

クロルスルホン化ポリエチレンの一次構造解析

岡田忠之司
藤本浩辰
中川辰司

Analysis of Primary Structures of Chlorosulfonated Polyethylenes

Tadashi OKADA
Hiroyuki FUJIMOTO
Tatsushi NAKAGAWA

The microstructures of chlorosulfonated polyethylenes (CSPE) were characterized by ^{13}C NMR. The pentad sequence- $(\text{CH}_2)_5-$ was confirmed by the analysis of methylene carbon absorptions and the chlorine distribution was found to lie between regular and random distributions.

When chlorosulfonated between 90° and 110°C, the regularity of chlorine distribution was improved appreciably as the reaction temperature decreased. The reactivity of sulfonyl chloride toward polyethylenes was strongly dependent on the solvents used and chlorine atoms were distributed more regularly in CSPE obtained in aromatic solvents than that obtained in carbon tetrachloride.

1. はじめに

CSPE は、他のジエン系ゴムに比較して、耐候性、耐オゾン性、耐熱性、耐炎性、耐油性等に優れ、更に着色安定性や気体透過率も低く、耐摩耗性など機械的性質も優れた特殊ゴムとして注目されている。

CSPE は、ポリエチレン (PE) をベースにして、 Cl_2 と SO_2 との反応、あるいは、 SO_2Cl_2 との反応によって得られる加硫可能なエラストマーであり、物性は、ベースポリエチレンの種類、Cl, S 含量によって支配される。特に、ポリエチレンの結晶性は塩素化により、低下するが、ミクロ構造的には PE への塩素の導入のされ方、即ち、CSPE 中の塩素の分布によって異なるものと考えられる。

本研究では、 ^{13}C -NMR による CSPE の一次構造解析を行い、更に、CSPE 中の塩素の分布と反応条件との対応を検討したので報告する。

2. 実験

[1] 試料

Table. 1 に用いた Dupont 社の「ハイパロン」および、試作品のベースポリエチレン、反応温度、Cl, S 含量、 T_g を示す。

[2] ^{13}C -NMR 測定

CSPE は、すべて、ベンゼン- d_6 に溶解させ、濃度 20~30% (wt/v) とした。装置は、日本電子製 JNM-FX-100 (25.05 MHz) を用い、60°C で測定した。パルス条件として、パルス巾 : 6 μsec 、パルス間隔 : 15 sec、積算回数 700~3000 回とした。

3. 結果および考察

[1] ^{13}C -NMR スペクトルの帰属

Fig. 1 に、ハイパロン 20, 45、および比較用に塩素化ポリエチレン (CPE) の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。

Table 1 CSPE Samples

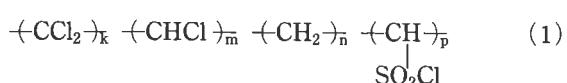
Type*	PE	RT (°C)	Cl (%)	S (%)	Tg (°C)
Hyparon 20			29	1.4	
Hyparon 30			43	1.1	
Hyparon 40			35	1.0	
Hyparon 45			25	1.0	
Hyparon 48			43	1.0	
165-1	LDPE		8.6	0	
165-2	"		29.5	1.3	
165-3	"		36.8	—	
165-4	"		40.8	1.1	
3000-1	HDPE		25.2	—	
3000-2	"		35.0	0.7	
3000-3	"		37.8	0.7	
BS-1	"	90	35.7	0.6	-16.5
BS-2	"	90	36.1	0.9	-15.0
BS-3	"	90	36.2	1.1	-16.0
BS-4	"	95	35.9	0.9	-15.5
BS-5	"	95	36.2	0.8	-15.5
BS-6	"	100	35.6	1.1	-15.0
BS-7	"	100	35.7	1.2	-15.5
BS-8	"	105	35.9	1.2	-12.5
BS-9	"	110	36.2	1.0	-12.5
A-1	"	110	33.1	1.0	
A-2	"	100	35.6	0.4	
C-1	"	100	36.1	0.7	
C-2	"	100	36.2	0.3	
C-3	"	100	36.4	0.2	
C-4	"	100	33.9	1.8	

* Chlorosulfonated solvent:CCl₄ (Hyparon, 165, BS), C₆H₅Cl (A), C₆H₆ (C)

Fig. 1(a) に示されるハイパロン20のベース PE は、低密度ポリエチレン (LDPE) と言われており、一般に短鎖分岐として存在するブチル、エチル分岐の末端メチルが、δ=14, 11 ppm 付近に測定されている¹⁾。

一方、Fig. 1(b) に示されるハイパロン45のベース PE は、高密度ポリエチレン (HDPE) と言われており、上記短鎖分岐の末端メチル炭素は観測されていない。

CSPE の一般構造は下記式でも与えられます。



SO₂Cl 基は架橋点となり、-SO₂Cl が結合している炭素は、Fig. 1(c) の塩素化ポリエチレン (CPE) との比較から、δ=77 ppm のピークに帰属されます。従って、このピーク強度は S 含量に依存しております。ハイパロン中の S 含量は Table 1 からわかるように 2% 以下で

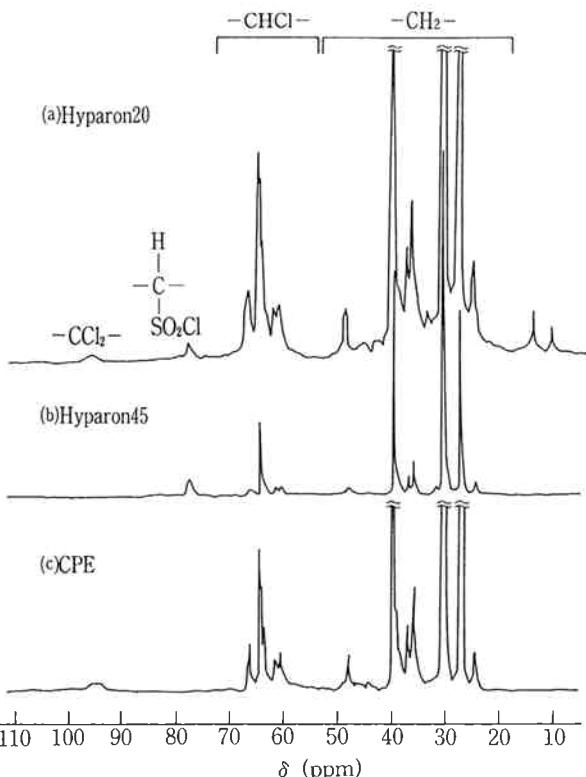


Fig. 1 ¹³C-NMR Spectra of CSPE (Hyparon) and CPE in C₆D₆

あり、CSPE と CPE とは Fig. 1 に見られるように類似のスペクトルパターンを示す。従って Keller 等による CPE のスペクトル帰属を用いると²⁾ Fig. 1において低磁場から δ=95 ppm は +CCl₂+ に、δ=55~70 ppm は +CHCl+ に、δ=20~50 ppm は +CH₂+ 炭素に帰属される。Keller 等による CPE の測定結果によると²⁾、-CCl₂- 炭素は δ=95 ppm 附近にあり、Fig. 1(b) から明らかのようにハイパロン45 (Cl 量=25%, S=1%) では殆んど存在しない。CSPE の一般構造式(1)において K=0 として -CH₂-, -CHCl-, -CH(SO₂Cl)- の面積強度から Cl 含量を逆算すると Cl=25.3% の値を得た。この値は元素分析値25%とよい一致を示している。従って、Fig. 1(b) のハイパロン45において構造式(1)における Cl, S 含量は次式で表される。

$$\frac{35.5(m+p)}{48.5m+14n+112.5p} = \frac{25}{100} \quad (2)$$

$$\frac{32p}{48.5m+14n+112.5p} = \frac{1}{100} \quad (3)$$

$$48.5m+14n+112.5p=100 \quad (4)$$

(2), (3), (4)式より、

$$p=0.031, m=0.673, n=4.562$$

これらの値より、さらに -SO₂Cl の存在する mol%

を計算すると0.59%であり、NMRピーク強度の測定誤差を±1.0%と考えると上記の0.59%の値は誤差範囲に入る。従ってCSPEスペクトルの帰属をCPEスペクトル帰属に基づいて行つてもスペクトル強度的には問題はない。HDPE中の $-\text{CH}_2-$ の化学シフト値 $\delta=30\text{ ppm}$ であり¹⁾、 $-\text{CCl}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ の炭素の化学シフト値は各々 $\delta=95\text{ ppm}$ 、 $\delta=62\text{ ppm} \pm 7\text{ ppm}$ であり、

Table 2 Chemical Shifts and Assignments of Methylene Carbon in CSPE

		Sequence		
Pentad	δ_{calcd}	heptad	δ_{calcd}	δ_{obsd}
10001	23.8	1100011	23.0	
		0100011	23.4	23.5
		0100010	23.8	
00001	26.9	1000011	26.1	25.2
		1000010	26.5	26.5
		0000011		
00000	30.0	0000010	26.9	
		1000001	29.2	29.3
		0000001	29.6	
10011	32.8	0000000	30.0	30.0
		1100111	32.0	31.6
		0100111	32.4	32.5
01001	35.9	1100110	32.8	
		0100110	35.1	34.5
		0000111		
11000	35.9	1000110	35.5	35.6
		1100100		
		0100101		
01000	39.0	0000110	35.9	35.9
		0010010		
		1000101	38.2	38.1
11011	41.8	0010001	38.6	38.6
		0000101		
		0010010	38.9	
11010	44.9	1110111	41.0	
		0110111	41.4	
		0110110	41.8	
01010	48.0	1010111	44.1	
		0010111	44.5	43.4
		1010110	44.7	
		1010101	47.2	47.2
		0010101	47.6	
		0010100	48.0	48.0

$-\text{CH}_2-$ のHが1個Clと置換すると低磁場側に約32ppmシフトする。従つてGrant & Paul³⁾の類似経験式を用いて $-\text{CH}_2-$ の分裂したピークのスペクトルの帰属を試みた。

$$p = \alpha + \sum_l A_l m_l l \quad (5)$$

α = HDPE中の CH_2 の化学シフト値

A_l = 注目している炭素から l 位の炭素に結合している塩素数

m_l = 注目している炭素から l 位に結合しているClのShielding Factor

Fig. 1(b)のハイパロン45(Cl=25%)のスペクトルにおいて、 $\delta=26.9\text{ ppm}$ 、 $\delta=39.0\text{ ppm}$ のピークはエチレン一塩ビ共重合体のスペクトルの比較から⁴⁾、Clの結合している炭素から α 位、 β 位の炭素に帰属される。即ち、



又、1-ジクロルヘプタンにおいてセンター $-\text{CH}_2-$ の化学シフト値は⁵⁾



これらの化学シフト値と結合Cl数を(5)式に代入すると、

$$m\alpha=9.0, \quad m\beta=-3.1, \quad m\gamma=-0.4$$

これらのパラメーターを用いて(5)式より各heptad Sequenceの中央メチル炭素の化学シフト値を計算した。その値をTable 2に示す。Table 2には実測ピ

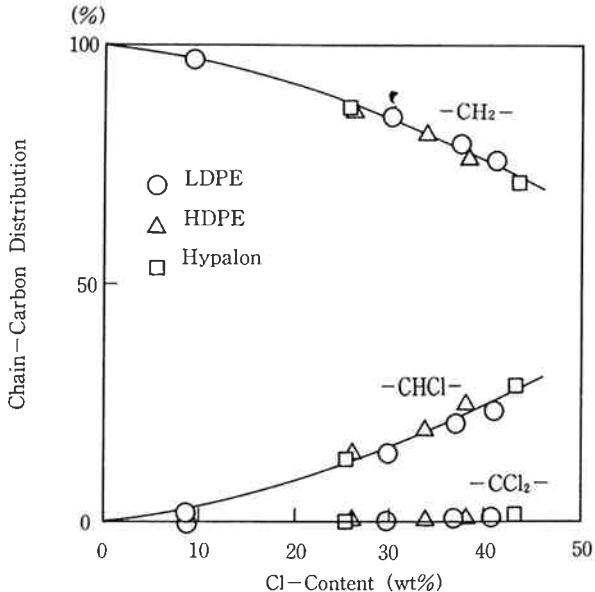


Fig. 2 Chain Carbon distributions VS. Cl content

ク値ものせているが、Fig. 2 から明らかなように 25.05 MHz ^{13}C -NMR では heptad に帰属される分裂ピークの観測定量は困難である。上記 ml のパラメーターの妥当性について 1-クロロ-3-ジクロル-7-クロルペンタン ($\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\overset{*}{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) の $\overset{*}{\text{CH}}_2$ の化学シフト値をちなみに計算すると $\delta=47.2 \text{ ppm}$ であり実測値 47.2 ppm⁵⁾ とよい一致を示した。

[2] $-\text{CCl}_2-$, $-\text{CHCl}-$, $-\text{CH}_2-$ の分布

Fig. 2 に $\delta=95 \text{ ppm}$, $\delta=55 \sim 70 \text{ ppm}$, $\delta=20 \sim 50 \text{ ppm}$ の $-\text{CCl}_2-$, $-\text{CHCl}-$, $-\text{CH}_2-$ に帰属されるピークの面積強度比を Cl 含量に対してプロットしたものである。各ユニットともハイパロン、試作品シリーズでベース PE は異なるが、Cl 含量依存性は一致している。

Keller らの CPE の結果と比較して²⁾ CSPE でも $-\text{CCl}_2-$ ユニットが非常に少なく Cl 含量 40% で 1% 以下である。この理由により測定範囲内の Cl 含量にお

いて Cl は殆んど $-\text{CHCl}-$ の状態で存在することがわかり、ベース PE に無関係であることがわかった。

[3] $-\text{CH}_2-$ の Pentad Sequence の分布

PE に Cl が導入されると結晶性が低下してくる。さらに PE のクロスルフロン化反応条件により CSPE 中の Cl 分布が異なり CSPE の物性に影響を与える可能性がある。Table 2 に示す帰属に従ってハイパロン、試作品の Pentad Sequence を下記領域の面積強度比から計算し、各 Pentad 値を Table 3 に示す。

- a 23.1~23.9 ppm (10001)
- b 26.5~26.9 ppm (10000)
- c 29.6~30.2 ppm (00000)
- d 30.2~35.3 ppm (11001)
- e 35.3~37.0 ppm (01001+11000)
- f 38.4~39.0 ppm (01000)
- g 43.0~45.5 ppm (11010)
- h 44.5~48.5 ppm (01010)

Table 3 Pentad Sequence and Chlorinated Methylenes Distributions in CSPE

Type	Chlorinated methylene (mol%)			Pentad Sequence (mol%)							
	CH_2	CHCl	CCl_2	a	b	c	d	e	f	g	h
Hyparon 20	83.1	16.2	0.7	5.4	22.0	37.9	2.5	11.1	18.7	0.8	1.6
Hyparon 30	71.2	27.9	0.9	5.9	16.1	15.6	4.8	19.0	22.4	8.6	7.6
Hyparon 40	79.3	20.1	0.6	5.4	22.5	32.4	1.6	13.6	19.9	1.0	3.6
Hyparon 45	86.8	13.2	0	1.5	16.2	56.8	1.9	5.3	16.4	0.0	1.9
165-1	98.0	2.0	0								
165-2	85.0	14.6	0.4								
165-3	79.2	20.2	0.6								
165-4	75.8	23.4	0.8								
3000-1	86.8	13.2	0	2.7	16.0	55.0	0.0	7.7	14.2	1.3	3.1
3000-2	80.3	19.2	0.5	4.4	20.8	34.4	2.2	12.5	18.9	3.3	3.5
3000-3	75.1	24.3	0.6	3.9	18.4	30.8	3.8	16.8	18.8	3.4	4.1
BS-1				4.3	19.9	30.0	2.6	13.0	21.6	1.7	6.9
BS-2				5.2	20.3	30.0	1.7	13.8	21.6	2.2	5.2
BS-3				4.5	19.9	29.9	2.7	13.6	21.7	2.3	5.4
BS-4				4.3	19.9	30.7	2.2	14.0	21.4	1.9	5.6
BS-5				4.9	20.3	30.8	2.5	12.9	21.8	2.5	4.3
BS-6				5.8	20.4	31.6	1.9	13.6	20.4	1.9	4.4
BS-7				4.5	20.4	31.9	2.4	13.1	20.4	2.4	4.9
BS-8				4.6	20.9	32.2	2.5	13.4	20.1	2.1	4.2
BS-9				5.2	20.6	33.1	2.2	12.7	20.2	1.5	4.5
A-1				3.8	22.8	27.5	1.6	12.7	26.0	1.6	4.0
A-2				5.3	22.5	22.0	2.1	14.2	26.9	1.4	5.6
C-1				5.7	23.8	22.9	1.9	12.9	26.6	1.0	5.2
C-2				5.5	22.7	22.7	1.6	14.1	27.5	1.2	4.7
C-3				5.6	22.1	22.6	1.9	15.0	27.2	0.9	4.7
C-4				5.7	24.8	25.7	1.9	13.3	23.8	1.0	3.8

(4) 反応条件と Cl の分布

Table 3においてCl含量に対するPentad Sequenceのうち最も変化量が多いのは $-\text{CH}_2-$ ₅のC-Sequenceであることがわかる。従ってC-Sequenceと反応条件との対応を検討してみた。Fig. 3には CCl_4 中のSC-Processにおいて、反応温度とCl含量を約35%に調整したCSPEのC-Sequenceとの関係を示したもので。この結果から明らかなように、反応温度が高くなるとC-Sequence量が増加することを示している。即ちCSPE中のCl含量は約35%なので反応温度が低いほどClがPE中によく分散して導入されていることを意味しています。この結果をTable 1のTg値と比較

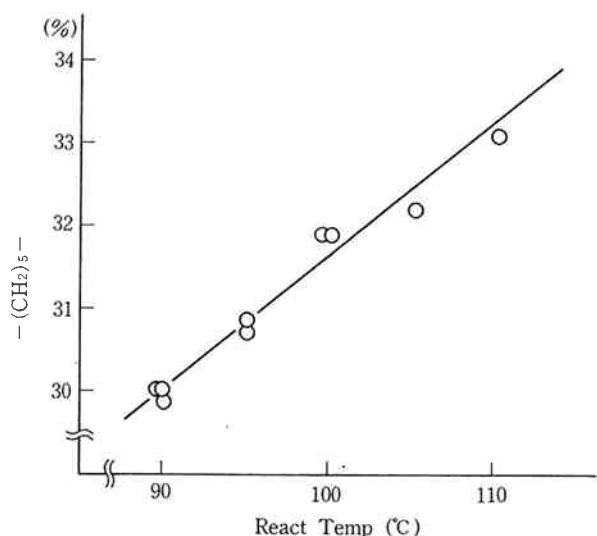


Fig. 3 $-\text{CH}_2-$ ₅ sequence fractions in CSPE VS. reaction temperature of sc-process

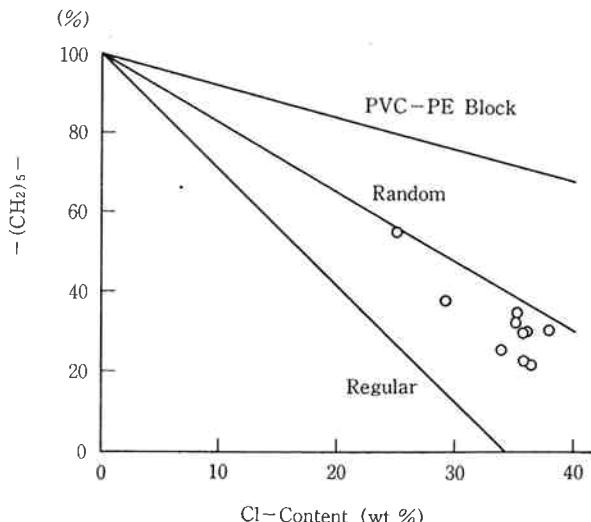


Fig. 4 $-\text{CH}_2-$ ₅ sequence fractions in model compounds VS. Cl content

すると、Tgが下がるほど $-\text{CH}_2-$ ₅ Sequence量が少なくなる。即ちゴム弾性はよくなるものと考えられる。しかし、反応温度が低すぎるとPEの CCl_4 中の溶解性の問題が生じてきます。又、CSPE中のClの分布についてより理解するために塩ビーエチレンブロック、ランダム共重合体、又規則的にClが導入されたCPEと比較してみた⁶⁾。Fig. 4にCl含量に対する上記モデル化合物中の理論C-Sequence量との関係を示す。これらの理論値とCSPE中のC-Sequenceを比較すると、後者は、Random曲線とRegular曲線との間に位置する。Brameはこのような状態をClのHindared分布と言っている⁷⁾。即ちRandanより若干規則性をもっている。SC-Processにおける反応溶媒に CCl_4 、 C_6H_6 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ を用いた場合、Cl含量に対するC-Sequence量をFig. 5に示す。この結果から明らかなように、反応溶媒に芳香族系を用いると、CSPE中のCl分布は CCl_4 の場合より規則的になることを示しています。この理由について若干検討してみました。PE中のHをアタックする連鎖移動ラジカル(Cl^- 、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$)は親電子的である。今、PEにClが1個導入された状態におけるその付近の親電子性を調べてみると、

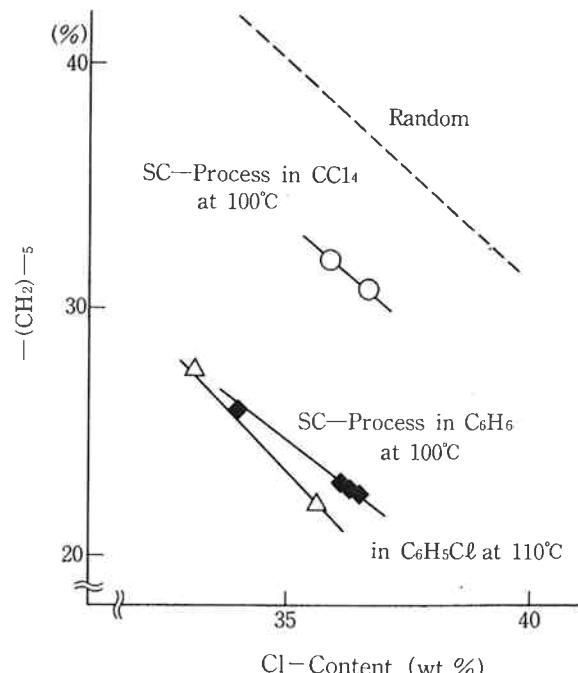
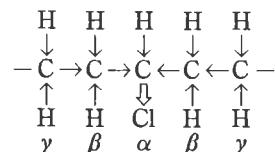
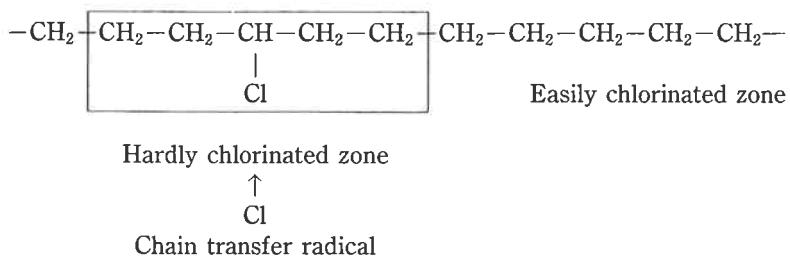


Fig. 5 $-\text{CH}_2-$ ₅ sequence fractions in CSPE VS. Cl content



$\alpha > \beta > \gamma$ となる

従って連鎖移動ラジカルの親電子性が弱い場合、塩素の結合している炭素から離れた位置のHをアタックすることになる。芳香族溶媒の場合、連鎖移動ラジカル(Cl)は溶媒と π -Complexを作り¹⁾親電子性が低下する。従ってClの反応選択性が増していくものと考えられる。

即ち、上記の easily chlorinated zone をアタックしやすくなる。

この結果、C₆H₆、C₆H₅Cl 溶媒のSC-ProcessではCCl₄中よりも、より規則的にClが分布するものと考えられる。

4. 結 果

CSPEの¹³C-NMR測定において-CCl₂-CHCl--CH₂--C(SO₂Cl)含量を定量することができる。又、-CH₂-領域においてPentad Sequence量が得られる。 $(-\text{CH}_2-)_5$ Sequence量に着目した場合、Cl含量が同一であっても反応条件(反応温度、使用溶媒)等によって $(-\text{CH}_2-)_5$ Sequence量が変化することが明らかとなつた。

これらの結果はCSPEの物性改良にフィードバック

され、より物性の向上をするまでの尺度となることが期待される。

文 献

- 1) J. C. Randall, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 275 (1973).
- 2) H. Schwind U. F. Keller, *Faserforsch. U. Textiltechn./z. Polymerforsch.* **29** (1978) 2, S. 135-141.
- 3) D. M. Grant and E. G. Panl, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2988 (1964).
- 4) F. Keller, *Plaste U. Kautschuk*, **23**, 730 (1976).
- 5) F. K. Velichko, E. C. Chukovskaya, V. I. Dostovalova, N. A. Kuzmina and R. Kh. Freidlina, *Org. Magn. Resonance* **7**, 363 (1975).
- 6) H. K. Frensdorff and O. Ekiner, *J. Polym. Sci. A-2*, **5**, 1157 (1967).
- 7) E. G. Brame, Jr., *J. Polym. Sci. A-1*, **9**, 2051 (1971).
- 8) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2977 (1957), **80**, 4987, 5002 (1958), **80**, 4987 (1958).