報 文

固体 ^{29}Si NMR のシリコンゴム中シリカ-シロキサン界面 分析への応用

荒又 幹夫^{*,*}, 五十嵐敏昭^{*}

Application of solid state ^{29}Si NMR to an investigation of the silica-siloxane interface in a silicone elastomer

Mikio ARAMATA and Toshiaki IGARASHI^{*}

^{*}Gunma Complex, Shin-Etsu Chemical Co., LTD., 2-13-1 Isobe, Annaka-shi, Gunma 379-0195

(Received 15 July 1998, Accepted 1 September 1998)

^{29}Si NMR is routinely utilized today in many laboratories as the method of choice for structural determinations of organosilicon compounds. Usually, although solid state ^{29}Si NMR is useful to obtain information about molecular dynamics, it is applied only in few cases for a silicone elastomer. On the other hand, the elucidation of the interface stating between silica and siloxane in a silicone elastomer is very important for design and developing of new materials as well as quality management. However, there was no suitable method to estimate the interface, but only to make a guess for an indirect measurement of the silica-siloxane interface. Therefore, we studied solid ^{29}Si CP/MAS (cross polarization/magic angle spinning) NMR as a method for the analysis of this interface, and found suitable NMR conditions. This method is very useful and effective for examining the silica-siloxane interface, and is important for investigating the physical properties of a silicone elastomer. We could thus obtain surface information concerning of interaction between silica and siloxane.

Keywords : solid state ^{29}Si NMR; silica-siloxane interface; silicone elastomer.

1 緒 言

溶液法ケイ素-29核磁気共鳴 (^{29}Si NMR) は、ポリオルガノシロキサンの微細構造解析に極めて有効であり、近年活発に応用研究が行われている¹⁾²⁾。一方、固体NMRは一般的に固体高分子の構造解析やダイナミックスの解析、更には電子状態の解析に大きな成果を上げているが、有機ケイ素系ポリマーに対してはポリシランのコンホメーション解析への応用等³⁾ごく一部を除いて

は、構造解析に応用された例はほとんど報告されていない。

ところで、ポリジメチルシロキサンいわゆるシリコンは、分子間凝集エネルギーが通常の合成ゴムと比較して極めて小さいため、機械的強度がそれ単独では3~5 kgf/cm²ほどしかなく、シリコンゴムとして使用するためには充てん剤による補強が必須である。実際に、シリコンゴムではジメチルシロキサンポリマー(重合度7000から15000)とシリカを中心とした補強性充てん剤及び充てん剤表面の湿潤剤(ウェッター)としてOH基等の官能基を有する低分子量のシロキサン化合物

^{*} 信越化学工業(株)群馬事業所: 379-0195 群馬県安中市磯部2-13-1

Fig. 1 Micro structure models of silica; fumed silica filler (upper) and precipitated silica filler (lower)⁴⁾

or/and オルガノシランが配合されている。そして、この補強性充てん剤としては、通常直径 10 nm 程度の超微細シリカ（水ガラスの酸による沈降により生成する湿式シリカと四塩化ケイ素 SiCl_4 を酸水素フレーンで加水分解して得られる乾式シリカがある。以降単にシリカと略す）を配合している。各々のシリカの構造を模式的に、Fig. 1 に示した。両者を比較すると、図のように湿式シリカのほうが表面シラノール基が多く、架橋度は逆に低いなどと、製法によってその構造は異なっているが、いずれも、表面には孤立シラノール基（ $\equiv \text{SiOH}$ 基）及びお互いに水素結合をしているシラノール基、更に場合によっては表面処理有機基等が存在する。シリコーンゴムにおいては、このシラノール基等を介してシリカとシロキサンを結合させることにより強度を高め、ゴムとしての諸物性を発現させている¹⁾。従って、特にシリコーンゴムの場合、ゴムとしての諸物性を大きく左右するシリカの表面状態はもちろんシリカどうしの相互作用状態及びシリカ-シロキサン界面状態などを把握することは、製品設計、品質管理、品質の安定化はもとより、機能材料化においても極めて重要である。しかし、従来このように重要なポイントであるシリコーンゴム中におけるシリカ-シロキサン界面状態はもちろん、配合前のシリカ

粒子の表面状態ですら直接測定するものではなく、配合前のシリカ表面について、処理量を把握するための炭素分析、シラノール基測定のための赤外分光法、更には表面処理基を定性的に分析するトリフロロメタンスルホン酸による平衡化 GC 分析法³⁾などをはじめ、どの測定法も間接的に測定し、推測しているのに過ぎなかった。

今回、ポリシラン等有機ケイ素ポリマーを用いて固体 ^{29}Si NMR [^{29}Si DD/MAS（高出力デカップリングマジック角回転）法と CP/MAS（交差分極マジック角回転）法] の測定条件を検討した。そして ^{29}Si DD/MAS 法のシリカ構造によるケイ素核の緩和時間の相違を活用したシリコーンゴムのシリカ種の判定、又 ^{29}Si CP/MAS 法による分極移動と分子のダイナミックスを解析することにより、シリコーンゴムの物性を大きく左右するシリカ-シロキサンの界面を選択的に測定する方法を見出すことができた。そして、これを応用することにより、シリカ-シロキサンの界面について興味深いデータを得ることができたので報告する。

2 実 験

2.1 装置と試料

NMR 装置としては Varian 製 UNITY-300 に Doty Instruments 製の固体プローブを付加して使用した。又、 ^{29}Si DD/MAS では、待ち時間 $d1 = 30$ s、積算回数 $nt = 128 \sim 512$ を、 ^{29}Si CP/MAS 測定では、 $d1 = 10$ s、 $nt = 3000 \sim 10000$ 、接触時間 $2500 \mu\text{s}$ を基本として測定を行った。

標準試料としては、非反応性ジメチルシロキサンとして信越化学製 LS-8620 {オクタメチルシクロテトラシロキサン (D-4)}、及びジメチルシリコーンオイル KF-96 100 cs、末端シラノール基含有ジメチルシロキサン、三官能で剛直な構造である $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{3/2}$ 系ポリマーとして KR-220、更にシリカとして、湿式シリカは日本シリカ製 Nipsil-LP を、又乾式シリカは日本アエロジル製 Aerosil-200 を用いた。そのほか、組成が既知であるシリコーンゴムの未硬化及び硬化物を使用した。なお、シロキサンの基本構造として一官能から四官能まで存在するが、以降 Table 1 に記載した略号を使用する。

2.2 測定方法

シリカ及び組成の既知のシリカを充てん剤とした種々のシリコーンエラストマーを試料として、未硬化物はそのまま、又硬化試料については細かく裁断の後、 ZrO_2 製ローター（内径 5 mm）に詰めて、固体プローブに装着し、回転数 $3000 \sim 3500$ Hz に設定した後、NMR 装置

Table 1 Shorthand notation for siloxane polymer units

Functionarity	1	2	3	4
Siloxane polymer unit	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$
Name	Tri-organo silhemioxane	Di-organo siloxane	Organo-silsesquioxane	Silicate
Abbreviation*	M	D	T	Q
Chemical shift, ppm	20 ~ 0	0 ~ -25	-55 ~ -70	-90 ~ -120

* where R = methyl group. M: $(\text{Me})_3\text{SiO}_{1/2}$, D: $(\text{Me})_2\text{SiO}_{2/2}$, T: $\text{MeSiO}_{3/2}$, Q: $\text{SiO}_{4/2}$

Fig. 2 The relative sensitivities of silica and relaxation delay time of ^{29}Si DD/MAS

Samples are mixtures of silica (■ is for precipitated silica and ● is for fumed silica filler) and D-4 (1 : 2). The relative sensitivities are obtained by $[(\text{intensity of silica}) \times 2 / (\text{intensity of D-4})]$

にセットし, ^{29}Si DD/MAS or/and ^{29}Si CP/MAS 測定を行った。

3 結果と考察

3.1 ^{29}Si DD/MAS とシリコンゴム

各種シリカをそれぞれ D-4 と 1 : 2 の比率で混合し, 待ち時間を変えてシリカのピーク強度比を測定した結果を Fig. 2 に示した。この結果より, 乾式シリカは湿式シリカに比べて感度が低いことが分かった。これは, Fig. 1 に示した各々の構造上の相違によって理解するこ

Fig. 3 The ^{29}Si DD/MAS spectra of silicone elastomer formulated with fumed silica (upper) and precipitated silica (lower)

とができる。

すなわち, 前者は後者に比べて, 高温で製造するために活性基であるシラノール基が少なく, それだけ構造が剛直であるために, 緩和時間が長くなることによるもの

である。もっとも、湿式シリカであっても、待ち時間を600秒程度まで延ばしても十分ではない。しかし、シリコンゴム中のシリカ含有量はほかの測定、例えば比重からも正確に把握できるため、固体NMRにおいて定量性を重んじて、待ち時間を長くする必要は特にない。むしろ、双方のシリカ種を判別するためには、積算回数を増やし、 S/N を良くしたほうが良いため、30秒を基本とした。

各々のシリカをほぼ同量配合してあるシリコンゴム硬化物の ^{29}Si DD/MASの結果から、この方法によりシリカの種別を明確に判別することが可能であることが分かった (Fig. 3)。なお、湿式シリカはシラノール量が多いので、 -100 ppm ($\text{ROSiO}_{3/2}$) 付近のショルダーの有無を観察することによっても可能である。

3・2 ^{29}Si CP/MAS 測定条件の検討及び有機ケイ素系ポリマー

^{29}Si CP/MAS 測定条件の検討は、D-4、KR-220 及び Nipsil-LP を同重量ずつ混合したものをを使用した。まず、Fig. 4 には積算回数を変えて測定した結果を示したが、積算回数を増やすことによって三官能のシロキサンポリマーである KR-220 では S/N は当然改善されたが、ジメチルシロキサンである D-4 による -20 ppm 付近のピークは1回の測定では測定されるが、積算を繰り返すことによって消失してしまうという奇妙な現象が観察された。

そこで、測定回数を1回にして繰り返し測定したところ、Fig. 5 のように D-4 のピークは測定ごとに大きく

位相がずれることが分かった。なお、このような現象が起こる原因はまだ解明されていないが、これによりジメチルシロキシ単位のような運動性の高いケイ素核は打ち消しあって測定されなくなるものと考えられた。従って、これを積極的に活用し、待ち時間を30秒以下で測定すれば、確実にこのピークは消失させることができることが分かった。

ところで、有機ケイ素ポリマーのうち、ポリジヘキシルシラン (PDHS) は 45°C 付近での相転移に伴い吸収スペクトルの変化 (サーモクロミズム) を示すなど興味深い現象が観察されているために、今までいろいろな角度から研究されている。この中で、Schilling らは温度を変えて ^{29}Si CP/MAS 測定を行い、この相転移に伴うトランスからゴーシュへのコンホメーション変化の様子を観察している³¹。今回、著者らは前述の測定条件での ^{29}Si CP/MAS 測定と併せて ^{29}Si DD/MAS を行った結果、Fig. 6 のように ^{29}Si DD/MAS では温度によるスペクトルの変化はほとんど観察されなかったが、 ^{29}Si CP/MAS では相転移に伴って、スペクトルの大きさそのものも大きく減少することが分かった。このことは、低温相であるトランス構造から高温相であるゴーシュ構造に転移するのに伴い、分子運動性が増すことによると考えられる。

3・3 ^{29}Si CP/MAS とそのシリカ-シロキサン界面分析の可能性

湿式シリカ Nipsil-LP 1 部に対し、D-4 のみを1部、D-4 1 部に末端シラノール基含有ジメチルシロキサンま

Fig. 4 The ^{29}Si CP/MAS spectra of siloxane mixture sample containing of D-4, KR-220 and precipitated silica filler, and accumulated time
nt = 1, nt = 2, nt = 3, nt = 4, nt = 5 (from left to right)

Fig. 5 The ^{29}Si CP/MAS spectra of siloxane mixture sample containing of D-4, KR-220 and precipitated silica filler

Spectrum at the first time, second time, third time (from left to right); accumulation time = 1, delay time = 10 s

Fig. 6 The solid state ^{29}Si NMR spectra of polydihexylsilane at various temperature
 ^{29}Si DD/MAS (left) and ^{29}Si CP/MAS (right)

Fig. 7 The ^{29}Si CP/MAS spectra of model samples (a) mixture of D-4, fumed silica and low molecular polydimethylhydroxy siloxanediol; (b) mixture of D-4, fumed silica and polymethylhydrogen siloxane; (c) mixture of D-4 and fumed silica

たはメチル水素シロキサンを 0.1 部混合したものを 100℃ 1 時間密閉容器中で加熱処理した試料について ^{29}Si CP/MAS 測定を行った結果を Fig. 7 に示した。これより、官能基を持たない D-4 のみを混合した系ではシリカに帰属される -100 ~ -120 ppm 以外のピークは全く観察されなかったが、末端にシラノール基を含有するジメチルシロキサンを添加した系では、0 ~ -22 ppm 付近にブロードなピークが観察された。これは、ちょうどシリカの化学シフトとも近似していることからシリカに直接結合し運動が制約されたジメチルシロキシ単位であると結論された。又、特に表面官能基の少ない乾式シリカ系では -20 ppm 付近に比較的シャープなピークが観察されることがあるが、これは直接シリカに結合したジメチルシロキシ単位の隣のケイ素単位であると推定された。一方、メチル水素シロキサンを添加した系では、-34 ppm 付近をピークとしたブロードなピークが観察された。このようなことより、今回検討した ^{29}Si CP/MAS によって、シリコンゴムにあってはシリカ等によって分子運動性が制約されているシロキサンのみが選択的に測定されることが確認された。なお、 ^{29}Si CP/MAS 法は、水素核 (^1H) からケイ素核 (^{29}Si) への分極移動を利用し、 ^{29}Si の感度を上げて測定する方法であるので、水素基をほとんど有しないバルクのシリカ側の情報も少なく、本測定ではシリカ側もシロキサンとの

Fig. 8 The ^{29}Si CP/MAS spectra of various silicone elastomers formulated with precipitated silica Used as wetter, (a) is $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2} + (\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ type, (b) is $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2} + (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ type, (c) is $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ type

界面の近傍の情報を選択的に得ることができることになる。

3・4 ^{29}Si CP/MAS のシリカーシロキサン界面分析への応用

種類の異なる湿潤剤を配合した湿式シリカ系の各種シリコンゴム硬化物の ^{29}Si CP/MAS の結果を Fig. 8 に示した。シリコンゴムの場合、湿潤剤としてシラノール基等の官能基を有する低分子量シロキサン or/and オルガノシランを配合するが、(a) の場合は -10 ~ -22 ppm に $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位に帰属されるブロードなピークが観察されるのみであるが、(b) では $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ に加えて $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 単位が -38 ~ -50 ppm に、又 (c) においては $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 及び $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 単位が -24 ~ -34 ppm に観察された。更に Fig. 7 (b) の結果のように、従来比較的極性は少ないと考えられていたメチル水素シロキサンも単純配合により経時でピークが現れることから、シリカ表面との水素結合により、シリカ表面に捕そくされることが分かり (-28 ~ -38

Table 2 Measurement sensitivity of ^{29}Si nuclei by ^{29}Si CP/MAS NMR

Silica side			
Siloxane unit	Q_1 (−100 ppm)	Q_2 (−110 ppm)	Q_3 (−110 ppm)
$\equiv \text{SiOH}$	w	nd.	nd.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$	w	nd.	nd.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$	s	nd.	nd.
$(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$	s	v.w.	nd.
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$	v.s.	w	nd.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$	v.s.	w	nd.
$\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$	v.s.	w	nd.

Siloxane unit

← $Q_1 - Q_2 - Q_3$ →

Silica

Siloxane side			
Siloxane unit	Si_1	Si_2	Si_3
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$	s	nd.	nd.
$(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$	s	w	nd.
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$	v.s.	w	nd.
$\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$	v.s.	s	nd.

— $\text{Si}_3 - \text{Si}_2 - \text{Si}_1$ —

○

Silica

Sensitivity: v.s. (very strong), s (strong), w (week), v.w. (very week) nd. (not detect)

ppm), このように測定は界面の構造解析に極めて有効である。

このほか, 各種のシリカ, 湿潤剤を配合した数多くの各種シリコーンエラストマーについて ^{29}Si CP/MAS 分析を行った結果, 直接結合している部分のみではなくその近傍のケイ素単位 (シリカ側, シロキサン側ともに) もわずかにではあるが影響を受け測定されることが分かった。この様子を, 極めて定性的ではあるがまとめ Table 2 に示した。

4 結 言

固体 ^{29}Si NMR の各種有機ケイ素ポリマーへの応用を図る中で, 今回, 従来測定が困難であったシリコーンゴム中のシリカの同定及び適当な分析方法がなく全くのブラックボックスの中にあったシリカ-シロキサン界面分析への応用を検討した。この結果, シリカの構造に起因するケイ素核の緩和時間の差を利用した ^{29}Si DD/MAS 法によって, 湿式・乾式シリカの判別を, 又 ^{29}Si CP/MAS によって, シリコーンゴムの主成分である運動性の大きなジメチルシロキサンポリマーとシリカのバルク部を完全に除外して, シリカによって運動が制約されているシロキサン単位と表面に結合したシロキサンによっ

て増感されている, シリカのケイ素原子, すなわちまさにシリカ-シロキサン界面を選択的に測定しうることを見いだした。

本分析法の確立により, シリコーンゴムの物性を左右する大きな因子であるが従来測定困難とされていたシリカ-シロキサンの界面情報を初めて明らかにすることができ, 今後シリコーンエラストマーの高機能化, 品質安定化・向上への活用, 更にシリコーンゴムの劣化機構解明, 架橋構造の解明などへの応用が期待される。

なお, 本研究を行うにあたり, 装置の最適化, 測定条件の検討及びデータの解析においてご協力をいただきましたバリアンジャパン(株)の芦田 淳氏に謝意を表します。

文 献

- 1) A. Lee. Smith(Ed.): "The Analytical Chemistry of Silicones", p. 401 (1991), (John Wiley & Sons, New York).
- 2) 松井智波, 大島充芳, 荒又幹夫: 高分子学会 91-2 NMR 研究会予稿集, p. 1 (1991); 福谷芳美, 猿谷俊夫: 第 1 回ケイ素化学協会シンポジウム予稿集, p. 22 (1996) ほか。
- 3) F. A. Bovey, F. C. Schilling: "Solid State NMR of Polymers", Edited by L. Mathias, p. 295 (1991), (Plenum Press, New York); F.C.Schilling, F. A.

Bovey, A. J. Lovinger, J. M. Ziegler, *Macromolecules*, **19**, 2660 (1986).

4) 総説として例えば、伊藤邦雄編: “シリコーンハン

ドブック”, (1990), (日刊工業新聞社).

5) D. Poznoya, M. A. Buese: *Polym. Prepr.*, **36**, 221 (1995).

要 旨

溶液法 ^{29}Si NMR は、ポリオルガノシロキサン の微細な構造解析に極めて有効であり、近年活発に応用研究がなされているが、一方、固体 NMR は有機ケイ素系ポリマーに対してはポリシランのコンホメーション解析への応用等ごく一部を除いては、構造解析に応用された例はほとんど報告されていなかった。固体 ^{29}Si NMR の各種有機ケイ素ポリマーへの応用を図る中で、今回、従来測定が困難であったシリコーンゴム中のシリカの同定及び適当な分析方法がなく全くのブラックボックスの中にあったシリカーシロキサン界面分析への応用を検討した結果、シリカの構造に起因するケイ素核の緩和時間の差を利用した ^{29}Si DD/MAS 法によって、湿式・乾式シリカの判別を、又 ^{29}Si CP/MAS によって、シリコーンゴムの主成分である運動性の大きなジメチルシロキサンポリマーとシリカのバルク部を完全に除外して、シリカによって運動が制約されているシロキサン単位とシロキサンによって増感されている、まさにシリカーシロキサン界面を選択的に測定しうることを見いだした。本分析法の確立により、シリコーンゴムの物性を左右する大きな因子であるが従来測定困難とされていたシリカーシロキサンの界面情報を初めて明らかにすることができ、今後シリコーンエラストマーの高機能化、品質安定化・向上への活用ができるものと考えている。又、今回明らかにできた知見より、シリコーンゴムの劣化機構解明、架橋構造の解明をはじめ、更に多方面での応用が期待される。