3 結果と考察

3.1 I の橋かけ剤としての性質

I のアジド基は約 170°C*7 で瞬間的に窒素を放出分解するがそれ以下の温度でも徐々に分解し、ラジカル的橋かけにより I は溶媒不溶性となる。この際、ゾル分率 (S) の経時変化は初期分子量分布がランダムの場合、 $S + \sqrt{S}$ と加熱時間の逆数との関係に書きかえられ⁵⁾、この結果から橋かけ反応の活性化熱は 34 kcal/mol となる。また I は表 1 記載のポリマーに対して類似構造の低

*7 $\Delta T=5^\circ\text{C}/\text{min}$ の TGA による。

5) A. Charlesby, “放射線と高分子”, 朝倉書店 (1962), p. 132.

分子量橋かけ剤 (2-フェノキシ-4,6-ジアジド-s-トリアジン) よりも強力な橋かけ剤として作用する (表 1)。一方, 上記の諸結果は紫外線照射によっても観察されるがその効果はやや弱い。

3.2 II および III の接着剤としての性質

II, III 単独ではガラス, アルミニウム板に対して接着性を示さないが S-002 のような硬化剤を添加して得られるものは容易に熱硬化してクロロホルム不溶性となり, 強い接着力を示す。さらにこの接着力は 200°C においても低下しない (表 2)。なお II に近い性質のポリシアヌル酸エステル (III) は $R=\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ のそれを過酸化しても合成できるが 2・2 以外の合成条件では反応時ゲル化または分子量低下が起こり, 一般にアリル基を完全にエポキシ化することは困難であった。

プロピレンと 4-ビニルシクロヘキセン共重合体の加硫

(昭和 45 年 8 月 19 日 受理)

河 合 和 三 郎^{*1}・勝 田 茂^{*2}

1 緒 言

4-ビニルシクロヘキセンとプロピレンの共重合体を合成し, ポリマー中に存在する二重結合が加硫に及ぼす効果を研究しようとした¹⁾ 4-ビニルシクロヘキセンはカチオン重合または $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (モル比 1:1) 触媒で重合させると環化共重合体を生成することが, Butler¹⁾によって報告されている。しかしながら著者らは α -クロルスチレンと 4-ビニルシクロヘキセンの環化共重合を $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ (モル比 5.4:1) 触媒で行なった結果, 共重合体は環化構造とペンダントに二重結合を含む構造を有することを明らかにした²⁾。そこで 4-ビニルシクロヘキセンとプロピレン共重合体を合成し, テトラリン-メタノールより再沈殿, 精製したポリマーに二重結合の存在を確認したので, ジクミルペルオキシド-イオウ加硫およびテトラメチルチウラムモノスルフィド-イオウ加硫を試みた。この際, 主にポリマー中のアイソタクチックフラクションとアタクチックフラクションを分離することなく加硫を行なったが, 比較のためアタクチックフラクションを n -ヘキサン抽出した後のアイソタクチックフラクションについても加硫を試みた。

ポリプロピレン (未分別) の加硫については既に Simunkova³⁾ の報告もあるが, 本報のように不飽和結合を有するポリプロピレンの加硫についての報告は見当らないようである。

2 実 験

2.1 モノマーの合成

4-ビニルシクロヘキセン (bp 129~130°C) は市販品を蒸留精製して用いた。

1,9-オクタデカジエンは Helferich⁴⁾の方法に従いがい, オレイルアセテートの脱酢酸により合成した。すなわち 520°C に保った電気炉中にオレイルアセテートを滴々に流して得た熱分解生成物を水で洗い, 有機層をナトリウムエトキシドを含むエタノール中で還流し, 生成物を水中に投じ, ジエチルエーテルで抽出し, エーテル層を硫酸マグネシウムで乾燥し, 減圧蒸留した。bp 195~203°C/15 mmHg, n_D^{20} : 1.4529, d_4^{25} : 0.8667 であった。また赤外線吸収スペクトルでは 910, 990 cm^{-1} にビニル基の吸収, 965 cm^{-1} にトランス二重結合の吸収が認められた。シス二重結合は 730 cm^{-1} にメチレン吸収の肩として認められる。ガスクロマトグラフィーでは相接近した二つのピークがあり, シスとトランス体の混合物と思われる。エステルのカルボニル基の吸収は全く存在しないので原料物質による汚れではない。

2.2 4-ビニルシクロヘキセンとプロピレンの共重合

所定量のトリエチルアルミニウムと四塩化チタンを入れたガラスアンプルをそれぞれ 40 ml のステンレスオートクレーブ内に入れた後, n -ヘキサン 5 ml, 4-ビニルシクロヘキセン, プロピレンの所定量をチャージした。予めオートクレーブ内にセットした銅球によりアンプルを破壊して重合を開始した。重合物は塩酸メタノール中で還流し, 粗ポリマーを更に n -ブタノール中で還流し再びメタノール中に投じた。得られた白色ポリマーを乾燥した後, テトラリンに熱時溶解させた溶液を大量のメタノール中に投

*1 Wasaburo KAWAI 大阪工業技術試験所: 池田市緑ヶ丘町一丁目。

*2 Shigeru KATSUTA 大阪工業大学応用化学科: 大阪市旭区大宮町。

1) G. B. Butler, M. L. Mills, *J. polymer Sci.*, A-3, 1609 (1965).

2) W. Kawai, S. Katsuta, *J. polymer Sci.*, in press.

3) D. Simunkova, R. Rado, E. Veisova, *Przemysl. Chem.*, 43, (11), 617 (1964); *Chem. Abst.*, 62, 4166 (1965).

4) B. Helferich, W. Schäfer, *Ber.* 57, 1914 (1924).

表 1 4-ビニルシクロヘキセンとプロピレンの共重合

溶媒：*n*-ヘキサン 5.0 ml, AlEt_3 : 0.0049 mol
 TiCl_4 : 0.00091 mol, $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ (モル比)=
 5.4, 重合温度: 50°C

No.	4-ビニルシクロヘキセン (ml)	プロピレン (g)	重合時間 (hr)	ポリマー (g)	共重合体中の VC 単位* (wt %)
1	4.0	15	5	0.70	—
2	1.0	18	3	2.35	1.56
3	3.0	14	5	4.58	2.69
4	2.0	17	5	5.37	2.27
5	6.0	14	5	0.41	2.48
6	0.0	17	3	12.26	—

* VC: 4-ビニルシクロヘキセン

じて再沈殿を行なった得られた。乾燥ポリマーを Hydrogen Perbromide 法⁵⁾により不飽和二重結合の定量を行なった。すなわちポリマーを *o*-ジクロルベンゼンに熱時溶解させ、一旦室温にまで冷却して得たポリマーの微分散液にクロロホルム中に溶かした臭素を加え、暗所で 20 分間放置した。後ヨードカリ水溶液を加えて遊離したヨウ素をハイポで滴定した。重合結果および共重合体中の 4-ビニルシクロヘキセン含量を表 1 に示す。

2.3 プロピレンと 1,9-オクタデカジエンの共重合

4-ビニルシクロヘキセンとの共重合と同じ方法で行なった。重合結果は表 2 に示す。1,9-オクタデカジエンの単独重合体はビニル基の吸収 (910, 990 cm^{-1}) は完全に消失しているが、トランス二重結合の 965 cm^{-1} は鋭い吸収として残っていた。

表 2 プロピレンと 1,9-オクタデカジエンの共重合

溶媒：*n*-ヘキサン 5.0 ml, AlEt_3 : 0.0049 mol, TiCl_4 : 0.00091 mol
 $\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ (モル比)=5.4, 温度: 50°C, 重合時間: 4 hr

No.	1,9-オクタデカジエン (ml)	プロピレン (g)	ポリマー (g)	共重合体中の ジエン単位 (wt %)
OD-17	2.0	15	2.9	—
OD-18	0.5	15	4.1	1.58
OD-19	1.0	15	11.2	4.23
OD-20	2.0	0	0.15	—

2.4 プロピレンとジエン化合物との共重合体の加硫

共重合体に対しジクミルペルオキシド 6.4 wt %, イオウ 7.5 wt % の配合および共重合体に対しテトラメチルチウラムモノスルフィド 5.0 wt %, イオウ 6.3 wt % の二種の配合物をロール上 40~50°C で混ねりしてシート状となし、次いで 100 kg/cm² の圧力下 190°C で所定時間プレスした。得られた加硫物を 0.8 cm² にカットし、厚さをマイクロメーターで測り粘弾性測定用の試料とした。加硫物および未加硫物のずり弾性率は 20°C から 260°C の間にわたり 35 cps で測った。振幅は 5.0 で装置は岩本製作所のジュニア・スペクトロメーターを用いた。また同じ装置を用いて応力緩和、応力歪の測定を行なった。

3 結果と考察

図 1 には 4-ビニルシクロヘキセンとプロピレン共重合体 (No. 4) のペルオキシド-イオウ加硫物のずり弾性率 G' , ずり損失弾性率 G'' と温度との関係を示す。未加硫共重合体は 100°C 付近に G'' の極大ピークが存在し 0.5 時間の加硫物では、それがやや低温側に移行するが、1 時間、2 時間の加硫物ではこのピークは現われて来ない。この G'' 極大ピークは図 4 のポリプロピレン単独の場合をみればわかるように、やはり 100°C に G'' 極大

図 1 温度とずり弾性率 G' および損失弾性率 G'' との関係

(1) ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体 (No. 4), 未加硫, (2) 0.5 時間加硫, (3) 1 時間加硫, (4) 2 時間加硫, (5) No. 1 共重合体を *n*-ヘキサンで抽出した残りのポリマーの加硫 (1 時間)

図 2 温度とずり弾性率 G' および損失弾性率 G'' との関係

(1) プロピレンと 1,9-オクタデカジエン (No. OD-18) 共重合体の 1 時間加硫, (2) プロピレンと 1,9-オクタデカジエン (No. OD-18) 共重合体の 2 時間加硫

ークが存在することから、結晶性領域の存在によって現われるものと考えられる。そして加硫初期における低温側への移行はペルオキシドと熱によって結晶領域の破壊と主鎖の切断が伴っているからとみられる。それと対応的に G' をみると 0.5 時間加硫物は原ポリマーに比較し全温度領域にわたりモジュラスが低下している。これは結晶領域の破壊と主鎖の切断を考えると説明できるが、高温側 (180~240°C) にゴム領域の存在を示す平坦域があるので架橋反応も起こっている。また加硫時間が 1 時間、2 時間の加硫物では平坦域のモジュラスが上昇し、より架橋が進行していることがわかる。図 4 にみられるようにポリプロピレン単独の

5) A. Polgar, J. L. Jungnickel, "Organic Analysis, Vol. 3", Interscience, New York (1956), p. 224.

図 3 架橋密度係数 c , キシレン非抽出部と加硫時間との関係

図 4 温度とずり弾性率 G' および損失弾性率 G'' との関係
(1) 未分別ポリプロピレン (未加硫), (2) 未分別ポリプロピレン 190°C で 1 時間加硫

表 3 4-ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体の未加硫, 加硫物の抽出

溶媒: キシレン, 温度: 100°C, 時間: 24 hr

試料名	試料 (g)	抽出部 (g)	抽出部 (wt%)	未抽出部 (wt%)
未加硫 (No. 4)	0.0432	0.0178	41.2	58.8
加硫 { 30 min	0.0332	0.0117	35.2	64.8
60 min	0.0232	0.0035	15.1	84.9
120 min	0.0223	0.0033	14.8	85.2
共重合体 (No. 4) の n -ヘキサン抽出, 残りのポリマーの未加硫	0.0209	0.0055	26.3	73.7
同上加硫 (60 min)	0.0260	0.0014	5.4	94.6

場合の加硫においても G'' の極大ピークが消失しかかっており 180~200°C に G' の平坦域が認められるが, 4-ビニルシクロヘキセンとプロピレンの共重合体の場合のように, より高温側にまで持続していない。さらに G' は共重合体の加硫の場合と同様, 加硫によりモジュラスは低下するが高温 (200°C 以上) では上昇している。

図 2 には 1,9-オクタデカジエンとプロピレンとの共重合体の加硫に伴う G' , G'' と温度との関係を示している。この場合も加

図 5 ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体の未加硫, 加硫物の応力-歪曲線
(1): 未加硫, (2): 0.5 時間加硫, (3): 2 時間加硫

図 6 ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体の未加硫, 加硫物の応力緩和 (20°C, 100% 伸び)
(1): 未加硫 (●), (2): 190°C, 2 時間加硫物 (×)

図 7 ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体のチウラム-イオウ加硫物の G' , G'' と温度の関係

硫によって G'' の極大ピークが現われにくく, ブロードになり, また G' は 180°C 以上で平坦域を示していることがわかる。

このように架橋によって高温側に平坦域が認められることは

Bonotto⁶⁾によって、ポリエチレンおよびエチレン-エチルアクリレート共重合体のジクミルペルオキシド加硫によっても報告されている。

そこで平坦域でのモジュラス G を用いて架橋密度係数 c を求める Tobolsky⁷⁾ の式

$$G = 2cRT \quad (R = 8.3156 \times 10^7 \text{ erg/deg}, T = 273 + t^\circ\text{C})$$

から、4-ビニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体の加硫物の c を計算した結果が図3である。また未加硫物、加硫物を 100°C でキシレン抽出した結果は表3および図3に示してある。

それらの結果よりわかるように架橋密度係数 c は加硫時間が1時間付近で飽和しており、キシレンによる抽出結果と対応している。 c と network chain の数平均分子量 M_c の間には $2c = d/M_c$ (d : 架橋体の密度) なる関係のあることが知られており、多くの天然ゴム、合成ゴムの架橋体では $M_c = 5000 \sim 10000$ であるといわれている⁷⁾。今 $d = 1$ と仮定して、本研究で行なわれたビ

ニルシクロヘキセン-プロピレン共重合体の加硫物の c から、 M_c を求めてみると 50000~100000 の間にあり、加硫時間の長い場合、当然のことながら M_c は小さくなっている。しかし M_c の値から推察できるように、天然ゴム、合成ゴムの架橋の場合より架橋の度合いが小さいことがわかる。

未加硫物、加硫物の応力と歪の関係を示したのが図5であって、まったく異った挙動を示し、特に加硫時間 30 分と2時間の加硫物での比較は、加硫時間を長くすると、歪みとともに応力の上昇が認められることは架橋の度合いの相異に基づくものと考えられる。しかし一方において、応力緩和を調べてみると、室温で測定した結果では、100% 伸長での応力の緩和は、未加硫、加硫物質共に 1000 分までは相異なる挙動は認められず、そのようすは図6に示す。

つぎにテトラメチルチウラムモノスルフィド-イオウ系での粘弾性挙動を図7に示す。ペルオキシド加硫のときと同様 G'' の極大は認められず、また 180°C 以上の高温での平坦域も認められない。平坦域の出現を架橋効果と関係づけると、本加硫法はペルオキシドを用いた場合よりも架橋効果が劣るものと考えられる。

6) S. Bonotto, *J. Appl. Poly. Sci.*, 9, 3819 (1965).

7) A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers" John Wiley & Sons Inc., (1960) p. 23~27,

ベンゼン中におけるオリゴスチレンと三塩化リンとの反応^{*1,*2}

(昭和45年2月4日受理)

山田 文昭・土田 英俊・篠原 功^{*3}

1 緒 言

オリゴスチレンの可溶性リン誘導体を容易に得る方法の研究を行なった。重合度約 50 のオリゴスチレンを作り、ポリマー連鎖の芳香核に三塩化リンを導入するフリーデル・クラフツ反応を、ルイス酸触媒のもとで、種々の溶媒について検討した。その結果、ベンゼンが適当な溶媒であることを見出した。ベンゼンは塩化アルミニウムをよく溶解し、三塩化リンとオリゴスチレンから生成するオリゴスチレンホスホナスジクロリドの良い溶媒となり、同時にこれと反応して架橋を防止することができる。

2 実 験

2.1 原料の合成および精製

2.1.1 オリゴスチレン スチレンを AIBN の存在下で、メタノールを溶媒とし、連鎖移動剤としてドデシルメルカプタンあるいは酢酸アリルを用いて重合を行なった。得られたオリゴスチレンをベンゼン-メタノール系で精製して試料とした。生成したオリゴスチレンの分子量は $\bar{M}_n = 5300$ である。

2.1.2 三塩化リン 市販1級品を窒素気流中で常圧蒸留したのち使用した。

2.1.3 無水塩化アルミニウム 市販1級品を微粉化したものをそのまま使用した。

2.1.4 四塩化炭素 市販1級品を濃硫酸で2回洗浄後、水で1回、10% カセイソーダ溶液で2回、ついで水で中性になるまで洗浄し、塩化カルシウムを加えて一夜放置、蒸留した。

2.1.5 テトラクロロエタン ($\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$) 市販1級品を四塩化炭素と同様な方法により精製した。

2.1.6 その他の溶剤類 市販品を常法により精製、蒸留して使用した。

2.2 反応および分離精製法

温度計、還流冷却器、カキマゼ機をつけた四つ口フラスコに所定量のオリゴスチレン、三塩化リン、場合によっては溶媒を加え、オリゴスチレンをかくはん溶解したのち、所定量のルイス酸触媒を加え、所定時間加熱反応させる。反応混合物を水、またはメタノールと処理し、沈殿物をろ過、乾燥後、再度洗浄、加熱減圧乾燥して試料とした。

2.3 測定法

分子量測定は、試料をベンゼンまたはアセトン溶液として、蒸気圧法 (VPO) で測定した。赤外吸収スペクトル (日本分光 IR-S 型) は、1.5% 臭化カリウム錠剤法または溶液セル法 (0.1 mm 厚) により、また液状試料については岩塩板塗布法によった。なおリン分析は、Allen 法^{1,2)}により比色分析を行ない、塩素分析はマイクロポンプ中で過酸化ナトリウムと加熱分解し、のちホルバル

*1 この報文を「含リンポリマーに関する研究(第2報)」とする。

*2 前報(第1報)、山田文昭、神戸正樹、篠原 功、早大理工学部紀要(英文), 33, 67 (1969)。

*3 Fumiaki YAMADA, Eishun TSUCHIDA, Isao SHINOHARA 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

1) R. J. L. Allen, *Biochem. J.*, 84, 858 (1940)。

2) 中村道徳, 化学と生物, 3(1), 39 (1965)。