

ロール素練りによるポリクロロプレンの 分子量分布の変化

高 木 利 治
橋 本 勉
川 崎 信 弘

Variation of Molecular Weight Distribution of Polychloroprene by Roll Mastication

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Nobuhiro Kawasaki

Variation of the molecular weight distribution of mercaptan-modified polychloroprene by roll mastication was followed by means of the GPC method.

Using the concept of stepwise reaction, an attempt was made to explain the mechanism that chain scission of polymer occurs mechanically in its center under a high shear stress by the assumption that the rate constant of the chain scission is proportional to the α -th power of the molecular weight, M_w^α .

1. 緒 言

オープンロールあるいはバンバリーミキサーによるゴムの可塑化¹⁾という現象を説明するために、高いずり応力における分子鎖の切断の機構については古くから多くの研究がなされてきている。そして現在では、高いずり応力下での分子鎖切断は機械的にその鎖の中央で生じ²⁾、高分子量物が切れ易く³⁾、さらにある臨界の分子量以下のものは切れない⁴⁾というのが定説となっているようである。しかしいずれの研究も平均的な量である $[\eta]$ あるいはムーニー粘度を基体として行なわれているにすぎず、詳細な切断のメカニズムについては未だ憶測の域を出ていないようである。

著者らは15°Cと75°Cとで重合した二種類のクロロプレングムについてオープンロールによる素練りを行ない、分子量分布の変化をGPCにより追跡した。

ゴムがロール間隙を通過する時に均一な高いずり応力を受けてその鎖の中央で切断し、切断の速度定数は分子量 M_w の α 乗に比例すると仮定して、逐次反応速度式を適用してGPC曲線の時間変化を説明しようと試みた。

分子鎖切断をずり応力が均一でないオープンロールで行なったこと、あるいは素練り中(60分間)にラジカル受容体を混入しなかったこと等について問題は残っているがGPC曲線の時間変化をある程度良い精度で説明することができた。

2. 実 験

[1] 試料調整

重合方法は文献⁵⁾に従ったので省略する。

試料は15°Cと75°Cとで重合した二種類で、ともにメルカプタン変成物である。ムーニー粘度およびGPC法から評価した物性値を Table 1 に記しておく。

Table 1 Characterization of unmasticated polychloroprenes.

Sample	Polymeriza- tion tempe- rature, °C	Mooney visco- sity ML ₁₊₄ at 100°	\bar{M}_w $\times 10^4$	\bar{M}_n $\times 10^4$	Q
CR ₁₅	15	76	77.6	25.2	3.07
CR ₇₅	75	56	71.7	16.7	4.28

[2] ロール素練り

ロールは東洋精機製 (8 inchφ×20 inch, 回転比 15 rpm/17 rpm) を用いた。ロール温度; 40~45°C, ロール間隔; 1.4mmの条件下で, 始めにゴムを300g投入して素練りを開始し, 逐次数gずつ切り取ってGPC測定用試料とした。素練り中にはラジカル受容体を混入しなかった。切り取った試料をただちにアイオノール0.1wt%を溶解しているテトラヒドロフランに0.5wt%だけ投入して溶解させ, 1昼夜放置後, アスベストフィルターを用いてN₂ガスで加圧口過したあとGPC測定を行なった。

[3] GPC測定

測定の詳細については既報文献⁶⁾に従った。使用カラムは 10⁷-10⁶-10⁵-10⁴ である。分子量および分子量分布の計算にはポリスチレンの検量線を利用した。GPC測定は島津製作所製1-A型で行なった。

3. 結 果

CR₇₅ 試料の素練りによる分子量分布曲線の時間変化の数例を示したのが Fig. 1 である。初期のうち分布

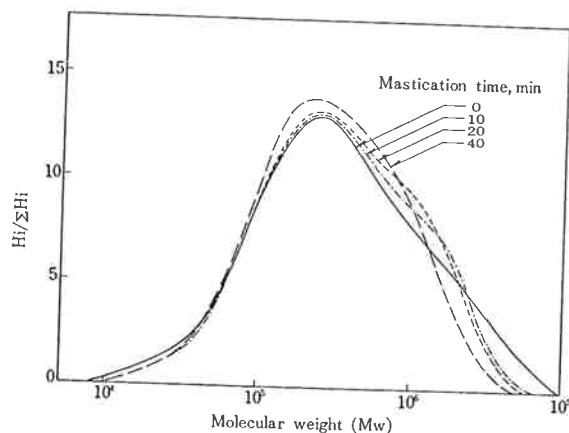


Fig. 1 Molecular weight distribution of various masticated samples and original sample of polychloroprene CR₇₅

曲線の高分子量側のすその部分が減少し, 同時に極大値の高分子量側に肩が現われてくる。これはロール間隙中の分子鎖の切断が高分子量物において著しいためだろう。そしてその肩は漸次低分子量側に移動し, 分子量約20万附近の極大値がその位置を変えずに向上するようである。つまり分子鎖の切断はある分子量 (この CR₇₅ ではおよそ20万) 以下では生じないのであろう⁷⁾。

Fig. 2 に GPC 法から算出した重量平均分子量 \bar{M}_w ,

数平均分子量 \bar{M}_N および分子量分布の拡がりを示す Q 値 ($=\bar{M}_w/\bar{M}_N$) の素練り時間による変化を示す。いずれの分子量も素練りの進行とともに低下するが, 次第に低下の度合は鈍くなり, ある値に収斂するようである。Q 値も低下し, 従って分子量分布はすどくなり, ある値に収斂する傾向が見られる³⁾。

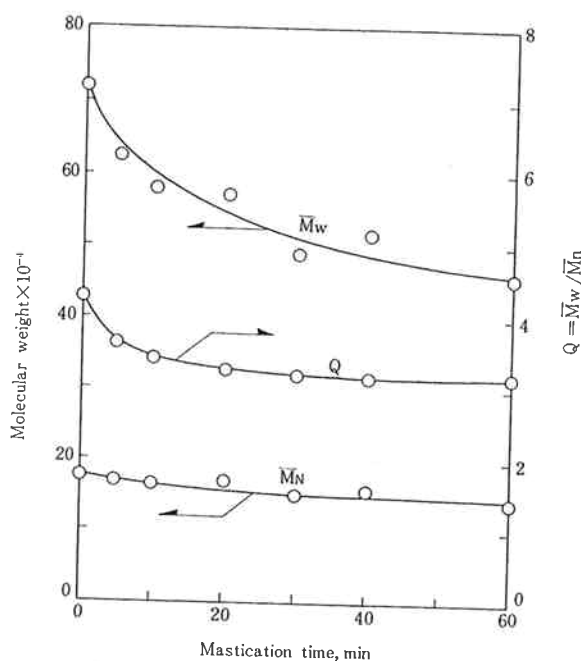


Fig. 2 Effect of mastication time on \bar{M}_w , \bar{M}_N and Q

4. 考 察

ポリマーの機械的切断の速度は経験的に $-dp(t)/dt = k [p(t) - p(\infty)]^n$; $p(t)$ は平均重合度^{8) 9)}などの式で与えられているが, あくまで経験式であり, また平均値にすぎず, したがって定数 k あるいは n の物理的意味が明瞭でないため切断の機構を考察するためには充分なものでない。

著者らは機械的分子鎖切断は鎖の中央で生じると仮定して次の速度式を考えた。

$$d\Phi_i/dt = k_{i-1}\Phi_{i-1} - k_i\Phi_i \quad (1)$$

これは分子量 $M_{w,i}$ の分率 Φ_i の消長を表わす式である。もちろん分子量の関係は

$$M_{w,i} = 2M_{w,i-1} \quad (2)$$

にある。(1)式の解は次のように表わされる。

$$\Phi_i = \sum_{x=1}^i \left[(-1)^x \frac{\prod_{y=x}^{n-1} k_y}{\prod_{z=x+1}^n (k_x - k_z)} \exp(-k_x t) \cdot \left(\sum_{a=1}^x \frac{\prod_{b=a}^{x-1} k_b}{\prod_{b=a}^{x-1} (k_b - k_x)} \Phi_{a,0} \right) \right]; \prod_{s=1}^n k_s = 1 \quad (t < s) \quad (3)$$

分子鎖はロール間隙通過中に受ける或るずり応力に耐えきれなくなって切断すると考えれば、分子鎖 i がうけるずり応力 τ_i は切断の速度定数 k_i を決めるであろう。したがって粘度に分子量の指数則を用いてずり応力を表示するならば、

$$\tau_i = KM_w^{\alpha} \dot{\gamma} \propto k_i \quad (4)$$

となるであろう。ここでロール間隙通過中のずり速度 $\dot{\gamma}$ は一定と考えている。Kは定数である。 $k_1 = k$ とすれば(2)および(4)の関係から k_i は次のようになる。

$$k_i = (1/2)^{(i-1)\alpha} k \quad (5)$$

以上の考え方で機械的切断による分子量分布の変化を説明しようと試みた。先ず Fig. 3 で Φ_i の評価法を概説する。図の点線は CR₇₅ の素練りしないものの分子量分布曲線である。分子鎖は中央で切断して、分子量がそ

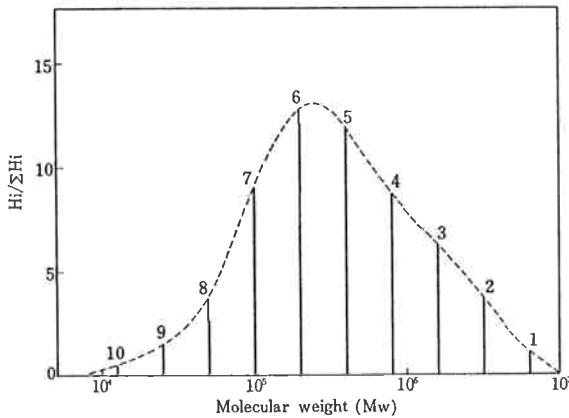


Fig. 3 Estimation of Molecular weight fraction Φ_i from GPC curve. Molecular weight : (1) 640×10^4 , (2) 320×10^4 , (3) 160×10^4 , (4) 80×10^4 , (5) 40×10^4 , (6) 20×10^4 , (7) 10×10^4 , (8) 5×10^4 , (9) $5/2 \times 10^4$, (10) $5/4 \times 10^4$

の半分である二本の鎖が生ずるという考えに立ち、粗い近似ではあるが、 64×10^5 , 32×10^5 , 16×10^5 , 8×10^5 , 4×10^5 , 2×10^5 , 1×10^5 , 5×10^4 , $5/2 \times 10^4$, $5/4 \times 10^4$ の分子量での曲線の値を各々の分子量 $M_{w,i}$ の分率 Φ_i

とした。もちろん $\sum_{i=1}^{10} \Phi_i = 1$ である。(3)式を用いるにあたり、分子量 2×10^5 のものはそれ以下には切断しないと仮定して、 $k_i = 0$ ($i = 6 \sim 10$) とした。電子計算機による試行錯誤を行ない、GPC曲線から評価した Φ_i の変化に(3)式を合わせたのが Fig. 4 である。計算曲線は $k = 0.12$, $\alpha = 1.50$ を用いている。 Φ_i の変化は良い精度で一致している。 α の1.50という値が、零ずり速度で成立する3.4という値より小さいのも妥当である¹⁰⁾。

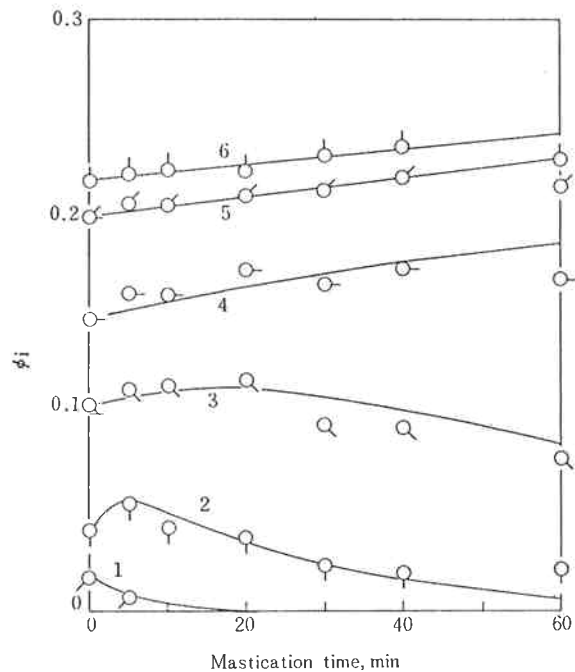


Fig. 4 Effect of mastication of polychloroprene CR₇₅ on the fraction of each molecular weight. Calculated values are for $\alpha = 1.50$, $k = 0.12$

同様の手順で CR₁₅ について求めたのが Fig. 5 である。CR₇₅ に見られるほどの良い一致は見られないが、 Φ_i の変化の傾向を(3)式は十分に満足しているようである。Fig.5 の計算では切断の分子量限界値は仮定していない。

以上の結果および考察は、分子鎖の機械的切断がその鎖の中央で生じるといふ考えの必要条件を満たすものであろう。この考えを満足させるための充分条件は未だ提出されていない。しかし少なくとも今回著者らが用いた試料に関してはその分子量分布の変化を定量的に予想できるわけであり、したがってロール素練りによるレオロジカルな挙動の変化を予測し、工程管理を行なうことができるであろう。そしてそのために用いる k と α というパラメーターに物理的意味を持ち込むことができたと思

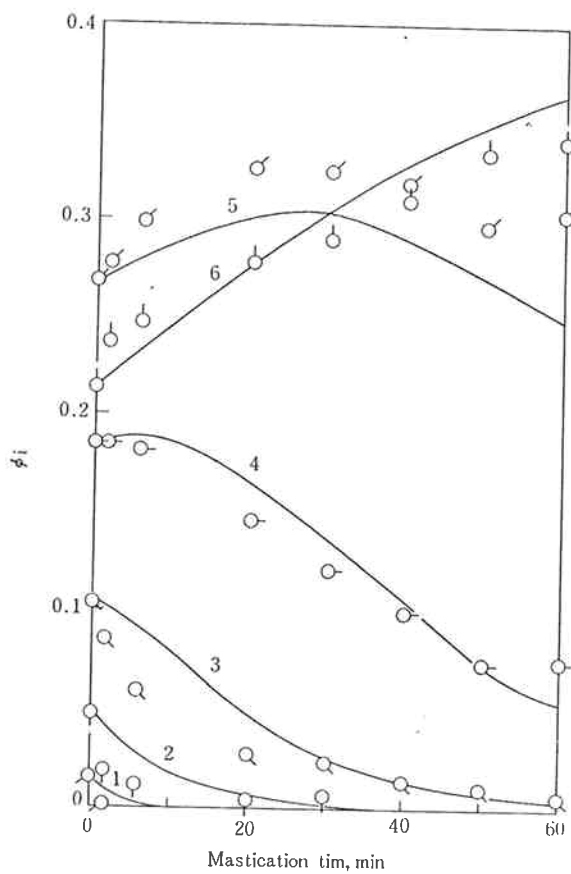


Fig. 5 Effect of mastication of polychloroprene CR₁₅ on the fraction of each molecular weight. Calculated values are for $\alpha=1.00$, $k=0.12$

えている。

最後にGPC曲線のデータを提供して下さい木戸研究員に深謝致します。

文 献

- 1) 高分子学会編；“ゴムの性質と加工”，地人書館(1966).
- 2) F. Buche ; *J. Appl. Polymer Sci.*, 4, 101 (1960).
- 3) 本間, 田形, 日比野；“日本ゴム協会誌”，41, No. 4, 242 (1968).
- 4) H. H. G. Jellinek；“Degradation of Vinyl Polymers”, Academic Press, New York (1955).
- 5) 清水, 鳴井, 弘中；“東洋曹達研究報告”，12, No. 1, 29 (1968).
- 6) 高木, 橋本, 木戸；“東洋曹達研究報告”，13, No. 1, 36 (1969).
- 7) 高木, 橋本, 川崎, 木戸；“高分子学会第19回年次大会発表”，23 C15 (1970).
- 8) 古沢, 小出, 後藤；“高分子化学”，10, No. 98, 263 (1952).
- 9) 草水, 前川, 二宮, 怡土；“日本ゴム協会誌”，36, No. 9, 777 (1963).
- 10) H. P. Schreiber, E. B. Bagley and D. C. West ; *Polymer*, 4, 355, 365 (1963).