

アクリル酸エチルエステルと2-クロロエチル ビニルエーテルの共重合†

(昭和41年5月2日 受理)

紙 屋 南 海 夫* 松 浦 浩*

要 旨 アクリル酸エチルエステル (M_1 , 以後EAとする) とクロロエチルビニルエーテル (M_2 , CEVEと略す) を種々の単量体組成でベンゼン溶液重合した。共重合体中の塩素を定量して、共重合体組成を決め、共重合反応性比 r_1 , r_2 をフィネマンとロスの方法でもとめた。 $r_1=5, 0$, $r_2=0.15$ であった。同時に単量体組成を変えた場合の見かけの重合速度も検討した。

一方 CEVE 含有量のことなる共重合体を、けんだく重合法をもちいて、各500 g 程度試作し、テトラミンで架橋して、ゴムとしての性質を検討した。CEVEの含有量は架橋速度を左右するが、仕込量が20部以下の場合では、加硫ゴムの常態値、耐油性、耐熱性には大差がない。

1. 緒 言

一般にアクリルゴム、ポリアクリレートゴムと呼ばれているアクリル酸アルキルエステルを主成分とした合成ゴムには、数多くの種類があるが大別して二つになる。一つはアクリル酸ブチル (BA) を主成分とするアクリロニトリル (AN) との共重合体であり、一つは EA と CEVE の共重合体である。前者については、かつてわが国でも試作販売されたことがあり、その詳細についても本誌¹⁾その他²⁾に発表されている。後者も古くから耐熱性、耐油性にすぐれた特殊性能ゴムの一つとして知られ、数多くの報文³⁾、紹介記事⁴⁾が見られるが、大部分が応用面に関するもので、重合、物性などについての研究は意外にすくない。共重合体の組成検討の基礎である共重合反応性比 r_1 , r_2 もいまだ報告されていない。また、このタイプのアクリルゴムは EA95 部、CEVE 5 部の仕込比で製造されてきたが、この比をえらんだ理由も報告されていない。著者らは、このタイプのアクリルゴムのもつすぐれた特殊性能に着目して研究をつづけて来たが今回は、 r_1 , r_2 の決定を目的としてベンゼン溶液中で行なった重合の結果と CEVE の仕込比を変えてけんだく重合法で合成した試作ゴムの諸種の試験結果について報告する。

2. EA と CEVE の共重合反応性比 r_1 , r_2

2.1 実 験

2.1.1 試薬 実験にもちいた EA は市販品から常法⁵⁾

† 本報を「アクリルゴムの研究 (第1報)」とする。

* 日本オイルシール工業(株)開発部

により重合禁止剤を除き、減圧蒸留して冷暗所に貯蔵し、重合直前に再度蒸留した。CEVE は当社の合成品を数回くり返し精留してもちいた (沸点, 109/760mmHg, n_D^{20} 1.4381)。

重合開始剤のアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) は純エタノールで再結晶をくり返して精製した。溶媒のベンゼンは市販特級品を精留してもちいた。

2.1.2 重合および分析 表1に、 M_1 , M_2 で示す各単量体組成の兩種モノマーにベンゼンを加えて 10wt% の単量体濃度に調合し、各組成のベンゼン溶液にそれぞれ 3×10^{-2} mol/l の AIBN を加えてから重合用アンプルに所定量入れ、ドライアイスメタノール浴でちっ素置換を行なったのち封じて、50℃の恒温槽中でふりまぜながら重合した。

重合は重合速度に対する知見をうるため組成の等しいアンプルを数本同時にセットして、一定時間ごとにとり出し、メタノール-水混合液中で重合物を沈殿させ、重合率をもとめた。図1に各組成の時間と重合率の関係を示す。

表1 EAとCEVEの共重合データ

実験番号	M_1	M_2	m_1	m_2
1	0.816	0.184	0.958	0.042
2	0.806	0.194	0.955	0.045
3	0.738	0.262	0.935	0.065
4	0.619	0.381	0.890	0.110
5	0.523	0.477	0.843	0.157
6	0.420	0.580	0.792	0.208
7	0.306	0.694	0.725	0.275
8	0.121	0.879	0.451	0.549

各組成の共重合物のうち重合率10%前後のものを、再

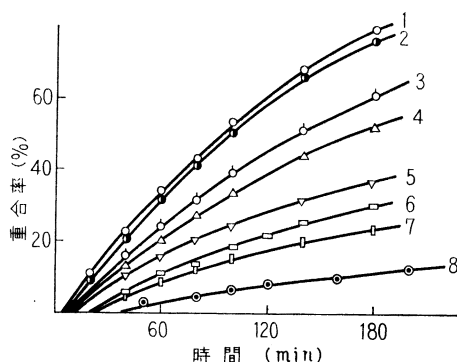


図1 時間重合率曲線 (数字は実験番号を示す)

沈殿法で精製し、ホルトハルト法⁶⁾で塩素含有量をもとめた。表1に仕込みの EA, CEVE をそれぞれ, M_1 , M_2 , および塩素量から計算した共重合体のそれらを同様に m_1, m_2 としてモル分率をもって示してある。

2.2 実験結果および考察

表1の数値からフィネマンとロスの方法⁷⁾で r_1, r_2 をもとめるとそれぞれ 5.0, 0.15 となる。すなわち $r_1 r_2 = 0.75$ である。この r_1, r_2 値を $m_1/m_2 = (M_1/M_2) \cdot (r_1 M_1 + M_2) / (r_2 M_2 + M_1)$ として知らせる共重合組成式⁸⁾に代入して、単量体-共重合体組成曲線を描くと図2のようになり、表1の M_2, m_2 はこの曲線上にきれいにのる。

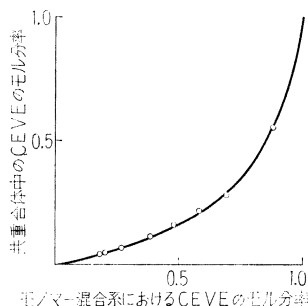


図2 共重合体組成曲線

ラジカル反応性に乏しいビニルエーテル類の一種である CEVE の EA に対する 共重合反応性は 比較的大きい。通常ビニルエーテル類が仕込みで50%以上になるとほとんどラジカル重合しない⁹⁾ことを考えると、この r_1, r_2 および図1に示した見かけの重合速度から見た CEVE の反応性はビニルエーテル類としては予想外に大きいといえる。これは側鎖に塩素をもつ CEVE の構造に起因しているのであろう。

図1では仕込みの CEVE 量が多くなるにしたがって見かけの重合速度は低下しているが、 r_1, r_2 から考えて

当然である。

3. EA-CEVE 共重合体のゴムとしての性質

3.1 実験

3.1.1 試料 実験にもちいたモノマーその他はすべて 2.1.1 と同一のものである。けんだく法で重合したのでポリビニルアルコール (PVA) の市販品 (けん化度85) をそのままけんだく助剤としてもちいた。分散媒には蒸留水をもちいた。

3.1.2 重合および粘度測定 攪拌装置, 冷却器, 温度計, ちっ素ガス導入管をつけた 5 l 4 口フラスコをあらかじめ 50°C に調節した大型恒温槽にセットし, 3 l の蒸留水と 3 g の PVA を加えてよく溶解せしめる。表2に示す組成のモノマー 500 g, AIBN 1 g, ラウリルメルカプタン 0.1 g をよく混合してフラスコに加え, 6 時間重合すると各組成ともに細粒状のポリマーがえられる。重合終了後, 脱水, 洗浄して乾燥した。

一方, 重合物の一部を取りだし再沈殿法で精製してジメチルホルムアミドを溶媒として 30°C で粘度測定した。極限粘度 $[\eta]$ と重合率は表2に示してある。

表2 試料の組成, 重合率, $[\eta]$

実験番号	9	10	11	12	13
EA	100	95	90	85	80
CEVE	—	5	10	15	20
重合率(%)	94	93	93	89	91
$[\eta]$	2.80	2.28	1.72	1.53	1.30

実験番号9の EA 単独重合は比較のためのサンプルを得る目的で行なったものである。

3.1.3 配合, 加硫および各種試験 表2に示した各組成の重合体100部に対してそれぞれ, FEF カーボンブラック35部, 2 塩基性亜りん酸鉛5部, ステアリン酸1

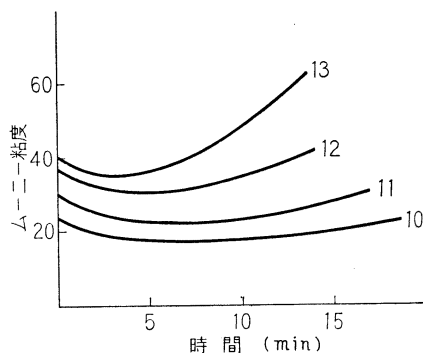


図3 ムーニー粘度 (120°C, 小ローター使用) 数字は実験番号を示す

部をオープンロール上で配合混練した。架橋剤のトリエチレンテトラミン 2 部は、加硫テスト直前に加えた。図 3 にこれら配合試料のムーニー粘度を示す。

加硫は一次成型170℃×30分、二次オープン成型を150℃×15時間で行なった。各種試験は JIS K6301 に準じて行ない、耐老化、耐油試験はすべて 175℃×70 時間の結果である。

3.2 実験結果および考察

このタイプのアクリルゴムの主成分である EA の単重合物（実験番号 9）はテトラミンでは全く架橋せずシート状にならない。また予備実験として行なったパーオキサイド加硫でも橋かけできなかった。

そこで次のように結論できる。

- 1) このタイプのアクリルゴムの加硫には CEVE が必要で、架橋反応は CEVE 単位とアミン間で起り、エステル基のアミノリシスによる架橋は無視で

きる程度である。

- 2) 仕込で20%近くの CEVE を加えた共重合体はムーニー粘度からスコーチの傾向が見られる。CEVE 量の増加は明らかに架橋速度の増大をもたらす。
- 3) 伸び、かたさ、脆化点などは CEVE 量とともに幾分変化するがこの程度の仕込比の差ではたいした影響はない。
- 4) 耐油性、耐老化性は主成分の EA に起因するものと見られ、この程度の CEVE 量では大差ない。
- 5) CEVE 量をふやして行くと $[\eta]$ は低下する。CEVE 量増加による常態値変化が CEVE 量そのものによるのか、あるいは $[\eta]$ 低下が分子量低下に起因しているとするれば、 $[\eta]$ 低下によるのかはつきりしていないが図 2 から考えて組成の差にしては $[\eta]$ の変化が大きすぎる。

粘度を含めて分子量、分子量分布とゴム物性の関係は

表3 加硫試料の常態値その他

実験番号	かたさ	伸び (%)	引張強さ	25%M	引裂強度	反ばつ弾性	脆化点 (°C)
9	—	—	—	—	—	—	—
10	78	98	112	16.8	9.6	25	-14
11	80	85	112	13.9	9.3	28	-12
12	81	87	103	19.5	9.4	28	-11
13	82	79	94	23.5	9.3	28	-11

表4 耐老化試験結果

実験番号	かたさ変化	伸び変化率 (%)	引張強さ変化率 (%)	圧縮ひずみ (%)
10	+4	-16	-10	70.3
11	+2	+8	+2	64.8
12	+2	+5	+2	64.5
13	+3	+9	+29	68.2

表5 耐油試験結果 (ASTM No. 1 油)

実験番号	かたさ変化	伸び変化率 (%)	引張強さ変化率 (%)	体積変化率 (%)
10	+4	-39	-10	+0.3
11	+2	-33	-24	+0.2
12	+2	-35	-24	+0.1
13	+3	-35	+1	-0.3

表6 耐油試験結果 (ASTM No. 3 油)

実験番号	かたさ変化	伸び変化率 (%)	抗張力変化率 (%)	体積変化率 (%)
10	-4	-39	-42	+15.3
11	-5	-27	-43	+15.6
12	-4	-28	-38	+15.8
13	-2	-26	-23	+15.2

後日報告する。

に両氏も感謝いたします。

4. 結 言

EA と CEVE を共重合する場合の基礎的な知見が得られ、共重合体の簡単な性質がわかった。

CEVE量をふやすことは重合速度を低下させ、ゴムとしてはスコーチを生じやすいこと、また添加量に比例して物性が低下する傾向にあることを考えると、重合時のモノマー仕込比は EA90~95, CEVE5~10 程度が最適である。現在95対5の仕込みで製造されているこのタイプのアクリルゴムには大きな問題はないわけである。

本実験で検討した共重合体は 3, 1, 2 でのべたように、けんたく重合法をもちいて合成したもので、乳化重合法で生産されている市販同系アクリルゴムとは製造法が異なっているがその諸物性値¹⁰⁾は大差ない。EA 主体のポリマーは重合度が高く¹¹⁾、溶解度の大きい加工性を考慮に入れたポリマーを得るにはメルカプタン添加はさげられない。

本研究の発表を許可された会社当局に感謝致します。

また実験で世話になった当社の内田正秀、黒沢俊英の

文 献

- 1) 立道, 小林: ゴム協, **34**, 487 (1961)
- 2) 大橋, 鈴木, 立道: 工化, **61**, 33 (1958)
- 3) Mast, W. C., Fischer, C. H., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 107 (1944).
- 4) 古谷, 田中: 工業材料, **11**, 101 (1963)
- 5) 単量体合成法(高分子学会編) 129 (1957) 共立
- 6) Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F. "Applied Inorganic Analysis" 589 (1953).
- 7) Fineman, M., Ross, S., *J. Polymer Sci.*, **5**, 259 (1950).
- 8) Mayo, F. R., Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1954 (1944).
- 9) 合成高分子化合物 I (大有機化学22) 43 (1958) 朝倉
- 10) 未発表実験結果
- 11) 住友, 八浜: 工化, **55**, 179 (1952)

ACRYLIC ELASTOMER

PART I COPOLYMERIZATION OF ETHYLACRYLATE WITH 2-CHLOROETHYL VINYLETHER

N. Kamiya, H. Matsuura (Nippon Oil Seal Ind. Co., Ltd.)

The monomer reactivity ratios for the copolymerization of ethylacrylate (EA: M_1) and 2-chloroethylvinylether (CEVE: M_2) in benzen solution at 50°C have been determined by the Fineman and Ross method to be $r_1 \approx 5.0$ and $r_2 \approx 0.15$. Moreover, various CEVE content copolymers prepared by a suspension polymerization on a large scale were cured with tetramine.

The curing rate was accelerated with an increasing CEVE content in copolymer, whereas the physical properties of copolymers were scarcely changed with CEVE content in so far as it is less than 20%.

第34回通常総会と諸行事 (予告)

第34回通常総会と諸行事は関西支部の協力を得て下記のとおり京都市およびその周辺地区で開催の予定となっております。詳細は決定次第お知らせ申し上げます。

5月16日(火) ゴム工業技術員会第24回委員総会
(午前)

第34回通常総会。懇親会(午後)

会場: 国立京都国際会館

(京都市左京区宝池)

17日(水) 会員研究発表会 (第1日)

18日(木) 会員研究発表会 (第2日)

会場: 京都会館 (京都市左京な岡崎)

19日(金) 工場見学会

(見学先その他詳細は検討中)