

末端カルボキシル化ポリブタジエンのエポキシ 硬化反応 (第2報) 最終カルボキシル反応率

松永勝治*・山下忠孝*

末端カルボキシル化ポリブタジエン (CTPB) のトリス [2,3-エポキシプロポキシ] ホスフィンオキシド (EPPO) による硬化反応における最終カルボキシル反応率 (P_f) を赤外全反射法によって測定した。鉄 [III]-アセチルアセトナート触媒下で得られた P_f と、Flory の式から算出されたゲル化点におけるカルボキシル反応率とを比較することによって、ゲル化過程の反応挙動を検討した。カルボキシル基に対するエポキシドの比 (R) を増加させると P_f も著るしく増加するが、 $R=2.0$ においてさえ橋かけ生成物中には未反応カルボキシル基がかなり残存していることが認められた。低分子量ジカルボン酸の添加は P_f の著るしい上昇をもたらした。 P_f が反応温度に影響されないこと、ならびにポリブタジエンの低い T_g から、反応停止は反応基が立体的に接近できなくなったときに起ることが推定された。

1. 緒言

さきに著者ら¹⁾は、末端カルボキシル化ポリブタジエン (以下 CTPB と略記) とトリス [2,3-エポキシプロポキシ] ホスフィンオキシド (以下 EPPO と略記) とのゲル化以前の反応挙動ならびに生成エラストマーの物理的性質を検討し、EPPO は CTPB に対する新しい橋かけ剤として利用可能であることを報告した。今回は、CTPB と EPPO との三次元化反応を種々の条件下で行い、ゲル化後最終的に到達するカルボキシル基の反応率を赤外全反射 (ATR) 法により測定し、この最終反応率 (以下 P_f と略記) に影響を及ぼす反応因子を明らかにしようと試みた。

一般に、橋かけ生成物の機械的強度は主鎖の構造に依存するが、末端自由鎖および反応に関与しない枝分れ鎖によって強度が阻害されることが知られている²⁾。この点の改良を目的にポリマーの両末端に官能基を導入し、これと適当な橋かけ剤とを反応させて末端自由鎖のない理想的な無限網状結合を形成させることができると考えられるテレキリークポリマーが出現した³⁾。ところが反応終了後の未反応官能基量、すなわち末端自由鎖濃度の測定は生成物が不溶のために困難であって、橋かけ状態に関する有用な知見はほとんど得られていない。

2. 実験

受理 昭和49年9月25日

* 京洋大学工学部応用化学科 川越市飯井中野台

2.1 試薬

供試 CTPB は日本合成ゴム株式会社の製品で、カルボキシル基含有量 0.046 egquiv/100g (CTPB-[1] とする)、0.036 egquiv/100g (CTPB-[2] とする) の2種を用いた。

EPPO は前報と同様¹⁾に合成した。

触媒およびその他の試薬は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 測定試料の調製

反応試薬および触媒を混合脱気後、ポリプロピレンシートで作成した数多くの容器に適量ずつ入れ、所定温度に設定した空気浴 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中に放置した。内容物がゲル化後、順次取り出して ATR スペクトル測定試料とした。

2.3 CTPB のメチルエステル化

CTPB 20g を新たに蒸留したベンゼン 160g に溶解させ、メタノール 40g および α -トルエンスルホン酸 2.2g を加え、乾燥窒素を導入しつつ還流下に8時間加熱した。次に、反応混合物中に多量のメタノールを投入し、CTPB のメチルエステル化物 (以下 ETPB と略記) を分離させ、ベンゼンを減圧下に除いた。ir 分析により COOH 吸収帯の消失を確認した。

2.4 赤外 ATR スペクトルの測定

日立 ATR-2 型を日立 285 型赤外分光光度計に取付け、室温で $2000\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ のスペクトルを測定した。ATR 装置の概略は既報⁴⁾ に示してあるので省

略する。

3. 結果

3.1 測定条件の検討

ゲル化後のカルボキシル反応率を ir スペクトル法で測定するには、カルボキシルよりも生成エステルに起因するカルボニル吸収帯を key band として用いる方が誤差を小さくするものと考えられる。R-COOR' のカルボニルの吸収強度および波長は R' によって変動しないことが既に知られている⁵⁾ので、本研究では生成エステルの相対量からカルボキシル反応率を求めることを試みた。

エステル化試料 ETPB のカルボニル (1738cm⁻¹) および二重結合 (1638cm⁻¹) 吸収帯の形状ならびに強度が試料面への赤外線の入射角によって変化する様子を図 1 に示した。43° ではピークは幅広となり、しかも尾を引いたようになる。また、45° を越えるとカルボニルおよび二重結合の吸収強度はともに低下することが認められる。このように、ピークの形状および

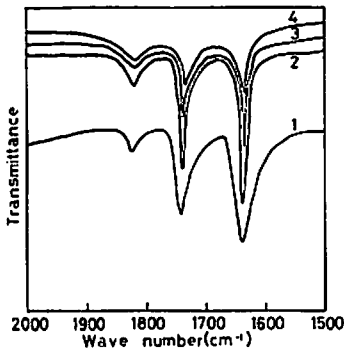


Fig. 1 Spectra at different angles of incidence
1: 43°, 2: 45°
3: 47°, 4: 49°

強度は入射角によって変わるため、適正なピークを得るには最適な入射角を選択する必要がある。本研究の測定波長領域では 45° 付近に最適入射角が存在すると考えられるので以後 45° に固定した。

次に、得られたスペクトルからカルボニルの吸光度 (E_c) および基準吸収帯として用いる二重結合の吸光度 (E_d) を計算する場合、図 2 のようにベースラインを引くと、 E_c および E_d は次式によって求められる。

$$\left. \begin{aligned} E_c &= \log T_1 - \log T_2 \\ E_d &= \log T_3 - \log T_4 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

これらの吸光度の比 (E_c/E_d) は図 3 に示すように測定開始点の透過率^{*)}によって影響を受ける。図から

^{*)} 補償光路の光束可変絞り器あるいは試料のプリズムへの密着度によって変化させることができる。

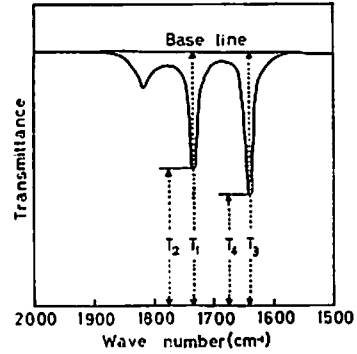


Fig. 2 Partial spectrum and base line

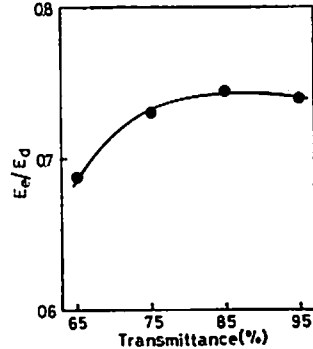


Fig. 3 Effect of transmittance at beginning point of measurement on E_e/E_d ratio

吸光度比の最大値は 85% 付近にあり、その上・下ではいずれも吸光度比の低下をもたらすことが分る。

この結果は、一般に ir スペクトル法による定量では key band の吸収強度を 30~60% (図 2 の T_2 あるいは T_4 に相当する) 程度になるようにすることが最適透過率とされており、ATR 法においても同様な測定条件を考慮する必要性を示唆しているものと考えられる。

3.2 定量性の検討

ETPB と CTPB を任意に混合することによってエステル化度の異なる各種の試料が得られる。これらを用い上記の測定条件下で E_c/E_d を求め、CTPB のエステル化度、すなわちカルボキシル反応率との関係を調べた結果を図 4 に示した。直線性は極めて良く、吸収強度とエステル基濃度との間に Beer の法則が成立することが明らかである。また、二つの直線とも原点付近を通ることが予測されることから、図のようなベースラインの引き方に問題はなく、しかも隣接するカルボキシルによるカルボニルの吸収 (1708cm⁻¹) はエステルのカルボニルの吸収にほとんど影響を与えないようである。これらの結果から、生成エステルに基づくカルボニルの吸収帯を用いてカルボキシル反応率が求

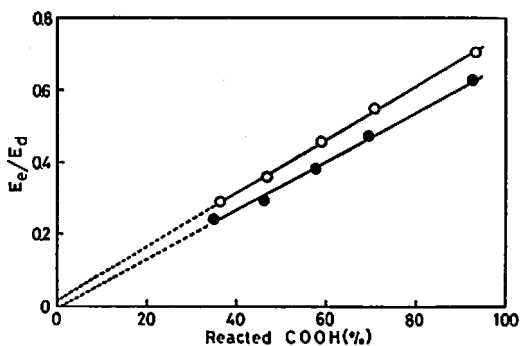


Fig. 4 Relationship between the extent of esterification of CTPB and E_e/E_d ratio
 -○- : CTPB-[1], -●- : CTPB-[2]

められることが判明した。反応率は次式によって計算される。

$$\text{Reacted COOH (\%)} = \frac{(E_e/E_d)_t}{(E_e/E_d)_s} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $(E_e/E_d)_s$ は CTPB を硬化させる際に加えられる EPPO および触媒を ETPB に添加した試料の吸光度比である。 $(E_e/E_d)_t$ は橋かけ生成物の吸光度比である。前者の試料は液状物であり、後者は固体であるため、両者の間に屈折率、光のしみ込み深さおよびプリズムに対する密着状態の相異が考えられるが、これらを見捨てた。したがって、本研究でいう反応率とはみかけの反応率であって、真の反応率からの僅かな偏りがある恐れがある。しかし、反応量の相対的關係を検討するには意味がある。

次に、CTPB と EPPO との反応において、式(2)によって得られたカルボキシル反応率の経時変化を図5に示す。反応はゲル化後も緩慢に進行し、やがて完結

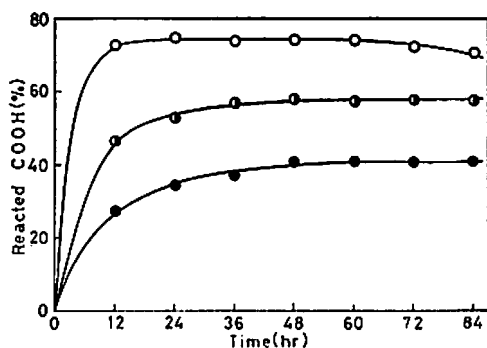


Fig. 5 The curing reaction of CTPB with EPPO
 -○- : 100°C, EPPO 1.0 equiv., uncatalyzed reaction
 -○- : 75°C, EPPO 2.0 equiv., FeAA 1.0wt%
 -●- : 100°C, EPPO 1.0 equiv., FeAA 0.5wt%

する。このときの反応率が最終反応率、 P_f であり、これは反応条件によって著しく変動することが図5から分る。

3.3 P_f に対する反応条件の影響

3.3.1 触媒の影響

いくつかの金属キレートおよび三級アミン触媒存在下で得られた P_f の値を表1に示した。両触媒系の中では鉄(III)-アセチルアセトナート (以下 F_eAA と略記) と 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデク-7-エ

Table 1 Final carboxyl conversion for the reaction of CTPB with EPPO in the presence of different catalysts at 85°C [Cat.] = 0.5 wt% to CTPB, EPPO = 1.0 equiv.

Catalyst	Conversion(%)
Ferric acetylacetonate	57.5
Cobalt naphthenate	57.2
Di-n-butyltindilaurate	53.3
1,4-Diazabicyclo [2.2.2.] octane	48.5
1.8-Diazabicyclo [5.4.0.] undecene-7	58.1
Tris[2,4,6-d-dimethylaminomethyl]phenol	55.2
None	41.1

ンがすぐれた触媒である。また、触媒不在下では P_f の顕著な低下が認められることから、CTPB のエポキシ硬化における触媒は欠くことのできないものであると思われる。

次に、触媒として F_eAA を選び、その CTPB に対する添加量と P_f との関係を図6に示す。触媒濃度

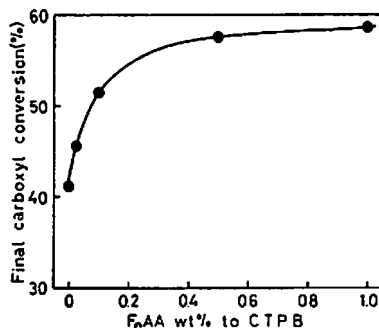


Fig. 6 Effect of the amount of added F_eAA on final carboxyl conversion
 Reaction temp : 100°C
 EPPO : 1.0 equiv.]

の低いところでは触媒濃度を増加させるにつれて P_f は急激に上昇する。一方、触媒濃度の高いところでは触媒濃度を増大させても P_f はほとんど上昇しなくなる。このことは後述の副反応に依ると推測される。

3.3.2 EPPO 添加量の影響

カルボキシルに対するエポキシドの当量比が P_f に与える影響を図7に示した。当量比を増大させると P_f も徐々に上昇する傾向が観測される。しかし、EPP O を2当量用いても P_f は75%程度であり、反応に

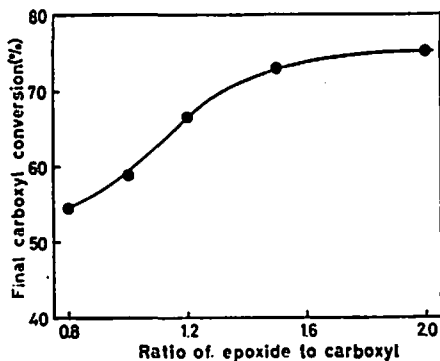


Fig. 7 Final carboxyl conversion for the reaction of CTPB with EPPO at different equivalent ratios

Reaction temp : 75°C

Catalyst : FeAA 1 wt % to CTPB

関与しなかった末端自由鎖がかなり存在することが推定される。

3.3.3 反応温度の影響

反応温度を 75, 85, 100, 115°C と変化させた場合, P_f は表2に示すように著しい変動は認められない。したがって、実験温度範囲では反応温度の P_f への影響は無視できるほど小さいものと考えられる。

Table 2 Effect of reaction temperature on final carboxyl conversion [Cat.]; FeAA, 0.5 wt % to CTPB, EPPO=1.0 equiv.

Reaction temp. (°C)	Conversion (%)
75	56.4
85	57.4
100	58.7
115	58.1

3.3.4 CTPB 分子量の影響

数平均分子量が 4370 の CTPB-[1] と 5560 の CTPB-[2] を用い、これらの分子量の差によるカルボキシル反応率への影響を調べた結果を表3に示した。各経過時間におけるカルボキシル反応率は CTPB-[1] より CTPB-[2] の方が高く両者の反応性に相異が認められる。しかし P_f に関しては両者の差は1%程度であり、有意差は認められない。

3.3.5 低分子量ジカルボン酸の添加効果

Table 3 Carboxyl percent conversion for the reaction of CTPB-[1] and-[2] with EPPO in the presence of FeAA at 100°C

Reaction time (hr)	Conversion (%)	
	CTPB-[1]	CTPB-[2]
6	—	50.1
12	45.5	54.8
24	51.3	54.9
36	54.3	56.6
48	54.5	57.9
60	56.8	59.8
72	58.7	—

シス-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸以下 (CHDA と略記) を CTPB に加えて得られた橋かけ生成物の P_f と CTPB 単独のそれとを比較検討した。この場合、100% エスエル化試料をあらたに調製しなければならないので、CHDA のジエチルエステルである 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジエチルエステル (以下 (CHDE と略記) と ETPB とを任意に混合し、吸光度比と配合比との関係を調べた。その結果図8に示すように良い直線性があることが分った。し

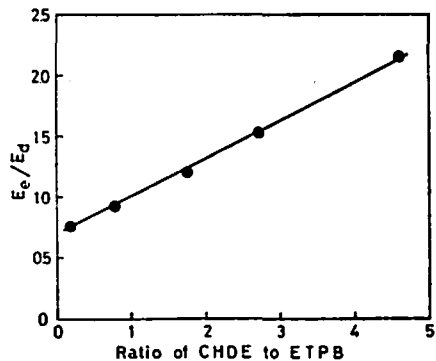


Fig. 8 Relationship between ratio of CHDE to ETPB and Ee/Ed ratio

たがって、CHDA と CTPB との混合がともに 100% エステル化されたときの吸光度比は、両者の配合比から図8によって求められる。このような値を用いて反応率を計算する際、CTPB と CHDA の反応性が等しいかどうかの問題があり、真の反応率からの偏りが生ずるものと推測される。しかし CHDA 添加量の影響をみるには意味があるものと思われる。

このようにして得られた CHDA 含有エラストマーの P_f を図9に示した。CHDA の添加により P_f の顕著な上昇が認められる。また、CTPB に対する CHDA のカルボキシル当量比が 0.7 付近のときに P_f

一方、反応後期においては前述の拡散律速を考えると、この区間での触媒作用はほとんど期待できない。それゆえ、反応後期における触媒の存在は P_f に顕著な影響を及ぼさないものと思われる。

次に、表2の結果をみると、実験温度範囲では P_f の反応温度依存性が認められない。この原因として、ゲル化後一定の反応率に達するとセグメント運動が抑制されて官能基が移動できない場合と、セグメント運動は可能であっても官能基が互いに立体的に接近できない場合が考えられる。このセグメント運動は、その主体がポリブタジエン鎖とすると、これのガラス転移点 (T_g) によって規制される。Bahary ら⁹⁾ はポリブタジエンの微細構造 (シス, トランス, ビニル) 中に占めるビニルの重量分率 (V) とガラス転移点との関係を次式で与えている。

$$T_g = 91V - 106 \quad (10)$$

供試 CTPB-[1] のビニル含有量は Morero ら⁹⁾ の吸光係数を用いた ir スペクトル法による実測の結果 0.56 である。これを式(10)に代入すると、 T_g は -55°C となり、反応温度 ($75\sim 115^\circ\text{C}$) に比べて著るしく低い値である。この結果、実験温度におけるセグメント運動は凍結されているとは考えられない。したがって、前述の二つの要因のうち後者が、硬化温度が P_f に影響を及ぼさない理由と推測される。

次に、CTPB に対する CHDA の当量比が 0.7 付近まで P_f は増加するが、それを越えると減少することが認められる。この増加の理由としては、分子量を著るしく低下させたので、反応基の接近が容易になったためと考えられる。一方、CHDA を多量に添加した場合に P_f 値が減少する理由としては、橋かけ密度の増大により、セグメント運動が抑制され、しかも、反応基が密な網目を自由に通過できないためであると考えられる。

5. 結論

1) 橋かけ生成物の相対的反応量を赤外 ATR 法に

よって迅速に測定できる。

2) P_f は触媒によって著るしく影響を受けるが、この場合にゲル化までの反応前期の主反応に対する触媒作用に依存することが推測される。

3) EPPO 添加量を増加させると、 P_f の上昇が認められる。しかし、生成物と基質との二次的反応がゲル化に対して寄与していることが明らかである。

4) 低分子量ジカルボン酸を加えると、 P_f の増大が顕著に観測されるが、最適量が存在する。

5) P_f は反応温度に影響されないこと、ならびにポリブタジエン鎖の低い T_g から、反応停止は反応系のガラス化に依らず、反応基が立体的に接近できなくなったときに起ることが判明した。

なお、本研究は昭和47年度火薬工業技術奨励会研究助成金を使用した。火薬工業技術奨励会、CTPB を提供くださった日本油脂株式会社、実験に協力された芥川真人、浅見豊両君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 松永勝治, 山下忠孝, 工火協, 34, 323 (1973)
- 2) P. J. Flory, Ind. Eng. Chem., 38, 417 (1946)
- 3) D. M. French, Rubber Chem., Tech., 42, 71 (1969)
- 4) 松永勝治, 山下忠孝, 工火協, 32, 315 (1971)
- 5) L. J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules". J. Wiley, New York (1958), P. 178
- 6) P. J. Flory, (a) J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083 (1941), (b) Chem. Revs., 39, 13 (1946)
- 7) H. Kakiuchi, Y. Tanaha, J. Org. Chem., 31, 1559 (1966)
- 8) W. S. Bahary, D. I. Sappar, J. H. Lane, Rubber Chem. Tech., 40, 1529 (1967)
- 9) D. Morero, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chem. e Ind., 41, 758 (1959)

Crosslinking reaction of carboxyl terminated polybutadiene with epoxy compound. (II). A final carboxyl conversion

by K. Matsunaga and T. Yamashita

The determination of final carboxyl conversion (P_f) for the curing reactions of carboxyl-terminated polybutadiene (CTPB) with tris-[2, 3-epoxypropoxy]-phosphine oxide (EPPO) was made by use of infrared attenuated total reflectance spectrophoto-

metric technique. The reaction behavior for the gelation process was discussed through the comparison of P_g for ferric acetylacetonate-catalyzed reaction and the extent of reaction of carboxyl group at gel point calculated by Flory's equation. Increasing the ratio of epoxide to carboxyl group (R) led to a pronounced increase in P_g , but it was found that unreacted carboxyl groups, even at $R=2.0$, remained appreciably in the resulting crosslinked polymer. Adding a dicarboxylic acid of low molecular weight to the system CTPB-Eppo resulted in a remarkable rise in P_g . From the independence of P_g on reaction temperature and a low T_g of polybutadiene, it was presumed that the termination of crosslinking reaction occurred when the reactive groups could not approach each other owing to steric hindrance. (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University; Kawagoe-shi, Saitama, 350 Japan)

ニュース



すべてに安全な "Primadets"

(電気によらない点火)

"Primadets" は 17MS 間隔で瞬発から 650 ミリセカンドのもと、長秒時で瞬発から 9.5 セカントの段発が得られる。長さは標準長のものが用意されているが、その他のものも入手できる。

この "Primadets" は 2 1/2" の直径の発破孔に一般の ANFO 爆薬を空気装填により普通の装填密度、閉塞、乾燥の条件で直接起爆させるのに十分の威力をもっている。

この種のものはいずれも鉱山において使用するときよく遭遇する。漏洩電流、ANFO 爆薬の空気装填による静電気、手荒な取扱い、ラジオ周波数等に対して安全である。

"Primadets" は MS, LP (長秒時) 33 種あり Ensign Bickford Company で製造される。

Engineering and Mining Journal

1974年11月

日本化薬 (株) 岩武