Sakurada eq., $[\eta] = KM^a$, were determined. The differential molecular weight distribution patterns of CR and their fractions were measured directly by Gel Permeation Chromatography (GPC), and a GPC calibration curve was obtained for each sample by plotting \bar{M}_n against GPC peak count (elution volume). From each GPC calibration curve, the number (\bar{M}_n) and weight average molecular weight (\bar{M}_w), and the Q ratio (\bar{M}_w/\bar{M}_n) were calculated.

These GPC values are in good agreement with values of absolute measurement. It is concluded that there are some important differences in the polymer structure of commercial polychloroprene rubbers polymerized from the same chloroprene monomer, e. g., the difference in contents of 1, 2- and 3, 4-polymerization units, because the CR samples have different viscosity equations and GPC calibration curves.

1. ま え が き

高分子の基礎的物性として、分子量、分子量分布、分子構造があげられる。これらの基本的性質とポリマーの実用的特性とが結び付けられる試みがなされている。たとえば分子量分布と加工性の関係などがある。著者らは合成ゴムとして耐老化性、耐油性等に優れているポリクロロプレングムを試料として上記基礎物性を研究した。

今日まで合成ゴム、あるいは天然ゴムで問題とされているのは、分子構造中のシスー、トランスー1, 4-構造, 1, 2-, 3, 4-構造, および直鎖中の Sequence などがある。ここで著者らは分子構造については、

Maynard¹⁾, Ferguson²⁾ の方法およびそれらの吸収係数 (IR) を用いてそれぞれの試料について測定を行なった。分子量、分子量分布を測定する方法として、Moore³⁾ によって開発された Gel Permeation Chromatography を、分別については、これまでのゴムの分別に用いられて来た分別沈澱法でなく、著者らの研究室で常用されているカラムクロマト法によって分別を行なった。

さらにゴムの加工上必要な操作であるロール練りによる分子量、分子量分布、あるいは構造上の変化を検討し、特に大きな変化を示す性質として素練り時間に対する分子量、分子量分布の変化について合わせて報告する。

2. 実 験

〔1〕試 料

試料としては中位結晶化度を持つ汎用グレードA, B, C, 低位結晶化度の耐寒グレードL, M, Nを使用した。このうちIR, および元素分析の結果よりLは2, 3-ジクロロブタジエンと, Mはスチレンとの共重合体であることが推定される。

〔2〕カラムクロマトによる分別

著者らが以前ポリエチレン分別に用いたガラス製600mlのカラム⁴⁾を溶媒-非溶媒系を連続的に変化できるように改良して使用した。

溶媒としてベンゼン, 非溶媒としてメタノール, 担体にはセライト545を用い30°Cで分別を行なった。ポリマーをセライトにコーティングする方法は冷却による溶解度の減少を利用した。用いた溶媒系には安定剤として0.2%のアイオノールを加え, 作業はすべて窒素気流中を行なった。

ポリマー6.0gを300mlのベンゼンに溶かし, 30°Cで攪拌しながらメタノールを加えて白濁をさせ, 少量のベンゼンを白濁がなくなるまで加える。この溶液を30°Cに保ったカラム上部より滴下し, 下部より溶媒を抜く。この時セライトに気泡を含ませないように注意する。コーティング前のカラム中における溶媒-非溶媒組成はベンゼン88%, メタノール12%である。これはカラムを急冷した際, 凍結しない組成であると同時に, ポリマーが30°Cで沈澱しない組成である。溶液をすべて滴下した後, カラム系を1-2°Cまで冷却し, 下部よりメタノールを加え, コーティング後のカラム中の溶媒系と置換する。置換が完了したなら, カラム系の温度を30°Cまで上昇させ抽出を始める。

抽出液から分別ポリマーの回収は溶媒を室温で真空蒸発させる。気化熱により溶液は凍結し, 凍結乾燥と同様になる。回収したポリマー中のアイオノールはメタノール洗浄で除く。真空乾燥後ベンゼンに溶解, メタノール沈澱, 洗浄を行ない, 2昼夜真空乾燥を行ない以下の試料とした。

分別, 精製ポリクロロブレンは-20°Cのストッカー中に保存し, 変化を極力押えた。

〔3〕粘 度 測 定

以上述べたようにして作製した分別試料について粘度測定を行なった。溶媒としてベンゼンを用い, 安定剤として0.2%アイオノールを加えた。用いた粘度計は内部にG-2のガラスフィルターを取付け, 毛細管内にゴミやゲルの入るのを防ぐように改良したウッペロード型希

積粘度計である。

毛細管の内径は0.4mmでベンゼンのみの滴下時間は約200秒である。測定は4点希釈法で行ない, 極限粘度は図上濃度零に外挿して求めた。

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

この際 shear rate や運動エネルギーの補正は行なわなかった。溶液濃度はg/100mlで表わし, 測定温度は25°Cである。

〔4〕浸透圧測定

溶媒としてベンゼンを用い0.2%アイオノールを加えた。測定は濃度の異なった4点で行ない, 次式によって分子量を求めた。

$$\pi/c = RT/\bar{M}_n + A_2C$$

測定温度は37°Cである。浸透圧計はメクローラボ502型ハイスピードオスモメーターを用い, 半透膜はCarl Schleicher & Schunell Co. 製有機溶媒用0-8である。

〔5〕Gel Permeation Chromatography

GPCを用いて分子量, 分子量分布の測定を行なった。その際の測定条件は以下に記した通りである。

溶 媒: トルエン, テトラヒドロフラン
温 度: 25°C
流 速: 1ml/min.

カラム系: Pore size $\begin{cases} 10^6, 10^5, 10^4 \text{ \AA} \\ 10^7, 10^6, 10^5, 10^4 \text{ \AA} \end{cases}$

濃 度: $\begin{cases} 0.5\% \text{ 未分別ポリマー} \\ 0.2\% \text{ 分別ポリマー} \end{cases}$

使用した装置はWaters社製および島津製作所作製GPCである。縦軸に分子量の対数, 横軸にピークカウント(溶出量)を選んだ検量線について, 溶媒をテトラヒドロフランとした時, ポリスチレンと試料Aの分別物が同一直線上に乗った。トルエン中においては両者は異なった直線を示す。検量線はそれぞれの分別フラクションの測定より決定したが, 以下で図に示すように同じポリクロロブレンでも同一直線上に乗らない。

GPCで求められる分子量分布の微分曲線において, クロマトに伴う流出方向への広がりや考慮に入っていない。標準ポリスチレンにおいてGPCによる $Q = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ の計算値が実測値とほとんど一致していたことより流出方向の分子拡散, あるいはマクロな分散が無視されうると見なしたことによる。さらに使用したカラムの理論段数が1000 TP/F程度の非常によいカラムであることも理由の一つと考えられる。

〔6〕1, 2-構造および3, 4-構造の測定
分別試料についてIR測定はPerkin-Elmer 621型赤

外分光器を、測定の際乾燥空気を通すことにより水分の影響を最少にして使用した。ロール練り試料および重合度の異なったポリクロロブレン試料については島津製作所 AR-275 赤外分光器を使用して測定した。

セルの厚さは 0.5mm として、シスー、トランスー構造については溶媒としてクロロホルム、濃度 5% で測定した。1, 2-, 3, 4-構造については溶媒として二硫化炭素、濃度 10% で測定した。それぞれの吸収波数および吸光係数は Ferguson²⁾, Maynard¹⁾ の値を用いた。

分光器間で同じ試料の測定値が異なったが補正は行なわなかった。621型の値が AR-275型よりほとんど半分位に低い値が得られた。又濃度補正は 3010cm^{-1} の CH-伸縮振動を用いて行なった。

3. 結果と考察

Table 1 にポリクロロブレン試料について各測定値を総括して表示した。分別試料について、収量、浸透圧による数平均分子量 (M_n)、溶媒ベンゼン、温度 25°C における極限粘度 $[\eta]$ 、溶媒にテトラヒドロフラン、カラム系 $10^7, 10^6, 10^5, 10^4 \text{ \AA}$ における GPC によるピークカウント、それぞれの分別物 GPC による数および重量平均分子量の計算値、および \bar{M}_w, \bar{M}_n の比 Q 値を記した。

[1] 分別

Table 1 の分別物試料の Q 値によると試料 A が最も分別効率が悪い。しかしこの A でさえ従来ポリクロロブレンに対して使用されている分別沈澱法によるよりも良いと考えられる。全体的に見て回収率が悪く大体のところ 85% 位である。分別沈澱における遠藤⁵⁾らの報告と異なって高分子量側でも溶媒に可溶で物性値の測定が可能である。また高分子量側で分別効率が悪いのは他のポリマーと同様である。

[2] 極限度と分子量の関係

Table 1 における極限粘度と数平均分子量の関係を両対数軸にプロットすると Fig. 1 のようなグラフになる。このうち A, C, M, N はそれぞれ直線となり Mark-Howink-Sakurada の式で表わすと次式のようなになる。

$$A : [\eta] = 1.67 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.72}$$

$$C : [\eta] = 1.63 \times 10^{-5} \bar{M}_n^{0.91}$$

$$M : [\eta] = 6.60 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.60}$$

$$N : [\eta] = 1.45 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.71}$$

Mochel⁶⁾らがネオブレン W について報告した。

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

と著者らの試料 A の測定値とほとんど差はないが、著者らの直線の方が図において上に出る。これは著者らの分

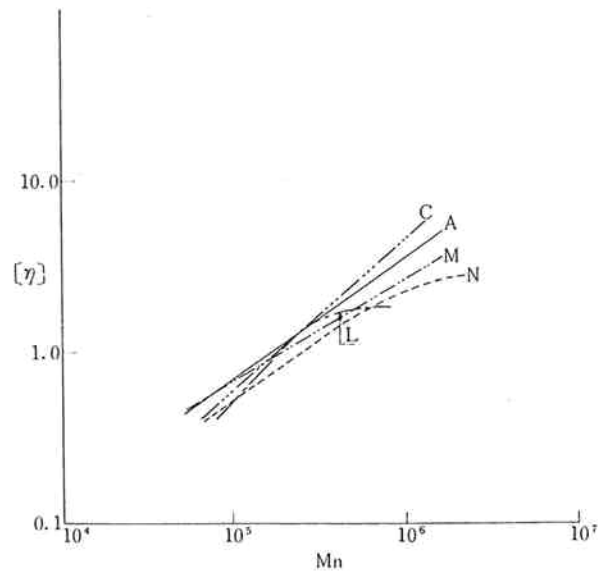


Fig. 1 Log $[\eta]$ vs. log M_n for fractions of polychloroprenes

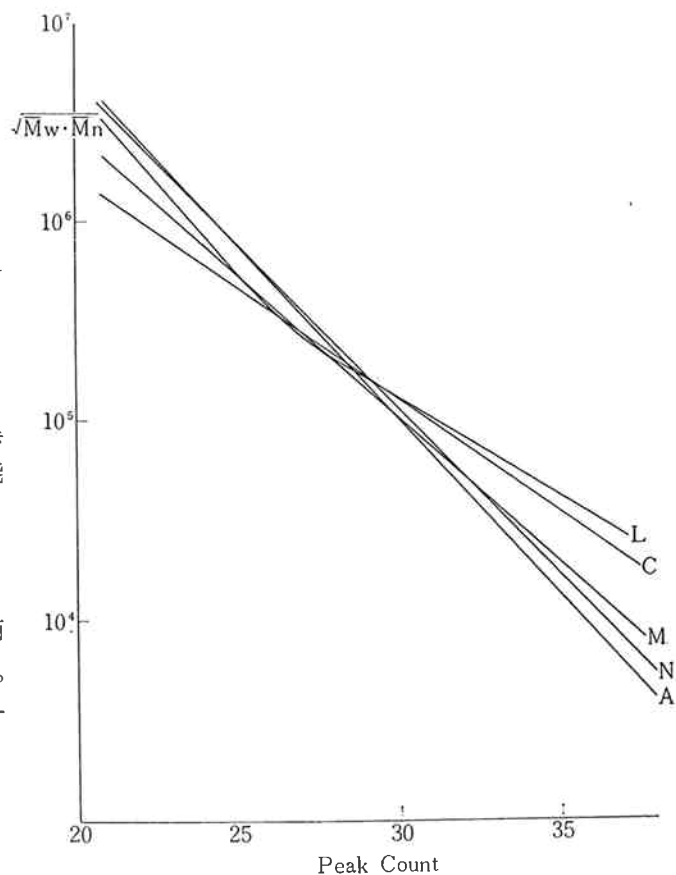


Fig. 2 Plots of $\log \sqrt{M_n \cdot \bar{M}_w}$ vs. peak counts of polychloroprenes

Column : $10^7, 10^6, 10^5, 10^4$

Solvent : Toluene

Temp. : 25°C

\bar{M}_w, \bar{M}_n : calculated from GPC

Table 1 Characteristic values of fractions

Sample A

| Fraction No. | Sample weight | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $[\eta]$ | GPC peak count | Calculated from GPC | | |
|--------------|---------------|---------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | \bar{M}_w $\times 10^{-4}$ | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $\bar{Q} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
| 3-0 | 0.3861 | 10.4 | 1.051 | 30.43 | 21.2 | 9.23 | 2.30 |
| 4-9 | 0.1630 | | | 31.40 | 5.53 | 3.80 | 1.46 |
| 10-11 | 0.1243 | 7.69 | | 30.70 | 8.48 | 7.49 | 1.13 |
| 12 | 0.1299 | 10.1 | 0.730 | 30.10 | 11.6 | 9.85 | 1.18 |
| 13 | 0.1397 | 11.1 | 0.730 | 29.68 | 13.5 | 11.5 | 1.17 |
| 14 | 0.1549 | 16.7 | 0.900 | 29.32 | 15.7 | 12.4 | 1.27 |
| 15 | 0.2815 | 18.4 | 0.829 | 28.80 | 25.1 | 16.7 | 1.50 |
| 16 | 0.3515 | 22.7 | 1.250 | 28.20 | 26.4 | 20.3 | 1.30 |
| 17 | 0.2026 | 27.5 | 1.312 | 27.40 | 34.6 | 26.9 | 1.29 |
| 18 | 0.2175 | 33.1 | 1.452 | 27.00 | 42.6 | 31.1 | 1.37 |
| 19 | 0.3074 | 35.0 | 1.718 | 26.12 | 55.3 | 40.6 | 1.36 |
| 20 | 0.3762 | 52.7 | 1.890 | 25.40 | 68.9 | 50.8 | 1.36 |
| 21 | 0.3640 | 60.9 | 2.322 | 25.11 | 94.5 | 65.6 | 1.44 |
| 22 | 0.3849 | 68.5 | 2.790 | 24.72 | 116 | 80.0 | 1.45 |
| 23 | 0.2924 | 92.3 | 3.330 | 23.22 | 207 | 115 | 1.80 |
| 24 | 0.1697 | 108.8 | 3.777 | 22.59 | | | |
| 25 | 0.0406 | | | | | | |

Sample L

| Fraction No. | Sample weight | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $[\eta]$ | GPC peak count | Calculated from GPC | | |
|--------------|---------------|---------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | \bar{M}_w $\times 10^{-4}$ | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $\bar{Q} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
| 5-0 | 0.5797 | 13.4 | 0.460 | 31.94 | 7.57 | 5.80 | 1.31 |
| 4-8 | 0.2331 | | | 31.23 | 10.3 | 9.81 | 1.05 |
| 9 | 0.1282 | 9.04 | | 30.70 | 11.6 | 10.8 | 1.07 |
| 10-11,12 | 0.1742 | | | 30.39 | 12.6 | 11.8 | 1.07 |
| 13 | 0.1526 | 12.2 | 0.631 | 29.85 | 15.1 | 14.1 | 1.07 |
| 14 | 0.2019 | 13.2 | 0.631 | 29.34 | 16.3 | 15.3 | 1.07 |
| 15 | 0.2648 | 14.0 | 0.736 | 28.74 | 15.4 | 13.9 | 1.11 |
| 16 | 0.2706 | 15.5 | 0.812 | 28.79 | 19.1 | 17.5 | 1.09 |
| 17 | 0.3529 | 15.9 | 0.941 | 28.54 | 20.3 | 18.5 | 1.10 |
| 18 | 0.3888 | 19.0 | 1.018 | 27.83 | 24.4 | 21.3 | 1.15 |
| 19 | 0.4297 | 20.9 | 1.082 | 27.47 | 26.1 | 22.7 | 1.15 |
| 20 | 0.4175 | 22.6 | 1.222 | 27.14 | 30.7 | 24.2 | 1.27 |
| 21 | 0.3579 | 23.3 | 1.330 | 26.57 | 37.4 | 29.1 | 1.29 |
| 22 | 0.3964 | 31.4 | 1.523 | 26.27 | 45.4 | 30.4 | 1.42 |
| 23 | 0.3355 | 35.4 | 1.537 | 25.93 | 46.4 | 32.7 | 1.42 |
| 24 | 0.2338 | 41.2 | 1.638 | 25.48 | 59.5 | 40.0 | 1.49 |
| 25 | 0.3030 | 50.8 | 1.840 | | | | |
| 26 | 0.2775 | 62.2 | | | | | |

Sample N

| Fraction No. | Sample weight | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $[\eta]$ | GPC peak count | Calculated from GPC | | |
|--------------|---------------|---------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | \bar{M}_w $\times 10^{-4}$ | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $\bar{Q} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
| 4-0 | 0.8951 | 8.71 | 0.957 | 31.65 | 9.23 | 5.59 | 1.65 |
| 4.5,6 | 0.1917 | | | 32.34 | 5.46 | 4.04 | 1.35 |
| 7,8,9 | 0.2567 | 8.02 | 0.440 | 31.20 | 8.30 | 7.04 | 1.18 |
| 10 | 0.1317 | 8.42 | 0.512 | 30.56 | 10.2 | 9.00 | 1.14 |
| 11 | 0.0982 | 12.1 | | 30.20 | 12.0 | 10.6 | 1.13 |
| 12 | 0.1348 | 15.9 | 0.650 | 30.00 | 13.0 | 11.5 | 1.13 |
| 13 | 0.2684 | 14.1 | 0.518 | 29.63 | 15.5 | 13.7 | 1.13 |
| 14 | 0.3282 | 13.1 | 0.785 | 29.18 | 18.3 | 15.7 | 1.17 |
| 15 | 0.3865 | 15.1 | 0.882 | 28.55 | 23.2 | 19.5 | 1.19 |
| 16 | 0.5889 | 25.0 | 0.970 | 28.00 | 28.8 | 23.8 | 1.21 |
| 17 | 0.5003 | 30.5 | 1.163 | 25.90 | 35.9 | 29.4 | 1.22 |
| 18 | 0.4958 | 37.6 | 1.305 | 26.70 | 47.4 | 38.0 | 1.25 |
| 19 | 0.7810 | 35.4 | 1.330 | 25.80 | 60.9 | 49.1 | 1.24 |
| 20 | 0.6967 | 121.9 | 2.338 | 24.64 | 117 | 81.7 | 1.43 |
| 21 | 0.2425 | 121.9 | 3.110 | 23.92 | 159 | 119 | 1.34 |
| 22 | 0.1955 | | | | | | |
| 23 | 0.0790 | | | | | | |

Sample C

| Fraction No. | Sample weight | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $[\eta]$ | GPC peak count | Calculated from GPC | | |
|--------------|---------------|---------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | \bar{M}_w $\times 10^{-4}$ | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $\bar{Q} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
| 7-01 | 0.5448 | | 0.573 | | | | |
| 02 | 0.0952 | | 0.445 | | | | |
| 4 | 0.0600 | | | | | | |
| 5 | 0.0697 | | 0.324 | | | | |
| 6 | 0.0656 | | 0.397 | | | | |
| 7 | 0.0940 | | 0.443 | 31.47 | 9.43 | 8.74 | 1.09 |
| 8 | 0.0850 | | 0.518 | 31.13 | 10.8 | 9.74 | 1.11 |
| 9 | 0.1380 | | 0.465 | 30.72 | 11.4 | 10.5 | 1.09 |
| 10 | 0.1170 | | 0.598 | 30.40 | 13.5 | 11.7 | 1.15 |
| 11 | 0.1426 | | 0.657 | 30.35 | 12.9 | 11.9 | 1.08 |
| 12 | 0.1855 | 11.6 | 0.711 | 29.95 | 14.5 | 13.4 | 1.08 |
| 13 | 0.2391 | 14.4 | 0.811 | 29.55 | 18.0 | 16.6 | 1.08 |
| 14 | 0.3267 | 16.0 | 0.855 | 29.00 | 18.4 | 16.8 | 1.10 |
| 15 | 0.3816 | 20.4 | 1.007 | 28.44 | 21.6 | 19.3 | 1.12 |
| 16 | 0.4159 | 22.7 | 1.172 | 27.56 | 24.8 | 22.2 | 1.12 |
| 17 | 0.4143 | 31.6 | 1.245 | 27.36 | 27.3 | 24.1 | 1.13 |
| 18 | 0.3622 | 31.9 | 1.617 | 26.84 | 33.1 | 28.5 | 1.16 |
| 19 | 0.4102 | 36.1 | 1.758 | 26.30 | 39.2 | 33.4 | 1.17 |
| 20 | 0.2776 | 41.7 | 2.112 | 25.45 | 46.9 | 40.9 | 1.15 |
| 21 | 0.3037 | 48.2 | 2.273 | 25.00 | 52.0 | 44.5 | 1.17 |
| 22 | 0.2427 | 56.4 | | 24.20 | | | |
| 23 | 0.1389 | 71.7 | | | | | |
| 24 | 0.1118 | | | | | | |
| 25 | 0.0876 | | | | | | |
| 26 | 0.0061 | | | | | | |
| 27 | 0.0101 | | | | | | |
| 28 | 0.0051 | | | | | | |

Sample M

| Fraction No. | Sample weight | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $[\eta]$ | GPC peak count | Calculated from GPC | | |
|--------------|---------------|---------------------------------|----------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | | \bar{M}_w $\times 10^{-4}$ | \bar{M}_n $\times 10^{-4}$ | $\bar{Q} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ |
| 6-0 | 1.0393 | 9.1 | 0.732 | | | | |
| 1 | 0.0067 | | | | | | |
| 2 | 0.0089 | | | | | | |
| 3 | 0.0061 | | | | | | |
| 4 | 0.0508 | | | | | | |
| 5 | 0.0635 | | 0.395 | 32.00 | 5.42 | 4.61 | 1.18 |
| 6 | 0.1139 | | | | | | |
| 7 | 0.1134 | | | | | | |
| 8 | 0.0896 | | | | | | |
| 9 | 0.1020 | 8.0 | | 30.94 | 8.57 | 7.28 | 1.18 |
| 10 | 0.1101 | | | | | | |
| 11 | 0.1533 | 9.3 | 0.630 | 30.28 | 10.6 | 8.92 | 1.19 |
| 12 | 0.1811 | 9.6 | 0.678 | 29.94 | 12.0 | 10.5 | 1.14 |
| 13 | 0.2271 | 12.6 | 0.742 | 29.48 | 13.7 | 12.0 | 1.14 |
| 14 | 0.2992 | 17.0 | 0.831 | 29.00 | 17.1 | 14.4 | 1.19 |
| 15 | 0.3855 | 17.3 | 0.946 | 28.40 | 20.4 | 17.2 | 1.19 |
| 16 | 0.4454 | 22.6 | 1.093 | 27.81 | 24.8 | 20.4 | 1.22 |
| 17 | 0.3802 | 29.3 | 1.216 | 27.25 | 29.6 | 23.9 | 1.24 |
| 18 | 0.2303 | 31.7 | 1.304 | 26.41 | 38.1 | 30.7 | 1.24 |
| 19 | 0.3777 | 41.5 | 1.292 | 25.92 | 41.5 | 33.0 | 1.26 |
| 20 | 0.2690 | 34.0 | 1.588 | 25.44 | 50.2 | 37.9 | 1.32 |
| 21 | 0.2048 | 35.0 | 1.813 | 25.31 | 51.9 | 37.0 | 1.40 |
| 22 | 0.1984 | 52.5 | 2.122 | 24.75 | 63.0 | 39.6 | 1.59 |
| 23 | 0.1985 | 47.6 | 2.222 | 24.52 | 69.3 | 48.8 | 1.42 |
| 24 | 0.1384 | | 2.312 | 24.18 | 81.2 | 57.4 | 1.41 |
| 25 | 0.1822 | 102.6 | 2.559 | 23.86 | 104 | 75.6 | 1.38 |
| 26 | 0.1317 | | | | | | |
| 27 | 0.0753 | | | | | | |
| 28 | 0.0170 | | | | | | |

別物の分子量分布が彼らのそれより狭いことによると考えられる。

しかし他の試料についての粘度式はWと非常に異なっている。しかも汎用グレードがそれぞれグループを作っているのが図からわかる。これは耐寒グレードが共重合体により結晶化度を落している点に起因していると考えられる。Nについて Fig. 1 から、あるいは高分子量分別物のゲル化からも高分子量側で分岐が存在することが推定される。Lについて著者らのデータでは図のように分岐構造を思わせるような曲線を描くが、屈折点の分子量が非常に低い。これが共重合に起因するのか、分岐からかこれのみでは判断できない。

[3] Gel Permeation Chromatography による分子量分布の測定

Fig. 2 に各試料の GPC の検量線を記した。今日までの GPC の研究によると 流出される 高分子の大きさ ($\langle r^2 \rangle$, $M[\eta]$, etc) の対数とピークカウントが一次関係を持つことが報告されている。また分子量と分子の大きさは両対数軸のグラフで直線関係を得る。これから一般的にピークカウントは流出される高分子の大きさの指

標として考えられるし、分子種や分子のフレッキングビリティが異なれば、分子量の対数とピークカウントの関係は同じ直線上に乗らないと考えられる。Fig. 1 において、粘度がやはり大きさのパラメーターとして考えられるから、Fig. 2 と比較すると、C, M, Nの高分子量側の検量線は充分妥当性がある。しかしAのそれはCとMの間に来ると考えられるのに一番上に出ている。

またLが Fig. 1 で直線にならなかったが、Fig. 2 においても同様で両者の屈曲点が分子量約20万で一致している。これから考えて、約20万付近を境として分子構造が異なっているとも考えられる。

以上のことから同じクロロプレンから重合された試料でも、他のポリクロロプレンの検量線を使用できないと結論できる。

Table 1 に各分別物のGPCによる計算値を Fig. 2 の検量線を用いて計算した結果を記してある。浸透圧による \bar{M}_n と GPC による \bar{M}_n の値がよく一致している。また標準ポリスチレンによる計算値から分布の広がりはそのそんなに大きいものでなく、Q値も信頼できると考えられる。

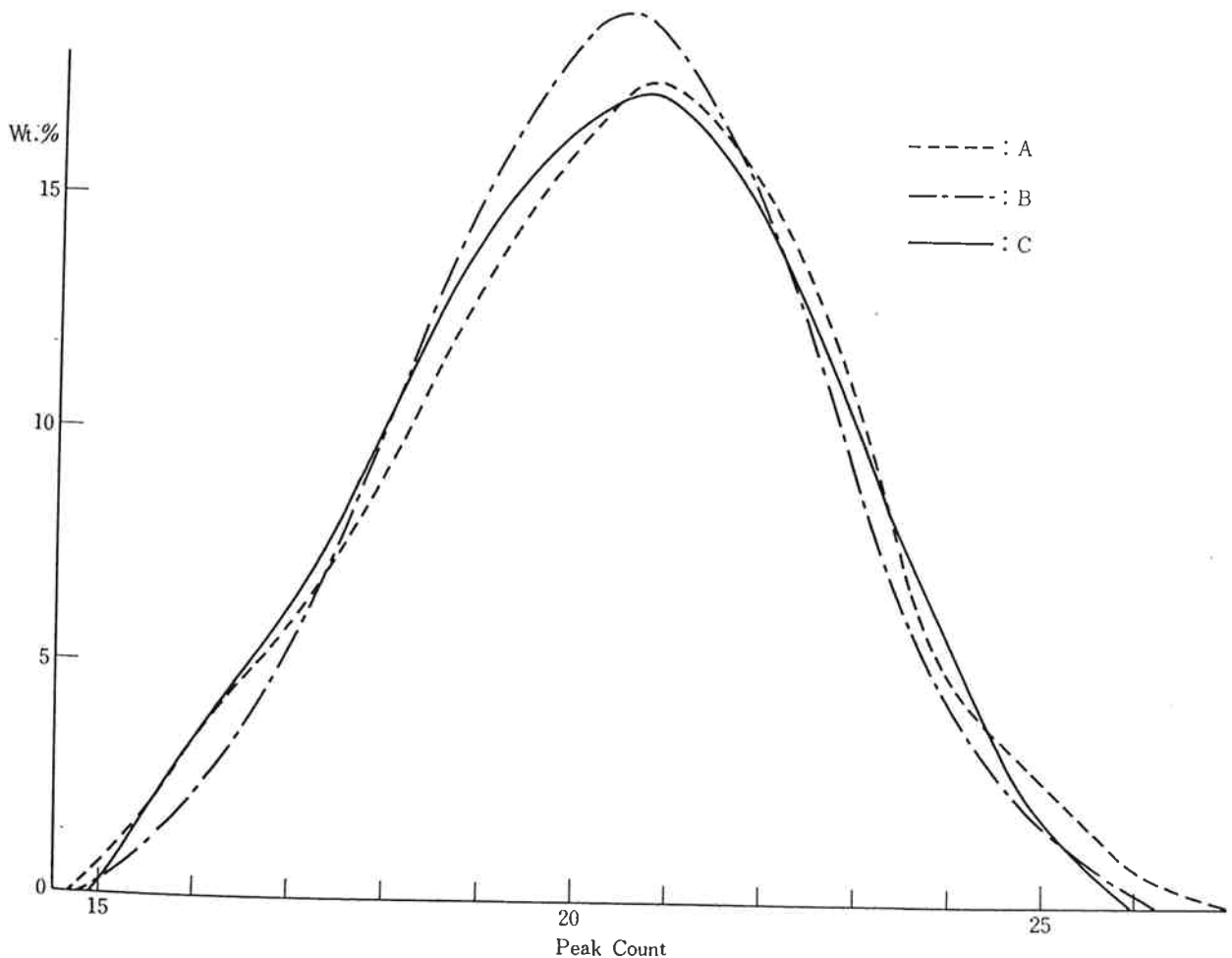


Fig. 3—A Molecular weight distribution of polychloroprenes obtained from GPC pattern

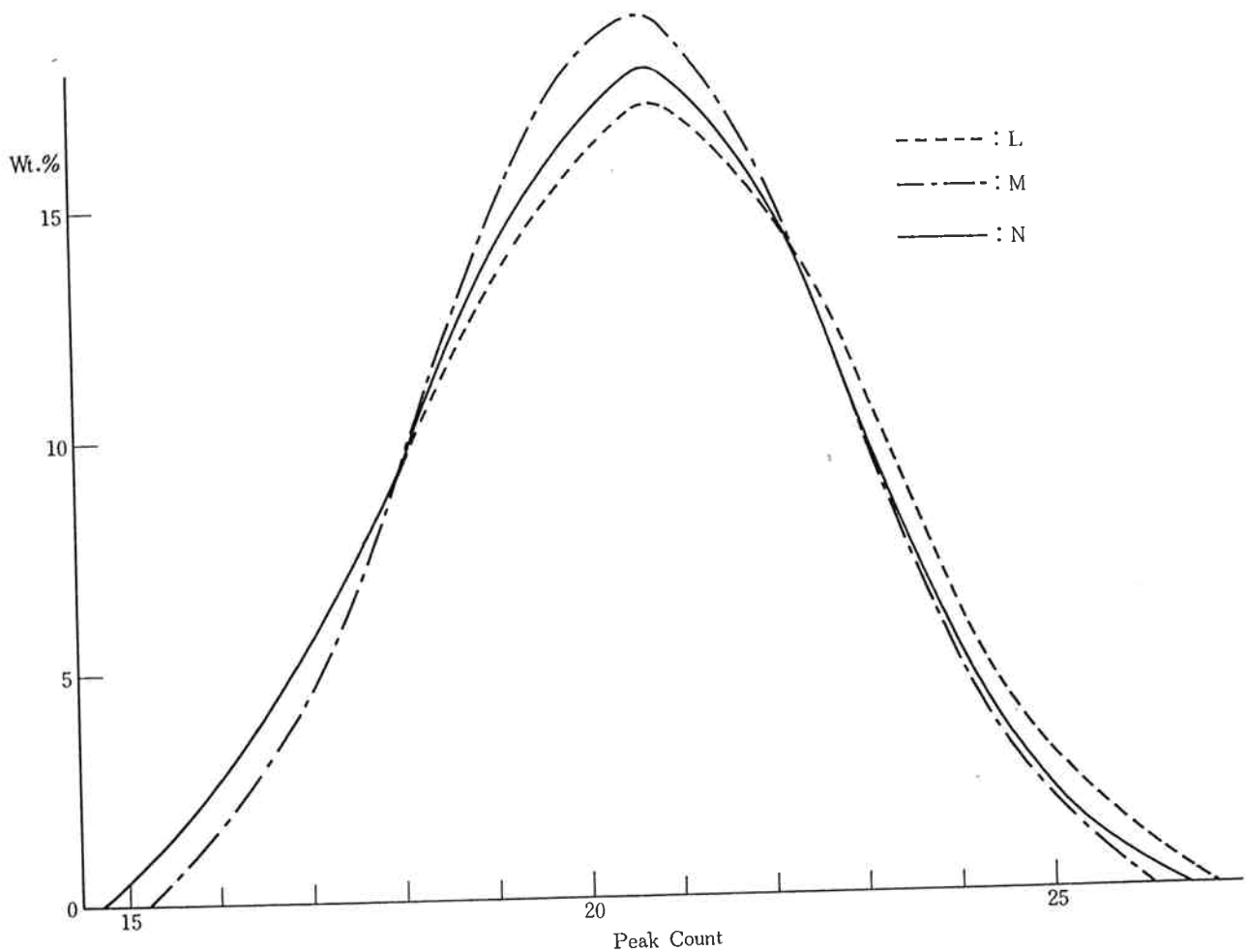


Fig. 3-B

Fig. 3 (A), (B) に各試料の分子量分布図をピークカウントに対して記した。この時のGPC測定条件は溶媒にトルエン、カラム系に 10^6 , 10^5 , 10^4 Å の3本による。図から見られるごとく、B, Mの分布が最も狭く、A, CおよびL, Nが大體同じようである。A, Lが低分子量側(高いピークカウント)に尾を引いている。

Table 2 に各試料のGPCによる分子量, Q値を計算してある。参考として浸透圧による数平均分子量を合せ

Table 2 Molecular weights of polychloroprenes calculated from GPC

| Sample | $\bar{M}_w \times 10^{-4}$ | $\bar{M}_n \times 10^{-4}$ | $Q = (\bar{M}_w / \bar{M}_n)$ | \bar{M}_n os. $\times 10^{-4}$ |
|--------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| A | 48.7 | 15.0 | 3.25 | 13.8 |
| L | 47.3 | 17.0 | 2.78 | 12.7 |
| M | 37.2 | 14.4 | 2.58 | 14.3 |
| N | 51.3 | 17.2 | 2.98 | 11.9 |

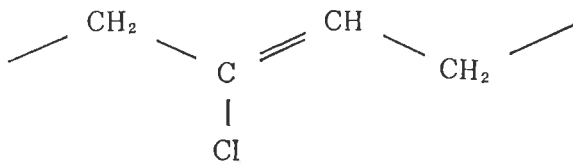
て記す。GPCの計算値による \bar{M}_n と浸透圧の測定値は大體のところ合っている。Q値も Fig. 3 (A), (B) で示したようにMが最も小さい。

[4] ポリクロロプレンの構造

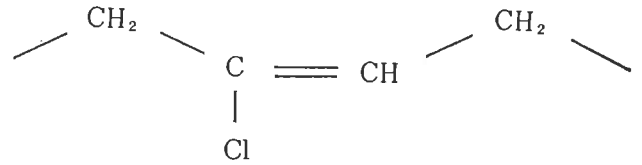
クロロプレンの付加重合によってポリクロロペンが生成する際に次の4通りの結合様式が存在する。

この内ポリクロロプレンの重合において trans-1, 4-重合が大部分を占めて、cis-1, 4- や 1, 2-, 3, 4- 重合はそれぞれ 10%, 1.6%, 1.0% と Maynard¹⁾ らによって報告されている。ただし重合温度を 40°C とした場合に。

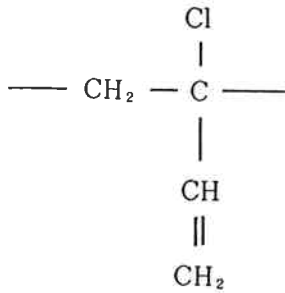
著者らはポリクロロペンについて、cis-1, 4- の定量を試みた。Ferguson²⁾ によれば trans C=C の IR 吸収は 1660.2cm^{-1} で cis のそれは 1652.2cm^{-1} である。かつそれらのモル吸光係数が測定されている。著者らは Perkin-Elmer 621型 赤外分光器を使用しクロロホルムを溶媒として測定した。その結果シス%は2~2%となり各々の分別試料について一定となっていない。これより著者らは cis-1, 4- 重合は Maynard¹⁾ らによ



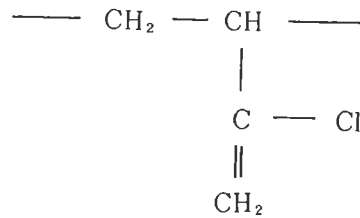
trans-1,4-polymerization



cis-1,4-polymerization



1, 2-polymerization



3, 4-polymerization

って報告されている程多量でなく、多くても2%以下と推定した。

つぎに1, 2-, 3, 4-構造単位の定量を行なった。その結果を Table 3, 4, 5 に記した。ここに用いたモル吸光係数は Maynard¹⁾ らの値を使用した。Table 3において1, 2-, 3, 4-構造単位がポリマーの分子量分布の中に均一に分布していることがわかる。このことより一般にいわれているごとく1, 2-結合で架橋するならば、架橋密度は分子量によらないと考えられる。

最後に重合温度の異なるポリクロロペン中の1, 2-, 3, 4-構造の量を測定した結果を Fig. 4 にプロットした。これによると重合温度が高くなるにつれて

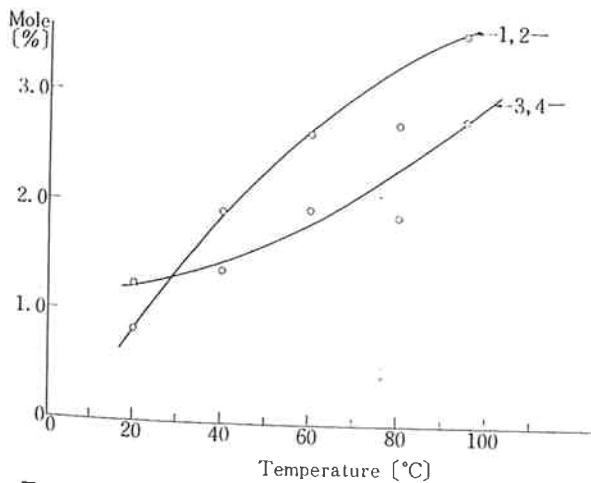


Fig. 4 IR Analysis of 1, 2- and 3, 4- polymerization units of polychloroprenes made at temperatures ranging from 20°C to 95°C

Table 3 1, 2- and 3, 4- polymerization units in fractions of polychloroprenes (Perkin-Elmer-621)

| Sample | 1, 2- units Mole % | 3, 4- units Mole % |
|--------------|--------------------|--------------------|
| Sample A 3-0 | .85 | .85 |
| 16 | .89 | .87 |
| 18 | .83 | .85 |
| 20 | .82 | .87 |
| 22 | .97 | .85 |
| Average | .87 | .86 |
| Sample N 4-0 | .94 | 1.27 |
| 7, 8, 9 | 1.04 | 1.12 |
| 14 | 1.04 | 1.27 |
| 16 | 1.08 | 1.28 |
| 18 | 1.15 | 1.18 |
| 20 | 1.08 | 1.26 |
| Average | 1.06 | 1.23 |
| Sample L 5-0 | .87 | 1.10 |
| 14 | .96 | .93 |
| 16 | .90 | .86 |
| 18 | .85 | 1.03 |
| 20 | .97 | .96 |
| 22 | .97 | 1.02 |
| 24 | .90 | .91 |
| 26 | .90 | 1.01 |
| Average | .92 | .98 |

Table 4 1, 2- and 3, 4- polymerization units of polychloroprenes made at temperatures ranging from 20°C to 95°C (Shimadzu AR-275)

| Polymerization temperature | 1, 2- units | 3, 4- units |
|----------------------------|-------------|-------------|
| 20° C | 0.85 | 1.25 |
| 40° C | 1.92 | 1.38 |
| 60° C | 2.64 | 1.95 |
| 80° C | 2.71 | 1.89 |
| 95° C | 3.55 | 2.77 |

Table 5 1, 2 and 3, 4 polymerization after mastication (Shimadzu AR-275)

| Sample and mastication time (min.) | 1, 2- units | 3, 4- units | |
|------------------------------------|-------------|-------------|------|
| Sample L | 0 | 1.82 | 1.55 |
| | 30 | 1.79 | 1.59 |
| Sample M | 0 | 1.64 | 1.20 |
| | 30 | 1.70 | 1.12 |
| | 60 | 1.54 | 1.11 |
| Sample N | 0 | 2.32 | 1.75 |
| | 30 | 2.23 | 1.61 |
| | 60 | 2.13 | 1.71 |

これらの量は増加し、したがって結晶化に必要な trans-1, 4-構造は減少する。また NMR スペクトルによると trans-1, 4-構造間の結合において、頭-尾結合も減少する。このように結晶化し得る構造単位の減少により高温で重合したものの程結晶化度が落ちると推論できる。

[5] ロール練りによる分子量分布の変化

ロール練りが分子量分布に及ぼす影響を GPC を用いて研究した。ロール練りの温度は正確に決めたものでなく、比較的高温で60分間練り、各時間毎に試料を得た。Fig. 5 に示すのがこの分子量分布の変化を示す GPC パターンである。また Table 5 にはそれらの 1, 2- 3, 4-構造の定量を行なっている。Fig. 5 からロール時間が増すにつれて高分子量域が次第に消失し、平均分子量が低下していくことが明瞭にわかる。これらの切断点が特異な点であるかどうかは Table 5 の 1, 2-, 3, 4-構造の量的変化がないことから、これらの特異

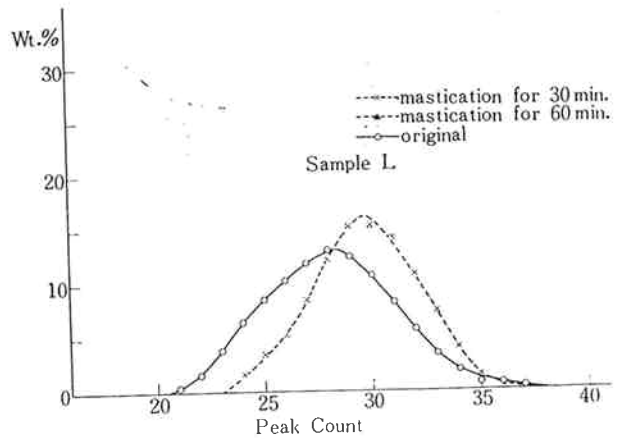


Fig. 5-A Variations of the molecular weight distribution for polychloroprene samples by mastication

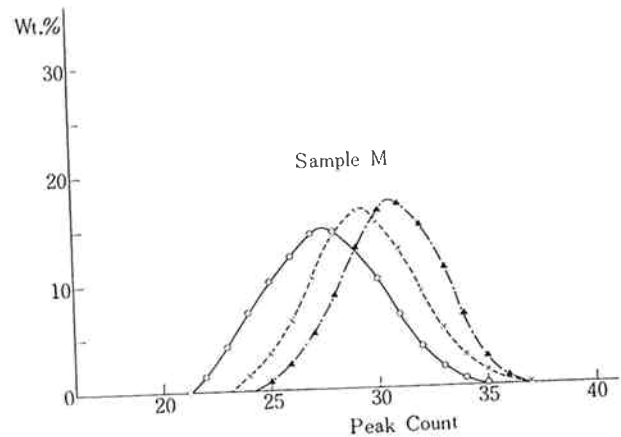


Fig. 5-B

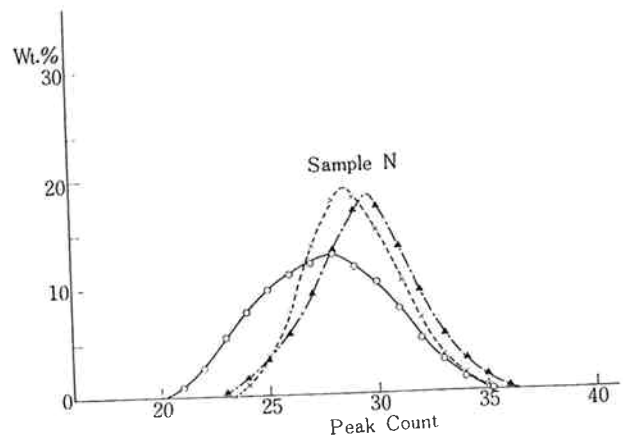


Fig. 5-C

点でなく主鎖中の任意な結合の切断と考えられる。最後に切断と同時に架橋が考えられる。L についての60分ロール練りはゲル化を起し溶媒に不溶となり GPC パターンが得られなかった。このことから他試料でも架橋が起

きていると考えられるが、Table 5 の 1, 2 結合の程度の変化では断定できない。

4. 結 論

以上市販ポリクロロペンについて、分子量、分子量分布および 1, 2-, 3, 4-構造を主とした構造上の研究を行なった。その結果、クロロペンモノマーのホモポリマー、あるいは数%の 1, 2-ジクロルブタジエン、スチレンとの共重合体である市販ポリクロロペンラバーにおいて粘度と分子量の関係、あるいは GPC の検量線の相違から分子の構造上の違いが明らかに存在すると考えられる。このことは 1, 2-, 3, 4-構造の量的相違からも推測される。

分子量、分子量分布についてカラムクロマト法、Gel Permeation Chromatography を用いて検討した。上に

述べたように構造上の相違から GPC の検量線を得るための標準試料としてはその測定される試料の分別物を用いなくてはならない。

文 献

- 1) J. T. Maynard and W. E. Mochel ; *J. Polymer Sci.*, **13**, 251 (1954).
- 2) R. C. Ferguson ; *Anal. Chem.*, **36**, 2204 (1964).
- 3) J. C. Moore ; *J. Polymer Sci.*, **A2**, 835 (1964).
- 4) 高木利治, 橋本 勉, 多田秀雄 ; “東洋曹達研究報告”, **9**, 57 (1965).
- 5) 遠藤隆一 ; “日本ゴム協会誌”, **33**, 872 (1960).
- 6) W. E. Mochel and J. B. Nichols ; *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 154 (1951).