Article

Long-Branched Structure of Polybutadienes Analyzed by Rheology

Shuichi MAEDA^{*,†}, Koji SHIBA^{**}, Michinori SUZUKI^{**}

^{*}Advanced Science and Innovational Center, Organization for Research Initiatives, Yamaguchi University,
2-16-1 Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755-8611, Japan

^{**}Polyolefin and Rubber R&D Dept, Synthetic Rubber Div, Ube Industries, Ltd,
8-1 Goi-minamikaigan, Ichihara, Chiba 290-0045, Japan

The linear and nonlinear viscoelastic properties of five polybutadienes (PBs: Y1, Y2, V, Co1, and Co2) synthesized using three different catalysts and two processes were measured to investigate their molecular structures, with a focus on long-branched structures. Concentrated PB solutions (10 %, 30 %, 50 %) were prepared with liquid paraffin as the solvent. The storage modulus G' and loss modulus G'' of the PB solutions and PB melts were measured. The relationships between $G'c^{-2}$ and $G''c^{-2}$ corrected by concentration (c) are strongly dependent on the presence or absence of long branches in PBs. At $G''c^{-2} = 20,000$ Pa, the value of $G'c^{-2}$ for long-branched PBs increases with PB concentration, and also increases for more complex long-branched structures. The values of $G'c^{-2}$ for Y2 and V were not dependent on concentration. The results showed that Y2 and V have linear molecular structures and that Y1, Co1, and Co2 have long-branched structures, with the order of complexity being $Y1 > Co1 > Co2$. From the damping functions evaluated by large-deformation stress relaxation measurements of the 30 % PB solutions, the order of long-branched structural complexity was $Y1 > Co1 > Co2 > V \approx Y2$. This order was essentially the same as that based on the linear viscoelasticity of the PB samples. The rheological method in this study provides structural information about long-branched PBs.

Key Words: Polybutadiene / Long-branched structure / Concentrated solution / Linear viscoelastic property / Non-linear viscoelastic property

レオロジーによるポリブタジエンの長鎖分岐構造解析

前田 修一[†], 斯波 晃司, 鈴木 通典

(原稿受理: 2021 年 2 月 19 日)

1. 緒 言

ポリブタジエン (PB) は、シス体、トランス体、ビニル体の3つの異性体で構成されており、一般的にシス体の含有率が多いほど、ゴム特性に優れるといわれている^{1,2)}。PBの用途として、靴底、ゴルフボールなどの一般工業用途、スポーツ用途などが挙げられるが、大部分はタイヤ用途が占めている³⁾。一概にタイヤ用途といっても用いられる箇所により、要求される特性は異なる。例えば、路面と接地するトレッドに関しては耐摩耗性及低発熱性が求められ、車両の荷重を支えるサイドウォールに関しては高剛性及耐屈曲亀裂成長性が必要とされる⁴⁾。このような特性は、PB分子中の異性体の割合や異種PBの混合様式などに強く依存することが知られており、主に触媒技術を駆使して、さまざまなPBが製造されてきた⁵⁻¹¹⁾。一方、製造後のPB製品(ベールと呼ばれる)のハンドリングや成形加工性には、PBの長鎖分岐構造が大きく影響されることが指摘されている^{12,13)}。さらに、最

近、長鎖分岐末端構造を制御することによりカーボンブラックやシリカなどの無機物との相互作用を強化した新規タイヤ用材料が開発されている^{14,15)}。このようなPBに対する高度な要求に応えるために、異性体割合と長鎖分岐構造を同時に制御するための触媒あるいはプロセスに関する研究開発が盛んに行われている。特に、長鎖分岐構造解析に関しては、従来、希薄溶液物性¹⁶⁾、SEC¹⁷⁾、NMR¹⁸⁾、レオロジー¹⁹⁻²⁸⁾を用いる方法が知られている。特に、分子量だけではなく、長鎖分岐構造まで精緻に制御された試料を用いたレオロジー研究が行われている^{26,27)}。

本研究の目的は、種々の触媒を用いて、工業プロセスに近い手法により重合された分子量分布を有するPBの分子構造、特に長鎖分岐構造に関する分子構造的特徴を明らかにすることである。3つの触媒系により重合されたPB試料の濃厚溶液と熔融物における一般的な線形粘弾性および非線形粘弾性測定からPBの長鎖分岐構造の違いについて検討した結果を述べる。

[†] 山口大学大学研究推進機構先進科学イノベーション研究センター
〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1
E-mail: maeshu1@yamaguchi-u.ac.jp, Tel: +81-086-85-9944

Table I Molecular characteristics of PBs in this study.

Sample code	$M_w/10^4$	M_w/M_n	Micro structure/%		
			Cis	Trans	Vinyl
Y1-7	7	2.4	88.9	9.0	2.2
Y1-45	45	3.7	91.0	6.9	2.2
Y1-77	77	6.2	90.6	7.3	2.1
Y2-43	43	2.4	99.7	0.0	0.3
V-11	11	2.3	87.4	1.4	11.2
V-48	48	2.5	87.8	0.9	11.3
V-102	102	4.4	87.6	0.9	11.5
Co1-58	58	3.5	98.0	0.7	1.4
Co2-58	58	2.6	98.6	0.4	0.9

2. 実験

2.1 試料

本研究では、Y系、V系、Co系の3つの触媒系を用いて、重合プロセスなどを変えることにより5系列（Y1系、Y2、V系、Co1、Co2）で分子量の異なる9種類のPB系試料を合成した。触媒金属が異なることにより、PBの分岐構造が異なることが報告されている^{29,30)}。また、重合プロセスを変えることによりY系およびCo系の分岐構造を変えた。両触媒系において、1は2より分岐構造が多いPBが合成できる。PB試料の重量平均分子量 M_w 、 M_w と数平均分子量 M_n の比(M_w/M_n)および3種類の異性体の割合を試料コードとともにTable Iに示した。異性体の割合は、FT-IR (ATR法)測定から評価した。分子量が大きいY1-77およびV-102の M_w/M_n はそれぞれ6.2および4.4と大きい。他のPB試料の M_w/M_n は2.3~3.7であった。また、Y1系、Y2系およびV系PBでは、それぞれトランス体、シス体およびビニル体が他の触媒系PBより多い特徴がある。

濃厚溶液試料はPBをトルエンに溶解後、所定の流動パラフィンを追加し、その後60℃、8時間以上の真空乾燥によりトルエンを完全に留去して調製した。各PB系において、それぞれPB濃度(c)が10%、30%、50%の3種類の濃厚溶液試料を調製した。

2.2 測定

試料の粘弾性特性を測定するために、直径25 mmおよび8 mmのパラレルプレートを装着したTA社製のARESを用いた。溶融体を含めた各種の濃厚溶液試料の貯蔵弾性率 G' および損失弾性率 G'' を、温度範囲0~100℃、角周波数範囲 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ rad s}^{-1}$ の条件で線形範囲のひずみを印加して測定した。また、大変形応力緩和測定は30%PB濃厚溶液試料を用いて、温度40℃、ひずみ範囲0.5~4の条件で行った。

3. 結果および考察

3.1 溶媒希釈によるPBの見かけの分子構造変化

まず、長鎖分岐構造および直鎖構造を有するPBを溶媒で希釈することによる見かけの分子構造変化について考える。Fig. 1(A)および(D)に、それぞれ長鎖分岐構造および直鎖構造を有するPB分子の溶融状態(PB濃度100%)における

Fig. 1 Schematic diagram of apparent molecular structure changes for long-branched and linear polybutadienes diluted with a solvent. Two closed-circle pairs stand for entanglement points on a PB molecule. Broken lines and dot line surround long-branch and short-branch on a molecule, respectively. The polymer concentrations are as follows; (A) and (D) > (B) and (E) > (C) and (F).

模式図を示した。図中の赤い丸印は他の分子との絡み合い点を表している。また、Fig. 1(A)中には、破線および点線により分岐鎖を囲っている。ここで、破線で囲まれた分岐鎖には絡み合い点が存在するため、これらは長鎖分岐鎖である。一方、点線で囲まれた分岐鎖には絡み合い点が存在しないので、短鎖分岐鎖となる。Fig. 1(A)に示したような長鎖分岐構造を有するPBに良溶媒を加えることにより、分子中の絡み合い点間の距離が大きくなる、つまり絡み合い点間分子量(M_e)が大きくなる。さらに分子末端部が絡み合い系から除外される。この様子をFig. 1(B)に模式的に示した。図より M_e は大きくなり、分子末端部が絡み合い系から外れるため見かけの分子量が小さくなったように見える。ただし、いくつかの長鎖分岐鎖にはまだ絡み合い点が存在するため、この分子は見かけ長鎖分岐構造のままである。なお、絡み合い系から外れた末端部を点線で表している。さらに溶媒を加えるとFig. 1(C)に示すように、 M_e はより大きくなり、分子末端部においても絡み合い系から外れる部位が長くなり、この分子は見かけ分子量が小さい直鎖構造に変わる。ここで、見かけの分子構造が長鎖分岐構造から直鎖構造へ変わる溶媒量は、PBの分子量、分岐数および分岐鎖長に依存すると考えるのが妥当であろう。換言すれば、見かけのPB分子構造変化の濃度依存性は長鎖分岐構造の違いに依存する。一方、Fig. 1(D)に示した直鎖構造を有するPB分子に良溶媒を加えると、Fig. 1(E)に示したように M_e が大きくなるとともに分子末端部が絡み合い系から除外されていく。さらに溶媒を加えるとFig. 1(F)に示すように、 M_e はさらに大きくなり、分子末端部においても絡み合い系から外れる部位がさらに長くなる。しかし、直鎖構造分子をいくら溶媒で希釈してもFig. 1(E)および(F)に示すように、この分子は見かけ分子量は小さくなるが直鎖構造のままで変化しない。

3.2 各種 PB の線形粘弾性

溶媒による希釈による長鎖分岐構造および直鎖構造を有する分子の見かけの分子構造変化が異なることを記述した。次に、見かけの分子構造変化に起因する PB 試料の線形粘弾性変化について述べる。Fig. 2 に、 M_w がほぼ同程度の V-48 および Y1-45 のそれぞれ 4 種類の PB 濃度の G' および G'' の基準温度 40 °C におけるマスターカーブを示した。V-48 において低角周波数領域におけるすべての試料の G'' は角周波数の 1 乗に比例して低下し、溶融体をのぞく 3 種類の濃厚溶液試料における G' は角周波数のほぼ 2 乗に比例して低下しており、すべての濃度試料のマスターカーブはゴム状平坦領域の一部から流動領域までが観測されていることがわかる。また、PB 濃度に応じて各試料の弾性率は大きく異なるが、 G' および G'' のマスターカーブの形状は分子量分布があまり狭くない一般的な直鎖構造の高分子のそれらと同様に見える。一方、Y1-45 においては各試料の G' および G'' のマスターカーブの形状は PB 濃度により大きく異なる。例えば、溶融体である 100 % 試料では、測定した角周波数範囲において G' は G'' より常に大きい、濃度 10 % 試料では G' は G'' より常に小さい。なお、濃度 10 % 試料の G' および G'' のマスターカーブの形状は V-48 における濃度 10 % 試料のそれらとよく似た形状であることもわかる。

高分子濃厚溶液では、濃度に依存して M_e が変化するだけでなく、絡み合い数および絡み合い点における分子間の摩擦係数が異なり、それらの違いに応じて系の粘弾性挙動が変化すること²⁹⁾が知られている。2つの PB 試料系で観察された濃厚溶液試料における G' および G'' のマスターカーブの形状および弾性率の違いは PB 試料の分子構造の違いを強く反映していると考えられる。

Fig. 2 Master curves of G' and G'' for V-48 and Y1-45 at a reference temperature of 40 °C. PB concentrations for each PB systems are shown in these figures.

まず、濃厚溶液の弾性率に及ぼす濃度と M_e について考える。三次元架橋ゴムのゴム弾性理論を拡張して、絡み合い系のゴム状平坦弾性率 G_N^0 は式(1)で与えられる³¹⁾。

$$G_N^0 \propto \frac{cRT}{M_e} \quad (1)$$

ここで、 R はガス定数である。一般的な高分子濃厚溶液に対しては、 $M_e \propto c^{-1}$ の関係³¹⁾が知られており、式(1)より $G_N^0 \propto c^2$ の関係が得られる。つまり、高分子濃厚溶液では高分子濃度に反比例して M_e は大きくなり、 G_N^0 は c^2 に比例する関係が成立する。また、これらの関係は分岐構造の違いに影響されないと考えられる。なお、高分子濃厚溶液のレオロジー挙動に及ぼす高分子濃度による絡み合い数および絡み合い点における摩擦係数の影響については、濃厚溶液系の緩和時間の違いとしてあらわれると考えられる。本研究では高分子濃厚系の緩和時間に対する濃度に依存した絡み合い数および摩擦係数の影響を、各種濃厚系試料の G'' に対して G' を両対数プロットする、いわゆる Han プロット³²⁾から評価することを行った。Han プロットでは、緩和機構が同一の場合、系の緩和時間の大小にかかわらず同一の曲線関係が得られ、一方、緩和機構が異なる場合は G' および G'' から得られる曲線は異なることが知られている。

PB 濃厚溶液試料の絡み合い点間分子量および緩和時間の補正を、濃度補正後の $G'c^{-2}$ と $G''c^{-2}$ を用いた Han プロットにより行った。Fig. 3 に、V-48 および Y1-45 における $G'c^{-2}$ と $G''c^{-2}$ の Han プロットを示した。V-48 の Han プロットにおいて、4 種類の濃度における曲線が広い弾性率範囲にわたって良好に重なっていることがわかる。一方、Y1-45 においては、溶液濃度により 4 つの曲線が重ならないことがわかる。これらの結果から、V-48 は測定したすべての濃厚溶液の緩和機構が同一であること、および Y1-45 がすべての試料の緩和機構が異なることが示唆される。つまり、V-48 は直鎖構造であり溶液希釈により見かけの分子構造は変化しな

Fig. 3 Han plots of $G'c^{-2}$ and $G''c^{-2}$ for V-48 and Y1-45, PB concentrations for each PB systems are shown in these figures.

いが、Y1-45は長鎖分岐構造であるため、見かけの分子構造は長鎖分岐構造から直鎖構造へと変化したと考えられる。

Fig. 4に、V系およびY1系の分子量ならびに濃度が異なるそれぞれ4種類の試料における $G'c^{-2}$ と $G''c^{-2}$ のHanプロットを示した。V系のHanプロットにおいて、すべての試料における曲線が広い弾性率範囲にわたってほぼ重なっていることがわかる。一方、Y1系においては、すべて曲線が重ならないことがわかる。特に、分子量が最も小さいY1-7(100%)および濃度がともに30%であるY1-45(30%)とY1-77(30%)の曲線でさえ重なっていない。これらの結果から、V系は分子量に係わらずすべての濃厚溶液の緩和機構が同一であり、V系試料は直鎖分子構造であると考えられる。また、Y1系試料はすべて長鎖分岐構造であり、分子量が異なる試料では長鎖分岐の数ならびに長さが異なると推察している。

本研究で用いたPB試料の分子構造の違いを明らかにするために、Fig. 5に分子量がほぼ同一である5種類の試料につ

Fig. 4 Han plots of $G'c^{-2}$ and $G''c^{-2}$ for V system and Y1 system with different PB concentrations are shown in these figures.

Fig. 5 $G'c^{-2}$ at $G''c^{-2} = 20,000$ Pa plotted against PB content for five PB samples.

いて $G''c^{-2}$ が20,000 Paにおける $G'c^{-2}$ の値をPB濃度に対してプロットした。ここで、PB試料の分子構造の違いを $G''c^{-2}$ が20,000 Paにおける $G'c^{-2}$ の値で検討した理由としては、すべての試料においてこれらの測定値が得られたためである。図より、V-48およびY2-43の $G'c^{-2}$ はともにPB濃度に依存せずに一定であり、これらは直鎖構造であると考えられる。一方、Y1-45、Co1-58およびCo2-58では、それらの $G'c^{-2}$ はPB濃度につれて大きくなり、同一のPB濃度における序列は、Y1-45 > Co1-58 > Co2-58であった。これらの結果は、Y1-45、Co1-58およびCo2-58は長鎖分岐構造を有すること、並びにY1-45 > Co1-58 > Co2-58の序列でそれらの長鎖分岐構造がより複雑となっていることがうかがえる。

3.3 各種PBの非線形粘弾性

高分子濃厚溶液の線形粘弾性挙動から各種PB試料の長鎖分岐の有無も含めた分子構造の違いについて検討してきた。次に非線形粘弾性特性からPB試料の分子構造について検討を行う。

長鎖分岐構造を有する系も含む多くの高分子系において大変形応力緩和測定より得られる緩和弾性率 $G(t, \gamma)$ は式(2)が成立することが知られている^{31, 33)}。

$$G(t, \gamma) = G(t)h(\gamma) \quad (2)$$

ここで、 $G(t)$ および $h(\gamma)$ はそれぞれ線形緩和弾性率およびダンピング関数である。大変形応力緩和測定の一例として、Fig. 6に40℃におけるV-48およびCo2-58の30%溶液の大変形応力緩和測定結果を示す。どちらの系も式(2)に示す歪み-時間分離型が成立した。

Fig. 7に40℃におけるV-48、Y1-45およびCo2-58の30%溶液の換算緩和弾性率 $G(t, \gamma)h(\gamma)^{-1}$ を示した。長時間領域におけるY1-45およびCo2-58の換算緩和弾性率曲線の傾きは、V-48のそれよりも緩やかであり、長い緩和時間機構の存在が示唆される。4種類の30%溶液試料の換算緩和弾性率を求める際に得られたダンピング関数の歪依存性をFig. 8に示した。なお、ここではY2-43のダンピング関数は示していないが、V-48のそれらとほぼ同一であった。図よ

Fig. 6 Relaxation modulus $G(t, \gamma)$ for two 30% samples of V-48 and Co2-58 at 40℃ as a function of time t at various strain γ .

4. 結 論

本研究では、3つの異なる触媒と2つのプロセスによって合成された5つのPB系列（Y1, Y2, V, Co1, Co2）の線形粘弾性および非線形粘弾性特性を測定して、それらの分子構造、特に長分岐構造の違いを調べた。

流動パラフィンを溶媒としてPB濃厚溶液（10～100%）を調製し、濃度（ c ）で補正した $G'c^{-2}$ と $G''c^{-2}$ の関係はPB分子内に存在する長鎖分岐の有無に強く依存した。長鎖分岐構造を持つPBの $G'c^{-2} = 20,000$ Paにおける $G'c^{-2}$ の値は、PB濃度とともに増加するだけでなく、長鎖分岐構造の差異に応じて増加する。一方、直鎖構造の $G'c^{-2}$ の値は濃度に依存しない。これらの結果から、複雑な長分岐構造の順序は $Y1 > Co1 > Co2 > V \approx Y2$ となった。また、30%PB溶液の大変形応力緩和測定によって評価したダンピング関数から、複雑な長分岐構造の順序は $Y1 > Co1 > Co2 > V \approx Y2$ となった。二つの測定から長鎖分岐構造の複雑さの順序は一致することがわかった。本研究で提案したレオロジー手法により分子量分布を有するPBの長鎖分岐構造の違いを定性的ではあるが把握できる。

謝 辞

本研究の発表を許可して頂いた宇部興産株式会社に感謝致します。

REFERENCES

- 1) Yamashita S, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **36**, 883 (1963).
- 2) Iino H, Tsukasa M, Nagafune T, Minoura Y, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **35**, 404 (1962).
- 3) Editorial Board, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **84**, 384 (2011).
- 4) Editorial Board, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **84**, 387 (2011).
- 5) Nuyken O, "Neodymium Based Ziegler Catalysts-Fundamental Chemistry", *Adv Polym Sci*, **204**, (2006), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 6) Kaita S, *Koubunshi*, **55**, 266 (2006).
- 7) Annunziata L, Pragliola S, Pappalardo D, Tedesco C, Pellecchia C, *Macromolecules*, **44**, 1934 (2011).
- 8) Robert D, Abinet E, Spaniol TP, Okuda J, *Chem, Eur J*, **15**, 11937 (2009).
- 9) Sone T, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **88**, 178 (2015).
- 10) Shiba K, Murakami M, Suzuki M, Okamoto N, Anbe M, Tanaka M, JP Patent 6390610.
- 11) Shiba K, Yamada Y, Fukazawa S, Okamoto N, JP Patent 6665779.
- 12) Homma T, *Koubunshi*, **31**, 1075 (1982).
- 13) Ura-neck CA, Short JN, *J Appl Polym Sci*, **14**, 1421 (1970).
- 14) Ozawa Y, *Koubunshi*, **54**, 750 (2005).
- 15) Matsuda T, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **78**, 46 (2005).
- 16) Norisue T, Nakamura Y, *Koubunshi*, **47**, 816 (1998).
- 17) Trackx P, Tacx JCJF, *Polymer*, **39**, 3109 (1998).
- 18) Yan D, Wang WJ, Zhu S, *Polymer*, **40**, 1737 (1999).
- 19) Raju VR, Rachapudy H, Graessley WW, *J Polyme Sci Polym Phys Ed*, **17**, 1223 (1979).

Fig. 7 Reduced plot of relaxation modulus $G(t, \gamma)h(\gamma)^{-1}$ for 30 % PB samples of V-48, Y1-45 and Co2-58 at 40 °C, where $h(\gamma)$ is a damping function.

Fig. 8 Strain dependence of damping functions for 30 % PB samples of Y1-45, Co1-58, Co2-58 and V-48. The broken line represents the prediction from Doi-Edwards theory.

- 20) Lohse DJ, Milner ST, Fetters LJ, Xenidou M, Hadjichristidis N, Mendelson RA, Garcia-Franco CA, Lyon MK, *Macromolecules*, **35**, 3066 (2002).
- 21) Yamaguchi M, Takahashi M, *Polymer*, **42**, 8663 (2001).
- 22) Osaki K, *Rheol Acta*, **32**, 429 (1993).
- 23) Larson RG, *J Rheol*, **28**, 545 (1984).
- 24) Wagner MH, Yamaguchi M, Takahashi M, *J Rheol*, **47**, 779 (2003).
- 25) Wagner MH, Hepperle J, Münstedt H, *J Rheol*, **48**, 489 (2004).
- 26) McLeish TCB, Allgaier J, Bick DK, Bishko G, Biswas P, Blackwell R, Blottire B, Clarke N, Gibbs B, Groves DJ, Hakiki A, Heena RK, Johnson JM, Kant R, Read DJ, Young RN, *Macromolecules*, **32**, 6734 (1999).
- 27) Daniel DR, McLeish TCB, Crosby BJ, Young RN, Fernyhough CM, *Macromolecules*, **34**, 7205 (2001).
- 28) Van Gurp M, Palmen J, *Rheol Bull*, **67**, 5 (1998).
- 29) Sone T, *Nihon Gomu Kyoukaishi*, **80**, 208 (2007).
- 30) Murakami M, Shiba K, Shoda T, Anbe M, JP Patent 5776819.
- 31) Ferry JD, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, 3rd ed, (1980), John Wiley & Sons Inc, New York.
- 32) Han CD, Kim J, *J Polym Sci B*, **25**, 1741 (1987).
- 33) Doi M, Edwards SF, “*The Theory of Polymer Dynamics*”, (1986), Clarendon, Oxford.