

# クロルスルホン化ポリエチレンの一次構造解析

岡 田 忠 司  
藤 本 浩 之  
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  $^{13}\text{C}$  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  $90^\circ$  and  $110^\circ\text{C}$ , the regularity of chlorine distribution was improved appreciably as the reaction temperature decreased. The reactivity of sulfuryl 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、 $\text{Cl}_2$  と  $\text{SO}_2$  との反応、あるいは、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  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、マイクロ構造的には 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も異なるものと考えられる。

本研究では、 $^{13}\text{C}$ -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) $^{13}\text{C}$ -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、 $60^\circ\text{C}$  で測定した。パルス条件として、パルス巾:  $6\ \mu\text{sec}$ , 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) $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。

Table 1 CSPE Samples

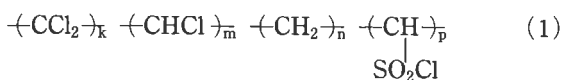
Type*	PE	RT (°C)	Cl (%)	S (%)	Tg (°C)
Hyaron 20			29	1.4	
Hyaron 30			43	1.1	
Hyaron 40			35	1.0	
Hyaron 45			25	1.0	
Hyaron 48			43	1.0	
165-1	LDPE		8.6	0	
165-2	"		29.5	1.3	
165-3	"		36.8	—	
165-4	"		40.8	1.1	
3000-1	HDPE		25.2	—	
3000-2	"		35.0	0.7	
3000-3	"		37.8	0.7	
BS-1	"	90	35.7	0.6	-16.5
BS-2	"	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:  $\text{CCl}_4$  (Hyaron, 165, BS),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (A),  $\text{C}_6\text{H}_6$  (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、 $\delta=14, 11$  ppm 付近に測定されている<sup>1)</sup>。

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。



$\text{SO}_2\text{Cl}$  基は架橋点となり、 $-\text{SO}_2\text{Cl}$  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、 $\delta=77$  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

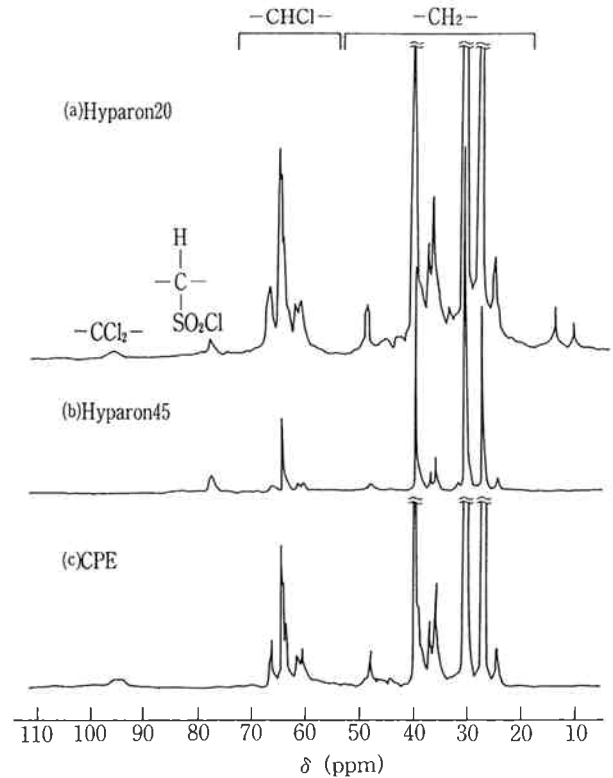


Fig. 1  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of CSPE (Hyaron) and CPE in  $\text{C}_6\text{D}_6$

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<sup>2)</sup> Fig. 1 において低磁場から  $\delta=95$  ppm は  $-\text{CCl}_2-$  に、 $\delta=55\sim 70$  ppm は  $-\text{CHCl}-$  に、 $\delta=20\sim 50$  ppm は  $-\text{CH}_2-$  炭素に帰属される。Keller 等による CPE の測定結果によると<sup>2)</sup>、 $-\text{CCl}_2-$  炭素は  $\delta=95$  ppm 付近にあり、Fig. 1(b) から明らかなようにハイパロン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  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$ 、 $-\text{CH}(\text{SO}_2\text{Cl})-$  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  $-\text{SO}_2\text{Cl}$  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っ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  $\delta=30$  ppm であり<sup>1)</sup>、 $-\text{CCl}_2-$ 、 $-\text{CHCl}-$  の炭素の化学シフト値は各々  $\delta=95$  ppm,  $\delta=62$  ppm±7 ppm であり、

Table 2 Chemical Shifts and Assignments of Methylene Carbon in CSPE

		Sequence		
Pentad	$\delta_{\text{calcd}}$	heptad	$\delta_{\text{calcd}}$	$\delta_{\text{obsd}}$
10001	23.8	1100011	23.0	23.5
		0100011	23.4	
		0100010	23.8	
00001	26.9	1000011	26.1	26.5
		1000010	26.5	
		0000011	26.9	
		0000010	26.9	
00000	30.0	1000001	29.2	29.3
		0000001	29.6	
		0000000	30.0	
10011	32.8	1100111	32.0	32.5
		0100111	32.4	
		1100110	32.8	
		0100110	32.8	
01001 11000	35.9	1000111	35.1	35.6
		1100101	35.5	
		0000111	35.9	
		1000110	35.9	
		1100100	35.9	
		0100101	35.9	
		0000110	35.9	
01000	39.0	1000101	38.2	38.6
		0010001	38.6	
		0000101	38.6	
11011	41.8	0010010	38.9	43.4
		1110111	41.0	
		0110111	41.4	
11010	44.9	0110110	41.8	47.2
		1010111	44.1	
		0010111	44.5	
01010	48.0	1010110	44.7	48.0
		1010110	44.7	
		0010110	44.7	
01010	48.0	1010101	47.2	48.0
		0010101	47.6	
		0010100	48.0	

$-\text{CH}_2-$  の H が 1 個 Cl と置換すると低磁場側に約 32 ppm シフトする。従って Grant & Paul<sup>3)</sup> 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。

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

$\alpha$  = HDPE 中の  $\text{CH}_2$  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、 $\delta=26.9$  ppm,  $\delta=39.0$  ppm のピークはエチレン-塩ビ共重合体のスペクトルの比較から<sup>4)</sup>、Cl の結合している炭素から  $\alpha$  位,  $\beta$  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<sup>5)</sup>



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 には実測ピー

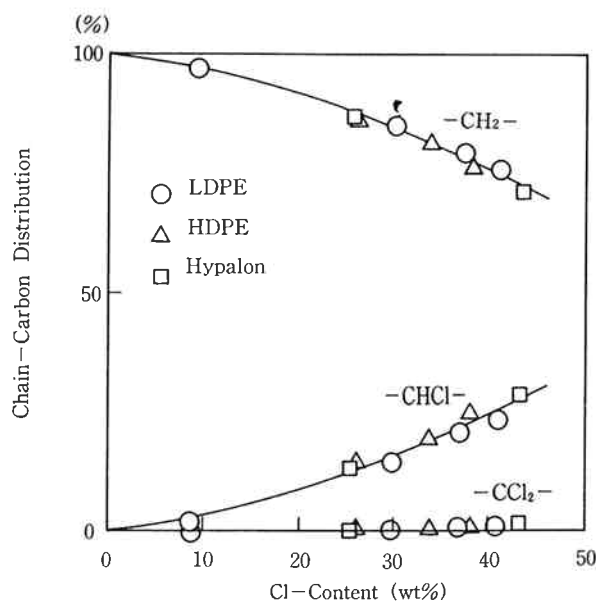


Fig. 2 Chain Carbon distributions VS. Cl content

ク値ものせているが、Fig. 2 から明らかなように 25.05 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR では heptad に帰属される分裂ピークの観測量は困難である。上記 m $\theta$  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 ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) の  $\overset{*}{\text{C}}\text{H}_2$  の化学シフト値をちなみに計算すると  $\delta=47.2$  ppm であり実測値 47.2 ppm<sup>5)</sup> とよい一致を示した。

### (2) $-\text{CCl}_2-$ , $-\text{CHCl}-$ , $-\text{CH}_2-$ の分布

Fig. 2 に  $\delta=95$  ppm,  $\delta=55\sim70$  ppm,  $\delta=20\sim50$  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<sup>2)</sup> 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 のクロスルホ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 Methylene Distributions in CSPE

Type	Chlorinated methylene (mol%)			Pentad Sequence (mol%)							
	$\text{CH}_2$	$\text{CHCl}$	$\text{CCl}_2$	a	b	c	d	e	f	g	h
Hyaron 20	83.1	16.2	0.7	5.4	22.0	37.9	2.5	11.1	18.7	0.8	1.6
Hyaron 30	71.2	27.9	0.9	5.9	16.1	15.6	4.8	19.0	22.4	8.6	7.6
Hyaron 40	79.3	20.1	0.6	5.4	22.5	32.4	1.6	13.6	19.9	1.0	3.6
Hyaron 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



