

報 文

含塩素高分子の赤外吸収スペクトル

黒岩 清, 藤田桂一

含塩素高分子の構造による赤外吸収スペクトルの変化を比較検討した。使用した試料は塩素化パラフィン, 塩素化ポリエチレン, 塩素化天然ゴム, 塩素化トランスポリブタジエン, 塩素化シスポリブタジエンで, フィルム状態と熱分解生成物について赤外吸収スペクトルを測定した。

全ての試料について CH_2 はさみ振動と $\text{C}-\text{Cl}$ 伸縮振動を帰属し, それぞれのポリマーの鑑別を明らかにした。また塩素付加機構、熱分解機構についても考察し, 塩素化天然ゴムが分岐メチル基の影響により, 他の含塩素ポリマーと全く挙動を異にすることを明らかにした。

1. 緒 言

直鎖状炭化水素の主鎖に塩素原子がいくつか配位した含塩素合成高分子の合成と研究は近年ますます盛んとなりその種類も多く, 複雑化されつつある。これらのポリマーの分析は主として元素分析(塩素定量), $\text{NMR}^{1)}$, $\text{IR}^{2, 3)}$ および熱分解ガスクロマトグラフィー⁴⁾によって行われてきたが, いずれも塩化ビニルおよびそれらの共重合体が主な研究目的物で, 含塩素合成高分子の総合的な研究はなされていない。我々は6種類の含塩素合成高分子について赤外吸収スペクトルを測定し, それらの鑑別とともに, とくに CH_2 はさみ振動と $\text{C}-\text{Cl}$ 伸縮振動を帰属した。 $\text{C}-\text{Cl}$ 伸縮振動については, 島内ら⁵⁾の一般経験則を適用し, CH_2 はさみ振動の挙動と合せて考慮し, それぞれのポリマーの分子形, 塩素付加機構および分解機構と分解生成物を考察し, 二, 三の知見を得たので報告する。

2. 実 験

2・1 試料

試料としては, 塩素化パラフィン2種(隅田化学, 塩素付加率40%と70%), 塩化ビニル(昭和化学), 輸入された塩素化ポリエチレン, Herulars Parlon, Alloprene, Synthetic gum resin(3種), および Hitrans, Diene(cis-1.4 35%, Trans-1.4 57.5%, 1.2 ビニル 7.5%), cis-4(cis-1.4 95%, Trans-1.4 2%, 1.2 ビニル 3%), 天然ゴムの輸入品を用い, 前報の方法⁶⁾

により塩素付加物を作り試料とした。

2・2 赤外試料の調整

A) フィルム試料

使用目的に応じて適当な膜厚のフィルム試料を作製した。フィルムの作製は, 試料をベンゼンに溶解し, ガラスプレート上にて常温乾燥し, フィルムをプレートより離すためメタノール中に数分浸した。得られた無色透明のフィルムは真空乾燥した後, スライド用マウントに固定した。

B) 臭化カリ錠剤試料

各試料をメノー乳鉢にとり, テトラヒドロフランに溶解しながら粉碎し, 十分に粉末化させた後真空乾燥し, 溶媒を完全に除去してから錠剤を作製した。

C) 熱分解生成物試料

各試料とも同一条件で熱分解し, 分解生成物をベンゼンに吸収させた後, ベンゼンを除去してから測定した。したがって分解生成物はベンゼンより高沸点物について定性的な比較検討を行ない, 生成物の量的関係は考慮していない。

2・3 測定方法

用いた測定装置は日立 EPI-G₂ 型赤外分光光度計および日立 225 型赤外分光光度計で $4000 - 200\text{cm}^{-1}$ 領域を測定した。なお塩素付加率はフラスコ燃焼法により測定した。

3 実験結果

A) 含塩素高分子の赤外吸収スペクトル

いずれのポリマーも $4000 \sim 1500\text{cm}^{-1}$ 領域では顕著な吸収の違いは認められないが, CH_2 はさみ振動領域(14

この報文を「含塩素高分子に関する研究(第1報)」とする。

大蔵省関税中央分析所、千葉県松戸市岩瀬 531

$60 \sim 1400\text{cm}^{-1}$)とC-Cl(伸縮振動領域($800 \sim 550\text{cm}^{-1}$))においてかなりの特徴的な相違が認められた。すなわち、 CH_2 はさみ振動領域における CH_2 の波数シフトは、隣接する炭素原子に塩素が付加されているかどうかの知見を提供し、一方、C-Cl伸縮振動領域はC-Clの1級(P), 2級(S)および3級(T)による結合状態とC-C炭素軸の回転にともなうトランスおよびゴーシュ配位の幾何学的な情報を提供してくれる。回転異性体は、C-Cl結合に対してトランス位置にC-Hが存在するか、またはC-C結合あるいはC-Cl結合があるかによって赤外吸収スペクトルが顕著に異なる。回転異性にもとづく各種のC-Cl吸収の帰属は、ジクロロブタン、規則性のよいPVCなどによって研究はされてきているが、本法で用いた資料はいずれも規則的な塩素付加が行われているとは考え難く、吸収帰属もかなり複雑であった。そこで我々は CH_2 はさみ振動の挙動とC-Cl伸縮振動の吸収位置とを考慮し、おのおののポリマーの構造推定と吸収帰属を行ない、これら6種の鑑別を明らかにした。

A-1 塩素化ポリエチレンと塩素化パラフィンの比較と帰属

塩素化ポリエチレン(CI-PE)と塩素化パラフィン(CI-P)の塩素付加率は、それぞれ36%, 40%とほぼ等しく、構造的にも類似していることがFig.1およびFig.2でわかる。 CH_2 はさみ振動領域における、それぞれの吸収ピークは次のように帰属されると考えられる。

波数 (cm^{-1})	分子形
1445	- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 - (A)
1440	- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CHCl - (B)
1430	CHCl - $\underline{\text{CH}_2}$ - CHCl - (C)

これらの吸収強度から定性的に考察すると、いずれのポリマーもA, B, Cの順に含有量が減少していることが推測され、異常付加は行われていないものと考えられる。

一方、C-Cl伸縮振動領域では、CI-PEが 610cm^{-1} (S_H)と 660cm^{-1} (S_x)に吸収を示すが、40%-CI-Pは 610cm^{-1} (S_H)と 650cm^{-1} (S_x)に同様な分子による吸収を示す。 S_x の吸収波数がわずかに異なるのは、塩素原子が付加された炭素原子の , ' , ' 位に存在する塩素原子の数と位置により影響され、CI-PEが高波数側にシフトしたものと考へられる。すなわち、分子形 S_x のほかに塩素-塩素の相互作用と隣接効果を考慮しなければならない。このことは、結晶性ポリマーへの塩素付加は均一に行われず、非晶部分が塩素化し易い傾向があるとする説⁷⁾と一致し、塩素分布がかなり片寄っているものと推測される。このように考へると、

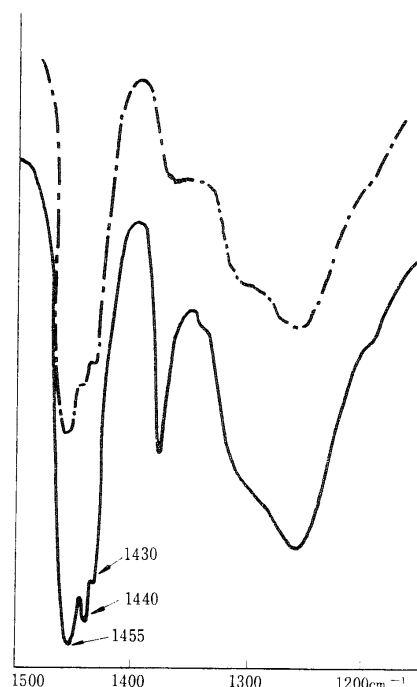


Fig. 1 Infra-red spectra of CI-PE(.....)and 40%-CI-paraffin()

CI-PEの方が40%-CI-PよりC構造が多く含まれていると思われる。この二つのポリマーでとくに興味のあることは、両吸収強度がほぼ等しいことである。このように、これらのポリマーは、A, B, Cの三元共重合体と推定される。

A-2 ポリ塩化ビニルと塩素化パラフィン(CI, 70%)の比較と帰属

PVC(CI.56.8%)の帰属については数多くの報告があるのでここでは省略するが、 1434cm^{-1} の吸収は非晶部分の CH_2 はさみ振動に、 1426cm^{-1} の吸収は結晶バンドにそれぞれ帰属されている(Fig.3)。70%-CI-Pの 1435cm^{-1} の吸収はPCVの場合と同様に帰属されるが、 1420cm^{-1} の吸収は , ' , ' に塩素原子が1個づつ結合した CH_2 はさみ振動と考へられる。一方、PCVのC-Cl伸縮振動は頭一尾結合による結晶バンドが 604cm^{-1} と 640cm^{-1} に S_H が 615cm^{-1} に S_x が 680cm^{-1} に認められ、基本的には2級の塩素⁸⁾のみ認められる。このように結晶バンドはPVC特有の吸収で、他の含塩素ポリマーとは容易に鑑別できる。一方、70%-CI-PのC-Cl伸縮振動は 680cm^{-1} に認められる(Fig.4)。この吸収は

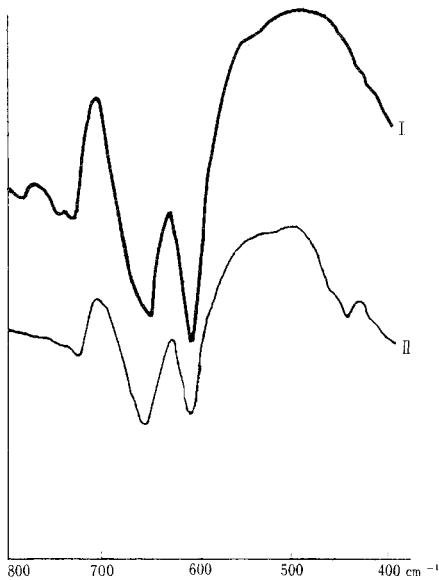


Fig. 2 Infra-red spectra of 40% Cl-paraffin and Cl-polyethylene

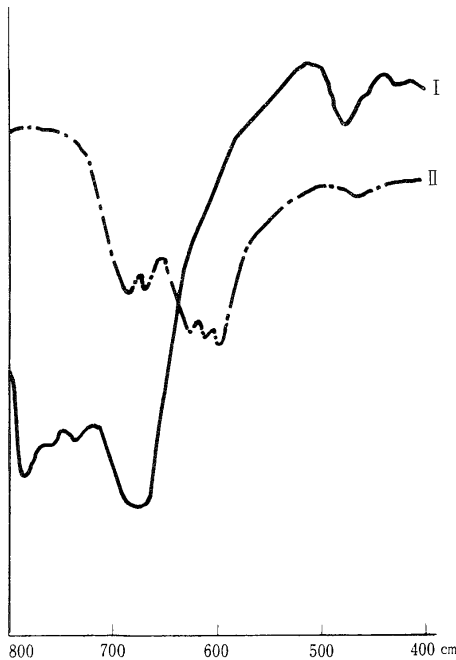


Fig. 4 Infra-red spectra of PVC () and 70 Cl-Paraffin ()

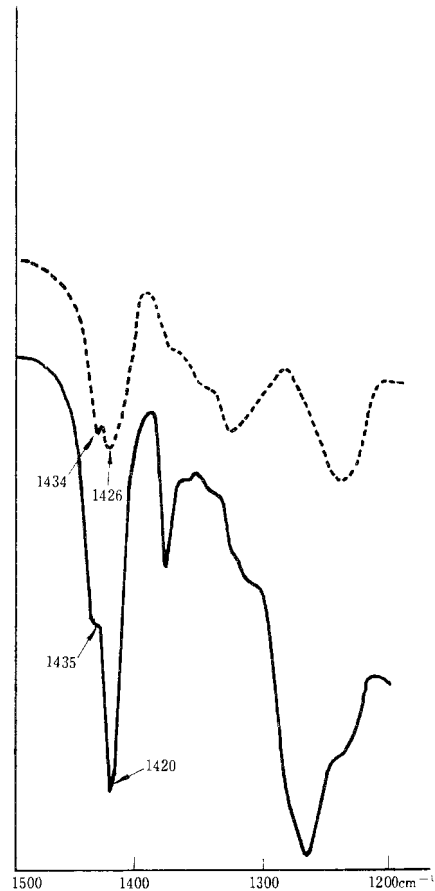


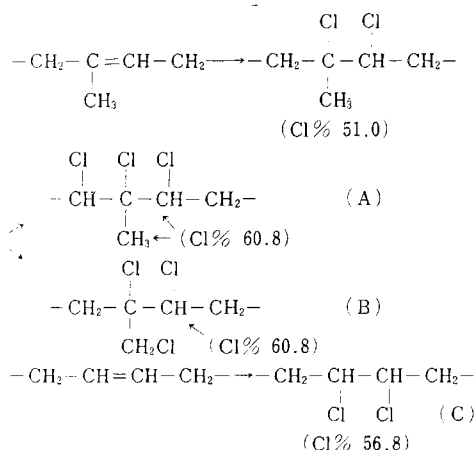
Fig. 3 Infra-red spectra of PVC (.....) and 70%-Cl-P (-)

Sx に帰属されるが、40-Cl-P より約 30cm^{-1} 高波数にシフトしている。この原因は Cl-P-E の Sx のシフトと同様に燐接基効果および塩素 塩素間相互作用に起因することが推測される。したがって塩素化ポリ塩化ビニルの Sx (682cm^{-1}) に類似するものと考え $-\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ $\text{CHCl}-\text{CHCl}-$ 構造に帰因する結果と考えた。

A - 3 塩素化天然ゴムと塩素化ポリブタジエンの帰属と鑑別

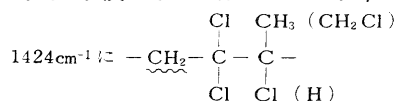
これら二重結合を有するゴムに塩素が付加されると、基本的には二重結合に塩素が付加され、PVC のような頭 尾結合は生成されず、頭 頭結合を生成する。そのため高度に延伸しても結晶化の現象は示さない。

これらの塩素付加率を比較してみると塩素化天然ゴム (Cl-R) は 65~69%, 塩素化ポリブタジエン (Cl-P.B) は 56.7~59.5% と異なり, それぞれの構造単位の二重結合にのみ塩素が付加されると仮定すると, 全く逆の傾向にならなければならない。この天然ゴムへの異常塩素付加機構については, 先きに報告⁹⁾したように塩素付加率の増加とともに CH_3 基が減少する事実から次の付加機構が推定される。



はさらに塩素付加された場合に, 付加される可能位置を示した。

天然ゴムの塩素化は A および B の経路により起り, CH_2 と CH_3 への付加速度は一般に CH_2 の方が有利であると考えられるので A の方が B に優先するものと考えられるが, B の反応も起っている。P.B の付加機構は C のように進むものとする。それぞれの赤外吸収スペクトルは Fig.5 および Fig.6 に示した。Cl-P.B のはさみ振動は 1440cm^{-1} に $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ に起因するものと, 1430cm^{-1} に $-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ に起因する 2 種の吸収が認められるのに反して Cl-R は 1440cm^{-1} に, $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$,



に相当すると思われる吸収が認められた。この相違は Cl-R の分岐メチル基の影響が大きく作用しているものと考えられる。

一方, C-Cl 領域 (Fig.6) においては, Cl-R は, 735cm^{-1} に同一炭素に塩素が 2 個置換された吸収と, 670cm^{-1} (Tx), 760cm^{-1} (Px) に吸収が認められるが, Cl-P.B は 650cm^{-1} に Sx が認められ, 両者の構造による赤外吸収スペクトルの鑑別は容易である。なお輸入された Herulars Parlon, Alloprene, Synthetic gum resin

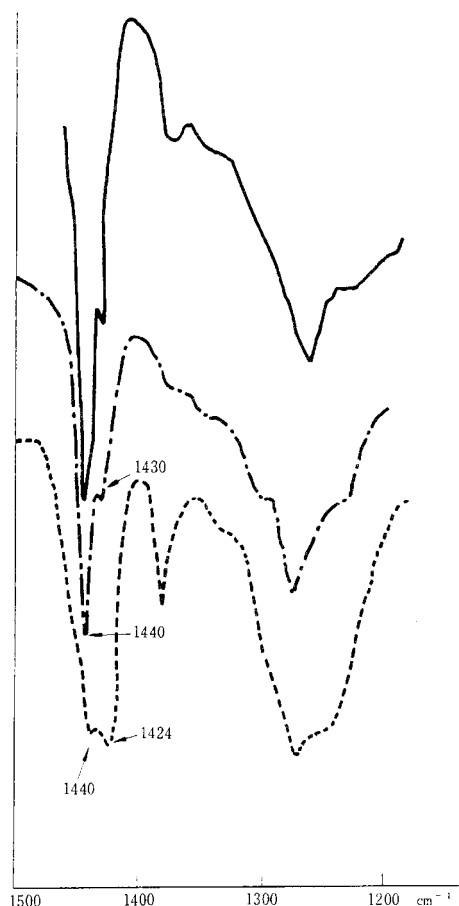


Fig.5 Infra-red spectra of Hitrans (- -), Diene (- · -) and Cl-R (- - -)

(3種)は合成した Cl-R と全く同一挙動を示し, 塩素化天然ゴムとみとめられた。

A - 4, Cl-cis-P.B と Cl-Trans-PB の鑑別

シスとトランス付加体の区別は, CH_2 はさみ振動領域 (Fig.5) では明らかな違いは認められないが, C-Cl 領域 (Fig.6) では, Hitrans からだんだんとシス含量が多くなるにつれ 590cm^{-1} と 560cm^{-1} の吸収が強くなり, 一方 690cm^{-1} の吸収は弱くなる傾向が認められる。また 790cm^{-1} 付近の吸収は, Murayama¹⁰⁾ らによって, CH_2 rocking に帰属されている。

竹田¹¹⁾はこれらの吸収帰属について, 2, 3ジクロルブタンの立体構造と比較し, Cl-Trans-P.B および Cl-cis-P.B の吸収を次のように帰属している。Trans

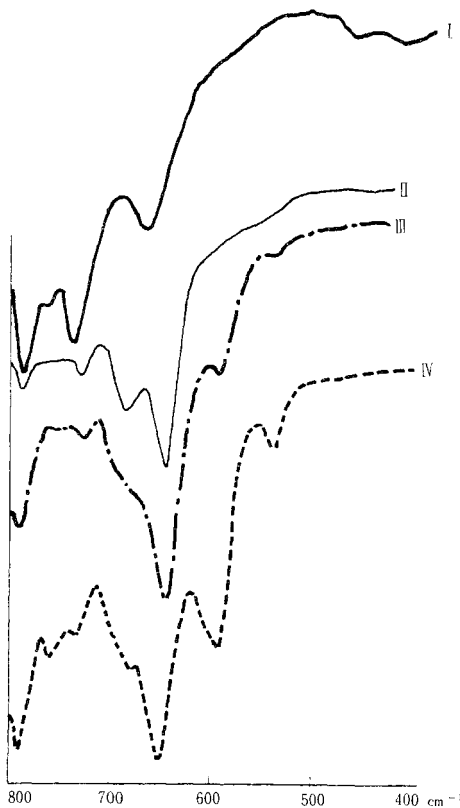


Fig.6 Infra-red spectra of chlorinated rubber

CI-Natural rubber

CI-Hitrans

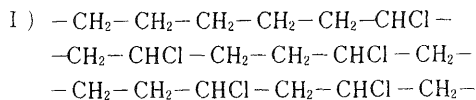
CI-Diene

CI-Cis-4

付加体では 680cm^{-1} (MGおよびMG'型), 648cm^{-1} (MT型), cis 付加体では 680cm^{-1} (RG'型), 650cm^{-1} (RG型), 597cm^{-1} (RT型) に帰属し, cis Trans 異性化は起らないと推定している。本実験の結果では cis-4 のシス型付加体の特性吸収が弱く, Trans 型と cis 型の相異が明白でなく, それに塩素-塩素相互作用の影響が顕著な差として認められないことから cis Trans の異性化は相当おこっているものと考えられる。

B) 熱分解生成物の赤外スペクトル

分子形



生成物

飽和および不飽和炭化水素

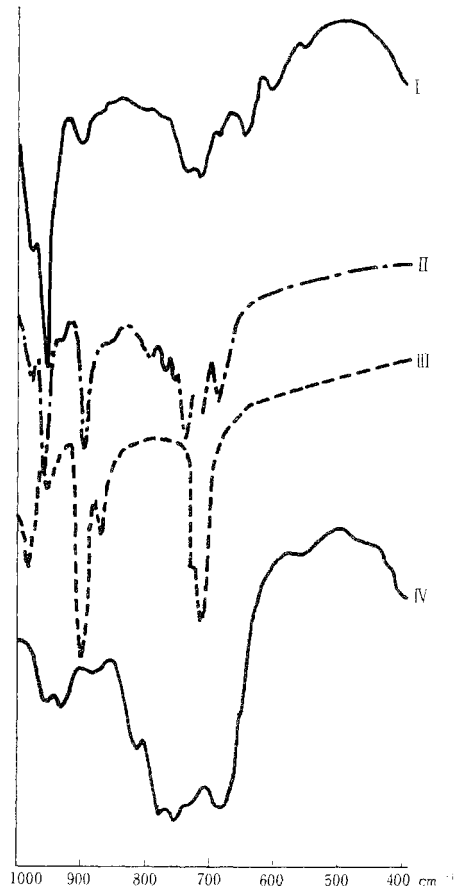


Fig.7 Infra-red spectra of the Pyrolysis product

40% Cl-paraffin

CI-PE

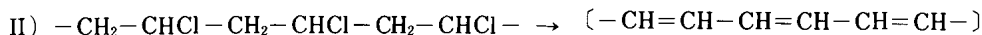
P.E

70% Cl-paraffin

この方法は2-2(C)で述べたように, 簡単な定性的手段として比較検討した。おのおのの試料の熱分解スペクトルはFig.7とFig.8に示した。これらの吸収帰属から, 各種の含塩素ポリマーの熱分解による主鎖切断および脱塩酸機構を次のように推定した。

分子形

生成物



ジェン構造

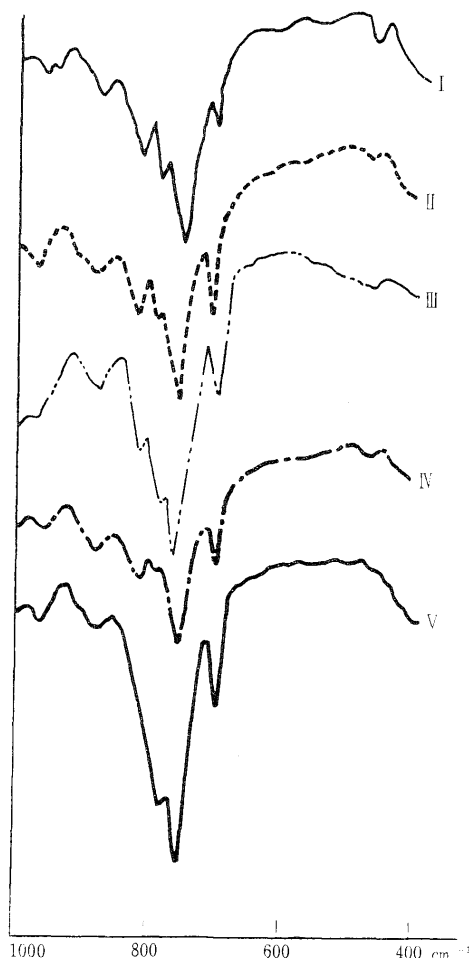
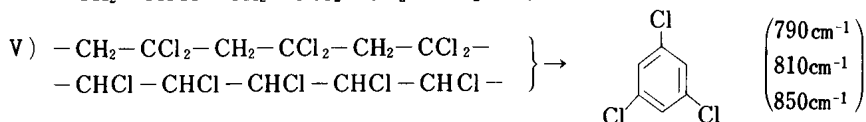
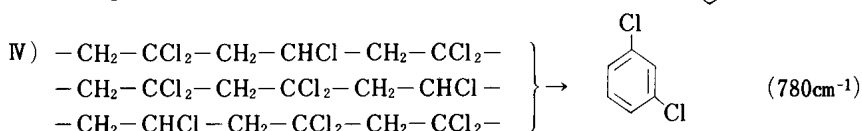
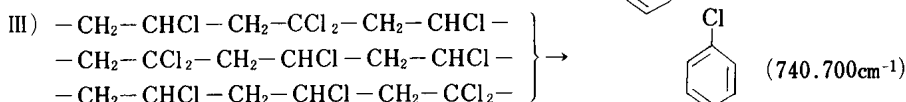
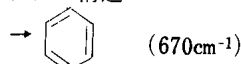


Fig.8 Infra-red spectra of pyrolysis products
 PVC
 P.B (Diene)
 P.B (Cis-4)
 P.B (Hi-trans)

これらの推定機構より、塩素付加率の少ない40% Cl-P と Cl-P.E 分解生成物はFig.7でわかるように不飽和炭化水素に帰属される910.960および990 cm^{-1} の吸収が強く、750 cm^{-1} 付近の吸収は弱い。このことは、

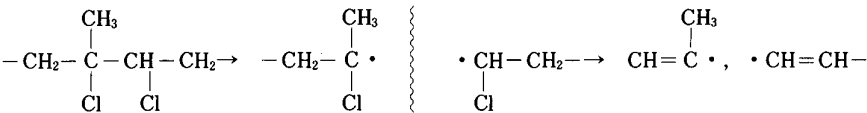
の分解機構が多く起り、 , および の順に生成物が減少すると推察される。また同程度の塩素付加率でも両者の分解生成物は異なり、Cl-P は二重結合(トランス)を含む炭化水素を多量に生成するが、Cl-P.E は末端二重結合を有する炭化水素とトランス二重結合を有する炭化水素がほぼ同じ吸収強度で生成し、Cl-P と P.E の分解生成物の中間的挙動を示す。70%-Cl-P は低付加率のパラフィンと異なり、 の分解機構は少なく、 , および による環形成物が多量に得られる。また吸収の形から数種の生成物が含まれていることが考へられるが、これは塩素付加機構がかなり複雑で脱塩酸、再塩素付加が行われ CCl_2 を含むランダムポリマーとなっているものと推察される。

PVC, Cl-P.B の熱分解生成物は非常に類似し、 , の分解が優先する可能性が大きい (Fig.8)。一方 Cl-R は、分岐メチル基の影響が大きく、熱分解機構は中間ジェン構造も経由せず、主鎖切断、脱塩酸による低沸点炭化水素(約 80 以下がほとんど)で、

これらの熱分解機構と吸収スペクトルの帰属により、ベンゼンは1つおきの炭素原子に塩素が1個置換された構造から得られ、芳香族炭化水素は1つおきの炭素原子に塩素が置換され、そのうち同一炭素原子に2個塩素が置換された分子形を有するものから得られる。塩素付加率の低いポリマーは中間ジェン構造を作り難本実験法による赤外スペクトル用の試料としては得られなかった。

く、飽和および不飽和炭化水素を生成する。一方、塩素化天然ゴムはメチル基の影響が大きく、主鎖の切断

試料	P. V. C.	40% Cl-Paraffin	70% Cl-Paraffin	Cl-P. E	Cl-natural Rubber	Cl-P. B (T)	Cl-CiS-4
フィルム法		790 (M)	785 (S)		790 (S)	795 (M)	790 (S)
		750 (M)	760 (M)	760 (M)	760 (W)		760 (W)
		730 (M)	730 (M)	720 (M)	735 (S)	730 (M)	735 (W)
	693 (M)		680 (V. S)		670 (S)	690 (M)	685 (W)
	685 (M)	650 (S)		660 (S)		650 (S)	650 (S)
	640 (S)					595 (W)	595 (S)
	615 (M)	610 (S)		610 (S)			
	604 (S)					560 (V. W)	560 (M)
熱分解生成物	960 (W)	980 (M)		990 (S)		960 (W)	960 (M)
	940 (W)	960 (V. S)	960 (M)	960 (V. S)			
		905 (M)	930 (M)	910 (S)		870 (M)	890 (M)
	870 (M)						
	800 (S)	810 (W)	810 (M)	810 (M)	—	805 (M)	810 (W)
	780 (S)	780 (W)	780 (V. S)	780 (M)		775 (M)	780 (S)
		740 (M)	750 (V. S)	745 (S)		750 (V. S)	750 (V. S)
	740 (V. S)	720 (M)	730 (V. S)	720 (S)			
	690 (M)	690 (W)	690 (S)	690 (S)		690 (S)	690 (S)
		650 (M)					



が起り易い。そのために低分子化合物が主分解生成物となる。赤外スペクトルの結果を表 1 にまとめた。

4 結 論

以上述べたように含塩素ポリマーの付加機構と分解過程は非常に複雑で、さらに検討する必要はあるが、用いた 6 種の試料の CH₂ はさみ振動、C-Cl 伸縮振動および分解生成物を比較検討することにより、鑑別、付加機構および分解機構を推察することができた。

CH₂ はさみ振動は隣接炭素原子 ' , ' の位置に置換される塩素の数と位置により、その結合順序が推測される。また C-Cl 領域においても ' , ' の付加数と位置により C-Cl 伸縮振動はシフトする。同じ付加数では同一炭素に 2 個塩素が付加された方が高波数側にシフトする。これらの吸収帰属から、6 種の試料のセグメントは、1,1,2 トリクロルエチレン、1,1 ジクロルエチレン、1,2 ジクロルエチレン、1 クロルエチレン、およびエチレン型が存在し、塩素付加の傾向は、付加前のポリマーの分子構造に依存し、付加は各種のエチレン型に競争的に起るためランダムポリマーが得られるものとする。

文 献

1 . S. SOBAJIMA., N. TAKAGI., H. WATASE., J. polymer, Sci. PART vol. 6. 223 (1968)
2 . C. S. RAMAKRISHNAN., SHARDA, DASGUPTA., J. B. PANDE., J. polymer. Sci. vol. 114. 323
(1956)

- 3 . M. TASUMI, T. SHIMANOUCHI., *Spectrochimica Acta.* vol. 17. 731 (1961)
- 4 . 箕浦有三, 岩見陽子, 第 14 回高分子討論会講演要旨集 p.696 (1965)
- 5 , 島内武彦, 土屋莊次, 水島三一郎, 高分子 vol. 8, 202 (1959)
- 6 . 島田 勝, 前田 宏, 黒岩 情, 藤田桂一, 関税中央分析所報 vol. 6. 115 (1968)
- 7 . 大鹿隆男, 工化誌 63, 7. 1256 (1960)
- 8 . 黒岩 清, 関税中央分析所報 vol.6, 17 (1968)
- 9 . 黒岩 情, 藤田桂一, 島田 勝, 関税中央分析所報 vol.7, 1 (1968)
- 10 . N. MURAYAMA, Y. AMAGI, *J. Polymer, Sci. B.* vol. 4, 119 (1966)
- 11 . 竹田政民, 遠藤隆一, 飯村一賀, 第 17 回高分子討論会講演要旨集 p.657 (1968)

Infra-red studies of Chlorinated polyhydrocarbon

KIYOSHI, KUROIWA

KEIICHI, FUJITA

Central Customs Laboratory, 531, Iwase, Matsudo, Chiba

Changes in the infra-red spectra due to the Conformation of the Chlorinated polyhydrocarbon has been studied.

Six prototypes are discussed in detail : Chlorinated paraffin, chlorinated polyethylene, polyvinyl-chloride, chlorinated cis-and Trans-polybutadiene and chlorinated natural rubber,

All the chlorinated polymers of film state and pyrolysis products has been studies in the region $4000 - 200\text{cm}^{-1}$, CH_2 absorption at 1445, 1440, 1424, 1420 cm^{-1} and C-Cl frequencies at 795, 750, 735, 680, 660, 610, 595, 569 cm^{-1} are assigned.

It was decided further be elucidated the mechanism of the reaction by examining the structures of chlorinated polyhydrocarbons.

Chlorinated natural rubber much differ from other chlorinated polyhydrocarbon which do not contain methyl group.

- Received April 10, 1970 -