

ジエン系ブレンド加硫ゴムの¹³C NMR分析

¹³C NMR Studies of Vulcanized Diene Rubber Blends

二村 聡太*¹
Souta Nimura

This study demonstrates a novel method for quantitative analysis of vulcanized diene rubber blends by using solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy with a model ternary blend system of styrene-butadiene rubber (SBR), high-cis butadiene rubber (BR), and natural rubber (NR). Two-dimensional ¹³C-¹³C NMR spectroscopy was applied to pursue assignments of ¹³C nucleus for SBR. Model study demonstrated the advantage of solid-state NMR in terms of precision for quantitative analysis and simplicity of preparation over solution-state NMR. Furthermore, a combination of both NMR methods gave us the information of site selectivity of vulcanization and cis/trans transformation as a side reaction.

1 緒言

高分子材料の性能発現のため、ポリマーの一次構造制御や配合の技術はますます多様化・高度化している。それに伴って、性能に関連する材料の組成分析や構造解析技術確立は重要な課題の一つとなっている。スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、ハイシス-ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR) などのジエン系ポリマーから成るブレンド加硫ゴムにおいては、それらの組成比やSBRの構成モノマー比 (= ミクロ構造) が物性を大きく左右する¹⁾。従来のブレンド加硫ゴムの組成比の分析手法としては、フーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR)、熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析法 (Py-GC/MS)、熱重量測定 (TGA) などが報告されている²⁾。しかしながら、いずれの手法もSBR/BR/NRを変量させた検量線を作成する必要があることから、使用されているSBRは既知でなければならず、未知試料に適用することは困難である。また、ブレンド加硫ゴム中のSBRのミクロ構造を定量できる分析手法の報告例はない。一方、NMRはポリマーの一次構造について定量的な情報が得られる分析手法であり、近年の装

置の高性能化によって感度や迅速性が向上したことで、加硫ゴムの分析手法としての有用性が高まってきている。Figure 1に加硫ゴムの溶液/固体NMR分析を行う際の試料調製法と特徴を示す。溶液/固体NMRいずれの場合も、加硫ゴム由来の純粋なスペクトルを得るために、測定前処理として溶剤抽出によりオイルや低分子量の配合剤を除去する必要がある。溶液NMR法は高分解能スペクトルを得ることができるほか、多様なパルスシーケンスが使用可能であるので、¹³C核の級数識別や2次元測定による

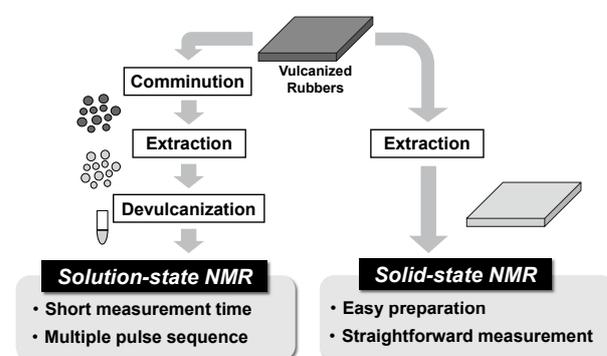


Figure 1 Sample preparation scheme and the merits on solution/solid-state NMR analysis for vulcanized rubbers.

*1 2015年入社 四日市研究センター物性分析室

原子間の相関を観測できるなど、詳細な構造情報を得るのに有利である。しかしながら溶液を測定対象とするため、加硫ゴムに適用するには脱硫による溶剤可溶化処理を要する。一方、固体NMR法は溶液NMR法と比較して分解能やパルスシーケンスのバラエティは劣るが、加硫ゴム試料をそのまま測定可能であり、加硫状態にあるゴムの構造をより直接的に観測できる。本研究では、ブレンド加硫ゴムの組成比やマイクロ構造の定量分析手法を確立し、溶液NMRと固体NMRの両手法により実際の加硫ゴム試料を分析し、その中で差異が生じる要因や加硫による構造変化についても議論したので報告する。

2 実験

2.1 NMR測定用モデルブレンド加硫ゴムサンプルの作製

SBR, BR, NRのうちSBRを含む2種以上の組み合わせから成るブレンド加硫ゴムを作製した。SBR, BRおよびNRの化学構造をFigure 2に示す。SBRにおいては、ブタジエンユニットの結合様式の違いを含めた4種類の構造ユニットが存在し、本論文ではこれらの数比をマイクロ構造の指標として以下議論する。SBRとして溶液重合SBRと乳化重合SBRを含むマイクロ構造違いの7種類(SBR-1～SBR-7)、BRとしてはハイシスBRのBR01を用いた。標準的な配合では、ゴム100重量部に対し、シリカ90 phr、カーボンブラック5 phr、ビス-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)ジスルフィド5.6 phr、亜鉛華3 phr、ステアリン酸2 phr、N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン1 phr、アロマティックオイル45 phr、硫黄1.5 phr、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド1.8 phr、ジフェニルグアニジン1.5 phrを用いた。この混合物を160℃で20分間プレスして加硫し、厚さ2 mmのブレンド加硫ゴムシートを得た。

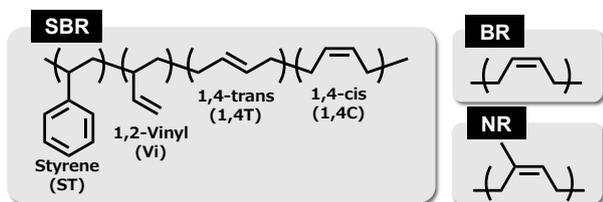


Figure 2 Chemical structure of typical diene rubbers.

2.2 溶液NMR測定

装置はBruker社製 AVANCE III HD 700 MHz + Cryoprobe TCIを使用した。 ^{13}C 核の観測周波数は175 MHz

とした。生ゴム試料はそのまま重クロロホルムに溶解し測定した。ブレンド加硫ゴムサンプルはまずブレンド加硫ゴム片を凍結粉碎し、クロロホルム/アセトン=68/32混合溶媒により配合剤を抽出除去し、オルトジクロロベンゼン中での還流により脱硫処理し、減圧乾燥後の乾燥物を重クロロホルムに溶解し測定した。定量的な1次元 ^{13}C NMRスペクトルを得る手法としてinverse gate decoupling(IG)法を用い、パルス間隔を10 sとした。また ^{13}C - ^{13}C 間の相関情報を得る測定手法として、INADEQUATE法を用いた。

2.3 固体NMR測定

装置はBruker社製 AVANCE III HD 600 MHz WBを使用した。 ^{13}C 核の観測周波数は150 MHzとした。生ゴム試料はそのまま測定した。ブレンド加硫ゴムサンプルはクロロホルム/アセトン=68/32混合溶媒により配合剤を抽出除去し、減圧乾燥したものを測定した。パルス系列はDD/MAS + ハーンエコー法を用い、4 mm径試料管使用、MAS回転数10 KHz、温度323 K、パルス間隔を5 sとした。

3 結果と考察

3.1 SBRの ^{13}C NMRシグナルの帰属

まず溶液 ^{13}C - ^{13}C 2次元NMRによりSBR中の ^{13}C 核同士の結合を直接観測することで ^{13}C NMRスペクトル中の各ピークの帰属を試みた。帰属に用いたSBRの ^{13}C - ^{13}C 2次元NMRスペクトルをFigure 3に示す。高磁場の複雑に現れるピーク群のうち高強度かつ分離良好なピークは低磁場に現れるスチレンユニット(ST)の芳香環炭素や1,2-ビニルユニット(Vi)のオレフィン炭素の特徴的なピークを足掛かりに、化学結合した ^{13}C 核同士の相関を辿っていくことで帰属した。また、SBR中の1,4-cisユニット(1,4C)と1,4-transユニット(1,4T)の2級炭素は、隣接しているユニットの影響を受けてケミカルシフトしたそれぞれのピークを区別して帰属した。これら帰属の妥当性は ^{13}C 原子の級数を識別する手法であるDEPT法により検証した。

3.2 SBR/BR/NRブレンド比およびSBRのマイクロ構造定量式の導出

決定した帰属を用いてSBR/BR/NRブレンド系の1次元 ^{13}C NMRスペクトルからブレンド比の定量法およびSBRのマイクロ構造の定量法を検討した。SBR/BR/NRブレンド加硫ゴムの ^{13}C NMRスペクトルをFigure 4に示す。SBR/BR/NRブレンド加硫ゴムの主構造中に存在する5種類のモノマー単位ST, Vi, 1,4C, 1,4T, およびイソプレン(IP)ユニット一つあたりの ^{13}C NMRピーク面積への寄与を[ST], [Vi], [1,4C], [1,4T], [IP]と表記する。これらは

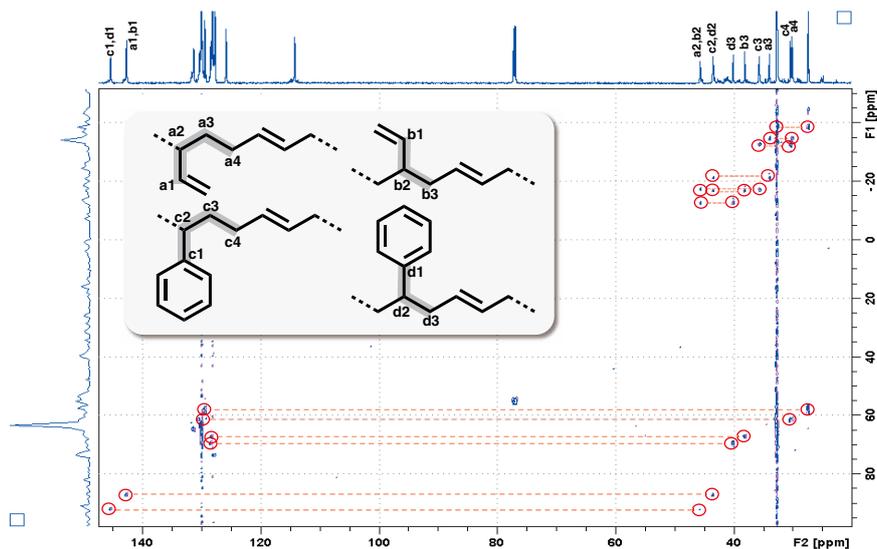


Figure 3 Two-dimensional ^{13}C - ^{13}C NMR spectrum and signals assignments of a typical SBR.

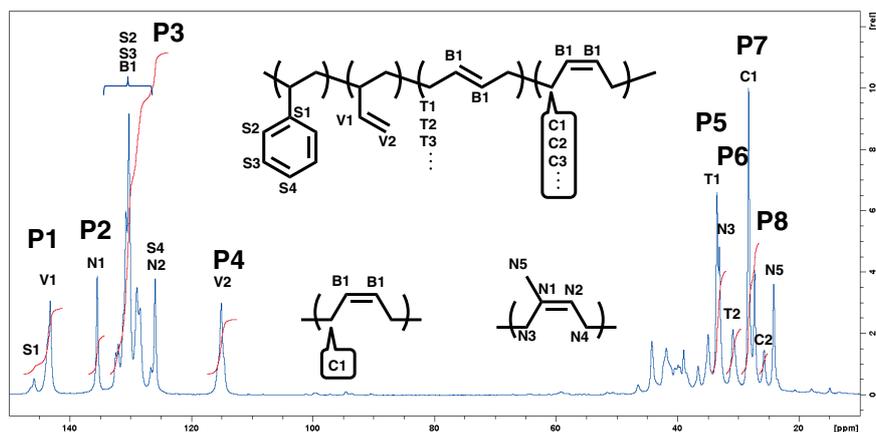


Figure 4 ^{13}C NMR spectra of the vulcanized SBR/BR/NR blend rubber (K).

Figure 4中のピークP1～P8の面積 P_1 ～ P_8 を用いて、式(1)～式(5)のように表すことができる。

$$[\text{ST}] = P_1 - P_4 \quad (1)$$

$$[\text{Vi}] = P_4 \quad (2)$$

$$[\text{1,4C}] = \frac{P_3 - P_2 - 5(P_1 - P_4)}{2} \times \frac{P_7 - P_2 + P_8}{P_5 + P_6 + P_7 + P_8 - 2P_2} \quad (3)$$

$$[\text{1,4T}] = \frac{P_3 - P_2 - 5(P_1 - P_4)}{2} \times \frac{P_5 - P_2 + P_6}{P_5 + P_6 + P_7 + P_8 - 2P_2} \quad (4)$$

$$[\text{IP}] = P_2 \quad (5)$$

BRブレンド比を算出するためには、BRの1,4C含量を仮定しなければならない。ゴム材料に使用されるハイシスBRは一般にシス含量95%以上であるため、ここでは1,4C 100%と仮定して定量式を導出する。BRが1,4C 100%であれば $[\text{Vi}]$ と $[\text{1,4T}]$ は全てSBRからの寄与と

なり、 $[\text{1,4C}]$ のみ、SBRとBRの両方からの寄与を含む(式(6)～式(8))。なお、BRを1,4C 100%と仮定せず、式(6)と式(8)でそれぞれ $[\text{Vi}]$ と $[\text{1,4T}]$ へのBR由来の寄与を仮定することでより厳密な定量が可能であるが、定量値への影響は極めて微小である。

$$[\text{Vi}] = [\text{Vi}]_{\text{from SBR}} \quad (6)$$

$$[\text{1,4C}] = [\text{1,4C}]_{\text{from SBR}} + [\text{1,4C}]_{\text{from BR}} \quad (7)$$

$$[\text{1,4T}] = [\text{1,4T}]_{\text{from SBR}} \quad (8)$$

$[\text{1,4C}]$ 中のSBRからの寄与とBRからの寄与を切り分ける手段としてSBR中の1,4T数/1,4C数の比、つまり $[\text{1,4T}]_{\text{from SBR}} / [\text{1,4C}]_{\text{from SBR}}$ (=T/C)に注目することを考えた。 $[\text{1,4T}]_{\text{from SBR}}$ は式(8)と式(4)より直ちに定量可能であるので、SBR中のT/Cを ^{13}C NMRスペクトルより求められればよい。

そこでSBR中の1,4Cまたは1,4Tの2級炭素(メチレン)に着目した。これらは隣接するユニットの種類によって, C1, C2, C3, C4..., T1, T2, T3, T4...と多数のシグナルを与える。厳密にはこれら多数のシグナルを全て足し合わせるべきであるが, 他ピークとの分離が不十分であるため困難であった。そこでこれらピークのうち隣接するユニットが同じ1,4Cと1,4Tのピークの組み合わせを用いることでSBR中のT/Cを求めた。

^{13}C NMRスペクトルの帰属から, SBR中のT/Cは式(9)で表せる。

$$(\text{SBR中のT/C}) = \frac{P_6}{P_8} \quad (9)$$

ここで, P_6 と P_8 はそれぞれSTの2級またはViの2級炭素に隣接する1,4T, 1,4Cのシグナルであり, これらピークに1,4C 100%のBR由来の寄与はない。これより,

$$[1,4\text{C}]_{\text{from SBR}} = [1,4\text{T}]_{\text{from SBR}} \times \frac{P_8}{P_6} = [1,4\text{T}] \times \frac{P_8}{P_6} \quad (10)$$

以上からSBR, BR, NRの重量比はスチレン, ブタジエン, イソプレンの分子量をそれぞれ M_{ST} , M_{BD} , M_{IP} とすると, 式(11)~式(13)で算出可能となる(k は定数)。

$$(\text{SBRのブレンド比}) = k \{ [ST] \times M_{\text{ST}} + ([Vi] + [1,4C]_{\text{from SBR}} + [1,4T]) \times M_{\text{BD}} \} \quad (11)$$

$$(\text{BRのブレンド比}) = k ([1,4C]_{\text{from BR}} \times M_{\text{BD}}) \quad (12)$$

$$(\text{NRのブレンド比}) = k ([IP] \times M_{\text{IP}}) \quad (13)$$

式(11)~式(13)の比をとることで, SBR/BR/NRブレンド比の定量が可能である。

さらにBRとNRの寄与分を差し引くことで同一の ^{13}C NMRスペクトルからSBRのマイクロ構造も定量できる。

ブレンド加硫ゴム中のSBRのマイクロ構造は以下のように表せる。

$$\text{ST/Vi/1,4C/1,4T} = [\text{ST}] / [\text{Vi}] / [1,4\text{C}]_{\text{from SBR}} / [1,4\text{T}]$$

3.3 モデルサンプルへの応用

本定量法の妥当性を検証するため, SBR/BR/NRのブレンド加硫ゴムを作成し, 溶液NMR法と固体NMR法により定量分析した結果を実際の配合や用いた生ゴムのマイクロ構造と比較した。溶液および固体NMRの ^{13}C NMRスペクトルに前項3.2で導出した定量式を適用し, SBR/BR/NRブレンド比とSBRのマイクロ構造を定量したところ, 真値と大きく乖離があることがわかった。この原因を明らかにするため, 系を単純化し, SBR-1の非ブレンド系の生ゴム, 加硫ゴム(固体), 脱硫後ゴム(溶液)の ^{13}C NMRを測定し, スペクトルを細かく比較した。その結果, 生ゴムと比較して加硫ゴムでは1,4Cのシグナルが減少し, 脱硫後ゴムでは $[1,4\text{T}] / [1,4\text{C}]$ が増加していることが明らかになった。このような加硫前後のNMRスペクトルの変化は定量精度に悪影響を与える因子として考慮すべきであるが, 一方で加硫反応による主鎖構造変化の一端を観測できたという点で注目に値する。すなわち, 加硫反応が1,4Cユニットへ位置選択的に起こっていることや, 加硫または脱硫処理によって1,4Cユニットが1,4Tユニットに転化していることが示唆された。Figure 5にNMRスペクトル変化から示唆される加硫反応による構造変化を示す。実際のブレンド加硫ゴムサンプルの定量の際には, こうしたスペクトルの変化を復元できるように補正係数を定量式に導入した。補正を導入し定量した結果をTable 1, Table 2に示す。溶液NMR法(A~G)ではシリカ充填サンプル(B,

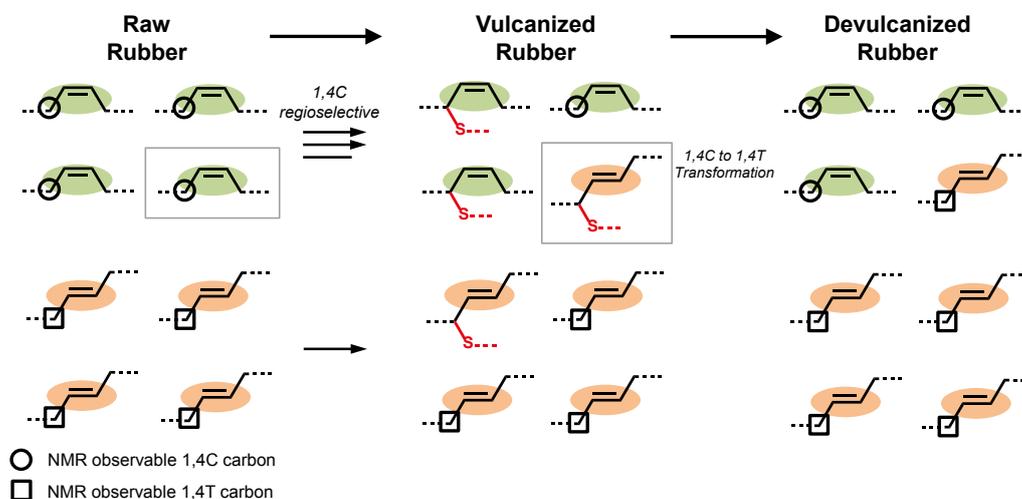


Figure 5 Plausible structural transformations during vulcanization/devulcanization by ^{13}C NMR.

Table 1 Calculated values of SBR/BR/NR compositions and SBR microstructure for test samples by solution-state ¹³C NMR

Sample	C.B. [phr]	Silica [phr]	Oil [phr]	Compositions SBR/BR/NR		Microstructure of SBR ST/Vi/1,4C/1,4T	
				Recipe	Results	Targeted ^a	Results
A	76	0	38	SBR-1/BR/NR = 70/30/0	71/29/0	16/48/13/23 (SBR-1)	18/48/13/21
B	6	64	38	SBR-1/BR/NR = 70/30/0	64/36/0	16/48/13/23 (SBR-1)	16/52/13/19
C	0	110	60	SBR-1/BR/NR = 70/30/0	58/42/0	16/48/13/23 (SBR-1)	16/54/12/18
D	76	0	38	SBR-2/BR/NR = 70/30/0	68/32/0	13/14/10/63 (SBR-2)	13/14/16/57
E	76	0	38	SBR-1/BR/NR = 70/0/30	78/1/21	16/48/13/23 (SBR-1)	19/48/13/20
F	6	64	38	SBR-3/BR/NR = 70/0/30	54/0/46	12/49/15/25 (SBR-3)	16/50/14/20
G	0	87	35	SBR-1/BR/NR = 90/0/10	74/1/25	16/48/13/23 (SBR-1)	19/48/12/21

^a Determined by solution-state NMR for raw rubbers

Table 2 Calculated values of SBR/BR/NR compositions and SBR microstructure for test samples by solid-state ¹³C NMR

Sample	C.B. [phr]	Silica [phr]	Oil [phr]	Compositions SBR/BR/NR		Microstructure of SBR ST/Vi/1,4C/1,4T	
				Recipe	Results	Targeted ^a	Results
H	5	90	45	SBR-4/BR/NR = 66/14/20	65/15/20	6/37/22/35 (SBR-4)	7/37/20/35
I	5	90	45	SBR-5/BR/NR = 66/14/20	66/12/22	5/51/17/27 (SBR-5)	8/51/14/26
J	5	90	45	SBR-6/BR/NR = 66/14/20	64/16/20	5/33/23/38 (SBR-6)	6/34/19/40
K	5	90	45	SBR-1/BR/NR = 48/27/25	51/23/26	16/48/13/23 (SBR-1)	19/41/12/27
L	5	90	45	SBR-7/BR/NR = 48/27/25	47/27/26	26/29/15/31 (SBR-7)	23/26/13/38

^a Determined by solution-state NMR for raw rubbers

C)やNRブレンド系(E, F, G)において、ブレンド比の定量値が実際の配合と大きく乖離する傾向が見られた。溶液NMRでは溶剤可溶分のみしか観測できないため、シリカ充填によるバウンドラバー形成やNRの3次元網目形成³⁾により生じた不溶分の影響で観測できる成分に偏りが生じ、定量精度に不利にはたらいたと予想された。一方、固体NMR法(H~L)では、シリカ充填サンプルやNRブレンド系でもブレンド比定量値が実際の配合とよく一致し、SBRのマイクロ構造定量値も用いた生ゴムのマイクロ構造をよく反映していた。

4 結論

溶液NMRの¹³C-¹³C 2次元NMRを活用し、SBRの¹³C NMRスペクトルの詳細な帰属を行った。高磁場領域のピークを定量解析に用いることで、SBR/BR/NRブレンド加硫ゴム中のブレンド比とSBRのマイクロ構造の定量

方法を確立した。生ゴムやモデルコンパウンドの溶液および固体¹³C NMRを測定することで、加硫反応の位置選択性や加硫時のシス→トランス異性化といった主鎖構造の変化が明らかとなった。実際にモデルサンプルに適用して定量手法の妥当性を検証したところ、脱硫処理が必要な溶液NMRよりも、加硫状態のまま測定可能な固体NMRの方がより精度よく定量可能であった。

発表先

第66回高分子討論会(2017年)

引用文献

- 1) 齊藤 章: 日本ゴム協会誌, **71**, 315(1998).
- 2) Y. S. Lee, W. K. Lee, S. G. Cho, I. Kim, C. S. Ha: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 85 (2007).
- 3) 河原成元, 田中康之: 日本ゴム協会誌, **82**, 417 (2009).