〔43〕 イオウ, dicumyl peroxide 併用によるポリエチレンの橋かけ効果

第2報 ミネラルオイル中における dicumyl peroxide の分解反応に及ぼすイオウの影響

(1961年5月12日受理)

小川正夫*

要 旨 ミネラルオイル中における dicumyl peroxide (以下 DCP と略記)の分解反応を、赤外線吸収法によりイオウを共存させたときとさせないときとの二つの場合について比較検討した。DCP の分解機構としてはラジカル分解、イオン分解の2機構が考えられ、ラジカル分解生成物としては α -メチルスチレン、キュミルアルコール、アセトフェノンがあげられ、イオン分解生成物としては α -メチルスチレン、フェノール、アセトンが考えられる。したがって上記 DCP 分解生成物を赤外線吸収法により定量することにより DCP の分解機構を知ることが可能である。この結果イオウを加えない場合の DCP の分解は 130°C から 160°C までの反応温度においてラジカル分解が起こっていることが確かめられたが、一方イオウを加えた場合には 130°C では主としてイオンへの分解が、 160°C ではラジカルへの分解が起こっていることが認められた。またイオウを共存させた場合の反応液を水で抽出しその抽出水の pH を測定することにより、反応液中の H^{+} 濃度を推定した。以上の結果から DCP イオウ併用により、反応液中の H^{+} 濃度は増加し、そのために反応温度が低い (130°C) ときには DCP は主としてイオンへの分解を起こすものと考えられ、反応温度が高くなるに従ってしだいにラジカルへの分解速度のほうがより増加し、 160°C ではラジカル分解が優先することになるであろう。この結果は第1報に報告したとおり、ポリエチレンにイオウ、DCP を混合した場合、処理温度が 160°C 以上の時には DCP は主としてラジカル分解を起こし、このためポリエチレンからの水素引き抜き、イオウの活性化を促し、ポリエチレン中に炭素-イオウ-炭素橋かけ結合を生成するという推論に対する裏付けとなると考えられる。

1. 結 言

第1報に報告したように、DCP イオウ配合ポリエチレンの結晶構造の変化はポリエチレン中の炭素-炭素および炭素-イオウ-炭素橋かけ点の生成によるためと推定されるが、ポリエチレン中では DCP の分解機構の検討を行なうことは困難である。したがって本報ではポリエチレンのモデルとしてイソパラフィン(ミネラルオイル)を使用して、この中での DCP の分解反応を赤外吸収法により追跡することを試みた。DCP の分解機構としてはラジカル分解、イオン分解の2機構が考えられる。すなわち DCP のラジカル分解は次のごとく起こることが知られている^{1)~3)}。

(1) 式のごとく DCP はキュミロキシラジカルに分解し、そのラジカルは(2)(3)式2様の反応を行ない、(2)式では溶媒より水素を引き抜いてキュミルアルコールとなり、その一部は脱水されて α -メチルスチレンとなる。(3) 式ではラジカルはメチルラジカルを分離してアセトフェノンが生成する。このように DCP のラジカル分解生成物としてはキュミルアルコール、 α -メチルスチレン、アセトフェノンがあげられる。

一方 DCP は酸性液中ではイオン分解するといわれている^{1)~4)}。その分解機構は明らかにされていないが、クメンハイドロパーオキシドの酸によるイオン分解機構⁵⁾より推定して次のごとく過程をとるものと考えられる。

* 昭和電工株式会社中央研究所(東京都大田区原町 501)

すなわち

このように DCP のイオン分解生成物としては α -メチルスチレン、アセトン、フェノールが考えられる。したがって DCP の分解生成物 α -メチルスチレン、アセトフェノン、キュミルアルコール、アセトン、フェノールを赤外吸収法により定量すればミネラルオイル中におけるイオウ DCP 併用時の DCP の分解機構を知ることができる。

2. 実験および結果

イソパラフィン White Mineral Oil として市販されているものを硫酸およびアルカリ洗浄によりイオウその他の不純物を除去した後使用した。これは数平均分子量 530 の常温液状油である。

2.1 赤外線吸収法による反応生成物の定量

ミネラルオイル中に 2% の DCP を溶解しこの溶液 8g を内容 25 ml の硬質ガラス封管に入れ、所定量のイオウ粉末(脱酸精製品)を加え、窒素置換を要するときにはアセトン~ドライアイスで冷却後、減圧下で溶存酸素を除き窒素で 1 気圧にして封ずる。窒素置換を必要としないときは空气中でそのまま封ずる。反応は温度調節精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温油槽中で行なった。反応液は DS 201 B 型赤外分光光度計(日本分光製)によりミネラルオイル中に溶解し Table 1 に記した吸収帯を Key band として検量線を作製し、それにより反応液中の各生成物

Table 1. Key bands of decomposition products in infra-red spectra.

Substance	Key band (μ)
Dicumyl peroxide	8.71
Acetophenone	5.88
Cumyl alcohol	10.52
α -methyl styrene	11.20
Aceton	8.17
Phenol	12.30

の定量を行なった。Key band は DCP および各反応生成物の吸収帯が重複せず、分離定量の容易な band を選定したが、キュミルアルコールの 10.52 μ band はアセトフェノンの吸収 band と重複するためこの分の補正を行なって使用した。

2.1.1 ミネラルオイル, DCP 系の反応

ミネラルオイル中に 2% の DCP を溶解し $130^\circ, 140^\circ, 150^\circ, 160^\circ$ の各温度で反応を行なった。中性液中での DCP の分解反応はラジカル分解であることは知られており 1. の (1) 式, (2) 式, (3) 式に従って DCP はキュミルアルコール, アセトフェノン, α -メチルスチレンに分解する。この各反応生成物を赤外線吸収法で定量した結果 Fig. 1, Fig. 2 を得た。この実験結果より $\ln 1/c \sim t$ (c は反応時間 t (min) における DCP のモル数) 関係は一定温度では原点を通る直線関係になることから DCP の分解速度は DCP の濃度の一次式であることがわかり²⁾、この直線傾斜から (1) 式の DCP の分解速度定数 k を求めることができる。 $\log k \sim 1/T$ 直線の傾斜から常法のとおり DCP 分解の活性化エネルギー E を求めると $E=32 \text{ kcal/}$

Fig. 1. Decomposition of DCP in mineral oil at various temperatures.

Fig. 2. Decomposition of DCP in mineral oil at various temperatures.

mol となりこれは文献値¹⁾とほぼ一致する。次にキュミロキシラジカルが(2)式のごとく溶媒より水素を引き抜いてキュミルアルコールになる反応速度定数を k_1 , また(3)式のようにメチルラジカルとアセトフェノンに分解する時の速度定数を k_2 とすれば、この反応はともにキュミロキシラジカルの濃度に関して一次の併発反応と考えられるから

$$\frac{\text{生成アセトフェノン量}}{\text{生成キュミルアルコール量}} = \frac{k_2}{k_1[\text{RH}]} \quad (9)$$

(9)式が成立する。 $[\text{RH}]$ はミネラルオイル濃度であるからこの値は定数として良い。したがって(9)式によれば、一定温度におけるアセトフェノンとキュミルアルコールの生成モル比は一定になるはずである。上記測定結果において α -メチルスチレンはキュミルアルコールの脱水による生成物とみなされるので(アセトフェノン/キュミルアルコール+ α -メチルスチレン)の比を求めると各温度ともほぼ一定の値を示し、反応温度の上昇とともにこの値はしだいに大きくなる傾向を示している。すなわち反応温度の上昇とともに(2)式より(3)式がしだいに優先することを示し、この結果は H・Bailey³⁾の結果とよく一致している。このようにわれわれの行なった赤外線吸収法による DCP の分解速度測定ならびに分解生成物の定量結果は従来の文献に記載されている結果と一致しているので、この分析精度は信頼しうものと思われる。

2.1.2 ミネラルオイル, イオウ, DCP 系の反応

イオウ, DCP 併用時の DCP の分解機構を検討するため 1. で述べたように DCP のラジカル分解生成物, イオン分解生成物を赤外線吸収法により定量した。すなわ

ち、まずミネラルオイル中に 2% の DCP と、これと同量のイオウ (DCP 1 mol に対し 8.5 mol) を加え窒素中で 130, 140, 150, 160°C で反応させた結果を Fig.3, 4 に示す。この結果の示すとおり 130°C 反応では DCP のイオン分解生成物であるアセトン, フェノールがラジカル分解生成物たるアセトフェノンより多量に生成しているが、反応温度が高くなるに従ってしだいにイオン分解生成物が減少し、160°C になるとラジカル分解生成物のみが検出され、イオン分解生成物は認められなくなる。また空気中で同じ配合条件で 130, 160°C で反応させた結果を

Fig. 3. Decomposition of DCP in mineral oil contained sulfur at various temperatures.

(Broken line is product of ionic decomposition of DCP)

Fig. 4. Decomposition of DCP in mineral oil contained sulfur at various temperatures.

Fig. 5 に示す。この場合は窒素中よりイオン分解的傾向が強いことがうかがわれる。次に 130, 160°C の反応温度で DCP 1 mol に対するイオウ量を 0, 2.6, 5.3, 8.5 mol まで変化させた結果を Fig. 6, 7 に示す。この結果の示すようにイオウ, DCP 併用時の DCP の分解機構は窒素中 160°C 反応においてはほぼラジカル分解であるが, 130°C 反応ではイオウ量の増加とともにイオン分解の傾向が強くなるといえよう。DCP のイオン分解は酸性液中で起こるといわれているので次に反応液中の H^+ 濃度を求め

Fig. 5. Decomposition of DCP in mineral oil at various temperatures.

Fig. 6. Effect of sulfur on the decomposition of DCP at 130°C.

Fig. 7. Effect of sulfur on the decomposition of DCP at 160°C.

てみた。

2.2 反応液中の H^+ 濃度の測定

反応液を容量 100 ml の円筒型分液ロートに移しこれに 40 ml のイオン交換水を加え数時間よくふりまぜて反応液中の酸を水に抽出し、この抽出水の pH をガラス電極 pH メーターにより測定した。DCP 1 mol に対しイオウ量を 0, 2.6, 5.3, 8.5 mol 加えて 130°C 3 時間および 160°C 30 分間いずれも窒素中で反応させた後の反応液の抽出水の pH 測定結果を Table 2 に示す。この表より DCP に対するイオウ量を増加するほど抽出水の pH 低下は著しく、反応温度の高いほど pH 低下は比較的大きいことがわかる。次にミネラルオイルに 2% のイオウを加え、DCP 量を変化させて窒素中および空気中で 160°C

Table 2. Effect of sulfur on pH values of water extracted from mineral oil (DCP 2%) after reaction.

Reaction temp.	Reaction time	Sulfur/1 mol of DCP	pH*
130 (°C)	180 (min)	0	6.7
"	"	2.6	5.2
"	"	5.3	4.4
"	"	8.5	4.2
160	30	0	6.6
"	"	2.6	4.7
"	"	5.3	4.2
"	"	8.5	4.1

* pH of water used for extraction is 6.6

Table 3. Effect of DCP on pH values of water extracted from mineral oil (contained sulfur 2%) after reaction.

Composition of reactants			Atmosphere	Condition of reaction	pH*
Oil	Sulfur	DCP			
8g	0.16g	0	N ₂	160°C-30min	5.1
"	"	0	air	"	5.1
"	"	0.08g	N ₂	"	3.6
"	"	"	air	"	3.3
"	"	0.16g	N ₂	"	3.4
"	"	"	air	"	3.2
"	"	0.32g	N ₂	"	3.2
"	"	"	air	"	3.0

* PH of water used for extraction is 5.3

Fig. 8. Decrease of pH of water extracted from the mineral oil contained sulfur and DCP during the reaction.

30 分反応させたときの反応液の抽出水の pH 変化を Table 3 に示す。同表に示されるとおりイオウ単独では抽出水の pH 低下はなく、また DCP の量を増加するに従って pH 低下は著しく、窒素中より空気中の反応のほうがより pH は低くなることがわかる。次にミネラルオイルに 2% の DCP を溶解し DCP と同量のイオウを加え 130°C 窒素中で反応させたときの、反応時間に対する抽出水の pH 変化を Fig. 8 に示した。このことから反応時間とともに反応液の H⁺ 濃度が増加するといつてよいであろう。

3. 考 察

ミネラルオイル、イオウ、DCP 反応系における H⁺ 濃度の測定結果 Table 2, 3 より、イオウ DCP 併用時には反応系は H⁺ 濃度が増加すると考えられる。同表の結果からイオウ DCP 併用時には DCP の分解ラジカルによりイオウが活性化され、その活性化イオウが反応系に存在する酸素（窒素置換を行なってもオイルまたはイオウ粉末に吸着された酸素を完全に除去することは不可能であり微

量の酸素は存在する）により酸化され、反応系中に存在する水分によって H₂SO₄ あるいは H₂SO₃ を生ずるものと考えられる。（オイル 8g, DCP およびイオウを各 0.16g 封管管に入れ空気中で 160°C 30 分間反応させた後、40 ml のイオン交換水で抽出した抽出水を BaCl₂ 水溶液に加え放置した結果微量ながら BaSO₄ と思われる白濁沈殿を認めた。）

このようにイオウの併用により反応系中の H⁺ 濃度が増加するので DCP のイオン分解速度が増すものと考えられる。すなわち Fig. 3, 4 に示されるとおりミネラルオイル、イオウ、DCP 系では反応温度 130°C のときには DCP は主としてイオン分解するが反応温度 160°C ではラジカル分解のみになる。これは DCP のラジカル分解の活性化エネルギーがイオン分解のそれより大きいためと考えられる。また Fig. 5 の示すごとく、空気中の反応では 160°C の高温反応でも一部イオン分解生成物が認められるが、これは Table 3 から明らかなどおり窒素中より空気中反応のほうが、より反応液中の H⁺ 濃度が高いためであろう。次に Fig. 6 を見ると 130°C 反応温度では DCP 1 mol に対するイオウ量を 0, 2.6, 5.3, 8.5 mol と順次増加すると DCP の分解はラジカル分解よりしだいにイオン分解に移ることが示される。これは Table 2 に示したとおり、イオウ量を増加するに従って反応系の抽出水の pH が低下することに原因があると考えられ、1. の (4)~(7) 式に従って反応系に存在する H⁺ 濃度の大きなほど DCP のイオン分解速度が増加すると考えられる。

今 130°C 窒素中の反応において DCP のラジカル分解生成物としてアセトフェノン、イオン分解生成物としてアセトンに着目し、DCP の半減期におけるアセトフェノン、アセトンの生成量と反応液抽出水中の H⁺ 濃度、ならびに添加イオウ量との関係を求めると Fig. 9 のようになる。Fig. 9 より、添加イオウ量が増加するとともに反

Fig. 9. Effect of sulfur on the decomposition of DCP(left), and on the H^+ concentration of water extracted from the mineral oil (right).

応系の H^+ 濃度が増し、これとともに DCP の分解機構はラジカル分解からイオン分解に移行することが明らかである。しかしながら反応温度が高く ($160^\circ C$) になると反応系が酸性であっても DCP の分解はラジカル分解が優先することは Fig. 7 から明らかである。

また Fig. 7 に示されるとおり窒素中 $160^\circ C$ 反応ではイオウ量の増加とともに、DCP の分解、アセトフェノンの生成には著しい変化は見られないが、キュミルアルコールが減少し α -メチルスチレンが増加することがわかる。そしてキュミルアルコールは反応時間とともにある極大値をとって以後減少し始め、 α -メチルスチレンはキュミルアルコールが減少を始めるとともに急増する傾向が図示されている。キュミルアルコールは酸性液中では容易に脱水されて α -メチルスチレンになり⁵⁾、また Fig. 8 の示すとおり反応系の H^+ 濃度は反応時間とともに増加するものである。

(10) 式のような逐次反応において反応初期では H^+ 濃度は低く、 $k_1 > k_2$ でキュミルアルコールの蓄積があるが、反応時間とともに H^+ 濃度は増加し k_2 が大きくなりキュミルアルコールが減少し始めるとともに α -メチルスチレンは急増するものと思われる。

4. 結 言

ミネラルオイル中における DCP イオウ併用時の DCP 分解機構を検討した結果、DCP によりイオウの一部が酸化され、そのため反応系の H^+ 濃度が増加し、その結果 $130^\circ C$ 反応では DCP は主としてイオン分解を起こすがしかし $160^\circ C$ 反応ではラジカル分解が優先することを明らかにした。

このように $160^\circ C$ 以上の反応温度では DCP イオウ併用により DCP は主としてラジカル分解を起こし、その結果この分解ラジカルによる、溶媒(ミネラルオイル)からの水素引き抜き、イオウの活性化を起こし、ミネラルオイル中に $-C-Sx-C-$ 結合を生成させるものと思われる。このミネラルオイルをポリエチレンに置き換えれば、第 1 報に述べたようにポリエチレンに DCP およびイオウを加え $160^\circ C$ 以上の温度で処理した場合、ポリエチレン中に $-C-Sx-C-$ 橋かけ結合が導入され则认为することは妥当であろう。

付 記： 本研究の実験を担当された昭和電工中央研究所高桑良一氏に感謝の意を表する。

文 献

- 1) E. M. Dannenberg: *J. Polymer Sci.*, **31**, 127 (1958)
- 2) M. S. Kharasch: *J. Org. Chem.*, **16**, 105 (1951)
- 3) H. C. Bailey: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 68 (1956)
- 4) M. S. Kharasch: *J. Org. Chem.*, **15**, 748 (1950)
- 5) 角田康五郎: 有機化合物合成法, 11集, 29 (有機合成協会編)
- 6) A. V. Tobolsky: "Organic Peroxides" 117 (1954)

Crosslinking of Polyethylene with Dicumyl Peroxide and Sulfur

II. Effect of Sulfur on the Decomposition of Dicumyl Peroxide

By Masao Ogawa*

Effect of sulfur on the decomposition reaction of dicumyl peroxide in mineral oil was studied. The decomposition products at $130^\circ C$ to $160^\circ C$ were determined quantitatively by infra-red spectrum measurement, and the decomposition mechanism of dicumyl peroxide in mineral oil contained sulfur was discussed. It was considered that in the presence of sulfur ionic decomposition preferred to radical one at low temperature.

* Central Research Laboratory, Showa Denko Co. (501, Haramachi, Ohta-ku, Tokyo)