

## ノート

## 加硫天然ゴムの熱分解と赤外スペクトル

嶋田 勝, 藤田桂一

## 1. 緒 言

加硫天然ゴムは溶剤に難溶であって分析しがたいので熱分解生成物の赤外スペクトル, 熱分解ガスクロマトグラフ測定等による分析が通常行なわれている。<sup>1), 2)</sup>しかし加硫の程度によって分解生成物が相当異なってくることが予想され, この変化が赤外スペクトルにどのように現われるかということを検討した。この目的のために天然ゴムに無機充填剤, カーボンブラックなどを配合し, 硫黄 10 部の加硫ゴムから 50 部までの硬質加硫ゴムをつくり熱分解生成物の赤外スペクトルを測定してその変化の状態を調べた。その結果硫黄量の変化による熱分解生成物の赤外スペクトルには一定の傾向をもった相違が認められたので報告する。

## 2. 試料および実験

試料は市販のクレープ状天然ゴム(生ゴム)を次の条件で加硫したものである。

|          |                       |
|----------|-----------------------|
| 天然ゴム     | 100 (部)               |
| ステアリン酸   | 1                     |
| 加硫促進剤 DM | 1                     |
| 亜鉛華      | 15                    |
| 炭酸マグネシウム | 10                    |
| 炭酸カルシウム  | 10                    |
| カーボンブラック | 10                    |
| 硫黄       | 10~50 (変量)            |
| 加硫条件は    |                       |
| 温度       | 160                   |
| 加硫圧力     | 50 kg/cm <sup>2</sup> |
| “ 時間     | 25min.                |
| “ スペース   | 2 mm                  |

とした。なお配合割合は文献に記載されたエボナイトの配合例<sup>3)</sup>および市販の硬質加硫ゴムの分析結果を参考とした。熱分解は細かく裁断した加硫シートを試験管に入れ, 試験管を水平に保持してガスバーナにより加熱分解させ, 試験管の加熱部分が赤熱し, 試料が灰化するまで加熱を続けたのち, 試験管内に残るガスを追い出し, 中程に凝集した濃褐色の液状あるいはペー

スト状の生成物を臭化カリプレートに塗りつけて赤外スペクトルを測定した。赤外スペクトルは日立 EPI-G<sub>2</sub>型を使用し Resolution N, Gain 2, Scan speed F-1 の条件で測定した。

## 3. 結果および考察

得られた赤外スペクトル(1800~1500 cm<sup>-1</sup>, 1100~600 cm<sup>-1</sup>)を図に示す。ゴム乾溜物は熱分解の際の温度, 雰囲気, 圧力などいろいろな要素によって変化するものと考えられるが, 大気中での熱分解の場合, 炭酸ガス, 水, 軽炭化水素, モノマーなどの他にジベンテン類, ヘビエン類, ポリテルペン類が生成しこのうちジベンテン類(約 46%)およびポリテルペン類(約 27%)の割合が大きいものとされている<sup>4)</sup>。加硫ゴムの熱分解でもこれらのジベンテン, ポリテルペンが生成するが, その赤外スペクトルにはこれらの分子の中に含まれる二重結合にもとずく吸収が比較的強くあらわれる。すなわち 1640 cm<sup>-1</sup> 付近の C=C, 880 cm<sup>-1</sup> 付近の末端メチレン(>C=CH<sub>2</sub>)などの吸収であるが<sup>5)</sup>, これは図 a, b の如く硫黄 10 部のものと生ゴムの熱分解生成物では同程度の吸収となっている。配合硫黄の少ない加硫ゴムでは硫黄の結合様式はポリサルファイド結合 [H<sub>2</sub>C—S<sub>n</sub>—CH<sub>2</sub>] であり架橋密度が低いために両者の熱分解生成物の主成分はあまり変わらないためと考えられる。<sup>6)</sup> 然し図 c~f のように配合硫黄の量が増加するにつれて 880 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収は弱くなり, 820 cm<sup>-1</sup> 付近 (R) C=C (R'), 740 cm<sup>-1</sup> (R) C=C (R') 付近の吸収は相対的に強くなってきている。硬質加硫ゴム(結合硫黄が多い)ではモノサルファイド結合 [H<sub>2</sub>C—S—CH<sub>2</sub>] をしており架橋密度が高く<sup>7)</sup>したがって分解生成物も低架橋密度のものとは異なってくるものと考えられる。また 1600 cm<sup>-1</sup> (芳香族) の吸収は生ゴムと硫黄 10 部の場合とほとんど変わらないが, 結合硫黄の量が増加するにつれて強くなっている。この場合も架橋様式, 密度が影響し環化分解生成物もできやすくなるものと思われる。

以上のように添加硫黄量の異なる加硫天然ゴムの熱分解生成物の赤外スペクトルは硫黄量により非常に異なってくることが認められた。したがって, 加硫物の熱分解生成物による分析には常にこれらのことを考慮

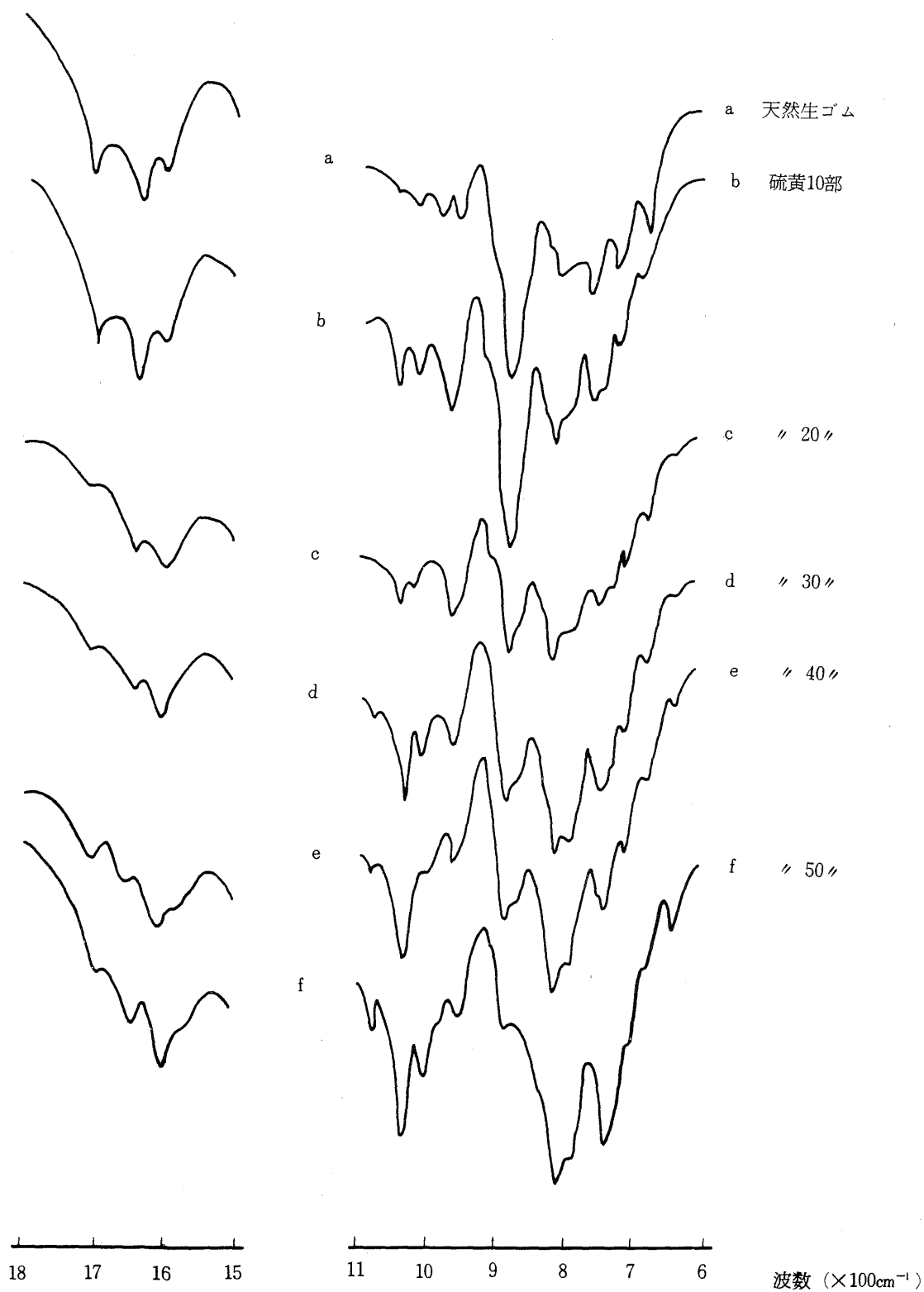


Fig. IR spectra of pyrolysis products of natural rubber and its vulcanizates

して実施する必要がある, また, これらの熱分解生成 状態などの推定も可能であろうと思われる。  
物の赤外スペクトルの比較検討によって, 硫黄の結合

## 文 献

- 1) 神原周, 川崎京市, 川島孫一, 古谷正之 編: “合成ゴムハンドブック”, 朝倉書店 (1969).
- 2) 神原周, 藤原鎮男編: “高分子分析ハンドブック”, 朝倉書店 (1969).
- 3) 日本ゴム協会編: “ゴム工業便覧”, 日本ゴム協会 (1962).
- 4) 小竹無二雄監修: “大有機化学 - 天然高分子化合物 - ”, 朝倉書店 (1965).
- 5) Monique Galin: *European Polymer Journal*, **5**, 211, (1969).
- 6) 中西香爾: “赤外吸収スペクトル - 定性と演習 - ”, 南江堂 (1963).
- 7) 高分子学会編: “ゴムの性質と加工”, 地人書館 (1968).

## Pyrolysis of Vulcanizates and IR spectra

Masaru SHIMADA, Keiichi FUJITA  
Central Customs Laboratory  
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken.

Received Jan. 7, 1971