^{13}C -NMR による充てん系加硫ゴムの分析[†]

D. D. Werstler^{*1}

(訳) 右 田 哲 彦^{*2}

1. 緒 言

充てん系加硫ゴムの分析方法はいくつあるが、未知物質の分析という観点からは、今のところ充分とはいえない。エラストマー合成の最近の進歩の結果、ポリマーは多くの構造バリエーションをもつことになり、それがそのままコンパウンドの分析上の問題点となる。それゆえ、分析技術者がユニークな、あるいは標準的でないポリマーの判別を行い、正確に定量的なデータを提出するということは、今後続々と出てくるであろう各種エラストマー類に対しては、至難の技といわざるを得ない。そして、これは通常の各種分析手法をもとにした現在のルーチンワークとしては、まず不可能なことである。

現在、最も広く用いられている分析手法は、 α -ジクロロベンゼン (ODCB) 溶液法¹⁾又は加水分解法²⁾による赤外スペクトロスコピー (IR) であろう。これらの赤外分析における問題点は、IR のデータを得る際に、装置の補正を行うために用いる一次標準物質にある。つまり、分析されるすべてのサンプルが、一次標準物質と全く同じタイプのコンポネン特をもっているという仮定が成り立たねばならないからである。しかしながら、例えば、すべての BR 又は SBR を代表する一次標準物質というものは存在しない。この結果、もし未知のゴムコンパウンドが一次標準物質と異なるタイプのコンポネン特をもっている場合は、このタイプの物質は正しく検出されず、コンポネン特の比は誤って記述されることになる。

ODCB 溶解法のもう一つの誤差は、分析が行われる前にサンプルから、充てん剤を除去しなければならないことに帰因する。ポリマーは、充てん剤の表面に選択的に吸着されているかも知れないし、残ったポリマーが、全サンプルを代表しているとは限らない可能性もある。加水分解 IR 法の再現性ももう一つだが、その分析方法自体からくる本質的なものとして、ある程度、容認せざるを得ない面もある。

^{13}C -NMR 法は、こうした現状の解析方法の欠点を補うために開発されたものである。 ^{13}C 法の第一の利点は、エラストマーコンパウンド中に存在する、標準的とはいってもいい難い、実験室的に作られたようなユニークなポリマーを識別できることである。この結果、エラストマーコンパウンドの定量分析の精度と信頼度は大幅に増し、コンパウンド技術者や研究者は、エラストマー配合に関する最新の情報を得られるようになったのである。

^{13}C 法の他の利点を挙げると、

- 1) データが直接情報であること、すなわち、炭素の共鳴吸収のアサインメントが、ポリマーの ^{13}C スペクトルでなされるため、補正のための標準物質を必要としないこと。
- 2) データの再現性がよく、精度が高いこと。
- 3) コンパウンドから、充てん剤(カーボンブラック、 TiO_2 、ガラス繊維など)をあらかじめ除去する必要がないこと。
- 4) ポリマーの濃度がかなり低くても検出可能であること、すなわち、通常の場合は、約 1% まで分析可能であること。

本報の目的は、充てん剤を含む加硫エラストマーの分析方法としての ^{13}C 法について述べ、定量分析手法として IR 法よりも優れていること、一般のエラストマーコ

[†] 原題名: Analysis of cured, filled elastomeric compounds by ^{13}C -NMR

出 典: Rubber Chem. Technol., 53, 1191 (1981)

^{*1} The General Tire & Rubber Company

^{*2} ブリヂストンタイヤ株式会社調査企画本部

ンパウンドの分析法として、 ^{13}C 法の特筆すべき点について述べることにある。

2. 実 験

エラストマーコンパウンドの薄片を、3383-L10 Wiley mill で粉末化する。アセトン抽出 (60°Cで最低 6 時間) することにより、コンパウンド中の石けん、オイル、老化防止剤などを除去する。次にサンプルを *o*-ジクロロベンゼン (試料 1 g 当たり 20 cm³ の溶媒) に入れ、170°C で 2 ~ 3 時間かけて溶解する。すべてのサンプルは完全に溶解してしまうので、濾過の必要はない。次に老化防止剤として Irganox 565 (0.05 g/20 cm³ サンプル) を加え、ベトリ皿に移して 70°C の真空オープン中に入れる。この温度を越えるとエラストマーの不溶化が起こるので、注意する必要がある。こうして、45 ~ 60 分で ODCB を完全に蒸発除去する。サンプルをオープンから取り出し、 ^{13}C -NMR 分析のための適当な溶媒に再び溶解する。溶媒としては、通常重クロロフォルム (Merk Silanor*-C) 約 5% w/v が用いられる。

未加硫サンプルをアセトン抽出し、石けん、オイル、老化防止剤などを除去した後、重クロロフォルム (CDCl_3) に溶解する。

^{13}C スペクトルは、Varian FT-80 NMR スペクトロメータで、10 mm デュアルフリーケンシーで測定した。重要な測定条件は、スイープ幅 4000 Hz、アキュジションタイム 2.046 sec、パルス幅 12 μsec (約 60° のフリップ角に対し)、遅延パルス 2 sec、データ点 16384 である。

各ポリマーの核オーバーハウザー効果 (NOE) による強度の増加割合は、NOE の付加される条件と抑えられる条件下でのスペクトル及びその積分強度から求めた。NOE の付加される条件でのデータは、デカップラーを連続的に作用させて求め、データを取り込む時間は作用させずに測定した。パルスの時間間隔は、各ポリマーの炭素が持つ長いスピン-格子緩和時間 (Ti) の約 10 倍とした。NOE は ^1H - ^{13}C 間をデカップルすることによって、各炭素の共鳴する機会が増え、同時にスペクトルの単純化が起こる現象である。NOE による強度の増加は、一つのポリマー中でみればどの炭素においても大きく変らないが、タイプの異なるポリマーでは常に違ってくる。正確な定量分析をする場合は、この強度増加率を求めておかなければならない。そのほか NOE 値は、溶媒あるいは濃度依存性をもつことを考慮しておく必要がある。この実験で求めた増加率は、いずれも CDCl_3 5% 溶液で求めたものである。これらの値を下に示す (特別な例

を除いて、各ポリマーの炭素は同じ値を示している)。

ポリブタジエン	2.6
スチレン環炭素	2.7
スチレン鎖炭素	2.6
ブチルゴム中の四級及びメチル炭素	2.8
ブチルゴム中のメチレン炭素	2.9
ポリクロロブレン中の四級炭素	2.6
ポリクロロブレン中の上記以外の炭素	2.7
EPDM 中のエチレン	2.7
EPDM 中のプロピレン	2.4
ポリイソブレン中の飽和炭素	2.9
ポリイソブレン中の不飽和メチレン炭素	2.6
ポリイソブレン中の四級炭素	2.3

3. 結果と考察

3.1 背景

^{13}C -NMR 法は、これまで NR, IR, IIR, CR, EPDM, ポリプロピレン, BR, SBR を含む、エラストマーコンパウンドの研究に応用されてきている。 ^{13}C -NMR は、ポリマーに含まれる異なるタイプの炭素についての研究、ポリマー鎖に沿ったこれら炭素の配列組合せなどについての情報を与えてくれる。これは、 ^{13}C が環境の微妙な違いに基づく炭素について、感度鋭く反応するためである。例えば、NR 中のシスイソブレン繰返し単位中のそれぞれの炭素は、ほんの僅かではあるが磁気環境が異なる。それゆえ、おのおのの炭素は ^{13}C -NMR の周波数スペクトルに対して、固有の位置に共鳴を示すのである。

上述した各種ポリマーは、 ^{13}C 周波数スペクトルに異なったピークを示し、炭素のタイプ、配列の違いが研究されてきた⁴⁻¹³⁾。これらのアサインメントのうちから、重要と思われるものを Table 1 にリストアップしておいた。これは、やや複雑に過ぎると思われるかもしれないが、おのおののポリマーは最低一つのピークを持ち、多くの場合は複数のピークを示し、他のピーク群から分離されたこのピークを分析することによって、その含量を定量的に知ることができるのである。

3.2 SBR-BR ブレンド系における ^{13}C -NMR

^{13}C 法の本当の強みは、異なるタイプの BR と SBR を識別できることにある。これは、 ^{13}C がシス (C), トランス (T), ビニル (V) のブタジエンユニット及びスチレンユニットにきわめて敏感であるがゆえに可能となる。

これらのユニットは、ポリマーの合成条件によって、長鎖中にいろいろな形のシーケンスとして配列されてい

Table 1 各種ポリマーの ¹³C-NMR アサインメント^{a)}

Peak chemical shift ^a	Polymer ^b	Carbon type ^c	Sequence ^d	Peak chemical shift ^a	Polymer ^b	Carbon type ^c	Sequence ^d
Saturated carbon region				39.0	BD	VCH	VVV
16.0	NR(IR)	TCH ₃	All	40.0	NR(IR)	TCH ₂	TC
18.7	NR(IR)	3,4CH ₂	All	40.1	BD	TCH ₂	TSCH
19.8	EPDM	PCH ₂	EPE	40.5-40.7	S	SCH	SSS
23.4	NR(IR)	CCH ₂	All	41.0-43.4	S	SCH ₂	SSS
24.5	EPDM	CH ₂	ββ	41.5	BD	VCH ₂	VVV
25.0	BD	CCH ₂	CVCH ₂	43.5	BD	VCH	V(T or C)
25.4	BD	CCH ₂	CSCH ₂	45.7	S	SCH	SBD _{1,4}
26.4	NR(IR)	CCH ₂	CC	59.5	IIR	C	All
26.8	CR	CH ₂	— ^e	Unsaturated carbon region			
27.1	EPDM	CH ₂	βδ ⁺	114.2	BD	VCH ₂	All
27.4	BD	CCH ₂	CC, CT	124.0	NR(IR)	TCH	TC
27.7	CR	CH ₂	— ^e	124.1	CR	=CH ₂	— ^e
29.7	EPDM	CH ₂	δ ⁺ δ ⁺	124.9			
29.9	EPDM	CH ₂	γδ ⁺	125.1	NR(IR)	CCH	CC
30.1	BD	TCH ₂	TVCH ₂	125.9	S	C ₄	All
30.4	BD	TCH ₂	TSCH ₂	127.7-127.9	BD ₂	TCH ₂ , CCH	TSCH ₂ , CSCH ₂
31.3	IIR	CH ₃	All	127.8	S	C ₃ , C ₅	All
32.2	NR(IR)	CCH ₂	CC	128.1	S	C ₂ , C ₆	All
32.3	BD	CCH ₂	CSCH	128.1-128.5	BD	TCH ₂ , CCH	TVCH ₂ , CVCH ₂
32.7	BD	TCH ₂	TT, TC	129.4	BD	C	CCT, TCT ^f
32.8	EPDM	CH	EPE	129.6	BD	C	CCC, CCT
33.2	BD	CCH ₂	CVCH	130.0	BD	T	TTT, TTC
34.1	BD	VCH ₂	V(T or C)	130.1	BD	T	TTT, CTC
35.7	S	SCH ₂	SBD _{1,4}	131.1-131.5	BD	C, T	CVCH, TVCH
37.2	EPDM	CH ₂	αδ	131.3-131.5	BD	C, T	CSCH, TSCH
37.6	CR	-C-	— ^e	133.5-134.9	CR	=CH	— ^e
38.1	BD	TCH ₂	TVCH	135.2	NR(IR)	C-C=	All
38.2	IIR	CH ₂	All	142.7	BD	VCH	All
38.3	CR	-C-	— ^e	145.4	S	C ₁	All

^a テトラメチルシラン (TMS) 対比シフト量 (ppm).

^b NR(IR) = 天然ゴム又は高シスポリイソブレン, BD = ポリブタジエン, CR = ポリクロロブレン, IIR = ブチルゴム, S = スチレン, PP = ポリプロピレン.

^c T = トランス, C = シス, V = ビニル, P = プロピレン, S = スチレン, C₁ = スチレン環上の炭素 1.

^d E = エチレン, P = プロピレン, C = シス, T = トランス, V = ビニル, S = スチレン, BD = ブタジエン, ギリシャ文字は鎖に沿ったボンドの数.

^e まだアサインがなされていないことを示す.

^f →又は←は, アサインメントに含まれるトリアドの中央単位中の炭素を示す. 例えば, CCT は 129.5 ppm に共鳴するトランス単位に隣接する不飽和シス炭素を示す.

る. 例えば, トランス-ビニル-トランス (T-V-T) というシーケンス (Fig. 1) が, ポリマー中に存在すると仮定する. ビニルのメチル炭素に隣接するトランスメチレン炭素は, ビニルメチレン炭素に隣接するトランスメチレン炭素とは異なる環境条件にある. したがって, おおのこの炭素は, ¹³C スペクトル中に固有のピークを示す. 例えば, 中程度のシス含量をもつ溶液重合 BR (Diene NF-55) のスペクトル (Fig. 2) は, トランス54%, シス

38%, ビニル8%であることを示している. ビニルメチンとビニルメチレンの炭素もまた異なり, それらも ¹³C スペクトルでは固有のピークを示す. 他のピークは, 他のタイプの異性体ユニットのシーケンス, 例えば TT や TC を表す(本報で下線を施した部分は, ¹³C スペクトルに固有のピークを示す特別のシーケンス炭素を示すものである). これらのピークの分布と強度は, ポリブタジエンに特別に利用される.

Fig. 1 天然ゴムの ^{13}C スペクトル

Fig. 2 Diene NF-55 の ^{13}C スペクトル

Fig. 3 は、SBR 1714 のスペクトルである。黒く現れた共鳴の部分は、サンプル中のスチレンの存在、例えば $\text{S}_{\text{CH}_2}\text{BD}_{1,4}$ 、 $\text{S}_{\text{CH}}\text{BD}_{1,4}$ 、 $\text{BD}_T\text{S}_{\text{CH}}$ といったものに起因する。各種のフェニルカーボンは、 C_1 、 C_4 、 $\text{C}_{3,5}$ 、 $\text{C}_{2,6}$ に識別できる。全体としてのスチレンレベルは、 C_1 と C_4 の共鳴吸収が分離できるために、どんな複雑なブレンド系についても簡単に決めることができる。

ブロックタイプの SBR スペクトルでは、鎖状 S-S 結合に対する共鳴が存在する。これらの共鳴は、単独のス

チレンの共鳴吸収とは明らかに異なる。

こうした BR 及び SBR 中の異なるポリマーシーケンスの識別能力は、異なる構造のバリエーションの識別を可能にする。Fig. 4 には、中シス BR (Dine NF-55) と高シス BR (Ameripol CB 221) の比較を例示してある。この二つのポリマー間では、全体のマイクロ構造がかなり違っている。おのおののポリマーは、ランダムに分布している異性体ユニットを含んでいるため、それぞれのポリマーのシーケンスユニットの強度は明らかに異なる。中シス BR においては、1,4-1,4 ユニットの分布は $\text{TT} > \text{CT}$ 又は $\text{TC} > \text{CC}$ となっている。一方高シス BR では、シス-シス結合が圧倒的に多く、 $\text{CC} \gg \text{CT}$ 又は $\text{TC} > \text{TT}$

Fig. 3 SBR 1714 の ^{13}C スペクトル

Fig. 4 (A) Diene NF-55 と (B) Ameripol CB 221 の ^{13}C スペクトル

となる。

Fig. 5 と Fig. 6 はこの比較をブレンドに拡張したものである。比較対象は、カーボンブラックを充てんし、加硫した (1)中シス溶液重合 SBR (Steron 750), (2) SBR 1714 と Duragen 1203 の 75/25ブレンド, (3) SBR 1714 と Diene NF-55 の 75/25ブレンドである。全体のスチレンレベルは、17.5~19.0 wt% で、ほぼ同一にしてある。

Fig. 5 SBR と SBR/BRブレンド物の飽和炭素領域の ¹³C スペクトル

Fig. 6 SBR と SBR/BRブレンド物の不飽和炭素領域の ¹³C スペクトル

これらエラストマーを以下のような方法で分析した。

エマルジョン重合 SBR 中のビニルピーク (V) は、中シス溶液重合 SBR 中のそれよりも、TT, TC ピークに特に敏感に反応する。この違いは、ピーク T に対する TV_{CH} と TV_{CH₂} において明らかである。またこの差異は、SBR/BR のブレンド (Fig. 5) においてすら明瞭である。ここでは、エラストマー(2)と(3)のビニルピーク群の相対強度が、エマルジョン重合 SBR コンポーネントの存在を示唆している。また、おのおのがエマルジョン重合 SBR のみに基づいたものだということには、各ポリマー中のシス含量が高くなりすぎる。不飽和領域 (Fig. 6) から高シス BR 成分は(2)に存在し、CC > CT であることがわかる (CC は、高シス BR 成分が 3% 以上存在すると、CT より大きくなる)。また、中シス BR 成分が(3)に存在し、CT > CC であることもわかる。全体の分布やおのおのスペクトル中のピーク強度は、これらの分析結果と適合する。すなわち、(2)はエマルジョン重合 SBR と高シス BR のブレンド物、(3)はエマルジョン重合 SBR と中シス BR のブレンド物である (Fig. 7)。観測された T/C と T/V の比を Fig. 7 にプロットし、典型的な SBR/BR ブレンドに対する期待値と比較してある。各サンプル中の SBR と BR のブレンド比は約 75/25 で、実験値と期待値とはよく一致している。観測されたデータから、SBR/BR の比を正確に求める計算方法は、3.5 に示され

Fig. 7 典型的な SBR/BR ブレンド物のピーク比

ている。

サンプル(1)の中のビニル関連ピーク (V) は、低温エマルジョン重合 SBR と比べ、ピーク T 及びスチレンピークほどの十分な強度を示さない (Fig. 5)。また、Fig. 6 から $CT > CC$ となり、高シス BR コンポネントは存在しないことがわかる。更に全体のトランス、シス、ビニルコンテント及び異性体ユニットの分布から、中シス溶液重合 BR の典型であることがわかる (Fig. 7)。

仮にある特別なポリマー (多くは実験室的に作られたものだろう) が、サンプルとして供試された場合は、上記の一つあるいは、それ以上のコンポネント比及び全体の異性体シーケンス分布が、分析結果とフィットはしないだろう。そこで分析者は、観測値に合うようにその特別なポリマーの構成比を計算しなければならない。これには、一つのエラストマーに存在するかもしれない多くの異なるポリマー種をベースとした、個別分析をしなければならない。例を 3.6 及び 3.7 に示す。

3.3 多成分系エラストマーの ^{13}C -NMR

SBR, BR コンポネントをもつ多成分系ブレンドにまで分析手法を拡張することは、SBR, BR の鍵となるいくつかの共鳴が、他の共鳴と独立に存在しているので全く問題はない。例えば、Fig. 8 は高シスポリイソプレン、ブチルゴム、低温エマルジョン重合 SBR, 高シス BR のブレンド物の ^{13}C スペクトルである。エマルジョン重合 SBR は、 $BD_{TT, TC}$ ピークに対するビニルによるピーク

(V) の強度から明らかであり、高シス BR は、 BD_{CT} ピークに対する BD_{CC} の強度から明らかである。高シスポリイソプレンは、特徴的な 5 つの炭素共鳴から識別できるし、ブチルゴムの繰り返し単位は、3 つの異なる炭素種 (メチル炭素は等価) から構成されている。これらの炭素の共鳴はいずれも明確に分離されたものであり、特に四級炭素の共鳴はそうである。SBR と BR の構成成分の分析は、あたかも他の構成成分が存在しないかのごとく分析すればよい。

多成分系ブレンド中の各コンポネントの量を計算する式を、3.5 に例示する。

3.4 限 界

一般に ^{13}C 法では、高シス IR (合成天然ゴム) と NR を判別することはできない。18.7 ppm に現れる 3,4-イソプレンのメチル共鳴は、他の共鳴と明確に区別することができる。しかし、最近の高シス IR の多くのものは、3,4-成分はごく僅かで、通常は 0.3~0.5% に過ぎない。3~4 時間のアキュジションタイムでは、絶対的な確かさで、3,4-成分のコンテントを識別することは、通常は至難である。おそらく一昼夜又はそれ以上の時間を要するだろう。

トランスのメチル炭素 (16.0 ppm) とメチレン炭素 (124.0 ppm) もまたよく分離され、容易に検出可能である。しかし、NR 加硫物 (純ゴム) の研究結果によると、NR のシス-トランス異性化が硫黄加硫、促進加硫の結果として起こることが知られている。したがって、ポリイソプレンの ^{13}C スペクトル中に少量 (5% 以下) のトランス IR ピークを観察したとしても、それがもともとポリマー中に存在していたものか、加硫過程で生じたものか、あるいはその両方の影響かということを識別することはできない。

3.5 ^{13}C -NMR データの計算

3.5.1 SBR/BR の構成比 Fig. 7 に示した典型的な SBR/BR ブレンド物に対して期待される構成比は、次の構成成分を基盤として計算された。低温エマルジョン重合 SBR, 高シス BR, 中シス BR 中のトランス: シス: ビニル: スチレン単位のマール比は、62.1: 10.3: 13.8: 13.8 と 5.0: 94.0: 1.0: 0 と 54.0: 38.0: 8.0: 0 であった。

低温エマルジョン重合 SBR のマイクロ構造値は、全体のポリマーに関連してくる。この SBR の BD 部分のマイクロ構造は、トランス 72.0%, シス 12.0%, ビニル 16.0% である。高シス BR の値は、加硫によるシス-トランス異性化を受けたあとの典型的なそれである。Table 1 に与えられたアサインメントに基づき、各ピークの強度

Fig. 8 充てん系加硫エラストマー (高シスポリイソプレン, 低温エマルジョン重合 SBR, 高シス BR, ブチルゴム) の ^{13}C スペクトル

は次のように計算される.

$$T_{SBR} (32.7 \text{ ppm}) = [(T-T)_{SBR} + (T-C)_{SBR}] \times 100 \quad (2)^*$$

$$T_{BR} (32.7 \text{ ppm}) = [(T-T)_{BR} + (T-C)_{BR}] \times 100 \quad (3)$$

$$C_{SBR} (27.4 \text{ ppm}) = [(C-C)_{SBR} + (C-T)_{SBR}] \times 100 \quad (4)$$

$$C_{BR} (27.4 \text{ ppm}) = [(C-C)_{BR} + (C-T)_{BR}] \times 100 \quad (5)$$

$$V_{SBR} (34.1 \text{ or } 43.5 \text{ ppm}) = [(T-V)_{SBR} + (C-V)_{SBR}] \times 100 \quad (6)$$

$$V_{BR} (34.1 \text{ or } 43.5 \text{ ppm}) = [(T-V)_{BR} + (C-V)_{BR}] \times 100 \quad (7)$$

$$TV_{SBR} (30.1 \text{ or } 38.1 \text{ ppm}) = (T-V)_{SBR} \times 100 \quad (8)$$

$$TV_{BR} (30.1 \text{ or } 38.1 \text{ ppm}) = (T-V)_{BR} \times 100 \quad (9)$$

ここに, T_{SBR} は SBR 中のトランス% ($\overline{TT}$, $\overline{TC}$ ピーク面積), T_{BR} は BR 中のトランス% ($\overline{TT}$, $\overline{TC}$ のピーク面積), C_{SBR} は SBR 中のシス% ($\overline{CC}$, $\overline{CT}$ のピーク面積), C_{BR} は BR 中のシス% ($\overline{CC}$, $\overline{CT}$ のピーク面積), V_{SBR} は SBR 中のビニル% (V_{CH} (T 又は C) 又は V_{CH_2} (T 又は C) のピーク面積), V_{BR} は BR 中のビニル% (V_{CH} (T 又は C) 又は V_{CH_2} (T 又は C) のピーク面積), TV_{SBR} は SBR 中のトランス-ビニル% (TV_{CH} 又は TV_{CH_2} のピーク面積), TV_{BR} は BR 中のトランス-ビニル% (TV_{CH} 又は TV_{CH_2} のピーク面積) である.

SBR に対する分子量は, 式(10)より計算できる.

$$G = \frac{\text{スチレンのモル\%}}{\text{スチレンのg/モル}} + \frac{\text{BDのモル\%}}{\text{BDのg/モル}} \quad (10)$$

例えば, スチレン 23.5 wt% の低温エマルジョン重合 SBR については,

$$G = \frac{0.138}{104.2} + \frac{0.862}{54.1} = 61.0 \text{ g/mol}$$

次に, そのピーク比は式(11)で計算できる.

$$T/X = \{[(SBR/G)T_{SBR}] + [(100-SBR)/54.1]T_{BR}\} / \{[(SBR/G)X] + [(100-SBR)/54.1]Y\} \quad (11)$$

ここに, X は C_{SBR} , V_{SBR} 又は TV_{SBR} のいずれかであり, Y は C_{BR} , V_{BR} , TV_{BR} のいずれかであり, SBR は SBR/BR ブレンド物中の SBR の wt% である.

未知の配合物中の SBR と BR の正確なコンテンツは, 式(11)と式(12)から計算される. 式(11)の T/X の比は既知のパラメータ, SBR の値は未知のパラメータであ

る. Table 1 に示したように, BD_{CH} と BD_{VCH} のピークは 32.3 及び 33.2 ppm にあり, もし分解能が充分でない場合は, $\overline{TT}$, $\overline{TC}$ に基づくピーク (32.7 ppm) と干渉し合う. この場合には, BD_{CH} と BD_{VCH} のピーク (25.0~25.4 ppm) に対応する面積を 32.3~33.2 ppm の面積から引き, 式(2)と(3)から $\overline{TT}$, $\overline{TC}$ の量を決めればよい.

$$BR = 100\% - SBR \quad (12)$$

例えば, サンプル(2)の中に含まれる低温エマルジョン重合 SBR と高シス BR のコンテンツは, 次のようにして T/C の比から計算される.

式(11)から,

$$\begin{aligned} T/C &= \{[(SBR/61.0)45.0] + [(100-SBR)/54.1]5.0\} / \\ &\quad \{[(SBR/61.0)7.5] + [(100-SBR)/54.1]93.1\} \\ 1.08 &= \{(45.0/61.0)SBR + [(500-5.0SBR)/54.1]\} / \\ &\quad \{(7.5/61.0)SBR + [(9310-93.1SBR)/54.1]\} \\ &= (0.74SBR + 9.24 - 0.09SBR) / \\ &\quad (0.12SBR + 172.09 - 1.72SBR) \end{aligned}$$

同類項を整理すると,

$$-2.38SBR = -176.64$$

$$SBR = 74.2 \text{ wt\%}$$

次に, 式(12)から

$$BR = 100 - 74.2 = 25.8 \text{ wt\%}$$

同様に, サンプル(3)中の T/C の比は 3.20 となり, その結果, 低温エマルジョン重合 SBR 75.8 wt%, 中シス BR 24.2 wt% が得られる.

3.5.2 多成分系ブレンド 多成分系ブレンド物中のコンポネントを定量的に決める方法は, 含まれるコンポネントの数とタイプに依存する. 以下に, 二つの多成分系ブレンドに対する公式を示す.

a. 配合 1: エマルジョン重合 SBR/高シス BR/IR/ IIR SBR, BR の比は, 式(11)と(12)により決まる.

32.2 ppm のシスイソプレンのピークは, 32.7 ppm の $\overline{TT}$ と $\overline{TC}$ に基づくピークによって, 僅かながら影響を受ける. それゆえ, これを補正するために, 23.4 ppm のシスイソプレンピークの面積 (32.2 ppm のピークの等価であるべき) を, 32.2~32.7 ppm の全面積から引き算しなければならない.

そこで,

$$1 \text{ mole styrene} = \text{Area } \overline{SC}_4 / (1 \text{ carbon/mole}) \quad (13)$$

それゆえ,

$$\begin{aligned} (X) = \text{moles BR/mole styrene} &= \{ \text{Area} [BR_{1,4CH=}] \\ &\quad + BR_{1,2(CH=+CH_2=)} \} / (2 \text{ carbons/mole}) \} / \\ &\quad \{ \text{Area} (\overline{SC}_4) / (1 \text{ carbon/mole}) \} \end{aligned} \quad (14)$$

* 原文に式(11)がなく不可解(訳者注).

ここで,

$$BR_{1,4CH_2} = \text{Area}[(125.7-131.4 \text{ ppm}) - 4(SC_4)] \quad (15)$$

そして,

$$(Y) = \text{moles IR/mole styrene} = \{\text{Area} [\text{IR}_{CH_2=(cis)} + \text{IR}_{CH_2=(trans)}] / (1 \text{ carbon/mole})\} / [\text{Area}(SC_4) / (1 \text{ carbon/mole})] \quad (16)$$

一方,

$$(IIR/IR) = \text{moles IIR/mole IR} = \{\text{Area}(\text{IIR}-\dot{C}-) / \text{Area} [\text{IR}_{CH_2=(cis)} + \text{IR}_{CH_2=(trans)}]\} (2.9/2.6) \quad (17)$$

それゆえ,

NOE

Moles G/Mole Factor G

$$\text{Styrene} = 1.00 \times 104.2 \div 2.7 = 38.6 \quad (18)$$

$$BR = (X) \times 54.1 \div 2.6 = 20.8(X) \quad (19)$$

$$IR = (Y) \times 68.1 \div 2.6 = 26.2(Y) \quad (20)$$

$$IIR = (IIR/IR)(Y) \times 56.1 \div 2.8 = 20.0 (Y)(IIR/IR) \quad (21)$$

さて (Z) を全体の G とすれば,

$$(Z) = \text{Total G} = 38.6 + 20.8(X) + 26.2(Y) + 20.0(Y)(IIR/IR) \quad (22)$$

そこで,

$$\text{wt.}\% \text{IR} = [26.2(Y)/(Z)] \times 100 \quad (23)$$

$$\text{wt.}\% \text{IIR} = [20.0(Y)(IIR/IR)/(Z)] \times 100 \quad (24)$$

$$\text{wt.}\% \text{SBR} = \text{SBR}/(\text{SBR}/\text{BR}) \times [100 - (\% \text{IR} + \% \text{IIR})] \quad (25)$$

$$\text{wt.}\% \text{BR} = \text{BR}/(\text{SBR}/\text{BR}) \times [100 - (\% \text{IR} + \% \text{IIR})] \quad (26)$$

b. 配合 2 : NR/IIR/EPDM

$$\text{Area NR} = \text{Area}(\text{NR}_{CH_2} + \text{NR}_{CH_2-C} + \text{NR}_{CH_2-CH}) \quad (27)$$

$$\text{Area IIR} = \text{Area}(\text{IIR}-\dot{C}- + \text{IIR}_{CH_2} + \text{IIR}_{CH_3}) \quad (28)$$

$$\text{Area EPDM} = \text{Area}(23.4-59.5 \text{ ppm}) - [\text{Area NR} + \text{Area IIR}] \quad (29)$$

そこで,

$$1 \text{ mole NR} = \text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole}) \quad (30)$$

それゆえ,

$$M = \text{moles IIR/mole IR} = [\text{Area IIR} / (4 \text{ carbons/mole})] / [\text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole})] \quad (31)$$

一方,

$$N = \text{moles P (in EPDM)/mole NR} = [\text{Area P}_{CH_3} / (1 \text{ carbon/mole})] / [\text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole})] \quad (32)$$

そして,

$$\theta = \text{moles E (in EPDM)/mole NR} = \{[\text{Area EPDM} - 3(\text{Area P}_{CH_3})] / (2 \text{ carbons/mole})\} / [\text{Area NR} / (3 \text{ carbons/mole})] \quad (33)$$

それゆえ,

G/NOE

Moles Mole Factor G

$$\text{NR} = 1.00 \times 68.2 \div 2.9 = 23.5 \quad (34)$$

$$\text{IIR} = M \times 56.1 \div 2.83 = 19.8 M \quad (35)$$

$$P = N \times 42.1 \div 2.4 = 17.5 N \quad (36)$$

$$E = \theta \times 28.0 \div 2.7 = 10.4 \theta \quad (37)$$

さて, (T) を全体の G とすれば,

$$(T) = 23.5 + 19.8M + 17.5N + 10.4\theta = \text{Total G} \quad (38)$$

そこで,

$$\% \text{NR} = 23.5/(T) \times 100 \quad (39)$$

$$\% \text{IIR} = 19.8M/(T) \times 100 \quad (40)$$

$$\% P = 17.5N/(T) \times 100 \quad (41)$$

$$\% \theta = 10.4\theta/(T) \times 100 \quad (42)$$

そして,

$$\% \text{EPDM} = \% \theta + \% P \quad (43)$$

3.6 データ

溶液重合中シス SBR, エマルジョン重合 SBR と高シス BR の75/25ブレンド, エマルジョン重合 SBR と中シ

Table 2 市販エラストマーの ^{13}C -NMR 及び IR による分析値

エラストマー	既知値	^{13}C 観測値	IR 観測値
Stereon 750			
trans	54.0	54.2	70.2
cis	36.0	35.2	22.0
vinyl	10.0	10.6	8.0
styrene	17.5	17.5	28.8
SBR 1714	75.0	75.8	93.0
Diene NF-55 (38% cis)	25.0	24.2	7.0
SBR 1714	75.0	74.2	84.0
Duragen 1203 (92% cis)	25.0	25.8	16.0

ス BR の 75/25 ブレンドに基づく ^{13}C -NMR と、キャストフィルム IR データの比較を Table 2 に示す。溶液重合中シス SBR に対する既知の値として掲げたものは、カーボンブラックを含まない未加硫ポリマーについて、溶液 IR 法で求めた値である。

^{13}C のデータは、既知の値ときわめて良く一致している。エマルジョン重合 SBR と高シス BR のブレンドに対する IR データは、約 9% の誤差範囲内でかなり良い一致を示す。この誤差の原因は、おそらく分析に用いた一次標準物質に依存するものとみられる。ほかのサンプルに対する誤差はかなり大きく、この原因は、補正に用いた一次標準物質とゴム中のコンポネントが、かなり異なっていたためであろう。また IR 法では、非標準タイプのポリマーにおいては、分析が全く不可能である。

^{13}C 法を、各種のポリマータイプとコンポジションをもつ一連のエラストマーに対して適用した結果を Table 3 に示す。これらのエラストマーのコンテントは、 ^{13}C 分析法が報告されるまでは、一般には知られていなかったものである。

Table 8 中の ^{13}C の観測値は、各エラストマーについて知られていた値と美事な一致を示し、この方法の正確

さが実証された。BR, SBR に対する絶対誤差は $\pm 1\%$ 、EPDM に対するそれは $\pm 2\%$ である。 ^{13}C 法は、低温エマルジョン重合 SBR/中シス BR/高シスポリイソプレンのブレンドと、低温エマルジョン重合 SBR/中シス BR のブレンドを、そのポリマータイプ及びコンテントの点で正確に識別できる。

低スチレン SBR/BR/NR ブレンドもまた、正確な識別が可能である。このブレンドは、 ^{13}C 法が正しい識別能力を有するかどうかをテストするために、特に選ばれてきた。

この分析は、次のようにして行われる。基本コンポネントである SBR, 高シス BR, 高シスイソプレンは Fig. 9 のとおり同定された。SBR は TT, TC ピークとの比較におけるビニルピーク (V) の強度と、低い CT レベルにより、低温エマルジョン重合 SBR であることがわかる。しかし、スチレンピーク、すなわち飽和炭素領域中のブレンド物の S は、他のピーク (特にビニルピーク (V) や $\text{BD}_{\text{TT,TC}}$ ピーク) に比べて強度が非常に低いので、これが典型的な低温エマルジョン重合 SBR (スチレン 23.5 wt%) であることがわかる。ブロックスチレンが、ほとんど存在しないということから、スチレンがほとんど完

Table 3 既知エラストマーの ^{13}C -NMR 定量分析データ

	NR	High- <i>cis</i> BR	Medium- <i>cis</i> BR	23.5 wt. % S Emul. SBR	15.0 wt. % S Emul. SBR	IIR	EPDM
(1)	60.0 ^a (61.0) ^b	40.0 (39.0)					
(2)		20.0 (19.0)		80.0 (81.0)			
(3)	40.0 (41.5)	60.0 (58.5)					
(4)	45.0 (43.0)	35.0 (35.3)		20.0 (21.7)			
(5)	50.0 (48.3)	5.0 (6.8)		15.0 (16.9)			30.0 (28.0)
(6)	46.5 (47.6)	15.0 (14.9)		38.5 (37.5)			
(7)	30.0 (31.5)	20.0 (19.9)			50.0 (48.6) ^c		
(8)	40.0 (37.8)		30.0 (31.3)	30.0 (30.9)			
(9)			30.0 (28.6)	70.0 (71.4)			
(10)	30.0 (28.9)					70.0 (71.1)	

^a 既知値

^b 観測値 (かっこ内に示す)

^c 全体のスチレン量 = 7.7 wt%, SBR コンポネント中のスチレン量 = 15.7 wt%

Fig. 9 テスト用エラストマーの ^{13}C スペクトル

全にランダム分布していることを示す。また全体のデータから、その SBR がスチレン 15.7 wt.% の低温エマルジョン重合 SBR であることがわかる。この値は、実験誤差 ($\pm 1\%$) の範囲内で、15.0% のスチレンの既知のものということになる。

SBR 中の正確なスチレンレベル及び SBR/BR の比は、小型反復コンピュータプログラムによって決められる。T/C 比とスチレンの wt.% 観測値を、パラメータとしてプログラム中に入れる。プログラムのロジックは以下にまとめて解説するが、このエラストマーに対する分析応用例は Table 4 に示してある。

プログラムは、SBR 中のスチレンの重量レベルを 23.5 % からスタートさせ、SBR/BR 比を計算する。期待され

Table 4 SBR/BR の比及び SBR 中のスチレン量の計算過程

Styrene level	SBR/BR	Expected wt.% S	Observed wt.% S	Difference
23.5	73.6/26.4	17.3	11.2	6.1
23.0	73.4/26.6	16.9	11.2	5.7
22.0	73.1/26.9	16.0	11.2	4.8
21.0	72.8/27.2	15.2	11.2	4.0
20.0	72.4/27.6	14.5	11.2	3.3
19.0	72.0/28.0	13.7	11.2	2.5
18.0	71.8/28.2	12.9	11.2	1.7
17.0	71.4/28.6	12.1	11.2	0.9
16.0	71.1/28.9	11.4	11.2	0.2
15.7	71.0/29.0	11.2	11.2	0.0
15.0	70.8/29.2	10.6	11.2	-0.6

るスチレン量は、次のように求められる。

$$\begin{aligned} \text{SBR}/(\text{SBR} + \text{BR}) \times 23.5 \text{ wt. \% S} \\ = 17.3 \text{ wt. \% styrene} \end{aligned} \quad (44)$$

これを、スチレン wt.% の観測値と比較すると、

$$\begin{aligned} \text{Exp. wt. \% S} - \text{Obs. wt. \% S} &= \text{Difference} \\ 17.3 - 11.2 &= 6.1 \end{aligned} \quad (45)$$

もし、この差が負であった場合は、スチレン wt.% を最近整数値、ここでは 24.0 wt.% まで増加する。一方、この差が正である場合は、スチレン wt.% レベルを最近整数値、ここでは 23.0 wt.% まで減少させる。プログラムは新しい SBR/BR の比を計算し、この比に基づいてスチレン wt.% の期待値を計算する。そして、この期待値を予測値と比較する。シーケンス分布、それゆえ T/C の比は、スチレンレベルの差によって影響を受けるので、SBR/BR の比を決めるのに Fig. 7 のグラフを使うことはできない。したがって、新しい SBR/BR の比は、式(1)~(4)から計算しなければならない。

この方法を繰り返し (スチレンの wt.% レベルを 1 % 刻みで減らしていく)、その差が負の値になるまで続ける (Table 4 の場合は、スチレン 15.0 wt.% レベルまで)。SBR 中のスチレンの正確な重量%は、スチレン 15.0 ~ 16.0 wt.% の間を内挿することによって決められる。

全体のエラストマーの構成は、次のようにして求められる。

$$\begin{aligned} \text{wt. \% SBR} &= \text{SBR}/100(100\% - \% \text{NR}) \\ &= (.71)(68.5 \text{ wt. \%}) \\ &= 48.6 \text{ wt. \%} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \text{wt. \% BR} &= \text{BR}/100(100\% - \% \text{NR}) \\ &= (.29)(68.5 \text{ wt. \%}) \\ &= 19.9 \text{ wt. \%} \end{aligned} \quad (47)$$

3.7 応 用

エラストマーコンパウンド中に標準的でない、特別なポリマーが含まれるという現実の場合には、異なるポリマー種を識別する能力は必ずしも学問的、論理的にはいかなないということ、また、 ^{13}C -NMR 法が適用できて、IR 法が適用できない領域があるということを、以下に例示してみたい。

例 1 : Table 5 には、ユニークな物性をもつ 3 つのエラストマーに対する ^{13}C 及び加水分解 IR のデータが示されている。大雑把にいえば、物性はエラストマー中のスチレン量 (適当な座標軸表示をすれば、サンプル (A) では 100, サンプル (B) では 85, サンプル (C) では 75 となる) に直接関係付けられる。IR 分析では、各サンプル中の SBR コンポーネント中のスチレン量は 23.5 wt.% と

Table 5 ^{13}C -NMR と加水分解 IR の比較

エラストマー	(A)	(B)	(C)
加水分解 IR	41 SBR 13 IR ^a 46 BR	34 SBR 7 IR ^a 59 BR	41 SBR — 59 BR
^{13}C	61.7 SBR 19.0 IR ^a 19.3 BR (medium- <i>cis</i>)	57.3 SBR (16.1 wt.%S) 4.7 IR ^a 38.0 BR (high- <i>cis</i>)	42.5 SBR — 57.5 BR (high- <i>cis</i>)
^{13}C -NMR より求めた 全体のスチレン wt. %	14.7	9.7	8.5

^aIR = 高シスポリイソプレン

想定される。それゆえ、これらの SBR はきわめて類似している。したがって、エラストマー中のコンテンツは類似しているわけで、物性データとは相容れないものとなる。

^{13}C のデータから、エラストマー (A) はエマルジョン重合 SBR と中シス BR、高シスイソプレンの 3 者ブレンドであることがわかる。 ^{13}C の値は IR 値とはかなり異なり、全体のスチレン量も 14.7wt% を与える。

エラストマー (B) は、 ^{13}C から低温エマルジョン重合 SBR/高シス BR/高シス ポリイソプレンの 3 者ブレンドであることがわかる。SBR コンポネントはかなりユニークなもので、16.1 wt% のスチレンしか含まず、全体のスチレン量もエラストマー (A) に比べてかなり低く、9.7 wt% にすぎない。

エラストマー (C) は、典型的な低温エマルジョン重合 SBR (スチレン 23.5 wt%)/高シス BR のブレンドであり、全体のスチレン量は 8.5 wt% である。

それゆえ、 ^{13}C 法からエラストマー (A) 中には標準的ではないコンポネントが、一方エラストマー (B) 中には特殊なコンポネントが存在することがわかる。また ^{13}C データから、SBR 中及びこれらエラストマー中のスチレンレベルが実際に違っており、この種の情報が物性と関連付けるときにきわめて有効であることが認められる。

例 2：同一タイヤの二つのコンポネントの ^{13}C スペクトルが、Fig. 10 に示されている。

エラストマー (A) は、低温エマルジョン重合 SBR/高シス BR/高シスポリイソプレンの 68/29/3 の 3 者ブレンドである。低温エマルジョン重合 SBR は、飽和炭素領域の $\text{SCH}_2\text{-BD}_{1,4}$, $\text{SCH-BD}_{1,4}$, $\text{BD}_T\text{-SCH}_2$, $\text{BD}_T\text{-SCH}$ ピークによって、異性体単位がランダム分布していることがわかる。

エラストマー (B) は、高シスポリイソプレンと SBR の 53/47 のブレンドである。SBR は、ランダムに分布し

Fig. 10 二つのタイヤ成分の飽和炭素領域の ^{13}C スペクトル

たスチレンに対応するピークが、一般に期待されるスチレンレベルの強度よりもずっと低いことから、エマルジョン重合の SBR とは異なることがわかる。S-S リンケージによる二つの幅広レゾナンスが、40.0~43.4ppm 領域に存在する。それゆえ、この SBR 中のスチレンの大部分、すなわち 85~90% は、二つ又はそれ以上の連結するブロックタイプとして存在する。これは、スチレン分布にきわめて高感度に反応する ^1H -NMR によって、芳香族系領域のものであることが確認されている。

例 3：Fig. 11 に示したエラストマーの ^{13}C 分析から、高シスポリイソプレン/高シス BR/低温エマルジョン重合 BR の 3 者ブレンドであることがわかる。低温エマルジョン重合 BR の存在は、大きな BD_{TT} ピークとビニルに対応するかなり大きなピークから、一方、高シス BR

Fig. 11 充てん系加硫エラストマーの ^{13}C スペクトルTable 6 未知エラストマーの ^{13}C -NMR 及び加水分解 IR データ

	高シスポリ イソプレン	高シス BR	低温エマルジ ョン重合 BR
^{13}C	53	17	30
加水分解 IR	57	43	—

は、大きな BD_{CC} ピークから証明される。

このエラストマーに対する ^{13}C と加水分解 IR の比較を、Table 6 に示してある。IR 法からは、この BR が高シス BR であると推測されるが、 ^{13}C 法からはそうではないという、かなり違った結論になるのである。

例 4 : Fig. 12 は、二つのエラストマーの不飽和領域の ^{13}C スペクトルである。これらのエラストマーは、SBR コンポネント中のスチレンコンポネントにおいてのみ異なる。エラストマー (A) 中の不飽和領域のスペクトルは、スチレン 23.5wt% の低温エマルジョン重合 SBR の典型である。エラストマー (B) 中のスチレンレベルは、明らかにエラストマー (A) 中のスチレンレベルを超えている。エラストマー (B) 中のスチレンコンテンツは 34 wt% である。

例 5 : Fig. 13 は、EPDM を含むエラストマーコンパウンドの ^{13}C スペクトルである。 ^{13}C データから、このサンプルが高シスポリイソブレン/ブチルゴム/EPDM の 42/39/19 の 3 者ブレンドである。このエラストマーの IR 分析は、35% のハロブチル、65% の高シスポリイソブレンという結果を与えた。

このエラストマーの物性は、EPDM コンセントに直接関係付けられる。EPDM の存在は、一般に IR 法から

Fig. 12 充てん系加硫エラストマー (A), (B) の不飽和炭素領域の ^{13}C スペクトル Fig. 13 EPDM を含む充てん系加硫エラストマーの ^{13}C スペクトル

概括することができるが、高シスポリイソブレンが存在する場合のこの程度の EPDM 量のエラストマーにおいては、IR 分析は問題を残している。これは、ポリイソブレンと EPDM のピークが重なり合って、EPDM のピークを分離識別できないためである。

^{13}C 法はまた、EPDM コンポネント中のエチレン/プロピレンの比も与えてくれる。Fig. 13 の場合は、EPDM 中の上記の比の値は 65/35 である。

例 6 : Fig. 14 は、高シスポリイソブレン、低温エマ

Fig. 14 プチルゴムを含む充てん系加硫エラストマーの ^{13}C スペクトル

ルジョン重合 SBR, 高シス BR, プチルゴム(6.2%)のブレンド物の ^{13}C スペクトルである。プチルゴムの存在が検出されていることは、こうしたタイプのエラストマー中に、通常はその存在が期待されないような場合には、特に重要である。このエラストマーの IR 分析は、プチルゴムについては、何の情報も与えてくれない。この程度の量のプチルゴムは、高シスポリイソプレンのコンテンツがかなり高い場合には、ピークの重なり合いのために、一般に IR 分析の観測にはかかってこないからである。通常の分析手段としては、 ^{13}C -NMR によって 1% 以内のレベルでプチルゴムを検出することには、何ら問題がない。

4. 結 言

本報では、新しく開発された ^{13}C -NMR 法による充てん系加硫エラストマーの分析研究について報告した。この方法は、 ^{13}C 法がエラストマーブレンドの標準的でない材料、あるいは実験室的に得られた特殊なポリマーコンポネントを識別できるという点で、他の多くの分析手法の欠点をカバーし、分析に携わる者に多大のメリットをもたらすものである。上記以外の長所としては、 ^{13}C データが 1 次情報であるという点を挙げることができる。すなわち、一度ポリマーの ^{13}C レジナンスがアサインされれば、比較のための外部標準物質は全く不要であ

るし、充てん剤(カーボンブラック、 TiO_2 、ガラス繊維)は、分析に先立って除去する必要もない。更にこの方法は、ポリマーの濃度に対してきわめて感度がよいという利点を有する。

^{13}C 法による定量データが、IR データよりも優れている点を例示し、非標準的な材料や特殊なエラストマーコンポネントを含む実際のサンプルについての分析例に考察を加えた。

謝 辞

本研究に関し、御協力を賜った下記の方々に感謝の意を表します。

R. J. Emerson, G. J. Frisone, I. G. Hargis, Y. W. Kan, C. R. Kennedy, J. G. Kreiner, R. A. Livigni, C. S. Shephard, C. Sherlock, J. G. Sommer, P. T. Suman, and M. E. Wacker.

文 献

- 1) H. L. Dinsmore, D. C. Smith: *Rubber Chem. Technol.*, **22**, 572 (1949)
- 2) D. A. MacKillop: *Analytical Chem.*, **40**, 607 (1968)
- 3) D. W. Carlson, A. G. Altenau: *Analytical Chem.*, **41**, No. 7 (1969)
- 4) Y. Alaki, T. Yoshimoto, M. Imanari, M. Takeuchi: *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 350 (1973)
- 5) A. D. H. Clague, J. A. M. von Broekhoven, L. P. Blaauw: *Macromolecules*, 348 (1974)
- 6) C. J. Carmen, C. E. Wilkes: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781 (1971)
- 7) M. W. Duch, D. M. Grant: *Macromolecules*, **3**, 165 (1970)
- 8) F. Conti, A. Segre, P. Pini, L. Porri: *Polymer*, **15**, 5 (1974)
- 9) Karl-Friedrich Elgert, Bernhard Stuetzel, Peter Freneel, Hans-Joachim Cantow, R. Streck: *Makromol. Chem.*, **170**, 257 (1973)
- 10) P. T. Suman, D. D. Werstler: *J. Polym. Sci.*, **13**, 1963 (1975)
- 11) K. F. Elgert, G. Quack, B. Stuetzel: *Polymer Letters*, **15**, 612 (1974)
- 12) Y. Tanaka, H. Sato: *Polymer*, **17**, 413 (1976)
- 13) A. L. Segre, M. Defini, F. Conti, A. Boicelli: *Polymer*, **1z**, 348 (1975)