塩素化ブチルゴムとスチレンのカチオン グラフト共重合[†]

(昭和40年9月13日 受理)

植 野 幸 男^{*1} 笠 坊 俊 行^{*1}
花 田 武 司^{*1} 箕 浦 有 二^{*2}

要 旨 スチレンの重合を塩素化ブチルゴムのシクロヘキサン溶液中で、触媒として SnCl_4 を用いて行ない、スチレンの重合速度について検討した。

重合は封管中で行なった。一定時間後、メタノール中に落して反応を停止させ、乾燥後の重量増加を以て重合したスチレン量とした。したがってこの場合、重合スチレン量というのは塩素化ブチルゴムにグラフトしたポリスチレンとホモポリスチレンを合わせたものである。

その結果、スチレンの重合速度はスチレン濃度、 SnCl_4 濃度、塩素化ブチルゴム濃度のそれぞれ1乗に比例することがわかった。

1. は し が き

カチオン重合において、ルイス酸触媒の共触媒として使用されるアルキルハライドの代わりにハロゲン含有ポリマーを使用すると、カルボニウムイオンを含むポリマーが得られ、その系にカチオン重合性のモノマーを存在させると、カルボニウムイオンの部分から重合が始まり、モノマーが枝付きする。すなわちグラフトコポリマーが得られる。

Plesch¹⁾ はポリ塩化ビニルのクロロベンゼンまたはニトロベンゼン溶液にスチレンまたはインデンなどのモノマーを加え、 AlCl_3 や TiCl_4 で、20～60℃で共重合を行ないグラフトコポリマーを得ている。

Kockelbergh と Smets²⁾ はクロロメチル化（プロモメチル化）ポリスチレンの CS_2 溶液中で AlBr_3 を用い、ポリイソブテンをグラフトしている。

Haas, Kamath と Schuler³⁾ はポリパラメトキシスチレンのニトロベンゼン- CCl_4 混合溶液中で、 SnCl_4 を用い、0～20℃でポリスチレンのグラフト物を得ている。

しかし、まだこの分野での研究は少なく、反応速度やグラフト率におよぼす諸因子の影響についても明らかにされていない。そこで本報では、主鎖切断が起らないようにという観点から、ハロゲン含有ポリマーとして、ハロゲン含量の少ないポリマーである塩素化ブチルゴム

(塩素化イソブレン-イソブチレンコポリマー)を用い、各条件でスチレンを反応させ、重量増加から重合速度を求め、生成ポリマーのグラフト率、グラフト効率を算出し、動力学的考察を行なった。グラフトは試料を分別抽出し、IR スペクトルによって確認した。

2. 実 験

2.1 試 料

塩素化ブチルゴム (Cl-IIR) はエッソの HT1066 (分子量35～40万、Cl 含量 1.1～1.3 重量%, 2 モル%) をシクロヘキサンに溶解し、不純物を除去してメタノールに沈殿させ、ろ過後真空乾燥させたものを使用した。

モノマーとしてのスチレン、イソブレンは使用直前に常法により精製して用いた。溶剤のシクロヘキサン、また触媒の SnCl_4 も常法により精製、使用した。

2.2 重合操作

精製乾燥した Cl-IIR 所定量を試験管中で、所定量のシクロヘキサンに完全に溶解し、所定量のスチレンを加えてよく振り混ぜる。脱気、チッソ置換後、 SnCl_4 のシクロヘキサン溶液を所定量加え、冷却凝固させ封管とする。20℃で所定時間反応させ、メタノールに落して反応を停止させる。乾燥後の重量増加を以て重合反応したスチレン量とした。

2.3 極限粘度

生成ポリマーのベンゼン溶液の粘度をウベローデ粘度計を用い、30℃で測定した。ポリスチレンの極限粘度は混合ポリマーの粘度式より便宜的に計算した。

[†] 本報を「イオン重合によるグラフトポリマー (第1報)」とする。

^{*1} 共和護謨工業㈱

^{*2} 大阪市立大学工学部

$$[\eta] = \frac{a}{A}[\eta]_{\text{Cl-IIR}} + \frac{b}{A}[\eta]_{\text{St}} \quad (1)$$

ただし、 A は全収量、 a は Cl-IIR の重量、 b はスチレン重合量、 $[\eta]_{\text{St}}$ はグラフトしたスチレンを含む全スチレンの極限粘度である。

3. 結果と考察

3.1 重合速度に及ぼす諸因子の影響

3.1.1 スチレン濃度の影響 SnCl_4 濃度、Cl-IIR 濃度を一定にして、スチレン濃度を変えて、時間-変化曲線を求めた。結果を図1に示す。

スチレン濃度の増加とともにカーブは立ってくる。0.875 mole/l では30分ほどで速度は遅くなってきている。これから初期の重合速度を求めスチレン濃度による影響を見ると表1、図2のようになる。

この直線の勾配は約0.9であって重合速度 R_p はほぼ

図1 重合速度におよぼすスチレン濃度の影響
(○)3.500 (●)2.625 (◐)1.75 (○)0.875mole/l
[SnCl_4] 8.57×10^{-2} mole/l [Cl-IIR] 20g/l 20°C

図2 スチレン濃度と重合速度の関係
[SnCl_4] 8.57×10^{-2} mole/l [Cl-IIR] 20g/l 20°C

表1 スチレン濃度と重合速度の関係

[スチレン]	R_p
0.875 mole/l	3.04×10^{-3} mole/l.min.
1.750	4.56
2.625	6.90
3.500	8.04

[Cl-IIR] 20g/l, [SnCl_4] 8.57×10^{-2} mole/l, 20°C

スチレン濃度の1乗に比例することがわかる。

3.1.2 SnCl_4 濃度の影響 同様に、スチレン濃度、Cl-IIR 濃度を一定にし、 SnCl_4 濃度を変えて重合を行ない、その時間曲線を求め、重合速度 R_p を求めた。その結果は表2のとおりである。

また SnCl_4 濃度に対しての重合速度 R_p の関係は図3のようであって、この勾配0.95から、重合速度 R_p はほぼ SnCl_4 濃度の1乗に比例することがわかる。

表2 SnCl_4 濃度と重合速度の関係

[SnCl_4]	R_p
2.14×10^{-2} mole/l	0.42×10^{-3} mole/l.min.
4.28	0.68
8.57	1.16
17.14	2.44

[スチレン] 1.75mole/l, [Cl-IIR] 20g/l, 20°C

図3 SnCl_4 濃度と重合速度の関係
[スチレン] 1.75mole/l [Cl-IIR] 20g/l 20°C

3.1.3 Cl-IIR 濃度の影響 スチレン濃度、 SnCl_4 濃度を一定にして Cl-IIR 濃度を変えて重合を行ない時間曲線を求めた。図4から明らかなように、Cl-IIR 濃度の高い順にスチレンの重合量も高くなっている。これから重合速度 R_p を求めると表3のようになり、Cl-IIR 濃度と重合速度 R_p の関係は図5のようになり、これから重合速度は Cl-IIR 濃度の1乗に比例することがわか

る。

これらの結果により、初期段階の重合速度 R_p は次のように表される。

$$R_p = k[\text{St}][\text{SnCl}_4][\text{Cl-IIR}]$$

図4 重合速度におよぼす Cl-IIR 濃度の影響
○20, ●15, ◐10, ○5 g/l
[スチレン] 1.75mole/l [SnCl₄] 8.57 × 10⁻²mole/l
20°C

図5 Cl-IIR 濃度と重合速度の関係
[スチレン] 1.75mole/l [SnCl₄] 8.57 × 10⁻²mole/l
20°C

表3 Cl-IIR 濃度と重合速度の関係

[Cl-IIR]	R_p
5g/l	0.33 × 10 ⁻³ mole/l.min.
10	0.61
15	0.86
20	1.38

[スチレン] 1.75mole/l, [SnCl₄] 8.57 × 10⁻²mole/l,
20°C

3.2 活性化エネルギー

見かけの活性化エネルギーを求めるために、20, 40, 60°Cで重合を行なった。速度定数 k と絶対温度 T の関係

を示すと表4, 図6 のようになる。

表4 速度定数 k と絶対温度 T の関係

$t^\circ\text{C}$	$1/T$	k	$\log k$
20	3.41×10^{-3}	6.18	0.7910
40	3.20×10^{-3}	8.49	0.9289
60	3.00×10^{-3}	11.64	1.0660

[スチレン] 1.75mole/l, [SnCl₄] 8.57 × 10⁻²mole/l,
[Cl-IIR] 20g/l

図6 速度定数 k と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係
[スチレン] 1.75mole/l [SnCl₄] 8.57 × 10⁻²mole/l
[Cl-IIR] 20g/l

これらの値から見かけの活性化エネルギー E と頻度因子 A を求めると $E = 3.1$ kcal/mole, $A = 1.53 \times 10^{14}$ /min. となる。これらの値がカチオン機構において十分に考える値である。したがって次のような素反応を考えた。

ただし R-Cl は Cl-IIR を, M はスチレンを示す。
定常状態を仮定すると,

$$\frac{d[\text{P}^+]}{dt} = k_i[\text{R}^+][\text{M}] + k_{a'}[\text{M}^+][\text{M}] - k_t[\text{P}^+] = 0$$

$$\therefore [\text{P}^+] = \frac{k_a}{k_t}[\text{R}^+][\text{M}] + \frac{k_{a'}}{k_t}[\text{M}^+][\text{M}]$$

表5 生成ポリマーの極限粘度

[Cl-IIR]	[スチレン]	[SnCl ₄]	全収量	重合スチレン量	[η]	[η] _{st}	$\bar{P}_n^*$
5g/l	1.75mole/l	8.57×10^{-2} mole/l	8.8g/l	0.036mole/l	0.609	0.450	580
10	"	"	16.0	0.058	0.623	0.445	570
15	"	"	22.7	0.074	0.632	0.042	560
20	"	"	28.3	0.080	0.643	0.433	550
"	0.875	"	27.8	0.075	0.648	0.437	555
"	1.750	"	28.3	0.080	0.643	0.433	550
"	2.625	"	32.6	0.121	0.637	0.488	650
"	3.500	"	33.1	0.126	0.632	0.480	635
"	1.75	2.14	25.1	0.050	0.714	0.654	980
"	"	4.28	27.0	0.067	0.700	0.617	900
"	"	8.57	28.3	0.080	0.643	0.433	550
"	"	17.14	30.0	0.097	0.628	0.426	535

* $\bar{P}_n = 1770[\eta]_{st}^{1.40}$ より計算⁴⁾

20℃, 15分 粘度測定はベンゼン中, 30℃

$$= \frac{k_i}{k_t} [R-Cl][SnCl_4] + \frac{k_i'}{k_t} [H_2O][SnCl_4]$$

$R_p = k_p[P^+][M]$ であるから

$$R_p = \frac{k_p k_i}{k_t} [M][SnCl_4][R-Cl] + \frac{k_p k_i'}{k_t} [M][SnCl_4][H_2O]$$

$k_i \approx k_i'$ とおき, $k_p \cdot k_i / k_t = k$ とおくと

$$R_p = k[M][SnCl_4]\{[R-Cl] + [H_2O]\}$$

次報で述べるが, 反応生成物中には, グラフトコポリマーの他にホモポリスチレンも得られるので, 反応系中に微量の水の存在を考え, 上のような機構を考えた。その微量の水は, ゴムに含まれているものと思われる。したがって上に得た速度式は時間曲線から得たものによく一致しているようである。

3.3 生成ポリマーの粘度

スチレン濃度, SnCl₄ 濃度, Cl-IIR 濃度のそれぞれの内, 2つを一定にして他を変量として重合を行なった場合の反応時間が15分のものについて, 得られた混合ポ

リマーの極限粘度 [η] を, ベンゼン中, 30℃でウベローデ粘度計により求めた。表5にその結果を示す。

混合ポリマーの極限粘度 [η] は Cl-IIR 濃度の増加とともに上昇し, スチレン濃度, SnCl₄ 濃度の増加とともに減少している。これらは反応物中に存在するホモポリスチレンの Cl-IIR に対する割合が影響するためである。

混合ポリマーの粘度式により求めたポリスチレンの極限粘度 [η]_{st} はスチレン濃度が大きくなるほど上昇し, Cl-IIR 濃度, SnCl₄ 濃度が大きくなるほど低下する。

これらの結果は先に得た速度式の結果とよく一致している。

〔付記〕本報は昭和40年4月5日・日本化学会第18年會において発表したものである。

文 献

- 1) P. H. Plesch: *Chem. and Ind.*, 954 (1958)
- 2) G. Kockelbergh and G. Smets: *J. Polymer Sci.*, **33**, 227 (1958)
- 3) H. C. Haas, P. M. Kamath and N.W. Schuler: *J. Polymer Sci.*, **24**, 85 (1957)
- 4) Tobolsky et al: *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 938(1952)

CATIONIC GRAFT COPOLYMERIZATION OF STYRENE ONTO CHLORINATED BUTYL RUBBER

Y. Ueno, T. Kasabo and T. Hanada (Kyowa Rubber Industry Co., Ltd.,)

Y. Minoura (Department of Chemistry, Research Institute for Atomic Energy, Osaka City University)

Polymerization of styrene was carried out in cyclohexane solution of chlorinated butyl rubber with stannic chloride in a sealed tube, and the rate of polymerization of styrene was discussed. It was determined in terms of an increase in the weight of solid.

It was found that the rate was in proportion to the concentrations of styrene, chlorinated butyl rubber and stannic chloride, respectively.