

【技術資料】エチレン-プロピレン系エラストマー(EPDM)の モノマー組成および配列構造解析(NMR)

概要

高分子材料(ゴム)の材料物性は分子構造と密接な関わりがあります。核磁気共鳴(NMR)装置では、高分子材料のモノマー組成や配列を定量的に評価でき、物性との相関を解析することが可能です。

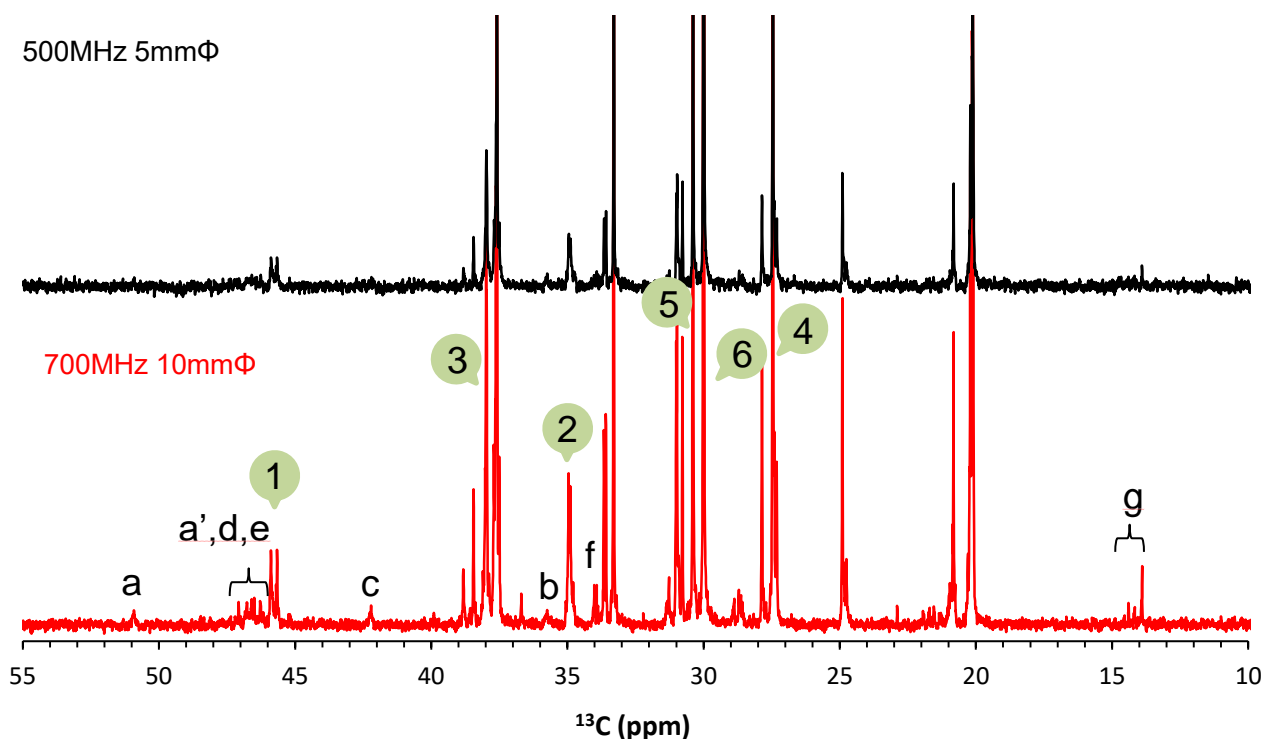
弊社の 700MHz NMR 装置は大口径 10mm プローブを備え、~150°Cまでの幅広い温度帯での高感度高分解能な測定、詳細な解析が可能です。従来の汎用型 500MHz NMR 装置に対し、より微細なピークを検出可能であり、物性解明へ確度の高い情報のご提供が期待できます。

本技術資料では、高磁場溶液 NMR を用いた高分子材料解析として、EPDM の構造解析をご紹介します。

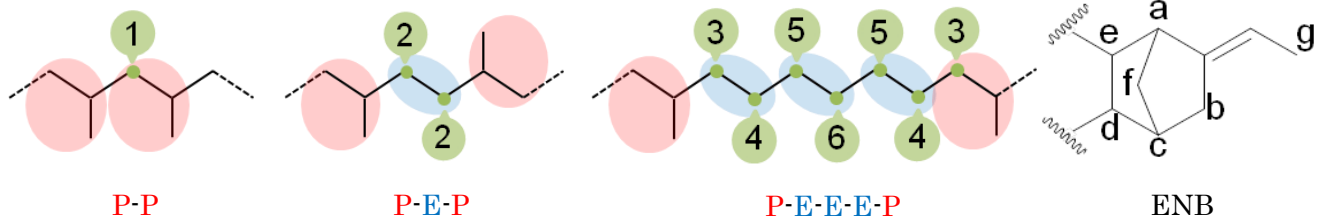
分析事例

EPDM はエチレン、プロピレン、ジエンの 3 元共重合体であり、ジエン成分の分子種、モノマー組成と配列、配列のランダム性が物性に影響を与えます。溶液 ^{13}C -NMR 測定により、これらを定量的に評価可能です。

磁場強度の異なる NMR 装置(500MHz、700MHz)を用いて EPDM の溶液 ^{13}C NMR 測定を行った結果を示します【図 1】。700MHz NMR を用いることで、エチレン、プロピレンの帰属(図 1,2①-⑥)に加えて、微量なジエン成分の検出(図 1,2a-g)と分子種(5-エチレン-2-ノルボルネン; ENB)の同定が可能となりました。



【図 1】 EPDM の ^{13}C -NMR スペクトル(測定温度: 130°C)

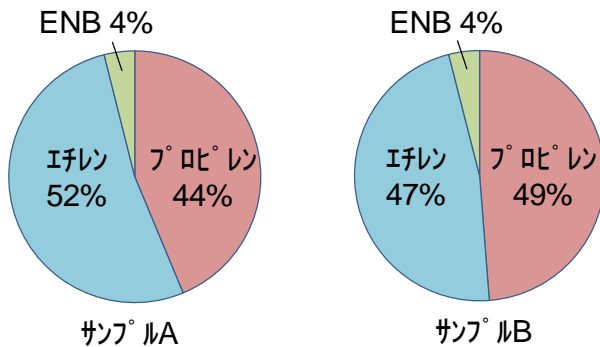


【図 2】 EPDM の構成要素の例および帰属
(赤: Propylene(P)、青: Ethylene(E)、英数字: スペクトル中の帰属)

また、組成の異なる 2 種類の EPDM を用い、各モノマー組成およびエチレン鎖部の解析^{1,2)}、および配列のランダム性の解析を実施しました【表 1】。配列のランダム性の解析には、モノマー反応性比(r_p : propylene、 r_e : ethylene)の積($r_p r_e$)を用いました³⁾。

サンプル A は B より、①エチレン含量、エチレン鎖部が多く結晶化しやすい、②モノマー反応性比の積 ($r_p r_e$)が大きく配列のランダム性が低い、という結果でした。物性との相関解析が期待されます。

【表 1】 2 種類の EPDM のモノマー組成、エチレン鎖部およびモノマー反応性比の積



試料	エチレン鎖部 ¹⁾ (mol%)	$r_p r_e$ ²⁾
A	30.5	1.02
B	23.8	0.89

- 1) モノマー 3 連鎖に占めるエチレン 3 連鎖の割合
2) モノマー反応性比の積
 $r_p r_e = 0$: 交互共重合体
 $r_p r_e > 0$: ブロック性増大

参考文献：

- 1) G.J. Ray et al., *Macromolecules* **10**, 773-778 (1977).
- 2) A.C. Kolbert et al., *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 523-530 (1999).
- 3) M. Kakugo et al., *Macromolecules* **15**, 1150-1152 (1982).

適用分野：高分子材料(エチレンプロピレン系エラストマー)

材料キーワード：¹³C NMR、EPDM、高温測定、高磁場 NMR