(付記) 本研究は著者が東京工業大学在職中より引続き行なったものである。御指導下さった神原周教授ならびに終始有益な御意見を述べて下さった池田朔次助教授に深く感謝致します。実験の一部を担当した静岡大学工学部の卒業研究の学生、青木庄二郎・夏目雅之・村上賀彦の諸君ならびに当研究室の荻原成嘉君に感謝する。なお純化(脱蛋白)ゴムを提供して下さいった天然ゴム研究所ならびに野村貿易KK、およびブタジェンゴムを提供して下さいった藤倉ゴムKKに深く感謝致します。

日本ゴム協会第29回通常総会研究発表講演会(昭和37年5月9日)にて発表済

文 献

- 1) 小沢：ゴム協，**23**，62 (1950)
- 2) 小沢：ゴム協，**29**，30 (1956)
- 3) 北野：ゴム協，**12**，307 (1939)
- 4) E. Wurm: *Kautschuk*, **9**, 148, 171 (1933)
- 5) 遠藤：ゴム協，**7137** (1934)
- 6) 小沢：ゴム協，**29**，32 (1956)

ON THE RUBBER TREATED WITH HYDRAZINE AFTER COLD-VULCANIZATION

N. Ozawa (University of Shizuoka)

(1) When rubber treated with hydrazine-hydrate after cold-vulcanization was compared with the untreated rubber in the swelling test, it was known that thioketon-type sulfur changes itself to constitute ketoazine crosslinkage.

(2) If thioketon groups transform into ketoazine crosslinkage, a certain kind of relation should exist between the contents of thioketon-type sulfur and N-contents. This fact was recognized in natural rubber and cis-i, 4-polybutadiene cold-vulcanizates. Principal reaction is thought as follows:

ポリエチレンの臭素化反応ならびに その生成物について†

(昭和37年10月25日 受理)

小 沢 信 俊*

要 旨 本報においては高压法ポリエチレンよりゴム状弾性体を得るための基礎的実験として、その臭素化反応について研究し、得られた若干の第一次および、その加熱・加硫生成物の物理的および化学的性状を調べたことを報告する。

元来ポリエチレンは飽和炭化水素であるので、化学的に安定であるが、過酸化触媒の存在あるいは紫外線照射などの条件下では比較的容易にハロゲン化物を生ずる。この研究においてはまず(Ⅰ)ポリエチレンの臭素化を試み、臭素化の条件と生成臭素化ポリエチレンの結合臭素量(%)との関係などを調べ、(Ⅱ)このものをさらに窒素気流中で高温で処理し、その時に発生する HBr を AgNO₃aq にて確認し、黒褐色の新樹脂を得た。そしてこのものの不飽和度および架橋度を調べたところ、不飽和度の増加は認めしたが、架橋度はほとんど増加していないことが知られた。(Ⅲ)臭化ポリエチレンに MgO などの金属酸化物を混和し、いわゆる加硫操作を試み、その生成物の物理的性状を調べた。性質はやや向上したように思われる。

† 本報を「ポリエチレン誘導体に関する研究(第1報)」とする。

* 静岡大学工学部 工業化学科

1. 臭素化反応と、生成したポリエチレン臭素化物について

1. 試料および実験

1.1. 臭素化反応 (その1) 2.1 の実験「ポリエチレン臭素化物の熱処理生成樹脂」のための臭素化ポリエチレンの製造

(1) 臭素化反応 (その2) と同様な方法で行った。固体ポリエチレン約 20 g と 400ml の CCl_4 を四口フラスコに入れ、逆流冷却器と温度計を挿入し、湯煎上で、約 70°C に加熱して攪拌しながら溶解させて、これに紫外線 (東芝製超高压水銀灯による) を照射しつつ反応を行った。温度は 65~75°C に保ち約 8hr~10hr 反応を継続した。ポリエチレン試料として、ユカロンフィルム、アラソン-10、スミカセン、ユカロンペレットについて行った。

(2) 反応を停止させ反応生成物をアルコールにて沈澱させ、吸引濾過して臭素化ポリエチレンを分離した。これをアセトンにて抽出してのち、真空乾燥して試料に供した。

(3) 精製ポリエチレン臭素化物の結合臭素量(%)を簡易ハロゲン定量法にて定量した¹⁾。

1.2. 臭素化反応 (その2) 3.1 の実験「ポリエチレン臭素化物の“成型加硫”」用の臭素化ポリエチレンの製造

試料としユカロンのみを使用し、反応時間と生成物の結合臭素量との関係を考察した。

(1) 滴下ロータのcockを全開させて臭素を素早く全部滴下させた時より 1 hr ごとにホールピペットで試料を採取して前述の方法で沈澱、濾過し洗浄後アセトンにて抽出 10hr おこない遊離臭素を完全に取り去った。精製後真空乾燥を行い臭素量を測定した場合、

ユカロン 80 g 開始剤 B.P.O. 0.8 g
(50cc CCl_4 に溶解)
 CCl_4 700cc Br_2 25cc
(50cc CCl_4 に溶解)

含有臭素は全部結合しているものと思われる。

反応温度 60~65°C

表 1 反応時間と結合臭素量(%) (図示図1)

1hr	10.08	7hr	21.16	13hr	28.45
2 "	11.05	8 "	23.34	14 "	28.57
3 "	14.97	9 "	24.07	15 "	28.71
4 "	16.63	10 "	24.54	16 "	29.26
5 "	18.90	11 "	26.01	17 "	29.61
6 "	20.08	12 "	28.28		

図 1 臭素化反応時間と結合臭素量との関係

生成物の結合臭素量が増加するにつれて色は次第に淡褐色から褐色となる。

(2) 臭素含有量で反応を行った場合の生成臭素化ポリエチレンについて

ユカロン 100 g 開始剤 B.P.O 1 g
(CCl_4 50cc に溶解)
 CCl_4 700cc Br_2 年数の量のを CCl_4
50cc に溶解
反応温度 60~65°C

表 2 臭素化反応時間と結合臭素量との関係

滴下臭素量 (cc)	反応時間 (hr)	結合臭素量 (%)
75	15	18.33
20	1	6.71
20	2.5	10.04
20	10	16.18
10	3	7.83
5	3	5.64
15	3	10.31
25	6	10.76
40	17	19.98

2. ポリエチレン臭素化物の熱処理生成樹脂について

2.1. 試料および実験

a-1.1. において製造した種々の臭素化ポリエチレンを用いて実験を行った。これを図2のごとき装置で加熱処理を行った。即ちこの試料を薬品の空瓶に入れ、これを容器のまま電気炉中で、窒素気流下で温度を調節しつつ加熱した。温度が低いと生成物が均一にならず粒状のままであり、高すぎると炭化する。280~330°C が適当。加熱時間は排気ガス中に HBr が含まれなくなるまで (AgNO_3aq で沈澱が生じなくなるまで) 行った。試料

の多少により、ことなるが8~10hr位がよい。加熱終了後もやわり N_2 気流中で室温まで冷却する。生成物は凝固しているので瓶を砕いて採り出した。

図 2 ポリエチレン臭素化物の樹脂生成の加熱装置

b. 残存臭素量および不飽和度と膨潤度の測定

残存臭素量を測定した結果¹⁾、もとのものよりずっと結合臭素量が少なくなっていることが認められた。

表 3 残存結合臭素量 (%)

12.10%	Br-P.E.	0.04
14.07 "	"	0.02
3.77 "	"	0.09

つぎに不飽和度を測定した。ウィイス法にて沃素価を測った。即ち試料 0.1~0.2 g をとり $CHCl_3$ 310ml を加え溶解し、つぎに、ウィイス液 25ml を加え暗所に 1hr 放置後 10% KIsol 10ml、水 50ml を加え、遊離して来る I_2 を澱粉液を使用して 0.1N- $Na_2S_2O_3$ sol で滴定した。

表 4 沃 素 価

P.E. (もとの試料)	Br-P.E.	加熱生成物
ユカロンフィルム	0.08	0.12
アラソン-10	0.16	0.19
スミカセン	0.14	0.13
ユカロンペレット	0.13	0.10

さらに膨潤度試験を行ったが、図 3~5 に示すようにいずれも平衡膨潤に達せず、一部トルエン中に溶解する現象が見られた。

3. ポリエチレン“臭素化物の成型加硫”

3.1. 試料および実験

a. 1.1.2 この実験にて製造したポリエチレン臭素化物を用いて実験を行った。“加硫試験”に用いた配合はつぎのごとくである。但し配合剤の混合は攪拌程度で

図 3 時間と膨潤曲線（ユカロンフィルム）

図 4 時間と膨潤曲線（Alathon-10）

図 5 時間と膨潤曲線（スミカロン）

何等ロール等はいらず、したがってこの実験結果は予備実験の域をでていない。

表 5 配 合 例

Br-P.E.	結合 Br 量 (%)	MgO	T.T.	22	ステアリン酸
100	5.64	2	1	1	2
(メルカプタン系)					
100	10.31	4	1	1	2
100	16.22	6	1	1	2
100	19.98	8	1	1	2

b. 以上のものと配合剤のないものとをいずれも 150 ~170℃にて 4min (ポリエチレンの場合) ~30min “加硫”を行った。

c. “加硫”成型物の残存臭素量測定

表 6 残存臭素量 (%)

5.64% Br-P.E.	4.08
10.31 "	8.04
16.22 "	10.11
19.98 "	13.61

d. “加硫”成型物の抗張力・伸び率測定

i 配合剤を添加しない場合

表 7

試 料	抗張力	伸び率
P.E.	54kg/cm ²	250%
5.64%Br-P.E.	135 "	280 "
16.22% "	91 "	250 "

ii 配合剤を添加した場合

表 8

試 料	抗張力	伸び率
5.64%Br-P.E.	165kg/cm ²	140%
16.22 "	71 "	140 "

(注) 配合剤の混合, 成型加硫が十分よく行われていないため実験値に一貫性がないと思われるが5.64%位のBr量を含んだポリエチレン臭素化物が割合により値を示していることが知られる。

e. 膨潤度の測定 配合剤を添加しないでそのまま加熱成型したものと, 配合剤を添加して成型“加硫”を行った場合について比較実験を行った。結果は図6~9のごとくなる。

図 6 5.64Br-P.E. 成型加硫物の浸漬時間と膨潤曲線

図 7 10.31 Br-P.E. 成型加硫物の浸漬時間と膨潤曲線

図 8 16.22 Br-P.E. 成型加硫物の浸漬時間と膨潤曲線

図 9 19.98 Br-P.E. 成型加硫物の浸漬時間と膨潤曲線

4. 考察および結論

a. 高圧法ポリエチレンの臭素化反応においては臭素を1時に加えるより徐々に滴下しつつ長時間にわたって反応を継続する方がよいように思われる。

b 種々の臭素量をもつ臭素化ポリエチレンを窒素気流中で280~330℃にて加熱処理を行い, 黒~黒褐色の新

しい樹脂状物質を得た。この物質は熱可塑性であり、残存臭素量はいずれも極めて少く0.02~0.09%であった。これは大部分 HBr として臭素が離脱したものと思われる。沃素価を測定した所8~27を示し、二重結合が生成したものと思われる。膨潤度試験を行ったところ、二重結合のみにてとどまり架橋化に進んでいると思われるような現象は見当らなかった。

この新樹脂の利用については目下研究中である。

c. 成型“加硫”操作を臭素化ポリエチレンについて行ったところ、MgO により一部架橋化が行われる可能性が認められた。但し配合・成型操作が極めて悪く実験値に一貫性が見られず、さらに十分検討中である。

(付記) 本研究は著者が東京工業大学在職中より引続き行ったものである。御指導下さった神原周教授ならび

に終始有益な御意見を述べて下さった池田朔次助教授に深く感謝致します。た実験の一部を担当した静岡大学工学部の卒業研究の学生、松下良弘・井田進の両君ならびに当研究室の天野光久・荻原成嘉の両君および内地留学生、山中猛君に感謝する。なおユカロンを提供して下さい了三菱油化KK、促進剤を提供して下さい了金子コードKK、成型実験に協力して下さい了大内新興化学工業KK・不二化学工業KKの各社に深い謝意を表します。

日本ゴム協会第29回通常総会研究発表講演会(昭和37年5月9日)にて発表済

文 献

1) 山田・山本: ゴム協, 昭和26年2月号

STUDIES ON THE REACTION OF POLYETHYLEN WITH BROMINE AND THE PROPERTIES OF THIER RECTION PRODUCTS. (AND THE PRODUCTS.)

N. Ozawa (University of Shizuoka)

Fundamental experiments were carried out with high-pressured polyethylene in order to get rubberlike elastomer through bromination and other processes, and then to investigate some of the physical and chemical properties of the products thus obtained.

Since polyethylene is saturated hydrocarbon, it is stable chemically. But it can be changed into halide through the existence of peroxide catalyst or under the irradiation of ultraviolet ray, etc.

The experiments, therefore, were made by the following processes:

- (1) After bromination, the conditions of the bromine contents of the products were considered.
- (2) When polyethylene bromide was further treated in the current of N_2 gas at high temperature, HBr. was confirmed to be was confirmed to be generated.
- (3) The occurrence of double-bond and cross-linkage, etc. in the produced resin by the thermal reaction, was examined.
- (4) Polyethylene bromide, after mixed directly with metallic oxide (for example, MgO), was vulcanized.
- (5) Some of the physical and chemical properties of the vulcanized products were tested.

☆

☆

☆