

報 文

天然ゴムおよびポリブタジェンの塩素化物の
赤外スペクトルと NMR

黒 岩 清 , 藤 田 桂 一 , 嶋 田 勝

塩素化天然ゴムと塩素化ポリブタジェンの赤外吸収スペクトル及び高分解 NMR 測定を行い、同時に塩素附加による分子構造へ変化機構を追求した。塩素化ポリブタジェンは 1250cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 800cm^{-1} , 755cm^{-1} , 725cm^{-1} , 680cm^{-1} , 650cm^{-1} , 590cm^{-1} に Cis, Trans 型の特性吸収を示すのに反し塩素化天然ゴムは 1380cm^{-1} , 1250cm^{-1} , 925cm^{-1} , 740cm^{-1} , 640cm^{-1} に特長の変化を示す。また不飽和への塩素の附加は異常で最初は二重結合に附加されるが、その後、脱塩酸反応、コンフォメーションの変化、Isomerization,等によって規則性のある構造はとり得ない。

1. 緒 言

赤外スペクトルによる天然ゴムと合成ゴムの塩素化物についての容易な鑑別法についてはすでに報告した¹⁾。今回の第二報は塩素附加機構、NMR によるケミカルシフトおよび赤外スペクトルを更に詳細に検討し、新しい知見を得たので報告する。

2. 実験方法

試料は日本合成ゴム提供の"Diene"(Firestone 社製, Cis-1.4 35%, Trans-1.4 57.5%, 1.2Vin 7.5%), "Cis-1.4" (Phillips 社製) "Hi Trans"および天然ゴム研究所提供の天然ゴムを第一報¹⁾の如き方法にてクロロホルム溶液中にて塩素ガスを反応させた後分別精製した塩素化ゴムを使用し、輸入された塩素化ゴムと比較検討した。

測定装置は日立 EPiG₂ 型, 225 型赤外分光光度計日立 R-20 型核磁気共鳴装置を用いた。

3. 結果と考察

3・1 塩素化ゴム中の二重結合の異常性

二重結合についての赤外吸収スペクトルの帰属²⁾は古くから研究され、ポリマーにおいても低分子化合物と同様に考えられる。(Table 1) しかし塩素化ゴム中の二重結合の伸縮振動と C - H の面外振動を注目して赤外スペクトルを検討すると必ずしも関係はない、即ち、ゴムに塩素を附加すると、附加率 35% 附近で =CH 面外振動は完全に消失するが、二重結合の伸

Table 1 Frequency of Absorption Bands
Characteristic for Various Kinds
of Double Bonds

	C = C Stretching	C - H out-of-plane Bending
R - CH = CH ₂	1642 ± 3	990-1003, 908-916
1. 2- Polyisoprene		909
1. 2- Polybutadiene		911
R - CH = CH - R' (trans)	1667	964-977
Trans-1. 4- Polybutadiene		967
R - CH = CH - R' (cis)	1646 ± 10	675-729
Cis-1. 4- Polybutadiene		680
RR' C = CH ₂	1650 ± 11	883-895
3. 4- Polyisoprene		888
RR' C = CHR"	1680 ± 10	788-840
Cis-1. 4- Polyisoprene		835
Trans-1. 4- Polyisoprene		842

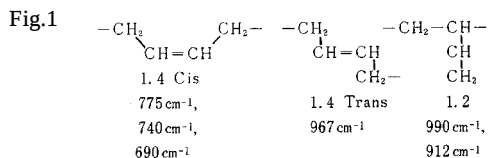
* The data represent a Summary of literature values from many References.

縮振動は 35% 附近で最大強度を示し、附加率 56% 附近で一定の弱いピークとなり消失はしない。(Fig. 2) Ramakrishnan^{3), 4)} らも塩素附加率 51% の塩素化ゴム中に、なお 17% の二重結合が残存していると報告している。またポリ塩化ビニールに十分塩素を作用させた塩素化ポリ塩化ビニール(塩素率 72.6%) の構造は (CH₂-C Cl₂)_n (塩素率 73%) のビニリデン構造を有すると云う説⁵⁾ と 1.2 ジクロールエタン型を有するという説⁶⁾ とがある。このように二重結合への塩素附加機構は複雑でいまだ結論的報告はない。

3・2 ポリブタジェンの塩素化物

A. 赤外スペクトル

通常のポリブタジェンの構造単位と主な赤外吸収スペクトルは Fig 1 の如くである。



これらの構造への塩素附加率（理論値）は 55.9%である。そして塩素がシス，トランス又はゴーシュ型に附加される事によって分子構造も当然変化する。

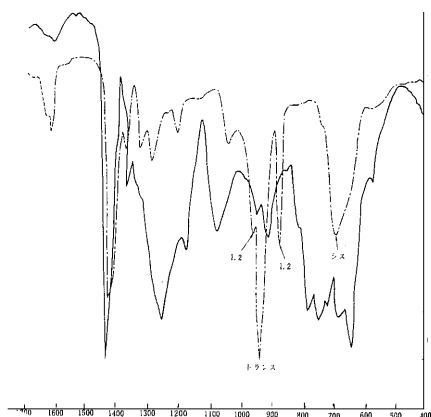


Fig.2 Infrared spectra of Polybutadiene (---) and Chlorinated Polybutadiene(—)

Fig.2 の如く，塩素を附加するとトランスポリブタジエンの 967cm^{-1} の吸収は消失し，そして 1250cm^{-1} ， 1080cm^{-1} ， 755cm^{-1} ， 650cm^{-1} に新しく吸収があらわれる。それに反して，シスポリブタジエンは 1660cm^{-1} と 740cm^{-1} の吸収が消失し， 1250cm^{-1} ， 1080cm^{-1} ， 800cm^{-1} ， 725cm^{-1} ， 680cm^{-1} ， 650cm^{-1} ， 590cm^{-1} の吸収が強くなる。

1250cm^{-1} 附近の吸収は塩化ビニールにも存在し，塩化ビニリデンに存在しない。(Fig.3 参照)，又 1080cm^{-1} の吸収は塩化ビニリデンに強く認められる。これらの事実により塩素化ポリブタジエン構造中には ---CCl= ， CCl- ， ---CHCl- ， $\text{---CCl}_2\text{---}$ 基等が含まれると考えられる。

シスポリブタジエンはトランス型と異なり，塩素附加中に一時 965cm^{-1} 附近に吸収が出現し，その後消失する。これは $\text{Cis} \rightarrow \text{Trans}$ の isomerization が起り，isomerization を起した部分はトランス型と同じ機構で塩素附加されるため，Hi-Trans と Cis-1.4 の塩素化物に共通なピークが認められるものと考えられる。又シス型のポリブタジエンの吸収ピークが数本認められるのは附加する際に，isomerization 回転等により各種の異性体が生ずる結果でトランス，シス，ゴーシュ型が含まれているため C-Cl の吸収がトランス型より多く認められる。

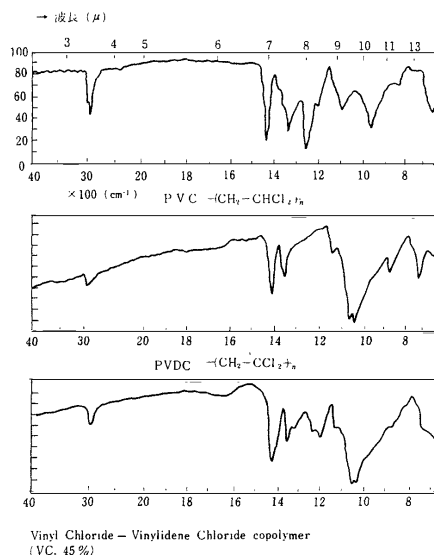


Fig.3⁷⁾ Infrared spectra of Polyvinyl Chloride, Polyvinylidene Chloride and its copolymer.

B.NMR

Fig.4 - C の如くポリブタジエンの NMR は $\tau=7.97$ に $\text{---CH}_2\text{---}$ ， $\tau=4.57$ に =CH- のそれぞれのプロトンのシグナルが存在する。塩素附加が増大すると =CH- のプロトンのシグナルは消失し (Fig.4 - E)，新し

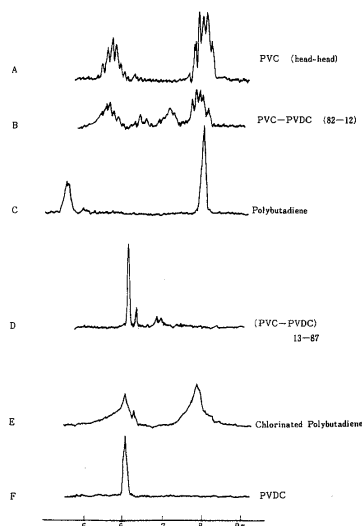


Fig.4 NMR Spectra of Chlorinated Polybutadiene, PVC, Chlorinated PVC, PVDC and Polybutadiene.

く CHCl 中の CH のプロトンが $\tau=6.00$ 附近にシグナルを与える。この事実は塩素附加が二重結合に優先的に起る事が認められる。

CH_2 のプロトンはポリブタジエンで $\tau=7.97$, PVC は $\tau=7.84$, 塩素化ポリブタジエンが $\tau=7.7$ とそれぞれ焼接基中の $\text{C}-\text{Cl}$ の Electric Field の効果によって低磁場にシフトしている。これは $\text{C}-\text{Cl}$ Bond が大きな dipol moment を有すること, 塩素化ポリブタジエンは頭一頭結合によるため PVC 中の CH_2 基より更に影響された結果である。又, 塩素化ポリブタジエンに認められる第三のシグナル $\tau=6.17$ は同じく PVC-PVDC ($13:87$) の共重体にも認められ, これはこれは $\text{CHU}\overline{\text{J}}\text{O}^{\cdot 8}$ らによって $-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$ 中の CH_2 に帰属されている。

このように NMR においては CHCl , $-\text{CH}_2-\text{CHCl}$, $\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2$, 中構造のプロトンシグナルが認められる。なお赤外スペクトルに認められる二重結合の吸収が NMR に観測されないのは $-\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ - の型となって存在するものと考えられる。

3.3 天然ゴムの塩素化物

A. 赤外ベクトル

天然ゴムの塩素化物はポリブタジエンの塩素化物と異なるのは天然ゴムにメチル基が含まれているために更に複雑な機構をたどる。天然ゴムもポリブタジエンと同様, 必ずしも二重結合だけに塩素が附加されない。天然ゴムと塩素化天然ゴムの赤外スペクトルは, Fig.5 の如くで CH の面外は消失しているにも拘らず $\text{C}=\text{C}$ 二重結合は依然として存在している。Maurice⁹⁾ は天然ゴムの塩素化物の赤外スペクトルを詳細に検討し Table 2 のような強度変化を計算している。このように塩素化率が高くなるにしたがって 833cm^{-1} の吸収は

消失し, 1250cm^{-1} , 925cm^{-1} , 740cm^{-1} , 640cm^{-1} に新しい吸収があらわれる, そして天然ゴムの特性バンドである CH_3 基は減少する。(Table 3 参照)

Fig.6 NMR Spectrum of Chlorinated natural Rubber ,

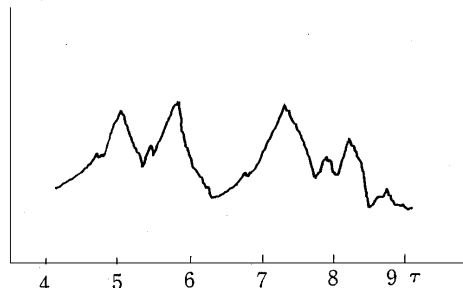


Fig.6 NMR Spectrum of Chlorinated natural Rubber ,

Table 2 Transmission ratio of the principal spectral lines of various samples

Chlorine Content	2941 cm^{-1}	1667 cm^{-1}	1449 cm^{-1}	1250 cm^{-1}	909 cm^{-1}	833.3 cm^{-1}
0 %	0.520	0.106	0.556	0.124	0.054	0.538
7	0.493	0.119	"	0.180	0.213	0.528
12	0.560	0.120	"	0.202	0.375	0.372
14	0.435	0.108	"	0.204	0.426	0.386
21.5	0.393	0.108	"	0.194	0.560	0.352
29.5	0.375	0.158	"	0.350	0.812	0.326
33	0.312	0.164	"	0.380	1.115	0.312
34	0.349	0.254	"	0.364	0.988	0.307
35	0.361	0.335	"	0.384	0.982	0.300
39	0.338	0.252	"	0.497	0.940	—
43	0.271	0.183	"	0.496	0.910	—
44.5	0.257	0.197	"	0.450	0.908	—
54.5	0.196	—	"	0.680	0.706	—
59	0.161	—	"	0.780	0.596	—
63	0.127	—	"	0.875	0.500	—
65.5	0.120	—	"	0.950	0.550	—

消失し, 1250cm^{-1} , 925cm^{-1} , 740cm^{-1} , 640cm^{-1} に新しい吸収があらわれる, そして天然ゴムの特性バンドである CH_3 基は減少する。(Table 3 参照)

Table 3 Transmission ratio CH_2 (1440cm^{-1}) to 1380cm^{-1} (CH_3) and 1250cm^{-1} (CHCl)

	1380 cm^{-1} (CH_3)	1250 cm^{-1} (CHCl)
天然ゴム	0.9	—
塩素化天然ゴム		
サンプル I	0.64	0.58
サンプル II	0.42	0.85
サンプル III	0.41	0.86
サンプル IV	0.40	0.88
サンプル V	0.38	0.90
輸入サンプル	0.44	0.89

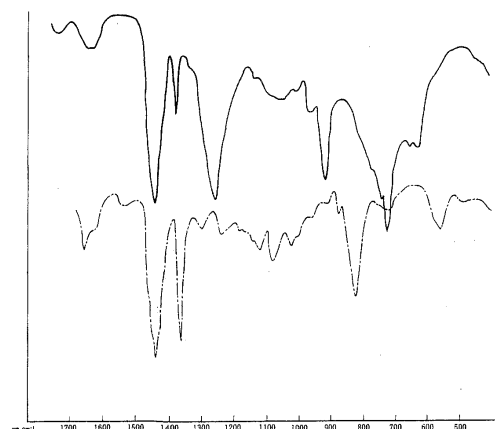
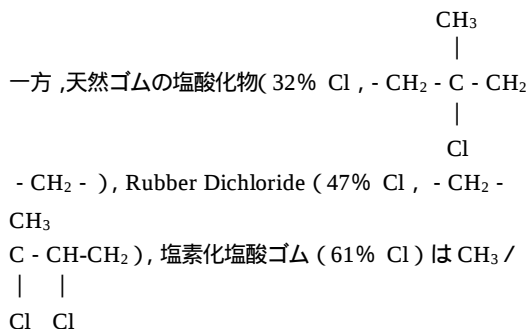
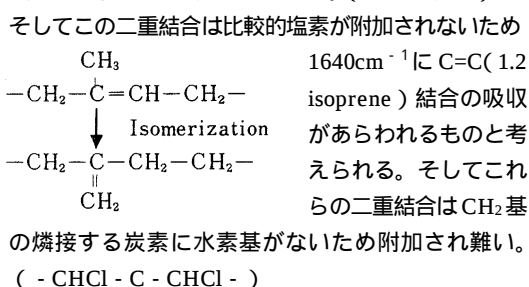


Fig.5 Infrared Spectra of natural Rubber (---) and Chlorinated natural Rubber (—)



CH₂ はほとんど 0.9 である。これらの事実は Salmon¹⁰⁾ によって Straight-Chain Polymer から Inter Linked ring に変化した結果であるとされているが、我々は CH₃ 基の減少は次の式のような Isomerization 又は脱塩酸の際に CH₃ 基のプロトンが脱出した結果に起因するものとする。なぜならば、この Isomerization は赤外スペクトルの 909cm⁻¹ (C=CH₂) の吸収が強くなる事からも当然考えられる。(Table2 参照)



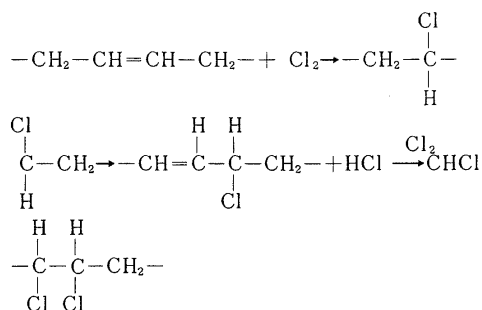
B. NMR

塩素化天然ゴムの NMR は Fig 6 の如く、7 本のプロトンシグナルが、 $\tau=5.1, 5.8, 6.1, 7.3, 8.2, 8.7$ にみとめられる。 $\tau=8.3$ は CH₃ のシグナル¹¹⁾ であるがその強度から、附加されない CH₃ 基より減少している事が認められる。その他のシグナルはいまのところ帰属不明であるが、ポリブタジエンの塩素化物とは明らかにケミカルシフトが異なる。これは CH₃ 基による複雑な構造を有するものと考えられる。

4 結 論

これらの実験によりゴム中の二重結合の異常性について次のように考える。

1. ゴム中の二重結合に附加される塩素は頭一頭型の塩化ビニール構造となるため頭一尾構造に比較して非常に不安定で次の式のように附加、脱塩酸反応が起こり二重結合はだんだんと移動し、その結果 CH₂ 基にも塩素附加が起る。



2. (1) の式で副製された HCl は再びゴム中の二重結合に附加が起り、その塩酸附加が行われた二重結合は消失する。この反応過程は塩酸ゴム (33.97% Cl) と同じ構造となる。



3. 塩素附加中にビニール型の他にビニリデン型が作られる。
4. このように塩素が二重結合や CH₂ 基に附加されるため C - C 骨格振動は C - Cl の相互作用によってかなり影響を受ける。その結果、基間の反発、分子鎖の回転等により塩素化ポリエチレンや頭一尾結合の PVC と異なり規則性を失う。

これらからトランスポリブタジエンの塩素化物は、頭一頭結合のポリ塩化ビニールに類似し、シスポリブタジエンの塩素化物は種々の回転異性体を含む。そして各々の構造中には -CH₂-CHCl, -CCl₂-CHCl, -ClCl

$\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C}=\text{C}-, -\text{CCl}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ などの groups が含まれる。

塩素化天然ゴムは CH₃ 基の減少と共に 1.2 結合が作ら



などの groups が含まれている。したがって塩素化ゴムの構造はビニリデン型、1,2 ジクロールエタン型、のブロック重合体のような構造を有するものと考えられる。

文 献

1. 嶋田 勝, 前田 宏, 黒岩 情, 藤田桂一, 関税中央分析所報 第 6 号 115 (1968)
2. L.J.Bellamy. " The Infrared Spectra of Complex Molecules " Methuen. (1962)
3. C.S.Ramakrishnan, Sharda Dasgupta and J.B. Pande, Journal of Polymer Science, vol XIX 323-330 (1956)

4. Ramakrishnan, C.S., Raghunath, D., and Pande J.B., Trans, Inst, Rubber, Ind., 30.5, T 129 (1954)
5. 大江秀雄 工化, 45, 824 (1942) : 48, 89 (1945)
6. W. Fuchs, D. Louis. Makromol, Chem, 22, 1 (1957)
7. 達家清明, 田所宏行, プラスチックスハンドブック 679~680.
8. R. Chujo, S. Satoh and E. Nagai Journal of Polymer Science. Vol2. Part.A.895 (1964)
9. Maurice. Troussier, Revue Generale du Caoutchouc Vol32. No.3. 229. March (1955)
10. G. Salomon and A. Chr Van Der Schee. Journal of Polymer Science. Vol 14. 287 (1954)
11. H.V.Chen. Anal. Chem., 34, 1793 (1962)

Infrared and NMR Studies of Chlorinated natural Rubbers and Polybutadiene.

Kiyoshi Kuroiwa
Keiichi Fujita
Masaru Shimada
The Central Customs Laboratory
531, Iwase Matsudo-City, Chiba Pref.

Molecular structure of chlorinated natural rubber and Polybutadiene have examined by infrared and high resolution NMR.

It was decided further to elucidate the mechanism of the reaction by examining the structures of the chlorinated rubber by means of infrared spectrascopy and high resolution NMR.

The chlorinated Polybutadiene is characterized by new bands at 1250cm^{-1} , 1080cm^{-1} , 800cm^{-1} , 755cm^{-1} , 725cm^{-1} , 680cm^{-1} , 650cm^{-1} , and 590cm^{-1} .

On the other hand, the infrared spectrum of chlorinated natural rubber is characterized by following new absorption : 1380cm^{-1} , 1250cm^{-1} , 925cm^{-1} , 740cm^{-1} , and 640cm^{-1} .

Rubber reacts first with chlorine by addition to give a head-head polymer and then the Substitution of the hydrogen atom takes place .

- Received July 31.1968 -