

ノート

天然ゴム及びポリブタジエンの塩素化物の赤外線吸収スペクトル

嶋田 勝 前田 宏 黒岩 清 藤田桂一

ま え が き

天然ゴム塩素化の研究は古くからおこなわれており、現在では塩化ゴムとして、その良好な耐熱性、絶縁性をいかして広く使用されている。¹⁾しかしポリブタジエンの塩素化はその例が少ない。最近このブタジエン塩素化物として輸入されたものがあつたので、これ等の相違を鑑別するため、天然ゴム及びシズ 1-4、トランス 1-4 ポリブタジエンの塩素化物を合成して、それ等の赤外線吸収スペクトルを検討し、種々の知見を得たので報告する。

実験および結果

1. 試 科

- (1) 天然ゴム - 脱蛋白をおこなっていない標準品
(天然ゴム研究所提供)
- (2)a. 輸入ポリブタジエン - トランス系で詳細は不明
b. "Diene" Firestone 社 シス 1・2 ビニル ,
7.5% (日本合成ゴム提供)
c. "Cis4" Phillips 社 シス 1・4.95%
トランス 1・4 2% , 1・2 ビニル , 3%
(日本合成ゴム提供)
- (3) 塩素化ゴムとして輸入された試料 (白色粉末)

2. 試料の塩素化

上記の(3)は精製せずそのまま IRS の試料に供し、(1)

および(2)は次のべる方法で図 1 の装置により塩素化をおこなつた。クロール石灰に濃塩酸を滴下し、生成した塩素ガスをまず水で洗浄し、次に濃硫酸、五酸化リン中を通し、試料の約 5%(W/V)クロロホルム溶液に導入した。クロロホルム溶液は三つ口の重合フラスコに入れ冷却管をつけ、恒温槽の温度は 50 ~ 55 とし、攪拌しながら 5 時間 ~ 6 時間塩素ガスを反応させた。¹⁾反応生成物はクロロホルム - メタノール溶媒系で 3 回精製をくりかえした。ただし Cis4 は塩素ガスを導入すると同時に塩素ガスと接触する部分から次々に白色ゲル状となって析出し最終的には短時間で全部析出された。精製はメタノールで 5 ~ 6 回洗浄した。以上試料の反応生成物はいずれも白色で粉末化が可能である。室温減圧下で乾燥した。

3. 反応生成物の塩素の定量

塩素の定量にはフラスコ燃焼法(図 2)を採用した。²⁾試料の 5 ~ 15mg を定量用口紙の小片にのせフラスコの中の試料ホルダーに入れフラスコ中の空気を酸素と置換して発火燃焼させ、水 30cc および過酸化水素水 1cc を燃焼ガス吸収剤として使用した。指示薬としてジフェニルカルバゾンのアルコール溶液を用いて 0.005N の硝酸水銀水溶液で滴定した。表 1 にその定量値を示す。

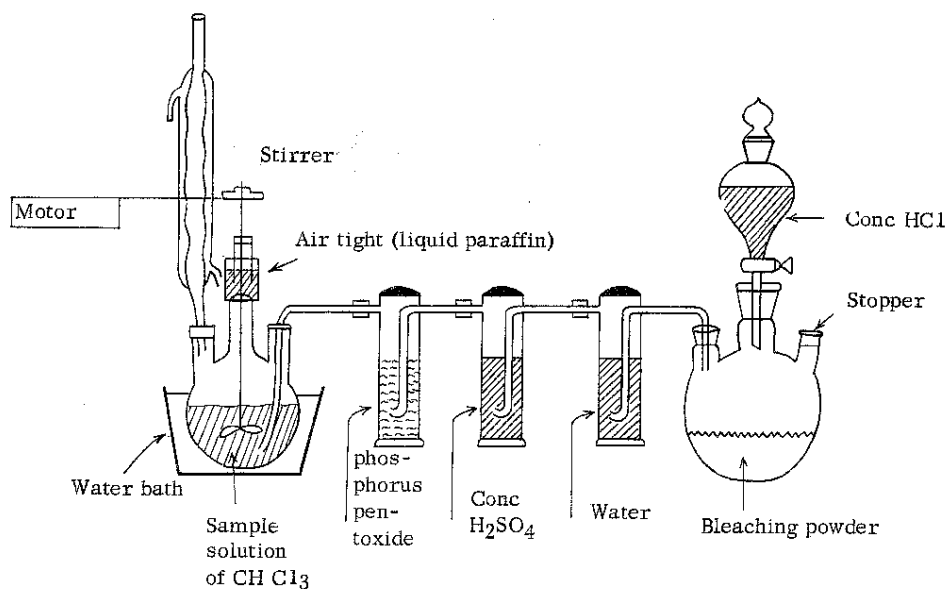
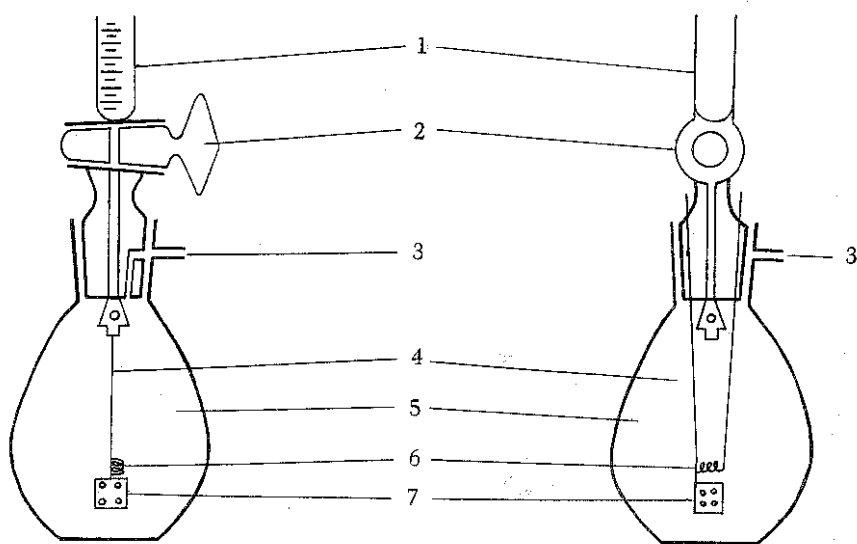


Fig.1. Apparatus for chlorination



- | | |
|----------------------|--------------------|
| 1. measuring pipette | 5. flask |
| 2. stopper | 6. platinum coil |
| 3. pass for oxygen | 7. platinum basket |
| 4. platinum wire | (Sample holder) |

Fig.2. Combustion flask for
quantity analysis of chlorine

Table 1. Chlorine content of chlorinated
natural rubber and polybutadiene (%)

1.	Chlorinated natural rubber	51.1
2.	Chlorinated polybutadiene	
	a	54.9
	b	53.5
	c	49.8
3.	Imported sample	64.8

4. 赤外線吸収スペクトルの測定

天然ゴムおよびポリブタジエンの塩素化物の相違を検討するため塩素化の前後における赤外線吸収スペクトルを測定した。溶媒としてはクロロホルムを使用し、臭化カリウム板上にフィルムとして、100 空気中にて充

分乾燥をおこなった後にスペクトルを測定した。測定装置としては日立 EPIG₂ 型赤外分光光度計を使用し波数確認には日立 225 型赤外分光光度計を使用した。図 3 から 11 まではその結果を示す。

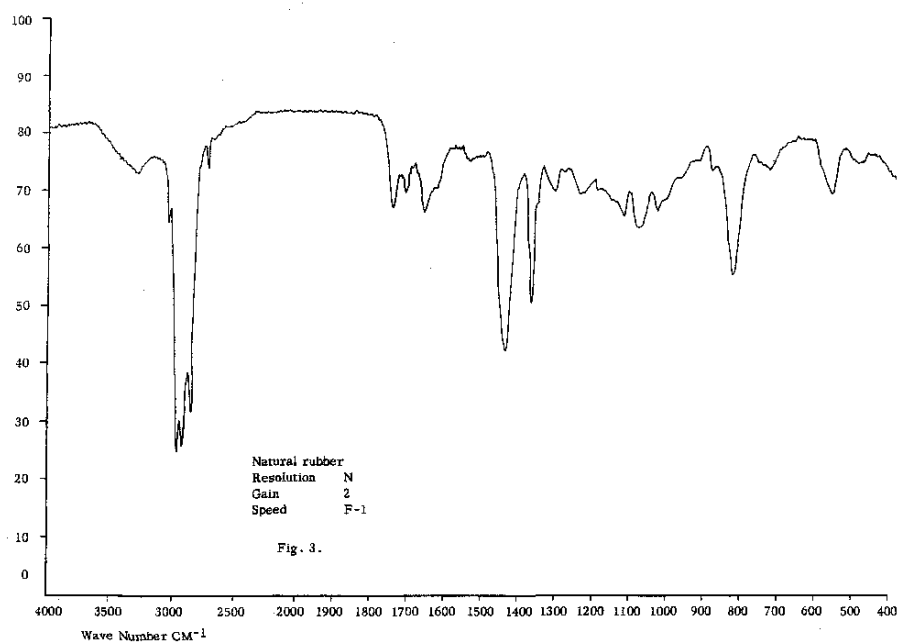


Fig.3.

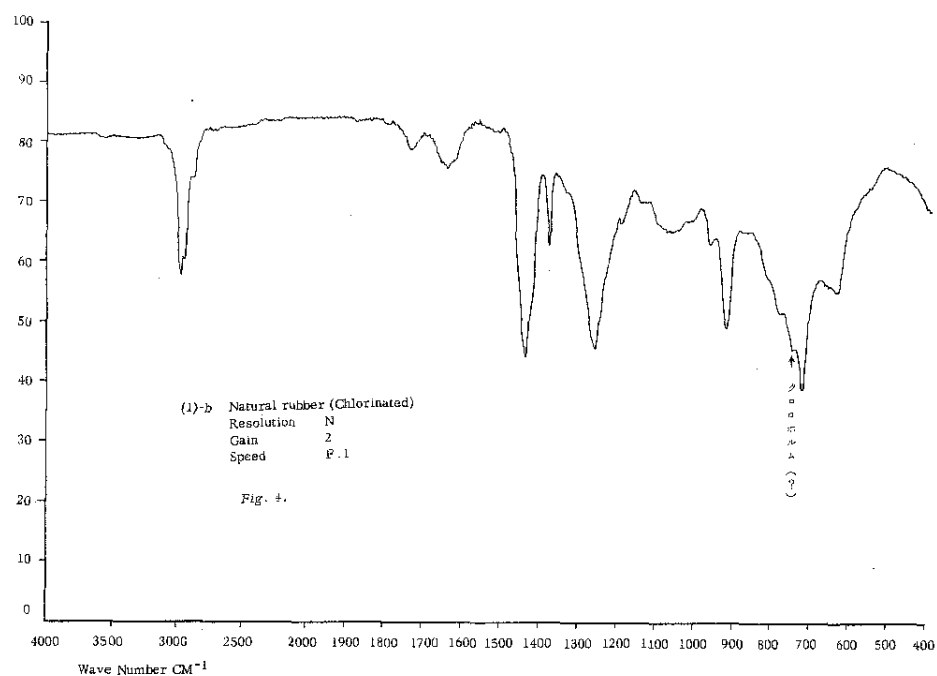


Fig.4.

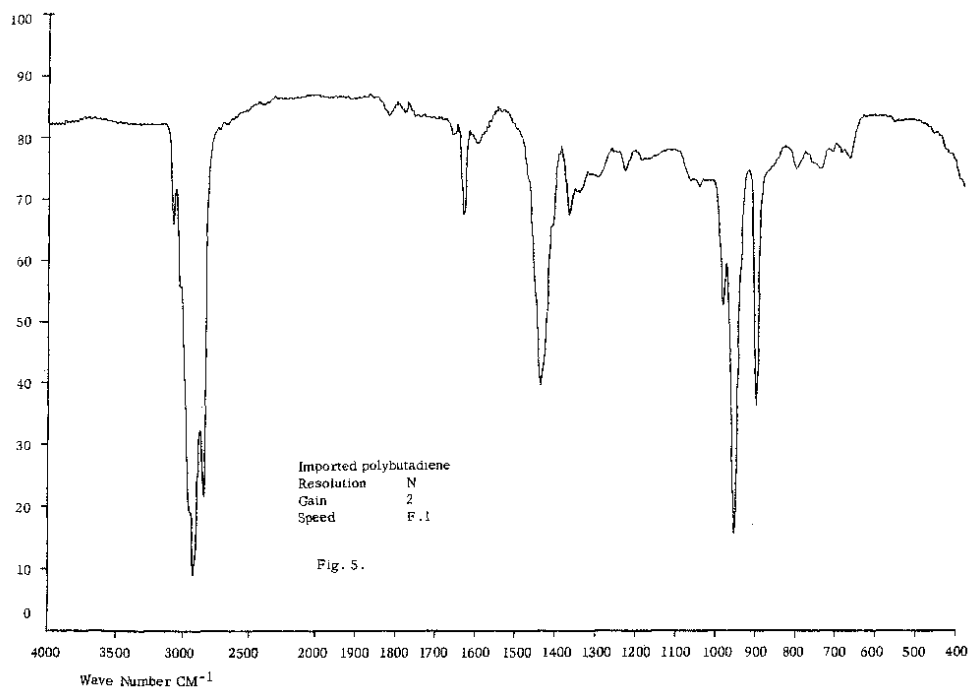


Fig.5.

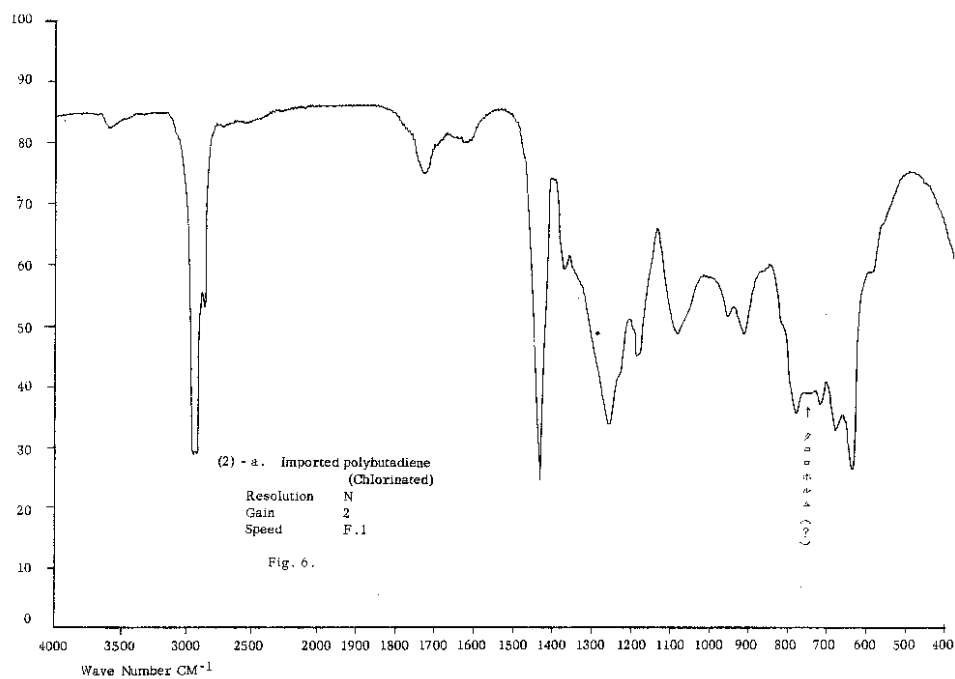


Fig.6.

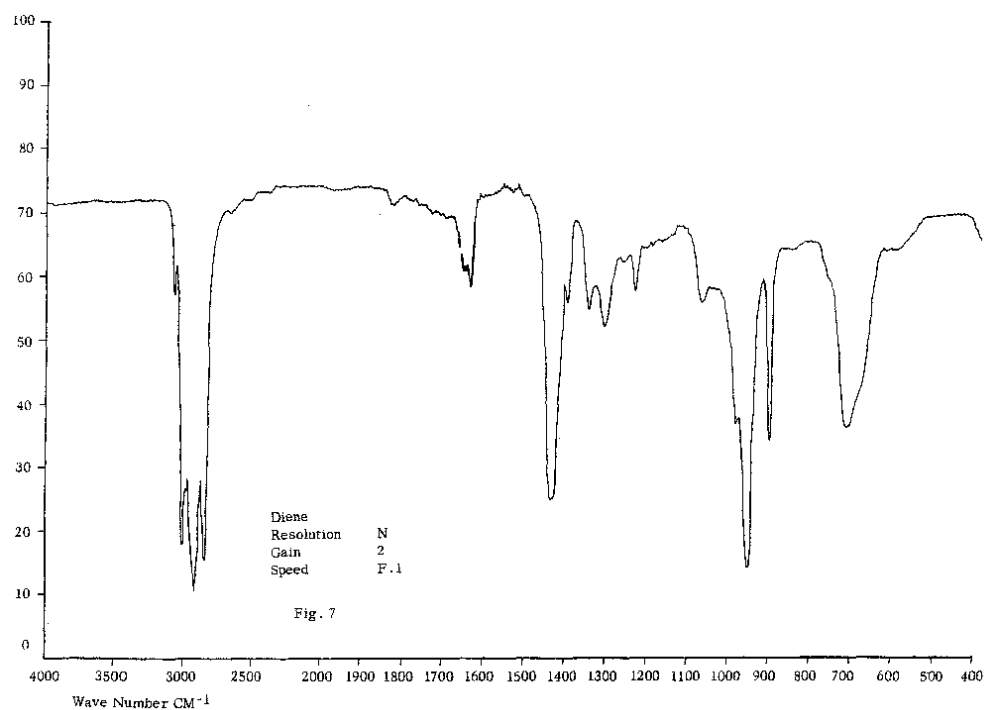


Fig.7.

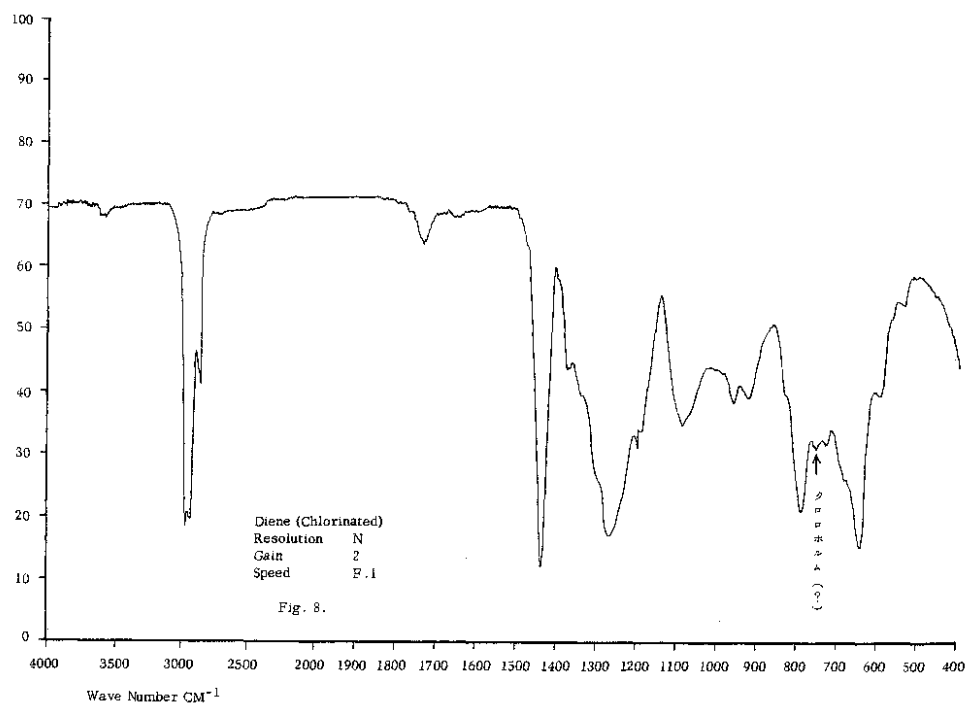


Fig.8.

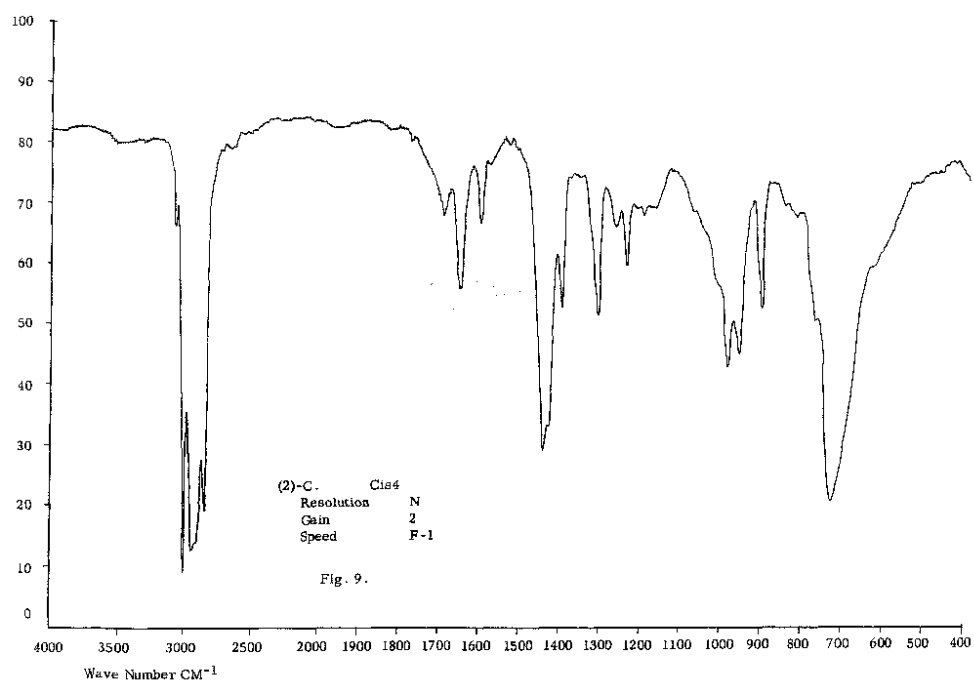


Fig.9.

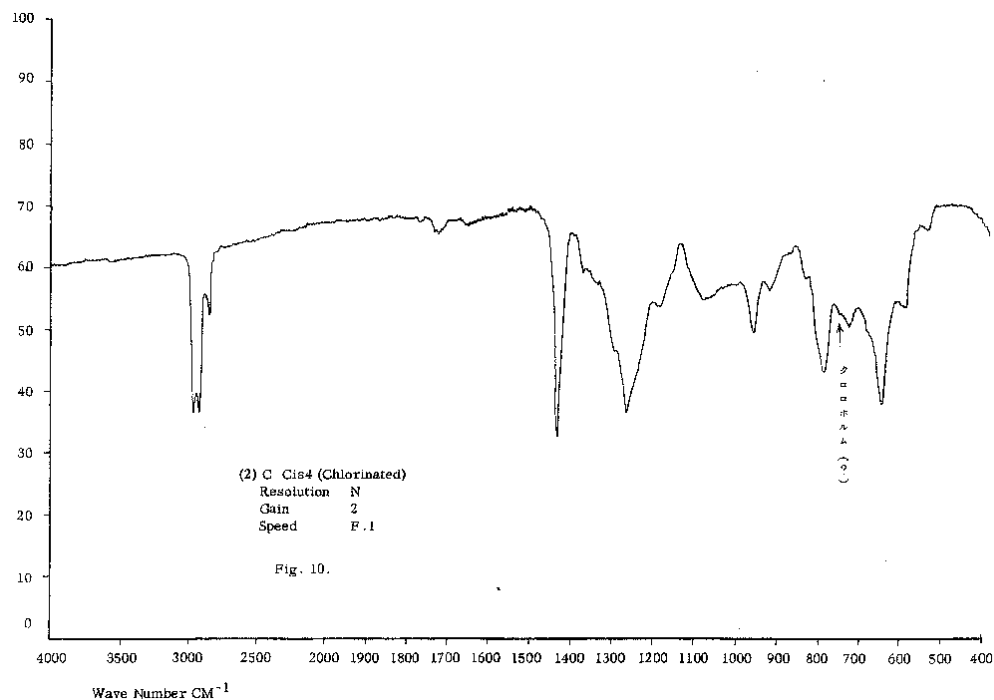


Fig.10.

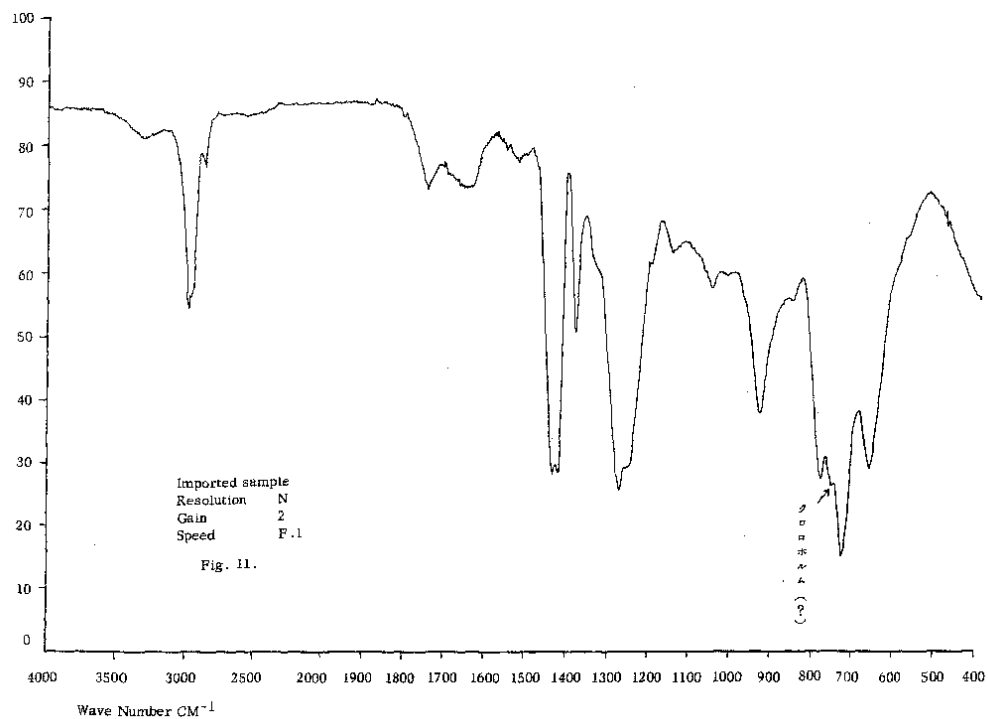


Fig.11.

考 察

これらの実験結果から天然ゴムとトランス 1, 4、シス 1, 4 ポリブタジエンとの間には赤外線吸収スペクトルにおいて次のような相違が認められた。750 cm^{-1} 以降における C-Cl によると考えられる吸収は、塩素化ポリブタジエン（シス 1, 4、トランス 1, 4）については 650 cm^{-1} に強い吸収としてあらわれる。これはトランス 1, 4、シス 1, 4 共に同じ位置に認められそれらの 755 cm^{-1} 以降における吸収波形も両者殆んど同じである。この事実はシス 1, 4 のポリブタジエンは塩素化によって安定なトランスに近い構造に近づき塩素化された後の両者の構造にはそれ程の差がなくなるのではないかと考えられる。天然ゴムの塩素化物はその C-Cl による吸収が 730 cm^{-1} に第一吸収としてあらわれるが塩素化ポリブタジエンのそれに比べおよそ 80 cm^{-1} ほど高波数にシフトしている。これらについては Ring の形成或は Cl、CH₃ 基間の強い相互作用による影響が考慮される³⁾。この塩素化天然ゴムと塩素化ポリブタジエンの C-Cl の吸収波数の相違はこれらの塩素化物を区別する有効な手がかりになるものと考えられる。また天然ゴムの CH₃ 基は塩素化の後も残るのでこれによる吸収が明確にあらわれる。しかし塩素化ポリブタジエンにあっては CH₃ 基による 1380 cm^{-1} 附近の吸収はもちろん認められず、天然ゴム塩素化物とポリブタジエンの塩素化物の大きな相違と考えられる。またシス 1 - 4、トランス 1 - 4 ポリブタジエン塩素化物の相違は、936 cm^{-1} における吸収にみられる。即ちトランス構造の多くなる程その吸収は強くなっており、シス 1 - 4 ポリブタジエン塩素化物では著しく弱い（第 6、8、10 図）。この帰属については恐らく残存するトランス形二重結合或は試料中に混在する 1 - 2 結合による面外吸収の塩素化によるシフト等考えられるが、然しこの吸収シス形構造をもつ天然ゴムの塩素化物にも、1 - 4 ポリブタジエンの塩素化と同程度の吸収として、全く同波数のところにみられるので、その強度或は天然ゴムの成分からみ

てなお疑問が残されている。

以上の結果から考えると、ポリブタジエンの塩素化物物として輸入されている試料（図 11）は、その赤外線吸収スペクトルにおいて、天然ゴムの塩素化物と殆んど同じであり、1380 cm^{-1} に CH₃ の吸収を認め、730 cm^{-1} に C-Cl による第 1 吸収が認められる事から天然ゴムを塩素化しているものと思われる。

以上の結果から考え、この C-Cl、及び CH₃ の吸収は天然ゴムの塩素化物とポリブタジエンの塩素化物の確認の重要な決手の一つになるのではないかと考えられる。

さらに今後は種々の塩素化の段階における赤外線吸収スペクトルの検討及び今回とりあげなかった 1, 2 ポリブタジエンの塩素化物について検討したい。

文 献

1. 大和達実 ゴム工業便覧 P.633
2. 穂積啓一郎 有機定量分析 P.38
3. Madrice, Troussier: Rubber Chemistry and Technology. 29.302 (56)

Chlorination of natural rubber
and polybutadienes
Masaru Shimada
Keiichi Fujita, Hiroshi Maeda, Kiyoshi Kuroiwa
The Central Customs Laboratory,
531. Iwase Mtsudo-shi, Chiba-ken