(日本化学会誌, 1977, (9), p.1390~1394)

6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール金属塩と ポリエーテル類を含む PVC プラスチゾルの粘度

(1977 年 4 月 25 日 受理)

森 邦 夫・中 村 饒 郎・早 狩 都 々 子*

PVC プラスチゾルの粘度を E 型回転粘度計を用いて $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で測定した。この PVC プラスチゾルは 6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DB) 金属塩とポリエーテル類 ($\text{R}_1\text{OCH}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OR}_2$) の共存下でのみ高い粘度を与えた。

この PVC プラスチゾルで高い粘度を与えるポリエーテルは二つの末端基の一方が OCH_3 , OC_2H_5 , OC_4H_9 のようなアルコキシル末端基で, もう一方が OH 末端基を含む。この場合, PVC プラスチゾルの粘度はエーテル鎖数の増加とともに高くなった。しかし, 二つの OH 末端基かまたは二つの OCH_3 末端基をもつポリエーテルはほとんど PVC プラスチゾルの粘度を増加させない。

DB 金属塩の金属の種類もプラスチゾルの粘度と関係し, $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Ba} < \text{Na}$ の順で増加し, この順序は金属の電気陰性度の増加の順序と一致した。

以上の結果と電子顕微鏡写真の測定から, PVC プラスチゾルの高い粘度挙動は PVC 粒子の表面層に吸着したエーテル基群が DB 金属塩に配位し, PVC 粒子間が静電気力によって結ばれるためであると考えた。

1 緒 言

著者らは金属酸化物の存在下での 6-置換 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールによるエピクロロヒドリンゴムの橋かけ反応によらずポリエチレングリコールの促進作用とその分子量依存性から, 橋かけ促進機構はポリエーテルがクラウンエーテルと同様に作用し, 生成した 6-置換 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール金属塩のイオン解離を促進させることによると考えた¹⁾。すなわち, ポリエチレングリコールのような閉環しないポリエーテルでも適当なコンホメーションを取りうる場合にはクラウンエーテルと同様に金属カチオンを捕捉し, アニオンを活性化するという興味ある結果を示した。

一方, 6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール (DB) 金属塩-ポリエーテル系は 120°C 以上の温度で PVC プラスチゾルの橋かけ剤となるが²⁾, この橋かけ系を含む PVC プラスチゾルの粘度はポリエーテル類と DB-金属塩の影響を強くうけた。本報では DB-金属塩-ポリエーテル類 ($\text{R}_1\text{OCH}_2 \cdot (\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n \cdot \text{CH}_2\text{OR}_2$) を含む PVC プラスチゾルの増粘挙動を E 型回転粘度計を使用して測定した結果, 上述の橋かけ促進作用と増粘作用は同じ機構で説明できると考えた。

2 実 験

2.1 試 薬

ベスト用 PVC は Geon 121 ($\bar{M}_n=1650$) を使用した。

* 岩手大学工学部応用化学科, 020 盛岡市上田

1) 中村饒郎, 森 邦夫, 日本ゴム協会誌, 49, 345(1976)。

ビス(2-エチルヘキシル)フタラート (DOP), N-ブチルベンゼンスルホンアミド, ジエチレングリコール (DEG), トリエチレングリコール (TEG), エチレングリコールモノメチルエーテル (EGM), ジエチレングリコールモノメチルエーテル (DEGM), ジエチレングリコールモノエチルエーテル (DEGE), ジエチレングリコールモノブチルエーテル (TEGB), トリエチレングリコールモノメチルエーテル (TEGM), トリエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDM) などは試薬特級を使用した。

DB のジナトリウム塩 (DB-2Na), モノナトリウム塩 (DB-Na), マグネシウム塩 (DB-Mg), カルシウム塩 (DB-Ca) およびバリウム塩 (DB-Ba) は既報¹⁾にしたがって合成した。

2.2 粘度測定

DB の金属塩 3 部, ポリエーテル類 3 部および DOP 60 部を乳鉢に入れ, 乳棒でよくかきまぜたのちに PVC 100 部を加えてさらに 10 分間よくかきまぜる。得られた PVC プラスチゾルは減圧乾燥器中 ($30 \pm 1^\circ\text{C}$) で 5 分間脱泡し, 2 時間熟成後, E 型回転粘度計で粘度 (恒温槽の温度 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$) を測定した。

2.3 PVC シートのポリエーテル吸収量の測定

PVC シート (PVC の THF 溶液からフラットシャーレで製膜) と含 DOP-PVC シート (PVC 100 部と DOP 60 部からなるプラスチゾルを 180°C , 5 分間加熱ゲル化) $0.04 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ をポリエーテル類 10 ml 中に 30°C , 48 時間浸漬し, その後シートの表面のポリエーテル類を濾紙でふきとり, シートの重量増から吸収

2) Y. Nakamura, K. Mori, Second International Symposium on Polyvinyl Chloride, 57(1976)。

3) K. Mori, Y. Nakamura, J. Polym. Sci., 投稿中。

Fig. 1 Interaction between TEGM and DB-Na in the viscosity behaviour of PVC plastisol

- 1: PVC 100 + DOP 60 (PVC plastisol)
2: PVC plastisol + DB-Na 3 phr
3: PVC plastisol + TEGM 3 phr
4: PVC plastisol + DB-Na 3 phr + TEGM 3 phr

量を求めた。

3 結果と考察

3.1 DB 金属塩と TEGM を含む PVC プラスチゾルの粘度

著者らはプラスチゾル加工用 PVC の橋かけ剤配合として、DB-Na と TEGM の溶液 (重量比で 1:1) 系が、橋かけ速度、耐熱着色性および製品の透明性の点ですぐれていることを報告した⁴⁾。しかし、この橋かけ性 PVC プラスチゾル系は TEGM のような粘度低下剤を含むにもかかわらず高い粘度を示した。すなわち、図 1 に示すように、PVC 100 部と DOP 60 部からなる PVC プラスチゾルの粘度は回転粘度計による測定開始後、10~15 分で一定値を示し、30°C でおよそ 4500 c. p. であった。このプラスチゾルに DB-Na 3 部を加えても粘度は 4550 c. p. とほとんど変わらないが、TEGM 3 部を加えた場合の粘度はおよそ 2500 c. p. に低下した。しかしながら、DB-Na 3 部と TEGM 3 部の両者を加えた PVC プラスチゾルの粘度は上述のいずれの粘度よりもいちじるしく高く、測定後 15 分を経ても一定値を示さず、少しずつ増加する。

以上の結果からわかるように、橋かけ剤配合 PVC プラスチゾルの高い粘度は DB-Na と TEGM のようなポリエーテル類の相互作用によって起きたものと考えられる。

Fig. 2 Effect of polyethers on the viscosity of PVC plastisol containing DB-Na

- 1: DEG, 2: TEG, 3: EGM, 4: DEGM, 5: TEGM, 6: DEGE, 7: DEGB, 8: TEGDM
PVC: 100 parts, DOP: 60 phr, DB-Na: 3 phr, Polyether: 3 phr

3.2 粘度におよぼすポリエーテル類の構造と性質

前に述べたように、橋かけ配合 PVC プラスチゾルの粘度増加は DB 金属塩とポリエーテル類の相互作用によって起こるから、ポリエーテル類の構造と性質が粘度に影響すると考えられる。図 2 からわかるように、 $R_1OCH_2-(CH_2OCH_2)_nCH_2OR_2$ で示されるポリエーテル類の末端基の種類とエーテル鎖数(n)が PVC プラスチゾルの粘度にいちじるしい影響をおよぼす。すなわち、DEG, TEG のように両末端基が OH 基からなるポリエーテル類は粘度低下剤としてのみ作用するので、PVC プラスチゾルの粘度は低下し、DB-Na との相互作用は認められない。また、TEGDM のように両末端基が OCH_3 ($R_1=R_2=CH_3$) 基からなるポリエーテル類の場合の粘度は PVC と DOP だけからなる場合のそれより若干高いか同じである。しかしながら、末端の一方が OH 基で他方が OR_2 基からなる EGM, DEGM, DEGE, DEGB, TEGM のようなポリエーテル類は相互作用により高い粘度を与える。このようなポリエーテルにおいてはポリエーテル分子中のエーテル鎖数も重要で、鎖数の増加とともに粘度は高くなる。

粘度増加を与えるポリエーテル類はその末端基が重要であるが、DB-Na と末端基が直接作用するのではない。ポリエーテル類と PVC の親和性はポリエーテルの末端基により異なると考え

Table 1 Effect of absorbing amount of polyether on PVC sheet

$R_1OCH_2-(CH_2OCH_2)_nCH_2OR_2$					Absorbed weight of polyether(%)	
		n	OR ₁	OR ₂	PVC sheet	DOP containing-PVC sheet
1	DEG	1	OH	OH	4	1
2	TEG	2	OH	OH	5	1
3	EGM	0	OH	OCH ₃	40	1
4	DEGM	1	OH	OCH ₃	37	1
5	TEGM	2	OH	OCH ₃	35	1
6	DEGE	1	OH	OC ₂ H ₅	29	1
7	DEGB	1	OH	OC ₂ H ₅	24	1
8	TEGDM	2	CH ₃	OCH ₃	460	346

4) 森 邦夫, 中村 義郎, 化学系学協連合東北地方大会要旨集, p.60(1976); J. Polym. Sci., 投稿中.

られる。表1には PVC シートと含 DOP-PVC シートのポリエーテル吸収量を PVC とポリエーテル類の親和性の目安として示した。すなわち、PVC との親和性はポリエーテルの末端基と関係すると考えられ、末端基が OH の場合は親和性にとぼしく、OR₂ の場合は親和性に富むはずである。両末端が OCH₃ である TEGM は PVC との親和性が高いため、2 種の PVC シートによく吸収されるが、PVC プラスチゾルの粘度はほとんどかわらない。また、両末端が OH である DEG, TEG は PVC と親和性がないため、2 種の PVC シートにほとんど吸収されなく粘度低下剤としてのみ作用する。しかしながら、一方の末端が OH で他方が OR₂ である EGM, DEGM, DEGE, DEGB, TEGM は PVC と若干の親和性を有するため、PVC 単独のシートにはほとんど吸収されないが、含 DOP-PVC シートでは吸収される。すなわち、プラスチゾル状態にある PVC 粒子はその表面層だけが可塑剤を吸収しているため、PVC と親和性の少ないポリエーテルでも吸収でき、表面にポリエーテルの吸着した状態が形成される。このときプラスチゾルは高い粘度を示すと考えられる。また、TEGDM では吸収されすぎて、粒子表面層だけにとどまらず内部までも浸透するので、表面層のエーテル濃度がいちじるしく低下し、有効なエーテル層ができなくなるため粘度増加は起こらないのであろう。

3.3 粘度におよぼす DB 金属塩の影響

PVC と DOP からなるプラスチゾルに DB 金属塩を加えても粘度変化はほとんどない。これは金属塩の種類がかわっても同じであった。しかし、TEGM-金属塩を含む PVC プラスチゾルでは金属塩の種類が粘度に大きな影響をおよぼすことが図3からわかる。すなわち、金属塩のかわりに DB を添加するとポリエーテルの粘度低下作用のみが発揮されて PVC プラスチゾルの粘度は低下する。しかし、TEGM 共存下で DB 金属塩が加えられると高い粘度の PVC ベースが得られる。粘度増加の程度は塩の種類と関係し、Mg<Ca<Ba<Na の順序で高いペースト粘度を示す。この粘度増加を与える金属の順序は金属の電気陰性度の大きい順序と一致することから、DB 金属塩がイオン化されることが PVC ベースの粘度増加に関係すると考えられる。

3.4 PVC ベースにおける TEGM と DB-Na による相互作用の崩壊

TEGM-DB-Na 系はペースト用 PVC の橋かけ剤配合であるので、PVC 分子中に含まれる少量の活性塩素⁶⁾と反応し、PVC 粒子間に橋かけが生じて粘度が増加するという考え方もできる。しかし、図4は上記のような仮定が支持されないことを示している。すなわち、TEGM と DB-Na を含む PVC プラスチゾルに *N*-ブチルベンゼンスルホンアミドのような酸アミド類3部を添加すると、このペーストの粘度は PVC と DOP のみからなるペーストの粘度とほぼ一致する。

このような状態を電子顕微鏡写真から検討し、図5に示した。PVC と DOP からなるプラスチゾルでは写真(a)にみられるようにおよそ 1 μ の PVC 粒子が個々によく観察される。このプラスチゾルに TEGM と DB-Na を別々に添加しても、プラスチゾルの状態は変化しないが、両者を同時に添加すると写真(b)にみられるように PVC 粒子が凝集して、さらに大きな粒子となっていることがわかる。しかし、これに *N*-ブチルベンゼンスルホン

Fig. 3 Effect of the metal salts of DB on the viscosity of PVC plastisol

1: DB, 2: DB-2 Na, 3: DB-Na, 4: DB-Ba, 5: DB-Ca, 6: DB-Mg
PVC: 100 parts, DOP: 60 phr, Metal salts: 3 phr, TEGM: 3 phr

Fig. 4 Effect of *N*-butylbenzenesulfonamide on the viscosity of PVC plastisol containing DB-Na and TEGM.

1: PVC plastisol + DB-Na 3 phr + TEGM 3 phr
2: *N*-Butylbenzenesulfonamide 3 phr is added to above plastisol (1) after viscosity measurement of plastisol (1) for 30 min.

アミドを添加した写真(c)は写真(a)と同じ状態を示し、凝集がとかれて TEGM と DB-Na による相互作用のない状態にもどっていることがわかる。

以上の結果は橋かけ剤配合 PVC プラスチゾルの粘度増加が共有結合に基づく PVC 粒子間の橋かけによらないことを示している。しかし、このような PVC 粒子の凝集に基づく粘度増加は粒子間になんらかの結合力が働いて起こることは明らかである。

3.5 粘度増加の機構

Wright ら⁶⁾はポリエチレングリコール (分子量 40000) とチオシアン酸塩がイオン錯体を形成し、6 個以上のエーテル基がチオシアン酸塩に配位していることを述べている。

一方、著者ら⁷⁾はさきに MgO と 6-置換 1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールによる含ハロゲンポリマーの橋かけ反応でポリエチレングリコール類 (分子量 105~2000) がいちじるしい橋かけ促進効果を示し、この促進効果はポリエチレングリコールの分子量

5) 鈴木維男, 塩ビとポリマー, 10, (1), 21(1970).

6) P. V. Wright et al., *Polymer*, 14, 589(1973).

Fig. 5 Electron microscopic photograph of PVC plastisol

- (a) : PVC 100 parts DOP 60 phr
 (b) : PVC 100 parts, DOP 60 phr, DB-Na 3 phr, DEGM 3 phr
 (c) : *N*-Butylbenzenesulfonamide 3 phr is added to PVC plastisol
 (b) 30 min after the viscosity measurement

がおよそ 300 のときもっとも高いことを述べた。さらに、この促進効果と分子量依存性は MgO と DB の反応で生じる DB-Mg がポリエチレングリコールにより (I) のようにイオン化するため

と考えられる。すなわち、ポリエチレングリコールも分子量によってはクラウンエーテルのような挙動をとることができると考えた。

いま、ポリエーテルと DB 金属塩を含む PVC プラスチゾルにおいて、PVC 粒子表面層にポリエーテルが吸着してエーテル基の集合した“場”が形成されるなら、このエーテルの場は共存する DB 金属塩に容易に配位するであろう。多くのポリエーテル類の中で、 $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OR}$ ($n=0\sim 3$, $\text{R}:\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$) で示される構造のものが PVC 粒子の表面層のみに吸着して、金属塩に配位するようなエーテル基群の場を形成する。すなわち、OR 基末端の方は PVC との親和性が強いので PVC 粒子内部まで浸透するが、OH 基末端の方は PVC と親和性がないため PVC 粒子内部への浸透を防ぐ。この結果、PVC 粒子表面層にのみポリエーテル類が存在することになり、クラウンエーテルのように金属塩に配位する場ができやすくなる原理が理解でき

る。

このようにして生成したエーテル基群の場合は、たとえば (II) のように DB-Na に配位し、イオンの結合力により PVC 粒子間を結ぶことになる。

このような状態は電子顕微鏡写真で観察されるように PVC 粒子の凝集となって現われ、その結果、プラスチゾルは高い粒度を示すと考えられる。また、*N*-ブチルベンゼンスルホンアミドによる TEGM と DB-Na の相互作用の消滅の機構は必ずしも明らかでないが、DB-Na と *N*-ブチルベンゼンスルホンアミド間にナトリウムイオンの交換が起こるためではないかと推定される。

本報で述べた結果は PVC プラスチゾルの化学に必ずしも重要な知見を与えるものではないけれど、クラウンエーテルのように閉環という化学的操作をとらなくても、エーテル基群からなる場をつくることにより同様の効果が期待できることを示しており、この知見はポリエーテル系の新しい高分子触媒が可能であることを示唆している点で学問的にも工業的にも重要であり興味深い。

Viscosities of PVC Plastisol Containing 6-Dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol Metal Salts and Polyethers

Kunio MORI, Yoshiro NAKAMURA and Thuzuko HAYAKARI

Faculty of Engineering, Applied Chemistry, Iwate University;
 Ueda, Morioka-shi, 020 Japan

Viscosity of PVC plastisol was investigated at $30\pm 0.1^\circ\text{C}$ by the use of an E type rotary viscometer. This PVC plastisol gives high viscosity only in the copresence of 2-dibutylamino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol (DB) metal salts and polyethers ($\text{R}_1\text{OCH}_2-(\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OR}_2$).

Polyethers which give high viscosity to a PVC plastisol have both such alkoxyl (OR) as $\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{OC}_4\text{H}_9$ and OH for two end groups. The viscosity of a PVC plastisol increases with increasing ether chain number of polyethers. Polyethers with two OH or two OCH_3 end groups scarcely increase the viscosity of a PVC plastisol.

The viscosity of a PVC plastisol, also depends on the kind of metal in DB-metal salts and

changes in the order $Mg < Ca < Ba < Na$, which agrees with the increasing order of electron negativity of the metals.

On the basis of the above results and of the electronmicroscopic observation, the high viscosity behavior of a PVC plastisol was explained in terms of the speculation that crowds of ether groups, absorbed on the surface layer of PVC particles, coordinate to DB-metal salts and, consequently, PVC particles are combined with one another by an electrostatic force.