

合成天然ゴムに対するスチレンテロマーの添加効果*1

岡本 弘*2, 稲垣 慎二*2, 尾之内 千夫*2

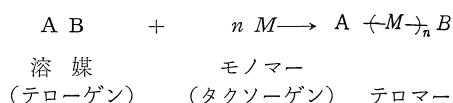
Compounding Effects of Styrene Telomers for Syntheric Natural Rubber

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI

スチレンと四塩化炭素のラジカルテロメリ化反応で得られるテロマーを合成天然ゴムに添加し、その効果を検討した。テロマーの添加によってゴムの加工性はかなり改良され、テロマーがタックファイヤーの性質を有するとともに、加硫物の特性についても大巾に改良されることを認めた。テロマーの添加量と重合度には最適量があり、テロマー重合度は5~10位、添加量は5部程度である。これらの効果はゴムの二重結合とテロマーの反応によるものと考えられる。

1. 緒 言

テロメリ化反応はオレフィンの活性溶媒中での重合反応であり、生成物テロマーは比較的低重合体で、その両末端に溶媒の切片を有している。



この反応については高分子合成および有機合成化学上の中間物質を合成する反応として¹⁾、近年注目を集め、これまでに多くの研究が報告され、中にはすでに工業化に成功しているものもある。

テロマーを天然ゴムや合成ゴムに添加した例は特許に記載されているが²⁾、いずれもイオンテロメリ化反応で得られる末端にカルボキシル基、あるいは酢酸基を有するものであって、添加によって加工性の向上は認められるが、加硫物の特性に関してはあまり効果は期待されるものではない。これは反応性基が分子の片方だけにしかついでいないためであろうと思われる。

著者らはスチレンと四塩化炭素およびプロモホルムのラジカルテロメリ化反応で得られる両末端にハロゲン原子を有して反応性に富むテロマーを合成天然ゴムに添加し、加工性ならびに加硫物特性の向上を認めたので報告

する。また、溶液反応およびロール上での混合でゴムとテロマーの反応を確認した。

2. 実 験

2.1 テロマーの合成

カクハン器、温度計、逆流冷却器、チッ素ガス導入管を取り付けた四ツロフラスコに所定量のスチレンと四塩化炭素、触媒としての α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを 1.6×10^{-2} モル/ ℓ 添加し、80°Cで10時間反応させた。反応終了後、内容物が $1/2$ 位になるまで濃縮し、8~10倍量のメタノール中に沈殿させ、ガラスフィルターでろ過してから40~50°Cで48時間真空乾燥させた。テロマーの重合度は、柳本微量ハロゲン分析装置MX-3型を用いてハロゲン含有率を求め、次式から算出した。

$$\bar{P}_n = \frac{C}{A} \frac{B}{[X]} \frac{\bar{P}_n}{A} \quad ; \text{平均重合度}$$

[X] ; ハロゲン含有率
A ; スチレンの分子量
B ; テローゲンの分子量
C ; テロゲンのハロゲン部原子量

また、変形希釈型ウペローデ粘度計を用い、ベンゼンを溶媒として25°Cで極限粘度を測定し、次の土田らの式を用いて分子量を求めた。

*1 本研究を「合成ゴムの改質に関する研究(第5報)」とする。

*2 応用化学教室

$$[\eta] = 3.64 \times 10^{-4} M^{0.64}$$

本実験で用いた末端基定量法、および粘度法で得た平均重合度は誤差範囲内でよく一致している。

スチレンとブロモホルムのテロメリ化反応も95°~100°Cで同様に合成し、未反応分は25°Cで減圧留去する方法によった。得られたテロマーは高粘性の液状であり、未分解の触媒や、分解生成物が残っているが、極めて少量であるので無視して以下の実験に使用した。

表1にテロマーの合成結果ならびに性状をまとめて示す。

表1 テロマーの合成

番号	スチレン (g)	テロゲン (g)	重合率 (%)	ハロゲン (%)	重合度	
1	100	CCl ₄	770	75	26.1	3.9
2	100		690	77	15.8	4.7
3	100		540	81	9.2	9.0
4	100		460	85	7.6	12.1
5	100		150	88	5.4	16.8
6	100		75	90	4.4	21.1
7	100	CHBr ₃	130	92	35.6	4.0

以下では、スチレンと四塩化炭素からのテロマーを St-Cl と、また、スチレンとブロモホルムのテロマーを St-Br と略記する。

2.2 合成天然ゴム

合成天然ゴム (以下 IR と略記) は、Natsyn-2200 を使用した。表2に IR の性状を示す。

表2 供試 IR の性状

ポリマーの構造	cis-1,4-ポリイソプレン
比重	0.91
ムーニー粘度(ML1+4'100°C)	80~100
灰分	0.35%

2.3 合成天然ゴムとテロマーの反応

IR, 1.3g をベンゼン50mlに溶解し、これに St-Br テロマー1.9g をベンゼン 50mlに溶解したものを混合し、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル0.1g を添加し、窒素気流中でカクハンしながら 80°Cで7時間反応させた。反応終了後、常温で減圧下でベンゼンを留去し、溶液が約10mlになってから 250ml のアセトンに注入し、生成物をろ過して減圧乾燥した。

ロール反応は IR, 30g にテロマー5g, α, α' -アゾビスイソブチロニトリル0.5g を 40°Cで練り込み、その一部を取ってベンゼンに溶解し、上と同様に精製した。また、残りを 100°C で 2時間さらに反応させた。

2.4 混合および加硫

3" テストロールを用い、ロール温度40°Cで IR を素練りし、つぎにテロマーを混合し、さらに薄通しを 3 回行った後、加硫剤を混合した。混合試料を 160°C で 200Kg/cm² で所定の時間プレス加硫した。本実験で用いた純ゴム配合を表3、カーボンブラック配合を表4に示した。

表3 IR の純ゴム配合

I R	100
テロマー	変量
亜鉛華 (3号)	5.0
ステアリン酸	2.0
加硫促進剤 CZ	1.25
〃 TT	0.3
イオウ	2.5

表4 IR のカーボンブラック配合

I R	100
テロマー	変量
亜鉛華 (3号)	3.0
スチアリン酸	2.0
HAFブラック	25.0
パインタール	3.0
促進剤 CZ	1.35
イオウ	2.9

2.5 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトルは日立 EPI-S2 型赤外分光光度計で測定した。試料はベンゼン溶液とし、岩塩板上にひろげ、40°C で 24時間真空乾燥してフィルムを作成した。

2.6 加硫ゴムの試験

引張り試験は2号ダンベル型を用い、引張り速度500mm/min で測定した。

硬度 (JIS) はスプリング式の硬度計を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 合成天然ゴムとテロマーの反応

IR と St-Br テロマーの溶液反応生成物は黄色粘調ポリマーであり、生成物は1.5gであった。原料ゴム1.3gとの差0.2gのテロマーが IR と反応したものと考えられる。原料IRと反応生成物の赤外吸収スペクトルを図1に示した。

吸収強度はかなり低いが、3050cm⁻¹, 16000 cm⁻¹ にフェニル基に帰因する吸収が見られる。また、690cm⁻¹ には C-Br の吸収が見られ、これから明らかにテロマーと

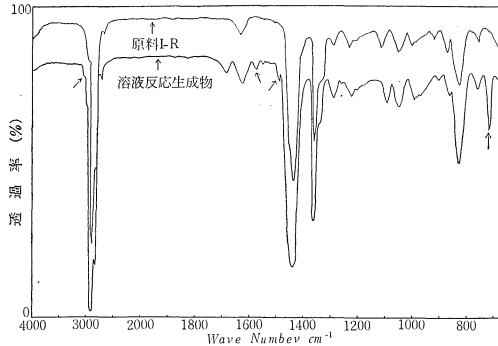


図1 IRとテロマーの溶液反応生成物の赤外吸収スペクトル

IRは反応していることがわかる。

St-Cl テロマー（重合度3.9），および St-Br テロマーを触媒存在下に IR に混合したものをそれぞれ2~3g 取って，ベンゼン-アセトンで3回沈殿させた。また，別に2~3g 取って100°Cで2時間反応させた後，同様に精製した。これらの反応結果を表5にまとめて示す。

表5 テロマーのIRのロール反応

テロマー	反応条件	テロマーの反応率* (%)
St-Cl	ロール操作	31
St-Cl	ロール操作後，100°Cで2時間加熱	79
St-Br	ロール操作	30
St-Br	ロール操作後，100°Cで2時間加熱	69

*IR の重量増加率から算出

これから，ロール操作だけでもかなり IR とテロマーは反応し，100°C にさらに加熱すれば大部分反応することがわかる。IR とテロマーをロール混合する際，かなりのガスの発生を伴うが，これは反応が進行して，HCl やHBrなどが遊離することを示している。また，100°C で加熱すると重量は減少し，St-Clでは1.3%，St-Brでは1.1%であってさらに反応が進行することを示している。図2には反応生成物の赤外吸収スペクトルを示した。

いずれも1600 cm^{-1} にフェニル基の吸収が見られる。また1490 cm^{-1} に見られる吸収はベンゼン核をあらわし，不飽和成分を有するものがフェニル核に直結していることを表わしている。

図1，図2に示した反応生成物の赤外吸収スペクトルから，1650 cm^{-1} の二重結合に基づく吸収と1450 cm^{-1} のメチル基による吸収の吸光度比を求めて表6に示した。

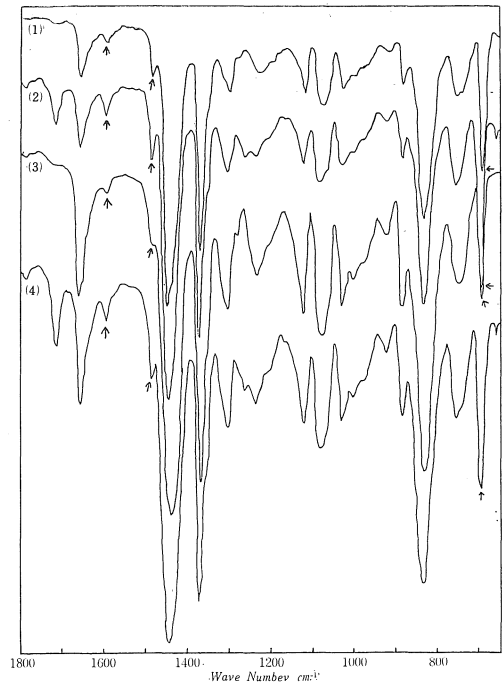


図2 IRとテロマーの固体反応生成物

(1) St-Clロール混合 (40°C) (2) St-Clロール混合，2時間 120°C
(3) St-Brロール混合 (40°C) (4) St-Brロール混合，2時間 120°C

表6 反応生成物の D₁₄₅₀/D₁₆₅₀ 比

テロマー	反応条件	D ₁₄₅₀ /D ₁₆₅₀
なし	—	3.77
St-Br	溶液反応	4.25
〃	ロール反応	4.43
〃	ロール反応後 100°Cで2時間加熱	4.59
St-Cl	ロール反応	4.24
St-Cl	ロール反応後 100°Cで2時間加熱	4.34

これから二重結合はかなり減少し，テロマーはIRの二重結合へ付加することがわかる。テトラハロゲン化アルカン（例えば，四塩化炭素とエチレンからのテロマー）はそのまま加熱すると脱ハロゲン化水素，あるいは脱ハロゲン化反応が起ることが報告されている。本実験でも同様のことが定性的に認められていることから，テロマーをシャツ解，あるいは加熱することによって，まず，脱ハロゲンまたは脱ハロゲン化水素反応が起り，テロマーラジカルあるいは末端に二重結合を有するテロマーが生成して，これがIRの二重結合と反応するのだろう。

3.2 加工性

3 γ テストロールを用いてSt-Brテロマー，各種分子量のSt-ClテロマーをIR素練り後，直ちに添加すると，気

泡または「サケ」はなくなりロールまきつき性は極めて良好となり、後の充填剤、加硫剤などの添加が行い易くなる。テロマーの添加量は本実験では0~20部としたが、いずれも加工性は良好であった。ただし、先にも述べたようにテロマーの分解反応が起り、ガス（ハロゲンおよびハロゲン化水素）が発生し作業性に問題が残るのを欠点とする。

3.3 IRの純ゴム配合へテロマーの添加効果

表3に示した純ゴム配合系で重合度の異なる各種のSt-Cl テロマー、St-Br テロマーを添加して加硫成型し、引張り特性を検討した。加硫時間は20分、加硫圧力は $150\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、加硫温度は 150°C で一定とした。

図3にテロマー無添加のものと比較して引張り特性を示した。

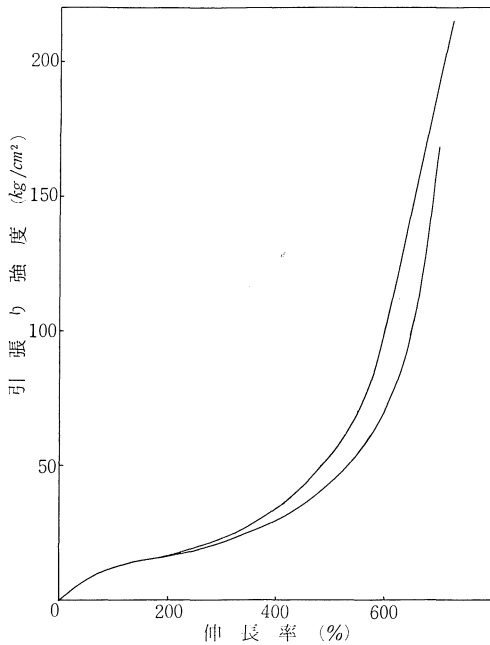


図3 St-Clテロマー添加ゴムの引張り特性

テロマーを添加したのもも天然ゴム特異なS字曲線となり、500%モジュラスまでは無添加のものと比較して大きく差は見られない。図4には添加したSt-Clテロマーの重合度と引張り強度、伸長率、硬度の関係を示した。

硬度は重合度による差はあまりなく、無添加試料の40付近ではほぼ一定である。伸長率はテロマー添加のものの方が20~30%の高値を示すが、重合度による差はほとんどない。引張り強度は重合度最低のテロマー(3.9)以外はすべて無添加のものと比較して $40\sim 50\text{Kg}/\text{cm}^2$ 高値を示し、重合度が約10付近で極大値が存在し、それ以上ではかえって低下する傾向が見られる。

これは、テロマーとゴムとの反応性による差であろうと考えられ、スチレン単位の少ないテロマーは一分子当

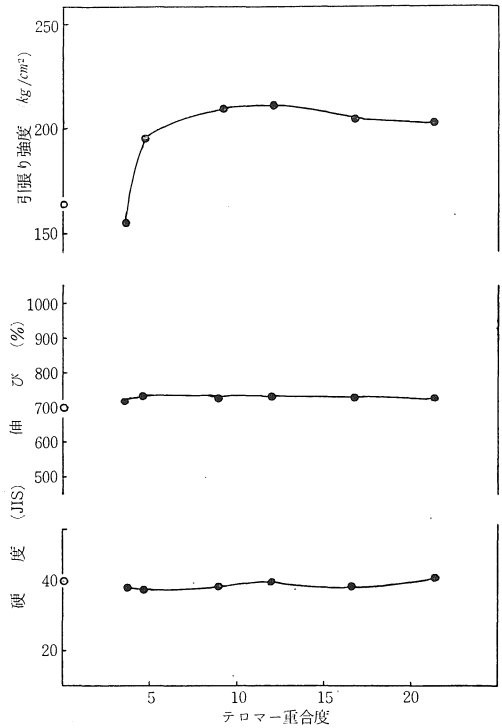


図4 テロマー重合度と物性値の関係
純ゴム配合, St-Clテロマー

りの活性点密度が高く、しかも融点も低いことから、反応性に極めて富むだろう。逆にスチレン単位の多くのもものでは、活性点密度が低くて反応性は低下する。

さて、テロマーは加工性を向上させる点から、他の加硫剤、加硫助剤、充填剤に優先して添加するが、この段階でテロマーとゴムが反応しすぎた場合、二重結合が消費されて後に起るイオウによる架橋反応が妨害されて、かえって架橋密度が低下し、その結果、物性に影響をおよぼすものと考えられる。また、重合度が高くて反応性に欠けるテロマーの場合には、ポリマーをブレンドした場合と同様に補強の効果以外に何ら効果を発揮し得ないだろう。結局、重合度10付近が最も適度に反応効果を示し、しかも若干の補強効果を見せて大幅に物性を向上させている。

図5には、St-Clテロマー(重合度4.7)の添加量を0~20PHRとし、伸長率、引張り強度の影響を示した。

引張り強度の面から見ると5部が最適添加量であって、15部および20部ではかえって無添加のものよりも低下している。添加量が多い場合には伸長率も800%(無添加700%)と大きくなることから、この領域では前述したようにゴムとテロマーの反応が進行しすぎて、イオウによる加硫に障害をきたし、未加硫部分の濃度が高くなっているからと推察される。

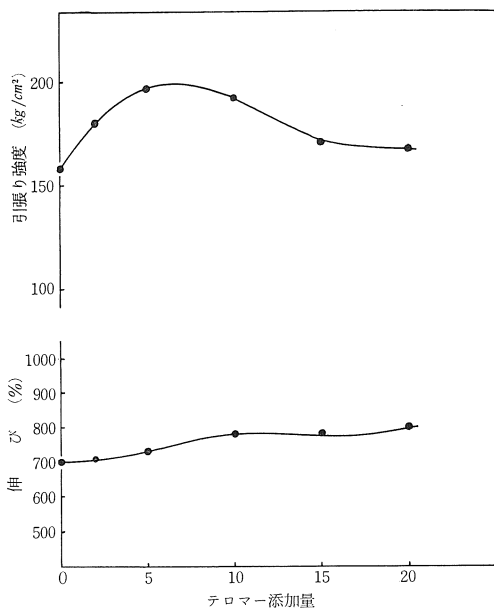


図5 テロマー添加量と物性の関係純ゴム配合, St-Clテロマー (n=4.7)

3.3 カーボンブラック配合でのテロマー添加効果

加硫温度150°C, 加硫圧力150Kg/cm²で重合度の異なるSt-Clテロマーを5部添加した場合のテロマー重合度と硬度, 伸長率, 引張り強度の関係を図6に示した。

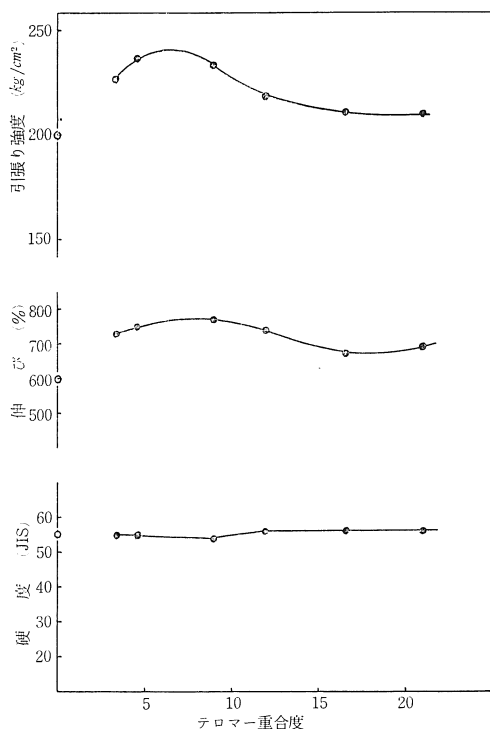


図6 テロマー重合度と物性の関係,カーボン配合, St-Clテロマー

引張り強度, 伸長率ともにテロマー無添加の場合に比較してかなり改良されている。純ゴム配合の時と同じようにテロマー重合度には最適値があり, 5~10部である。

4. まとめ

以上のようにスチレンテロマーを合成して, 合成天然ゴムへの添加を試みたところ, 次のような事実を認めた。

1. 分子の両末端に反応性基を有するテロマーは, ゴムの二重結合と溶液中, あるいは固体状でも付加反応を起す。
2. テロマーをIRに添加するとロールへのまきつき性は良好となり加工性が向上する。またタツキネスも向上する。
3. 純ゴム系, およびカーボンブラック配合系における加硫物特性, とくに引張り強度は大巾に改良される。この際テロマーの重合度と添加量には最適値があり, テロマー重合度は5~10位, 添加量は5部程度であった。

本研究はテロマーの添加効果を定性的に調べたに過ぎないが, 他の合成ゴムへの効果, および, 異ったテロマー一種については現在検討中であって続報に述べる。

最後に, 試料の提供をいただいた日本合成ゴムK.K., ゴム配合薬品をいただいた大内新興化学 K.K. に対して謝意を表します。ならびに, 本研究に協力をいただいた友清仁君に謝意を表します。

(昭和46年10月18日, 中部化学関係学会支部連合秋季大会発表)

文 献

- 1) 永坂晃, 化学 **10**, 479 (1955).
高木行雄, 浅原照三, 有合化, **19**, 172 (1961).
土田英俊, 篠原功, 有合化, **22**, 33 (1964).
浅原照三, 平野二郎, 油化学, **14**, 153 (1965).
浅田幸作, 岡本弘, 稲垣慎二,
愛知工大研報, **5**, 71 (1970).
- 2) 春藤穂, 久保恒雄, 特許公報, 昭45 11812.
佐々木四郎, 田中順太郎ら,
特許公報, 昭45 24540.
- 3) 土田英俊, 篠原功, 神原周,
工化, **69**, 824 (1963).