

## クロロプレンゴムの安定化に関する研究 (第1報)

## pH Method による脱塩酸の検討

天 野 秀 昭  
佐 藤 昌 利

## Studies on the Stabilization of Chloroprene Rubbers Part I

## Thermal Dehydrochlorination Studies by the pH Method

Hideaki AMANO  
Masatoshi SATO

Thermal degradation studies were performed on Chloroprene rubbers (CR) by determining the amounts of evolved hydrogen chloride by the pH method. Results are summarized below:

1) Induction times and apparent activation energies for the thermal dehydrochlorination of CR, determined by the present method at temperatures below 155°C, agreed well with those obtained by the JIS K-6723 method.

2) Apparent activation energies for the dehydrochlorination of Skyprene B-30 and R-22, estimated from rate data at temperatures between 120°C and 190°C, were found to be approximately 24 kcal/mol, close to the value (23 kcal/mol) reported for the cure of Neoprene W with zinc oxide/ethylenethiourea as accelerator.

3) Mastication within 30 min does not seem to have effect upon the degradation behaviours of CR.

4) Initiation step in the thermal degradation presumably involves the elimination of hydrogen chloride from the activated 1, 2-positions, propagation cycles gradually extending to the other sites of the molecules. In the presence of magnesium oxide which can react with hydrogen chloride liberated, a pronounced retarding effect was observed.

## 1. ま え が き

クロロプレンゴム (以下CRと略す) はポリ塩化ビニルと同様、高温においては脱塩酸をともなって酸化劣化を起すことがよく知られている。この脱塩酸の測定方法として塩素を含むプラスチックについては、ASTM D-793「Short-Time Stability at Elevated Temperatures of Plastics Containing Chlorine」および JIS K-6723「軟質塩化ビニルコンパウンド」に試験法が記載されているが、ゴム関係には見当らず、塩素を含むゴムについて研究する場合これらの試験法を利用している。鳥居<sup>1)</sup>らはCRの熱分解の研究をASTM D-793の方法で検討した。

本報では多田<sup>2)</sup>らがエチレン-酢酸ビニル共重合体の熱劣化の研究において用いたpH methodに従ってCRの脱塩酸について検討した。pH methodのゴムへの適用は山田<sup>3)</sup>らがエピクロロヒドリンゴムについて実施しているが、CRにはまだ行なわれていない。

本実験はメルカプタン変性およびイオウ変性のCRについて、加熱温度、素練り、酸受容体の添加による脱塩酸への影響について検討した。

## 2. 実 験

## 〔1〕試 料

実験に用いたCRの特性をTable 1に示した。

Table 1 Properties of polymer samples

General properties	Chloroprene rubber	
	Skyprene B-30	Skyprene R-22
Composition	Mercaptan-modified	Sulfur-modified
Specific Gravity	1.23	1.23
Crystallinity	Medium-low	Medium
Mooney Viscosity	48	50 (at time of production)
ML <sub>1+4</sub> (100°C)		

## 〔2〕 試料の調整

チップ状の原料ゴム 250 g をロール温度 50°C, ニッ

プ 1.4 mm の条件でロール (8' 試験ロール) にまきつけずに 10 回通し, 均一化し 1 mm × 1 mm × 5 mm 程度に細断後試料とした。ロール素練りおよび MgO を添加した試料はニッ 1 mm で分出し後, 1 mm × 1 mm × 5 mm 程度に細断した。原料ゴムの精製は CR をベンゼンに溶解後メタノール中に再沈させる方法で行なった。

## 〔3〕 実験装置

pH method に用いた装置を Fig. 1 に示す。

圧縮空気ボンベ①から空気をベローズ式減圧弁②で流量調節し, バッファークラム③, シリカゲルカラム④を通し水分を除去後, 分解用平底試験⑥に送りこむ。加熱はシリコンオイルバス⑤で 120~190°C の範囲で行なっ

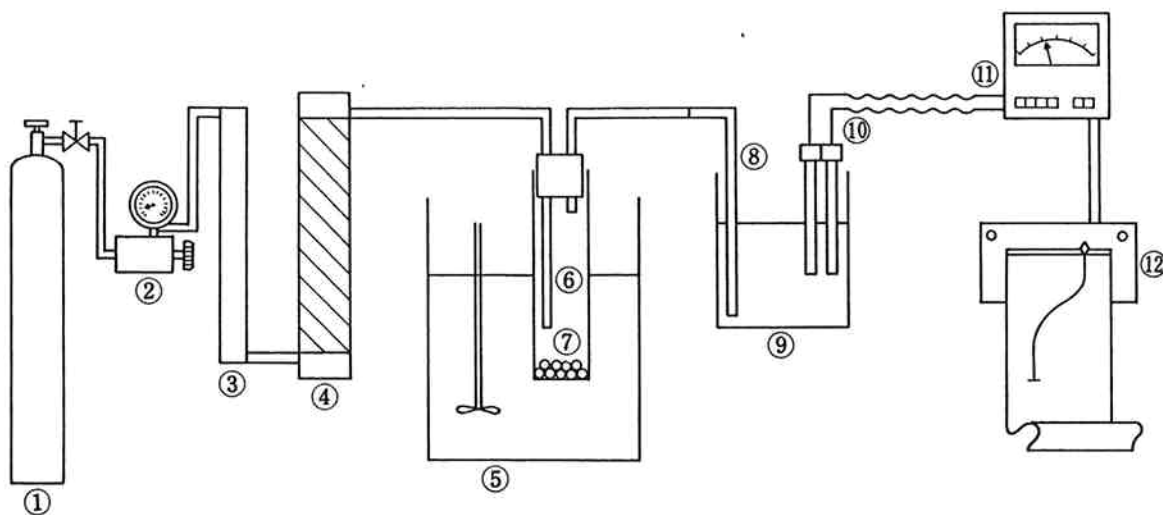


Fig. 1 pH Method Apparatus

- ① Air Bomb ② Flow control valve ③ Buffer Column ④ Silica gel column ⑤ Silicon oil bath  
⑥ Flat-bottomed test tube ⑦ Sample ⑧ 4mmφ Polyethylene pipe ⑨ pH measuring cell  
⑩ pH meter electrode ⑪ pH meter ⑫ Recorder

た。試料から発生した塩酸は空気吹込用パイプ⑧を通過して, 200ml のポリエチレン製ビーカー⑨の 0.1 N KCl 溶液中に導入され, 溶液の pH 変化を pH 測定電極⑩, pH メーター⑪で測定し, 記録計⑫に記録させる。熱分解用試験管は内径 15mmφ, 高さ 140mm の平底活栓付試験管を使用し, 空気吹込管の先端が底より 20mm 上の位置になるようにした。

## 〔4〕 実験操作

Fig. 1 の装置を組み立て空気流量を調節する。pH メーターを標準 pH 溶液で調整し, 0.1 N KCl 溶液中に測定電極をセットする。からの分解用試験管を取り付けて一定流量の空気を pH 測定液中に吹き込み, pH 6.0~6.5 に調整し安定した後に, 試料の入った試験管にかえ, シリコンオイル中に 50mm の深さまで浸すと同時に溶液の pH 値を記録させる。

## 3. 実験結果および考察

## 〔1〕 pH method による脱塩酸の解析

多田<sup>2)</sup>らは pH 4.6 に達する時間をエチレン-酢酸ビニル共重合体の熱劣化の尺度としているが, ここでは Fig. 2 に示す pH 値の時間変化から脱塩酸誘導時間 (脱塩酸開始時間) および脱塩酸反応速度を求めた。

脱塩酸誘導時間: pH 値の最大変化部に接線を引き実験開始時の pH 値の延長線との交点 A の時間を脱塩酸誘導時間とした。

脱塩酸反応速度: 脱塩酸誘導時間を求めるときに使用した pH 値最大変化部の接線の勾配 (単位時間当りの pH 値の変化量) を脱塩酸反応速度とした。Fig. 2 に示すように pH 値を塩酸発生量に換算し直線の勾配から脱塩酸反応速度 (単位時間当り

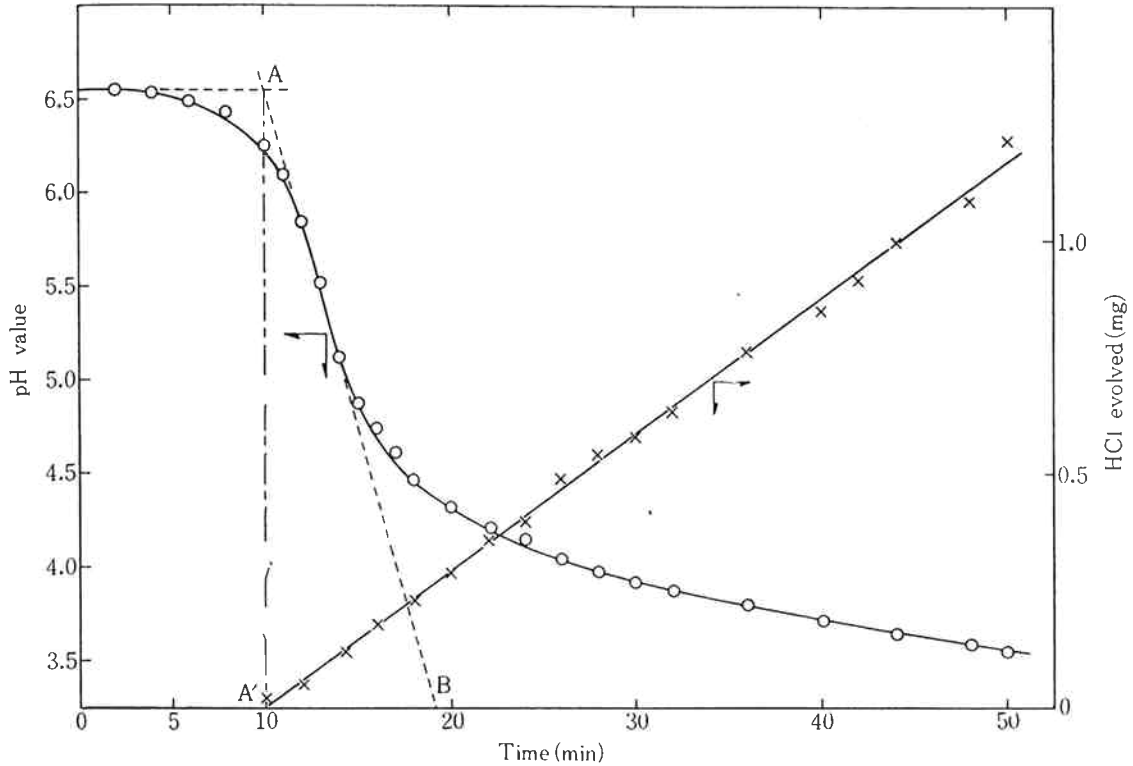


Fig. 2 Variation of pH value and HCl evolution with time for Skyprene B-30 at 150°C. A, A'; Induction time of dehydrochlorination, AB: Rate of dehydrochlorination

の塩酸量)を求めることができるが、ここでは pH 値の変化量で表わした。pH 値からの反応速度は脱塩酸初期の速度を示す。

実験条件は脱塩酸誘導時間が JIS K-6723 で求めた脱塩酸時間と一致するように設定した。空気流量 100 ml/min, 試料 0.5 g, pH 測定用 0.1 N KCl 溶液量 100ml において、Table 2 に示すように pH method と JIS 法とはかなりよく一致した。したがって以後は上記の条件ですべて実験を行なった。

〔2〕CRの脱塩酸—温度の影響

スカイプレン B-30, B-30精製品および R-22 について加熱温度をかえて時間と pH 値の関係を求めた。Fig. 3 に B-30, B-30精製品, Fig. 4 に R-22の結果を示す。B-30, R-22とも170°C以上になると急激に pH 値は低下し、精製品では約 30°C 低い温度で原料ゴムと同様な pH 値の低下を示し明らかに安定剤の効果が認められる。

Fig. 3, Fig. 4 から求めた脱塩酸誘導時間および脱塩酸反応速度と温度との関係をそれぞれ Fig-5, Fig-6 に示す。B-30とR-22との誘導時間を比較すると150°C以下では R-22の方が短かく脱塩酸し易い。このことは一般にいわれているイオウ変性CRの方がメルカプタン変性CRに比べて貯蔵安定性において劣る事実と一致す

Table 2 Comparison of induction times of dehydrochlorination determined by pH method and JIS method

Sample number	Induction time of dehydrochlorination (min)	
	pH method *1	JIS method *2
1	10.3	9.8
2	10.5	9.9
3	10.8	10.0
4	10.8	10.0
5	10.8	10.1
6	10.9	10.3
7	11.0	10.4
8	11.1	10.5
9	11.5	10.5
10	11.7	10.8
$\bar{x}$	10.9	10.2
$\sigma$	± 0.4	± 0.3

\*1 Sample : 0.5g (B-30), Temp : 150°C, Air flow rate : 100 ml/min. 0.1N KCl soln : 100ml  
 \*2 Sample : 0.5g (B-30), Temp : 150°C.

る。原料ゴムから安定剤を除去するとさらに脱塩酸は起こり易くなる。いずれの試料においても誘導時間の温度

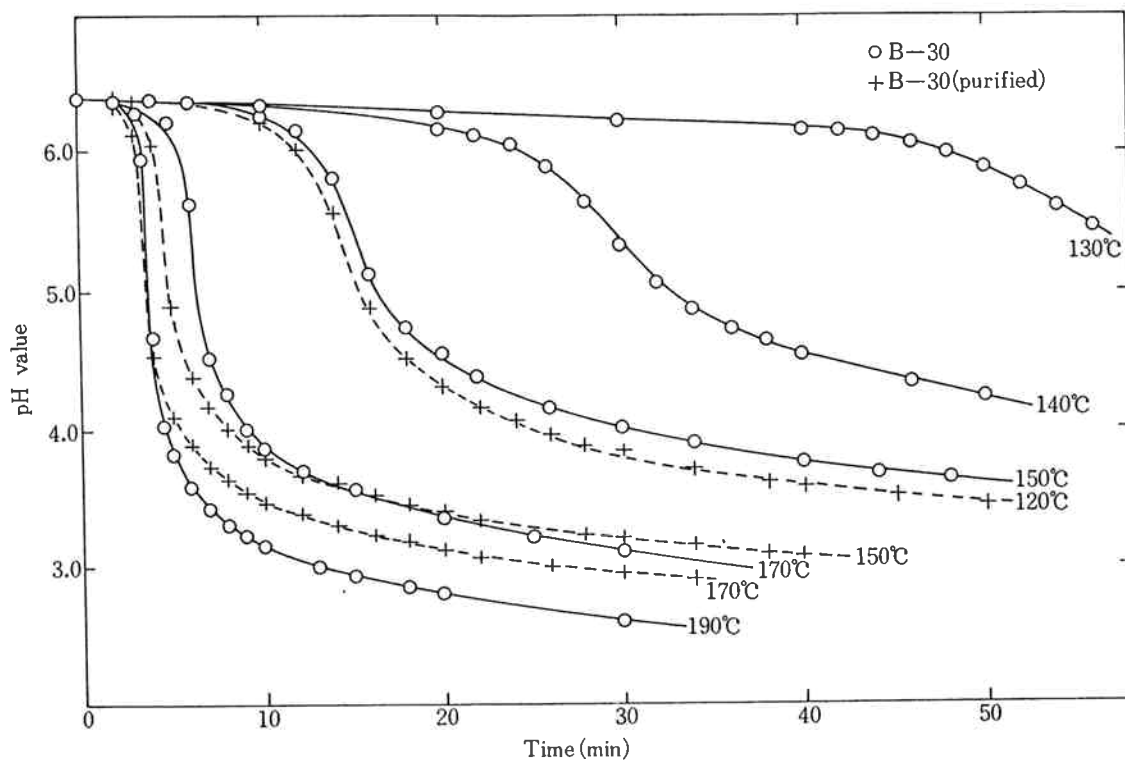


Fig. 3 Variation of pH value with time for B-30 and purified B-30 at various temperatures

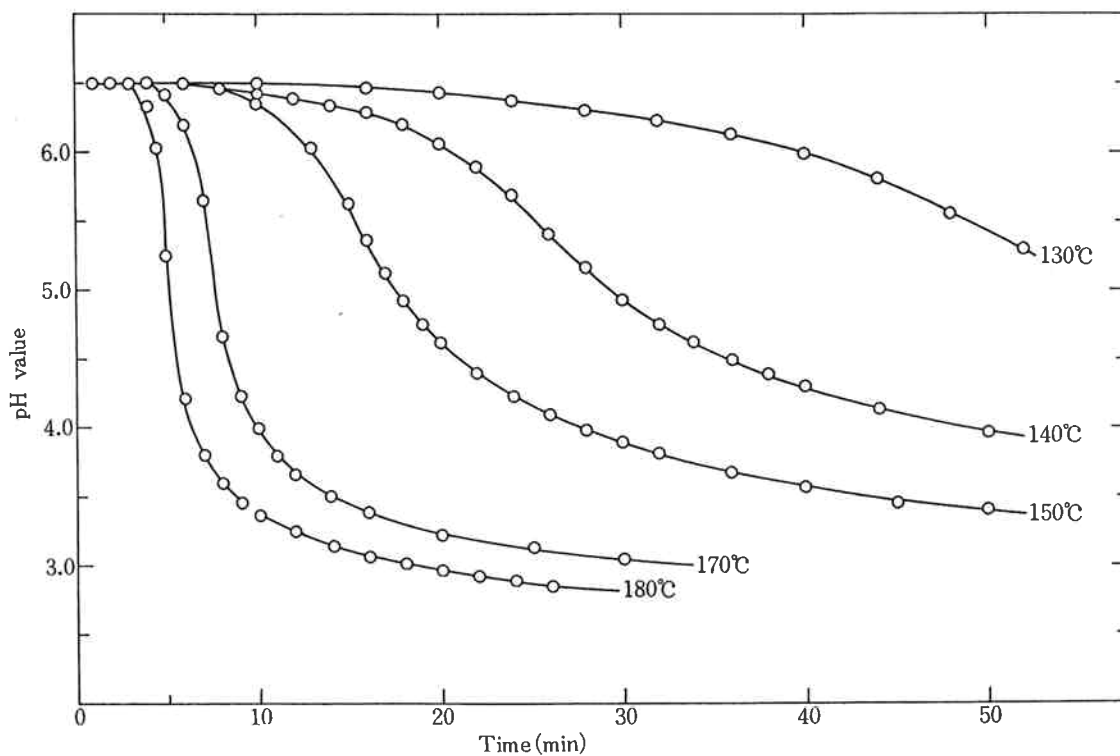


Fig. 4 Variation of pH value with time for R-22 at various temperatures

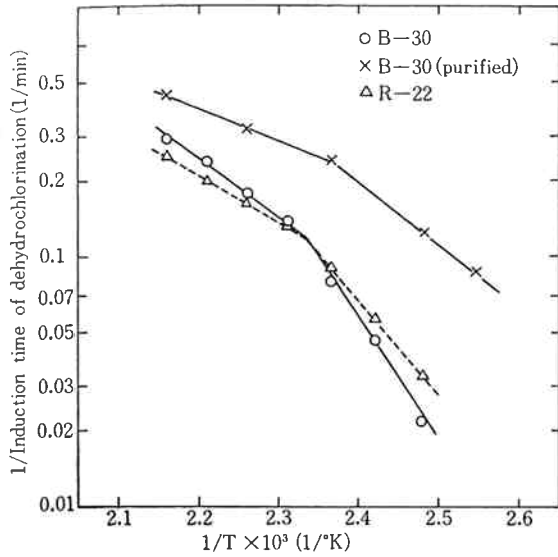


Fig. 5 Induction time of dehydrochlorination vs. temperature for B-30, B-30 purified and R-22

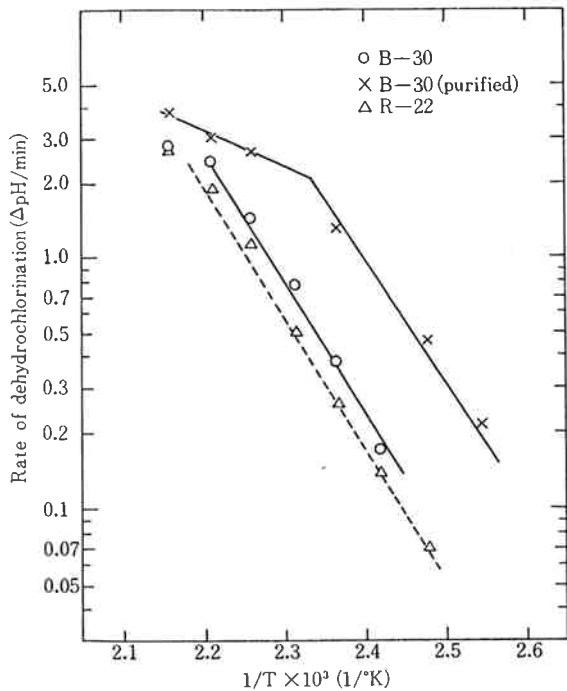


Fig. 6 Rate of dehydrochlorination vs. temperature for B-30, B-30 purified and R-22

依存性が $155^{\circ}\text{C}$ 付近で変わっており、これはCRの熱天秤での重量減が脱塩酸の終了する $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ までに2段階にわたって起こる現象と一致し、またCR中の反応性の大きいアリル型の塩素を含む1, 2結合量がpH値の低下とともに減少することから分子鎖中の塩素の反応性の差により脱塩酸の程度が異なるためと考えられる。 $155^{\circ}\text{C}$ 以下でのpH methodによる見かけの誘導時間の

活性化エネルギーを求めると $22.8\text{ Kcal/mol}$ でJIS K-6723法での $22.4\text{ Kcal/mol}$ とよく一致した。

脱塩酸反応速度はB-30の方がR-22に比べて多少早くなっている。脱塩酸量から反応速度を調べると、初期においてはB-30の方が早い時間経過とともにR-22の方が速度は早くなった。精製することにより、反応速度は著しく早くなる。pH methodによる見かけの反応速度の活性化エネルギーはB-30で $23.6\text{ Kcal/mol}$ 、R-22で $24.0\text{ kcal/mol}$ 、B-30精製品で $21.9\text{ Kcal/mol}$ ( $120^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ )となり、牛尾<sup>4)</sup>らがネオプレンWのZnO—促進剤#22系で求めた加硫反応速度の活性化エネルギー $22.6\text{ Kcal/mol}$ とほぼ一致し、両者の間に密接なる関係があることが推定される。

〔3〕 CRの脱塩酸—素練りの影響

素練りがCRの脱塩酸に与える影響を調べた。結果をFig. 7, Fig. 8に示す。B-30, R-22とも素練り30分程

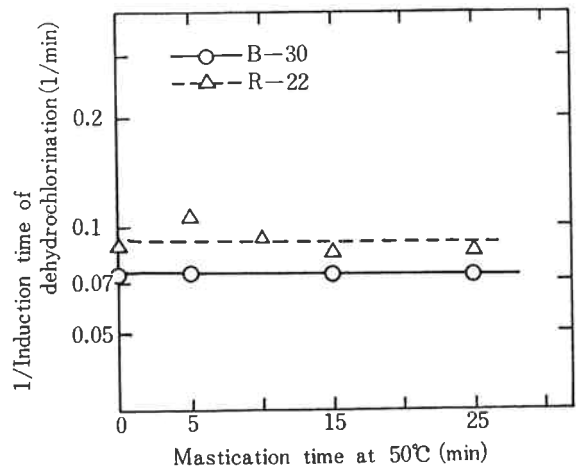


Fig. 7 Effect of mastication time on induction time of dehydrochlorination for B-30 and R-22 at  $150^{\circ}\text{C}$

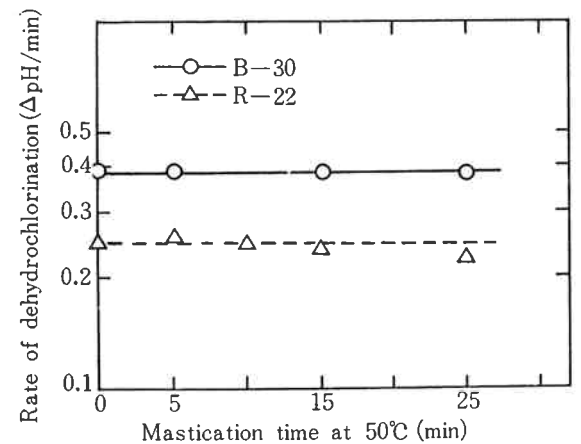


Fig. 8 Effect of mastication time on rate of dehydrochlorination for B-30 and R-22 at  $150^{\circ}\text{C}$

度では、脱塩酸誘導時間および脱塩酸反応速度にほとんど影響を与えないと考えられる。

#### [4] CRの脱塩酸—MgO 添加の影響

CRを加硫する時酸受容体として MgO を配合しており、MgO の添加が脱塩酸に与える影響を調べた。

Fig. 9 に B-30 についての脱塩酸誘導時間および脱塩酸

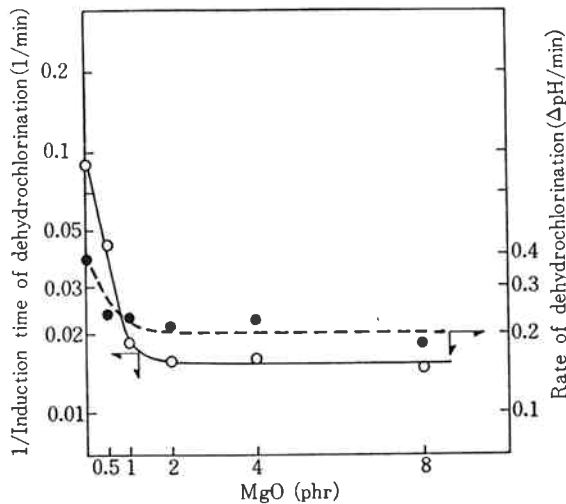


Fig. 9 Effect of MgO on induction time and rate of dehydrochlorination for B-30 at 150°C

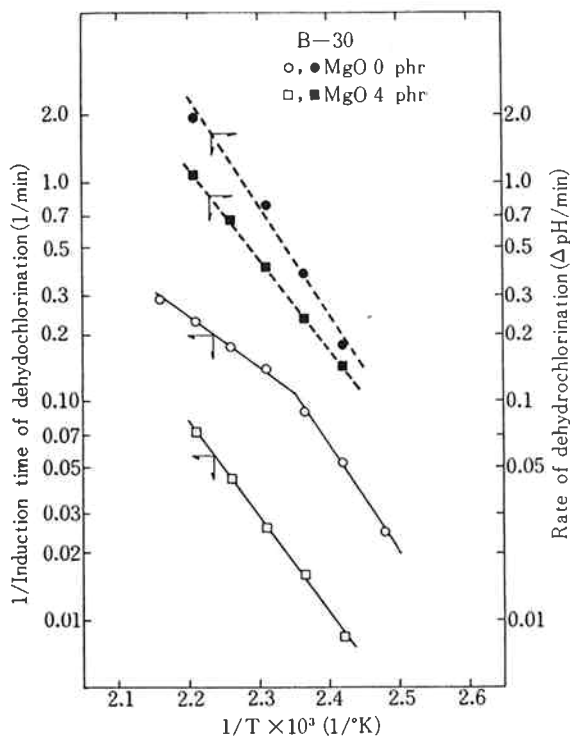


Fig. 10 Induction time and rate of dehydrochlorination vs. temperatures for B-30 containing MgO 4 phr

反応速度と MgO 添加量との関係を示す。誘導時間は MgO を添加すると長くなるが、MgO 2 phr 以上では一定となった。反応速度は MgO の添加により多少遅くなるが、MgO 2 phr 以上で一定となった。MgO 添加で誘導時間が長くなるのは、MgO が CR から発生する塩酸を捕捉するため、一方 MgO 2 phr 以上で、誘導時間が一定になるのは多量の塩酸が一時に発生するためと考えられる。いいかえれば、MgO 2 phr に相当する誘導時間までは反応性の大きい 1, 2 結合から塩酸が発生し、その後はその他の結合から同時に塩酸が発生するものと推定される。

B-30 に MgO 4 phr 添加したときの誘導時間および反応速度と温度との関係を Fig. 10 に示す。低温での見かけの反応速度の活性化エネルギーを求めると 18.9 Kcal/mol で MgO 0 phr に比べて多少小さい。

#### 4. ま と め

CRの安定化に関する研究の一環として pH method により、CRの脱塩酸について検討した。その結果つぎのことがわかった。

- (1) pH method で求めた脱塩酸誘導時間および見かけの誘導時間の活性化エネルギーは JIS K-6723 法でのそれらとよく一致する。
- (2) B-30 および R-22 の見かけの脱塩酸反応速度の活性化エネルギーは pH method からは約 24 Kcal/mol となり CR の加硫 (ZnO—促進剤#22 系) 時の見かけの反応速度の活性エネルギー 23 Kcal/mol と一致した。
- (3) 素練りは 30 分程度では CR の脱塩酸にほとんど影響しない。
- (4) CR の脱塩酸は、反応性の大きい 1, 2 結合から優先的に起こり、続いて他の結合から発生する。初期の脱塩酸の段階において MgO は酸受容体として有効に働くことがわかった。

(日本ゴム協会第41回通常総会発表)

#### 文 献

- 1) 鳥居, 星井, 一色; “日ゴム協会誌”, 29, 3 (1956).
- 2) 多田, 入海, 江村, 井本, 小坂; “東洋曹達研究報告”, 12, 105 (1968).
- 3) 山田, 新井, 増田; “日ゴム協会誌”, 46, 404 (1973).
- 4) 牛尾, 吉川; “日ゴム協会誌”, 31, 276 (1958).