

海	外
紹	介

エマルジョン重合にて得られた

ポリブタジエンゴムの塩素化

P. J. Canterino: Ind. Eng. Chem., 49, 712 (1957)

大阪大学工学部応用化学教室 永 峯 稔 夫 訳

天然ゴムは4塩化炭素を溶媒として、塩素化し得ることは多年にわたりよく知られている。そうしてこの反応については理論的に又、実際的に多くの研究がなされて来た。しかしながら合成ゴムが有用なものとなつた現在でもこの新しい重合体については天然ゴムで発展せしめられた塩素化技術を未だ応用することは出来ない。例えばブタジエンのゴム状重合体、共重合体の4塩化炭素中での塩素化は或る種の場合については連続的な塩素化が可能と報告されているが、通常は塩素化の途中で重合体の不可逆的な沈澱を起こす。ブタジエンの重合体を塩素化する場合には4塩化炭素以外の溶媒、又は混合溶媒を使用すれば可溶性の生成物を得ることが出来るといわれ、又この他、ポリブタジエンの存在下、金属ナトリウムにて重合せしめたポリブタジエン可溶性の塩素化物を与えるとも報告されている。

この実験の目的は次の二つである。第1はエマルジョン重合にて得られたポリブタジエンの塩素化反応と天然ゴムのそれとの相異を研究すること、第2は4塩化炭素中で合成重合体の塩素化を行い、且つ可溶性の枝分れない生成物を得る方法を発展せしめることである。これら研究の結果と得られた重合体の性質を次に示す。

実 験 法

塩素化：塩素化は温度計、攪拌装置、冷却器、ガス導入口をつけた三ツ口フラスコを用いて行う。重合体を溶媒にとかし、塩素ガスを導入する。塩素の一定量を通してから、フラスコの内容物をイソプロピルアルコール中に注ぎ入れる。塩素化物を濾過し、イソプロピルアルコールにて数回洗滌、50°C 真空中で乾燥する。

5塩化リンによる塩素化：ポリブタジエン、或いは天然ゴムを適当な溶媒にとかし。この溶液を沸騰せしめて約5%の溶媒を除き、同時に水をも除き去る。これを10°C に冷却時、5塩化リンを加える。混合物を攪拌しながら室温まで温め、ポリブタジエンの場合は1日放置し、天然ゴムの場合は6時間放置後、攪拌しながらイソプロピルアルコール中に注入する。アルコールにて洗

滌し、真空中50°Cにて乾燥する。

塩素化反応に於ける附加反応と置換反応：塩素化の附加反応と置換反応の測定は大体Kraus, Reynoldの方法によつた。塩素と窒素の混合ガスを重合体溶液中に通し、出て来たガスは冷却器を通し更にアンチモンを入れた管を通して塩素を除く。ガスの一定量を通した後、窒素ガスを10分間通し出てくる塩化水素を2N 苛性ソーダ水溶液に吸収せしめ滴定により定量する。更に塩素化された重合体溶液の一定量を取り、重合体の不飽和度と塩素量を定量する。

粘度測定による環化反応の追求：天然ゴムの20gを溶媒800ccに溶解し、10°Cに保つ。別に200ccの同じ溶媒に18gの塩素を溶かしたものを50ccずつ4部に分け、前の溶液に滴下する。各部を滴下する前と最後の1部を滴下した後、ゴム溶液の10ccを取り100ccに稀釈してその固有粘度を測定する。ゴム濃度は粘度測定に用いた溶液の5ccを蒸溜水5ccを入れたアルミニウム製のコップにとり恒量になるまで加熱することにより測定する。

リンの定量：ASTM比色計を用いる。

塩素の定量：重合体中の塩素量は0.05~0.15gの試料を石英管中空気と共に燃焼せしめ測定する。塩化水素は炭酸ソーダに吸収せしめボルハルト (Volhard) 法により求める。

不飽和度：不飽和度は Lee, Kolthoff, Maiss 等の方法により決定する。

溶解性：塩素化した重合体の溶解性は10ccの溶媒中に0.25gの試料を加えて調べる。

耐化学薬品性：80部のトルエンに20部の重合体、或いは重合体と可塑剤をとかした溶液を作り、これに6インチの試験管をひたし、乾燥してフィルムを作る。これを薬品中にひたし、一定時間ごとに引き上げ乾燥してこれをこすりフィルムのはく離するまでの時間を見る。

耐熱性：ASTM法により調べる。試料は通常10g用いるが、ここでは1.5g用いた。重合体を窒素気流中、0.5

生産と技術

時間、356°F に加熱し、出てくる塩化水素量を測定する。

試料：ブタジエン重合体、並びにブタジエン-スチレン共重合体は 41°F でエマルジョン重合せしめ得る。共重合体は20%スチレンを含む。天然ゴムは hevea smoked sheet No1 を用いた。

結果並びに考察

種々の溶媒中に於ける塩素化：塩素化の場合に用いる溶媒の影響を生成物の溶解度につき定性的に調べた。第1表に示す。

第1表 種々の溶媒中に於ける
ポリブタジエンの塩素化

実験 番号	溶 媒	生成物中 の塩素量 (%)	溶 解 性		ト ル エ ン
			アセトン	4 塩化 炭 素	
1	ベンゼン	47	+	-	+
2	ベンゼン	62	-	+	+
3	トルエン	53	+	-	+
4	クロロホルム	60	+	-	+
5	4 塩化エタン	50	+	+	+
6	4 塩化炭素	53	-	-	-
7	"	58	-	-	-
8	"	61	-	-	-
9	"	61	-	-	-
10	"	55	-	-	-
11	"	54	+	+	+

+……可溶 -……不溶

実験番号 1~9 ポリブタジエン 40ML-4
10 ポリブタジエン 7ML-4
11 殆んど測定出来ないような小さな
ムニー粘度値をもつポリブタジエン

この場合の目的は4塩化炭素中塩素化して得られる重合体が不溶であること、一方、他のいくつかの溶媒を用いた場合は可溶生成物が得られることを確認することである。ムニー粘度40.7のもの、或いは測定出来ない程の低い値をもつポリブタジエンを4塩化炭素中で塩素化すると、生成物は低分子量のものをのぞいて4塩化炭素、アセトン、トルエンに不溶である。ムニー粘度40のポリブタジエンは又、ベンゼン、クロロホルム、トルエン、テトラクロロエタン中でも塩素化されるが、これら生成物はトルエンに可溶である。生成物がいずれか一つの溶媒に可溶であるということは、この重合体が三次元的に枝分れしていないことを示している。4塩化炭素を溶媒として高分子量のポリブタジエンを塩素化して得られたものは以上のすべての溶媒に不溶である。このことは4塩化炭素を用いた場合、枝分れした生成物が出来たことを示している。

塩素化反応における添加物の効果：4塩化炭素を溶媒としてポリブタジエンを塩素化するとすでに述べたように枝分れが生じる。これは塩素化に際し副反応がおこっていることを示している。もし副反応を無くするか、又は出来るだけおさえるならば、可溶生成物が出来る筈である。そこでいろいろな試薬を加え4塩化炭素中で塩素化を行つた。いずれの場合もムニー粘度42のポリブタジエン25gを4塩化炭素650ccに溶解し、添加物1.25g、塩素35gを加えて塩素化を行つた。ゲル化の起こる点に注意し、生成物の溶解性を調べた。過酸化ベンゾイル、アンチモン酸塩化物、塩化錫を加えて、或いは紫外線を照射しながら塩素化した場合ゲル化が起こる。一方、沃度、3塩化リン、5塩化リン、塩化スルフリルを用いた場合はゲル化は起こらない。生成物を取り出し乾燥してから、ベンゼン、アセトンに溶かして見ると3塩化リン、5塩化リンを用いた場合は可溶であることが分つた。(但し、3塩化リンの場合、得られた生成物は10%用いた時可溶であるが、1%用いた時は不溶である)。このことは3塩化リン、5塩化リンは4塩化炭素

第2表 ポリブタジエンの塩素化に対する試薬の作用

試 薬	溶液がゲル 化するまで に加えた塩 素量(分率)	生成物の溶解性	
		ベンゼン	アセトン
ナ シ	0.14	-	-
過酸化ベンゾイル a	0.14	-	-
アンチモン酸塩化物 a	0.14	-	-
紫外線照射	0.07	-	-
塩 化 錫 a	0.23	-	-
沃 度 a	ゲル化せず	- d	- d
3 塩化リン a	"	+	+
5 塩化リン a	"	+	+
塩化スルフリル a	"	-	-
3 塩化リン c	"	+	+
5 塩化リン d	0.23	-	-

- a 重合体 100 部に対し試薬 5 部
- b 生成物は膨潤してゲル状に近くなる
- c 重合体 100 部に対し試薬 10 部
- d 重合体 100 部に対し試薬 1 部

を溶媒として塩素化する場合、可溶生成物を得るに効果あることを示している。沃度、塩化スルフリルもいくらか効果があると思われる。ゴムと5塩化リンを反応せしめるとリン及びハロゲンを含む強固な耐油性プラスチックが出来るとはすでに Martin により報告されているが、3塩化リンや5塩化リンが塩素化の途中で重合体の二重結合に附加するか否かを確かめるためにポリブタジエンと天然ゴムを5塩化リンで塩素化し、生成物を調べた。第3表に示す。

第3表 重合体2重結合への
ハロゲン化リン附加による効果

重合体 (100g)	溶媒 (l)	ハロゲン 化リン (g)	時間 (hr)	塩素量 (wt%)	リン量 (wt%)
ポリブタジ エン	2.2 a	148 d	16	34.5	.000
	2.2 c	400 d	16	17
天然ゴム ポリブタジ エン	3.5 a	385 d	6	33	0.14
	2.7 c	d	16	69	0.05

a ベンゼン b 5 塩化リン
c 4 塩化炭素 d 16.3gPCl₃+500gCl₂

ポリブタジエンの場合はリンの存在は認められなかつ

たが、天然ゴムの場合微量(0.14%)のリンが認められた。只4 塩化炭素を溶媒として3 塩化リンと塩素でポリブタジエンを塩素化したものはわずかのリンを含んでいる。以上からハロゲン化リン存在で、塩素化したポリブタジエンの溶解性は、ハロゲン化リンの附加に起因するものでないことが結論される。

塩素化反応における附加反応と置換反応：3 塩化リンの存在する場合、或いは無い場合のベンゼンと4 塩化炭素中でのポリブタジエンの塩素化の相異を調べるために、各溶媒の場合に起こる附加、置換、環化の量を測定した。この場合、比較の為に天然ゴムについても調べた。第4表に示す。

第4表 塩素化の種々条件下に於ける附加、置換、環化、反応

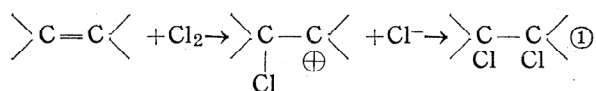
溶 媒	重 合 体	塩素(モル)	不飽和度 (%)	置換・塩化 水素(モル)	附 加 附加塩素量 (モル)	全 反 応 塩 素 量 (モル)	環化(モル)
		重合体(モル)		重合体(モル)			重合体(モル) ± 0.03
ベ ン ゼ ン	ポリブタジエン	0.117	98	0.00026	0.059	0.059	-0.04
		0.710	67	0.0046	0.353	0.358	-0.02
		1.52	31	0.0069	0.757	0.764	0.07
		1.83	2.3	0.0370	0.897	0.934	0.10
4 塩 化 炭 素	ポリブタジエン	0.342	87.5	0.0303	0.156	0.186	-0.02
		0.945	53.0	0.0458	0.460	0.495	0.02
		1.64	15.5	0.0922	0.775	0.866	0.08
		1.64	3.5	0.1250	0.758	0.882	0.20
4 塩 化 炭 素 (+ 3 塩 化 リン)	ポリブタジエン	0.45	79	0.000	0.225	0.23	-0.01
		1.01	46	0.0138	0.498	0.51	0.04
		1.79	9.8	0.0625	0.834	0.896	0.07
		1.99	3.2	0.1100	0.940	1.05	0.00
ベ ン ゼ ン	天 然 ゴ ム	0.312	85	0.0003	0.156	0.156	0.00
		0.767	61	0.1260	0.321	0.457	0.07
		1.22	45	0.2890	0.466	0.775	0.08
4 塩 化 炭 素	天 然 ゴ ム	0.430	77.7	0.0284	0.201	0.229	0.13
		0.843	55.5	0.3150	0.262	0.582	0.19
		1.320	43.5	0.7250	0.298	1.023	0.27

ポリブタジエンは4 塩化炭素を用いた場合、いくらか置換反応が認められるがベンゼンを用いた場合は殆んど認められず、天然ゴムに比べ置換反応は非常に少ない。一方天然ゴムでは置換はベンゼンを用いた場合より4 塩化炭素を用いた場合の方がはるかに多い。逆に附加反応の場合はポリブタジエンではベンゼンの場合最も多く、天然ゴムでは4 塩化炭素の場合最も少ない。

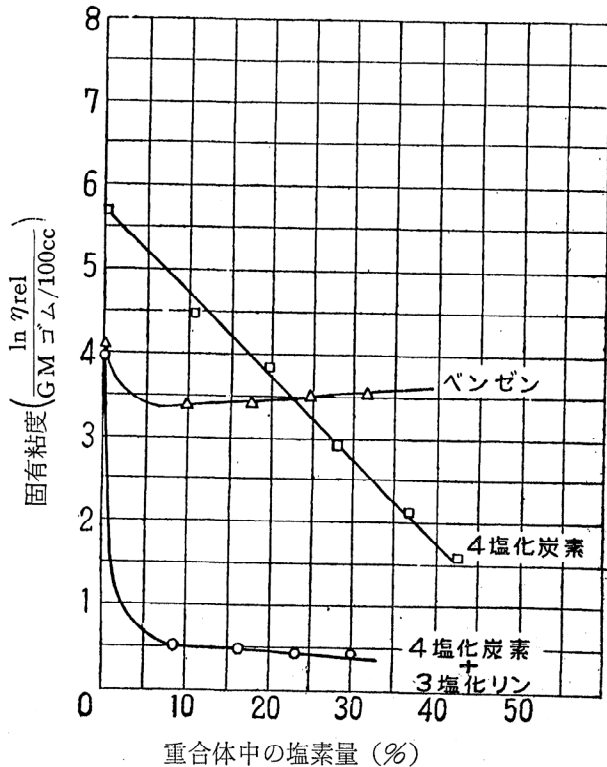
環化値は塩素化に際し消失する二重結合を表わす。天然ゴムの場合この他粘度を測定することにより、環化状態を調べた。第1図に示す。

図からベンゼンを溶媒とする場合、殆んど環化していないことが分る。しかるに4 塩化炭素を溶媒とした場合は曲線の傾斜から分るようかなり環化が起こっていることが分る。一方更に3 塩化リンを加えると急激に環化がおこり、重合体中の塩素量が10%に達するまでに殆ん

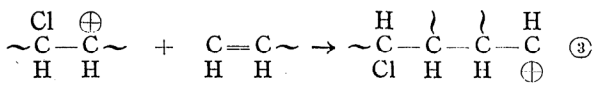
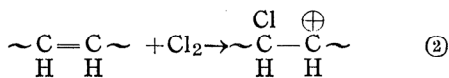
ど環化は完了する。この場合、3 塩化リンが環化の触媒として働いていることは明らかである。ポリブタジエンの場合はベンゼン中ではわずかに環化し、3 塩化リンを加えた4 塩化炭素中では殆んど環化していないことが認められた。以上述べたように3 塩化リンは一方では架橋をさまたげる作用をもち、しかも他方天然ゴムの環化に際してはその触媒となるということからこれら反応は二つのちがつた道をとっているものと考えられる。一般に極性をもたぬ溶媒中ではオレフィンに対する塩素の附加反応のメカニズムは次のように示される。



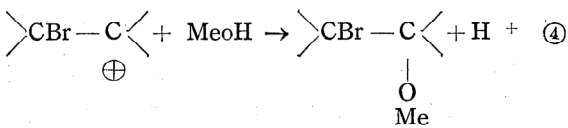
不飽和な重合体の枝分れ反応は①式の正電荷をもつものと隣接重合体の間に起こる。



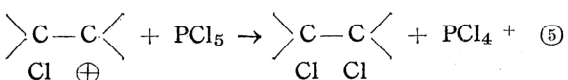
第1図 天然ゴムの塩素化による固有粘度の変化



高分子量の重合体の場合③式により示される反応は三次元的な架橋重合体を与える。Bartlett は活性な溶媒中で行われるハロゲン化において①式での正電荷をもつものは溶媒と反応して



のようになると説明しているが、これは4塩化炭素中で枝分れをさまたげる5塩化リンの役割がこの活性溶媒の作用と似ていることを示す。即ち次の⑤式のようになり③式が起こる可能性を減少せしめる。



3塩化リンも5塩化リンと同じように作用する。或いはまた塩素と反応して5塩化リンとなり、⑤式のように反応する。さてもし⑤式で示されるメカニズムが確実ならば、極性をもつ溶媒を用い、4塩化炭素中で塩素化すれば枝分れのない重合体を得ることが出来る筈である。

これを確認するためポリブタジエンを60部の4塩化炭素、1部の無水メタノール混合溶媒にとかし、過剰の塩素を通して塩素化した。生成物は37.4%塩素、80%酸素を含み可溶であつた。即ち⑥式は正しいと考えられる。しかしながら以上の結果から直ちに塩素化における附加、置換、環化、各反応に及ぼす溶媒の効果につき結論を下すことは困難であり、なお多くの研究が必要と思われる。なおブタジエン-スチレン共重合の場合もポリブタジエンと同じ挙動を示すことが認められた。

第5表 4塩化炭素中でのブタジエン-スチレン共重合体aの塩素化 (溶媒4l中にGR-S100gを溶解)

3塩化リン ゴム (100部)	塩素 ゴム (100部)	塩素化 温度	生成物 中の塩 素量%	溶解性	
				トル エン	4塩化 炭素
0	120	65	48.7	-	-
25	120	50-60	54.5	+	-
25	500b	30-70	65	+	+

- a 共重合体中のスチレン量 20%
- b 最初120部を加えてから紫外線を照射する。

塩素化における触媒の効果：第6表に結果を示す。

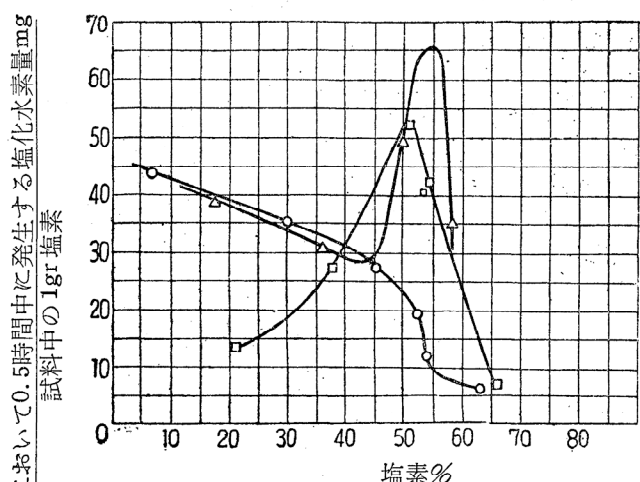
第6表 4塩化炭素を溶媒とし3塩化リン存在下ポリブタジエンを塩素化 aする場合の触媒の効果

ムニ ー 値	触媒	触媒		塩素化 の時間 (hr)	生成物 中の塩 素量	トルエ ンに対 する溶 解性
		重合体 (100部)	重合体 (100部)			
20	ナシ	ナシ	550	12	71	+
25	塩化第2鉄c	0.4	412	6	68.8	+
25	アルミニウム ステアレートc	2	420	12	69	+
25	過酸化 ベンゾイル	2	390	4	67.5	+
25	過酸化 ベンゾイル	1	310	2	64.3	+

- a 重合体の2重結合が飽和してから紫外線を照射
- b 重合体100部に対し16部
- c 反応の最初に加える

表から分るように3塩化リンがこれら触媒の存在下、架橋の起こるのをさまたげる力のあることが認められた。この他アルミニウムステアレートは塩素化速度を早めるのには効果がなく、一方過酸化ベンゾイル、塩化第一鉄は加速作用をもち、更に過酸化ベンゾイルは反応初期に加えると最も効果大きく重合体中塩素量は2時間で64.3%になること等が認められた。

耐熱性：ASTM法による結果を第2図に示す。



□ 3 塩化リン存在 F.4 塩素化炭素中で塩素化
○ ベンゼン中で塩素化
△ 4 塩化炭素中で塩素化
第2図 塩素化したポリブタジエンの熱に対する安定性

ベンゼンを溶媒とした場合、耐熱性は、重合体中の塩素量が増加するにつれてよくなり、塩素量55%以上で最も良好である。4 塩化炭素を溶媒とした場合、塩素量が40%以下では大体ベンゼンの場合と同じであるが、40%以上に増すと急に耐熱性は悪くなる。更に塩素量が増加し60%に近づくと耐熱性は再び良好な状態となる。3 塩化リン存在下、4 塩化炭素中で塩素化したものは塩素量が少ない場合は、その耐熱性は前二者より良いが、塩素量が40%をこすにつれ段々悪くなり、再び60%をこえると耐熱性は増加する。

耐化学薬品性：塩素化したポリブタジエンはうすい酸、アルカリに対してすぐれた抵抗性をもっている。第7表に比較のため塩素化した天然ゴムの値と共に示す。可塑剤を加えると、天然ゴムの場合は酸に対する抵抗性は増加するが、ポリブタジエンの場合は減少する。トルエンに対する抵抗性は両者はほぼ同じ値を示す。

第7表 塩素化ゴムフィルムの化学的強度

フィルム組成	試料			
	A	B	C	D
塩素化した天然ゴム	100	—	80	—
塩素化したポリブタジエン	—	100	—	80
Aroclor 1254	—	—	20	20
硬度(Sward hardness)				
2時間焼き付け/210°F	56	34	52	44
7日間空気中にて乾燥	56	34	42	48
化学的強度(時間)				
3% NaOH	7	>48	7	>48
3% HNO ₃	7	>48	>48	24-48
トルエン	7	7	7	7

抗張力：第8表に結果を示す。塩素化した天然ゴムより、塩素化したポリブタジエンの方がかなり高い値を示している。又加える可塑剤の種類によりその強度もそれぞれちがった値を示している。

第8表 塩素化したポリブタジエン (フィルムa) の抗張力

試料	可塑剤(部)	抗張力 lb/in ²	伸長率%
塩素化したポリブタジエン	なし	8150	3.3
塩素化した天然ゴム(商品)	なし	6880	1.8
塩素化したポリブタジエン	Diocetyl sebacate (25)	2665	7.9
塩素化したポリブタジエン	Diocetyl phthalate (25)	2910	2.9
塩素化したポリブタジエン	Tricresyl phosphate(25)	5123	2.1
塩素化したポリブタジエン	Chlorowax 40 b (25)	4320	2.3
塩素化した天然ゴム(商品)	Chlorowax 40 (25)	2690	4.5

a クロロホルム溶液より作る厚さ 2~3mm
b 塩素化したパラフィン

溶解性：種々の溶媒につき試験した結果、その溶解性は塩素化した天然ゴムに似ていることが認められた。

塩素化したポリブタジエンの加硫：35%以下の塩素量を含む塩素化したポリブタジエン及びブタジエン-スチレン共重合体はゴム状物質であり、特に3 塩化リンの存在で得られたものは比較的安定である。これを加硫の場合、塩素化しない共重合体を加硫した場合、抗張力 220lb/in² であるが塩素化したものの強度は 1860lb/in² に達する。またこれを更にカーボンブラック、酸化チタン等で補強すればより高い強度をもつものが得られる。更にこれ等は電氣的にも大きい抵抗性をもち、酸化チタンを加えたものは抵抗が 6,640,000 メグオーム-センチメートル (MΩ-cm) にも達する。第9表にそれぞれの値を示す。

第9表 塩素化したブタジエン-スチレン 共重合体a を主体とせる加硫ゴム状重合体

試料番号	重合体中の塩素量%	300%モデュラス	抗張力 lb/in ²	伸度%	200°F 最大抗張力	Gehman 氷結点 °F	オゾンへの抵抗性 b
1	21	1800	1860	315	450	-66	8
2	21	2060	2060	300	790	-77	9
3	15	1360	1470	315	—	—	9
4	15	—	1320	250	—	—	9
5	16	2060	2530	360	990	—	10
6	0	—	220	240	100	—	9
7	0	—	260	375	10	-56	6

a スチレン量20% b 0...最も良10...最も悪い