

—ノ—ト—

グラフト化ポリアルエラストマーの耐溶剤性*1

岡本 弘*2, 稲垣慎二*2, 牧 孝司*2

Solvent Resistance of Grafted Poly (vinyl alcohol)

Hiroschi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Takashi MAKI

1. 緒 言

各種の合成ゴムについて溶剤に対する抵抗性を向上させようとする試みがこれまでに数多くなされてきたが、今だに全ての溶剤に対して抵抗性を有するゴムは作られていない。

著者らも塩素化ポリエチレン (CPE) や NBR, ポリウレタンなどを主体として, その配合や各種ゴムのブレンドなどを行ってこの問題を取り上げてきたが, すべて失敗に終わった。

そこで極性溶媒以外の溶媒には極めて高い抵抗性を有するポリビニルアルコール (ポリアル) を取り上げ, これにエラストマーとしての性質を付与することの方がより近道であると考えた。

本報告では硝酸第二セリウムアンモニウムを触媒としてポリアルにビニルモノマーをグラフト共重合させて, 柔軟性をもたせるとともに水, アルコールに対する抵抗性の検討を行った。

2. 実 験

2.1. 試 料

本実験でポリアルとしては日本合成化学KKのGL-05 (部分ケン化型, ケン化度 86.5~89mole%) と NL-05 (完全ケン化型, ケン化度 98.5~100mole%) を使用した。ビニルモノマーとしては n-ブチルアクリレート (n-BuA), アクリロニトリル (AN), スチレン (St), およびアクリルアミド (AA) を用いた。これらは常法通り精製した。触媒は硝酸第二セリウムアンモニウム, 11g を 1mole の硝酸に溶解し水で全量を 200ml にしたものをを用いた。

2.2. グラフト共重合¹⁾

4つ口フラスコにポリアルを入れ, 水を溶媒として15

wt % の濃度にし 80°C で完全に溶解させた。つぎにビニルモノマーと触媒を添加し, 窒素気流中で還流下に 80°C で10時間反応させた。反応生成物をアセトンに沈殿させ, さらにアセトンで2回洗浄した後, 戸越し減圧乾燥させた。

2.3. 測 定

グラフト化ポリアルを3インチテストロールを用いて 90~110°C で練った後プレス成型して測定試料とした。耐溶剤性の試験は溶剤に対する膨潤度測定により行った。すなわち, プレス成型した試料を 20×10% の大きさに切り取り, 試験管に入れ, これに 20ml の溶媒を加えて 20°C で 120時間放置した。その後, 試料を取り出し, すばやく濾紙でふきとって秤量ビンに入れて重量を測定し, 膨潤率を求めた。なお, 溶剤としては水, メタノール, ガソリン, および, ベンゼン (40%), トルエン (30%), キツレン (20%), ソルベントナフサ (10%) からなる混合溶媒を用いた。

3. 結 果

3.1. グラフト化ポリアルの性状

完全ケン化型ポリアル, NL-05に各種のビニルモノマーを単独グラフト, およびビニルモノマーを組合せた共グラフトを実施した。生成したグラフト化ポリアルの水を溶媒とした30°Cの極限粘度と軟化温度, およびプレス成型したものの柔軟性を調べて表1に示した。柔軟性はエラストマーの性質を有するものは○, プラスチック状のものは×, その中間のものを△とした。なお, 表中のビニルモノマーの () 中に書いた数字はポリアル 100g に対して用いたビニルモノマーの重量を示す。

*1. 本報を〔合成ゴムの改質に関する研究 (第11報) 〕とする。

*2. 応用化学教室

表1 グラフト化ポバールの性状

ビニルモノマー	極限粘度	軟化温度 (°C)	柔軟性
なし (コントロール)	0,317	220~231	×
n-BuA (40)	0,452	175~182	○
n-BuA (30) + AN (10)	0,435	179~185	○
n-BuA (20) + AN (20)	0,338	180~189	△
n-BuA (10) + AN (30)	0,334	185~193	△
AN (17)	0,336	187~198	×
St (40)	0,536	215~227	×
AA (23)	0,391	154~162	△

コントロールに比較してグラフト化したポバールの極限粘度はすべて高値を示している。n-BuA を単独グラフトしたものは軟化温度も低くなり、エラストマーとしての性質を有するが、n-BuA にANを添加した共グラフト化物はAN量が増加するにしたがってエラストマーの性質が失われてくる。AN や St を単独グラフトしたポバールは全く柔軟性を有しない。

図1にn-BuA をグラフトしたポバールとコントロールの赤外吸収スペクトルを示した。グラフト化物では 1720 cm^{-1} にC=O, $1100\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ にC-O-Cの吸収が見られる。なお、いずれもグラフト効率はほぼ100%である。

3.2. グラフト化ポバールの耐溶剤性

図2にグラフト化ポバールの溶媒に対する膨潤率測定結果をまとめて示した。図中×印をつけてあるものは完全に溶解したものである。ポバールの場合、最も低抵抗性を示す溶媒は水であるが、部分ケン化型のGL-05, 完全ケン化型のNL-05ともに完全に溶解した。また、GL

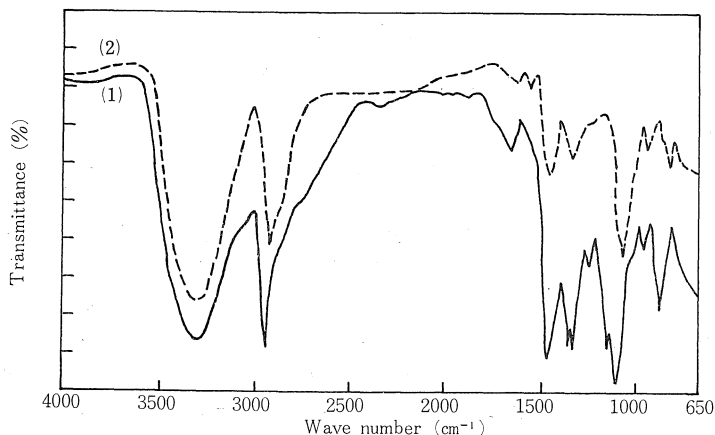


図1 グラフト化ポバール (n-BuA) のIR スペクトル

- (1); グラフト化ポバール
(2); ポバール

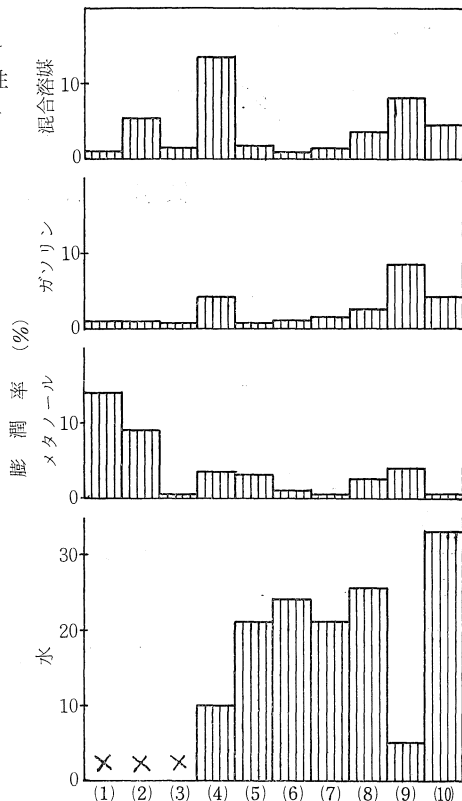


図2 グラフト化ポバールの耐溶剤性

- (1): GL-05, (2): n-BuA (30) + AN (10) (3): NL-05 (4): NL-05, n-BuA (40) (5): NL-05, n-BuA (30) + AN (10) (6): NL-0.5, n-BuA (20) + AN (20), (7) NL-05, n-BuA (10) + AN (30) (8): NL-0.5, AN (47), (9): NL-05, Sa (40), (10): NL-05, AA (23)

-05に対してグラフト共重合しても全く効果はない。しかし、NL-05にグラフト共重合したものはいずれも水に対してかなりの抵抗性を示している。メタノール、ガソリン混合溶媒に対してポバールは高い抵抗性を有しているが、グラフト共重合したもので、膨潤率を10~15%以下におさえることができた。これらの結果、グラフト化ポバールは広範囲にわたる溶媒に対してかなりの抵抗性を有することがわかる。

3.3. 可塑剤の添加

ポバールにビニルモノマーをグラフト共重合させたものはかなり耐溶剤性が向上したが、柔軟性に劣るものもあり、加工性が

表 2 可 塑 剤 の 添 加

ポリアル	グラフト化剤	可塑剤と添 加量 (PHR)	膨 潤 率 (%)			
			水	メタノール	ガソリン	混合溶媒
GL-05	n-BuA (30) +AN (10)	G,10	溶	3.2	0.6	13.8
"	"	G,20	溶	1.5	1.0	7.0
"	"	β -TDG,10	溶	5.4	0.6	1.5
"	"	β -TDG,20	113.7	2.3	0.2	1.9
NL-05,	n-BuA (30) +AN (10)	G,10	13.9	-5.6	1.2	1.9
"	"	G,20	2.6	-10.8	0.0	0.4
"	"	β -TDG,10	7.4	-5.7	0.4	1.5
"	"	β -TDG,20	4.5	-9.0	0.4	3.9

良好でない。そこで可塑剤としてグリセリン (G) および β -チオジグリコール (β -TDG) を添加して成型し完全なエラストマーとした。これらの各種溶媒に対する膨潤率を求めて表 2 にまとめて示した試験時間は前と同じように 120 時間とした。部分ケン化型の GL-05 のグラフト化物は G を添加した場合に完全に溶解するし、 β -TDG を 20 PHR 加えたものも 114% と大きな膨潤率を示している。完全ケン化型の NL-05 を用いた場合には可塑剤を添加しない場合より大体優れている。なお表中の負の値は可塑剤の溶出のためか、重量減少を示したものである。

本報告ではグラフト化ポリアルエラストマーの耐溶剤性の定性的に述べたにすぎないが、その物性、およびグラフト化剤の検討は別の機会に報告する。

(昭和48年4月1日、日本化学会第28春季年会発表)

文 献

- 1) G. Mino, S. Kaijerman, J. Polymer Sci., **31**, 242 (1958)
G. Mino, S. Kaijerman, E. Rasmussen, J. Polymer Sci., **39**, 523 (1959)