

# 高分子物質의 機器分析 (I)

(C<sup>13</sup>-NMR을 利用한 Elastomer의 分析)

許 東 燮\*

## 1. 序 論

有機化合物 및 高分子化合物의 構造研究에는 各種 化學的, 物理的 方法이 利用되고 있으나, 其中 水素核 磁氣共鳴(H<sup>1</sup>-Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, 略 H<sup>1</sup>-NMR 또는 HMR)은 Spectrum上的 化學的 移動(chemical shift)와 coupling을 適用하여 分子構造에 對한 重要한 資料를 提供하고 있다.

C<sup>13</sup>-NMR(略 CMR라고도 함)은 分子根幹의 炭素原子核의 信號로서 直接的인 資料를 얻을 수 있음에도 裝置가 複雜한 탓으로 늦게 발달되었지만 1957년에 처음으로 Lauterbuhr<sup>1)</sup>, Holm<sup>2)</sup>에 의해 spectrum이 관찰되었고, 1966년에 Ernst<sup>3)</sup>에 의해 Fourier Transform NMR이 나온 뒤 1960年代末에야 測定上의 문제가 해결되었으며 C<sup>13</sup>-NMR의 spectrum을 利用한 고분자物質의 構造를 확인하는 本格的인 研究와 1970年 以後 裝置의 進보 및 보급에 힘입어 最近에는 급속한 발전을 보이고 있다.

HMR는 1945年 Bloch<sup>4)</sup>, Purcell<sup>5)</sup>에 의하여 처음 發見되었고 그後 Arnold<sup>6)</sup>의 ethanol proton resolution 研究가 있었고, 1953년에 100MHz 高性能 spectrometer가 商品化되었다. 從來의 HMR는 共重合體의 組成分析, diene polymer의 micro 構造分析, polymer 末端基 또는 微量成分의 分析, tacticity(高分子의 立體規則性의 尺度, isotactic, syndiotactic, 및 atactic polymer)의 決定등 高分子物質의 化學構造를 조사하는데 큰 위력을 發揮하여 왔다.

한편 C<sup>13</sup>-NMR는 polymer根幹의 炭素原子에 대하여 結合狀態나 分子運動에 관한 情報로서 polymer의 構造를 HMR와는 다른 觀點에서 얻게 되며, C<sup>13</sup>-NMR에 의한 情報는 HMR과 相補되는 경우가 많아서 今後 더욱 광범위하게 응용될 것이다.

C<sup>13</sup>-NMR은 測定技術上에 難點도 있지만 HMR에 比하여 다음과 같은 長點이 있다. 天然炭素原子에는 98.9%의 C<sup>12</sup>와 1.1%의 C<sup>13</sup>으로 되어있다. 이러한 C<sup>13</sup>核(中性子 7, 陽子 6)은 核spin陽子數가 水素核과 같이  $\frac{1}{2}$ 이므로 NMR測定이 可能하지만 相對感도가 H<sup>1</sup>核의 1.6%보다 낮고 天然存在比도 적어서, NMR측정이 곤란하였다. 그러나 近年에 이르러 Pulse Fourier Transform NMR(略 PT-NMR)의 등장으로 積算測定에 따라 天然存在比의 C<sup>13</sup>核에서 비교적 짧은 시간에 C<sup>13</sup>-NMR spectrum측정이 가능해졌다.

C<sup>13</sup>-NMR는

(1) Chemical shift range가 約 600ppm 程度로 HMR에 比하여 20~30배 넓고 signal의 중첩이 比較的 적다.

(2) C<sup>13</sup>核의 存在比가 적으므로 C<sup>13</sup>-C<sup>13</sup> coupling은 무시되어 spin-spin coupling에 의한 分裂이 없다.

(3) C<sup>13</sup>-H<sup>1</sup>에서 spin-spin coupling은 noisedecoupling조작으로서 除去되므로 各 C原子는 보통 1個의 sharp signal로 되어 觀測되어진다.

(4) C<sup>13</sup>核의 核磁氣moment는 작으므로 雙極子相互作用에 의한 線幅의 넓이가 적어 溶液狀態에서 뿐만 아니라, rubber like polymer와 같은 固體에서도 sharp signal이 얻어지는 점 등이다.

\* 國立工業試驗院高分子化學科

高分子物質에 對한 HMR spectrum은 일반적으로 매우 broad하여 有用한 資料를 分析하기가 困難하지만  $C^{13}$ -NMR는 HMR보다 分離能이 크기 때문에 高分子物質研究에 많이 이용된다. Elastomer의 구조와 物性關係 또는 合成조건에 따른 구조의 變化를 검토하기 위하여 단지 polymer의 化學구조나 組成단位 아니라 鎖中 單位體의 結合方法, 즉 連鎖分布, 立體規則性, 結合方向(頭, 尾)등에 대해서도 알아야 하기 때문에  $C^{13}$ -NMR이 有用되고 있다. 特히 diene polymer 또는 copolymer 등 各種 異性構造를 가지는 複雜한 polymer의 구조해석에 効果적이며 分子運動의 調査研究에도 利用되기 시작하여 今後 많은 資料가 얻어질 것이다. 本稿에서는 대표적인 고무에 對하여 소개하고자 하며, 지금까지의 IR(Infrared spectrometry)나 HMR spectrum에 의한 測定과의 比較, 特徵 및 問題點도 살펴 보기로 한다.

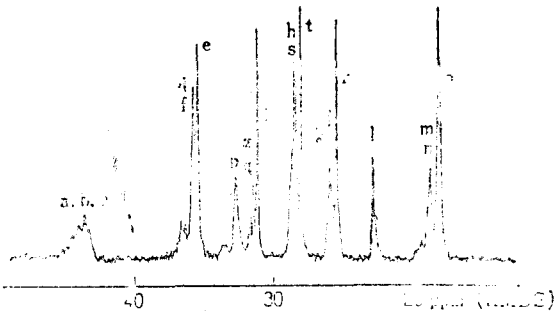


그림 1. Ethylene-propylene copolymer의  $C^{13}$ -NMR spectrum

## 2. Ethylene-propylene Copolymer.

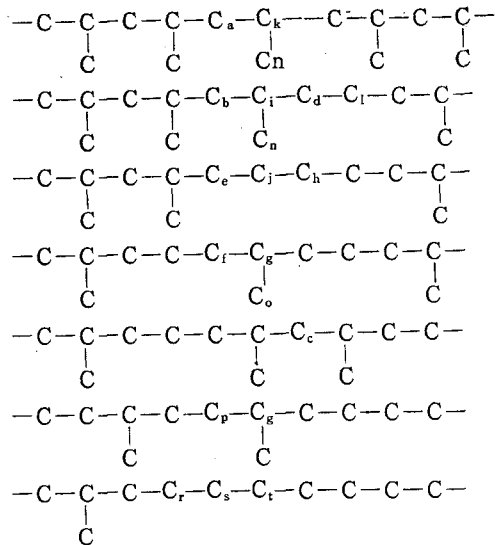
Ethylene-propylene(EPM) 및 Ethylene-propylene terpolymer (EPDM)의  $C^{13}$ -NMR spectrum은 10~50ppm 範圍內에 8개의 signal이 나타난다(그림 1). EPM과 EPDM은  $C^{13}$ -NMR spectrum으로는 區分이 困難하다. 그림 1의 signal은 언제나 ethylene 및 propylene 單位中에서 炭素原子는 그의 結合狀態와 隣接하는 monomer單位 構造의 影響을 받아 조금씩 共鳴磁場이 變하기 때문에 각기 다른 chemical shift가 나타난다.

飽和炭化水素化合物일 때는 化學構造로 推定한 chemical shift의 經驗值가 實測值나 計算值와도 잘 一致된다. 代表的인 方法으로 Grant-paul式<sup>7)</sup>은 炭素原子의 結合數와 이것과 直接結合한  $\alpha$ 位 炭素原子數, 다음의  $\beta$ 位 炭素原子數로부터  $e$ 位까지의 炭素原子數를 세어서 각각에 各 位置의 炭素原子 1個當 chemical shift의 變化定數를 곱하여 計算하는 것이다.

ethylene-propylene 共重合體에 存在할 것이라고 生覺되는 各種 chain(連鎖)에 대하여 chemical shift의 計算值와 實測 spectrum과의 對應으로 표 1의 歸

表 1. Ethylene-propylene 共重合體의  $C^{13}$ -NMR의

signal歸屬



炭素	chemical shift (ppm HMDS)			
	Crain 등 <sup>4)5)</sup>	Carman 등 <sup>9)10)</sup>	Tanaka 등 <sup>8)</sup>	
a, b, c	44.6~44.0	44.6~43.7	44.7~44.3	
d, f	36.2	35.9, 36.4	36.0	
e	35.5	35.5	35.6	
p	32.8	32.9	32.9	
g	31.5	31.3	} 31.3	
q		31.6		
i	28.9	29.0, 28.8		
h	28.5	28.8	28.8	
s		28.4	28.5	
t		28.0	28.2	
k	26.6	27.0	} 25.5	
j	25.8	25.8		
r		25.4		
l	22.9	22.7	22.9	
m	} 19.5	} 19.0~18.0	} 18.9	
n				18.7
o				18.0

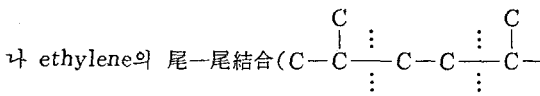
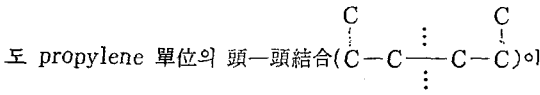
屬이 可能하다. 이와같은 歸屬이 옳은가 틀렸는가에 對한 判定은 다음 基準으로 檢討된다. 即 chemical shift의 實測值와 計算值의 차가 全域에 걸쳐 적어야 하고 水素化 NR나 squalene을 model化合物로 할 때도 chemical shift의 計算值와 實測值는 잘 一致되고<sup>8)</sup> 또 表 1의 signal歸屬으로 求한 propylene 含有率이 HMR 또는 IR分析值와도 一致하는 것<sup>9,10)</sup> 등을 들 수 있다.

計算에 의한 chemical shift에서는 連鎖는 pentad

(EEPEE 등)까지 求하여지지만 實測 spectrum의 signal 分離가 充分치 않고 chemical shift의 實測値와 計算値에  $\pm 0.5\text{ppm}$  程度의 差異가 있는 것을 考慮하면 實際로 解析되는 것은 triad連鎖(EPE 등)까지가 된다. 몇몇 signal의 強度比로 각 連鎖의 分率을 求함으로써 連鎖分布를 解析할 수가 있다. Carman 등<sup>5)</sup>은 propylene를 中心으로한 triad連鎖의 存在比  $x$  [(PPE+PPP)/EPE]와 propylene 分率  $f$ 로 부터 다음식에 따라 共重合反應性比의 積  $r_1 r_2$ 을 求할 수 있다,

$$r_1 r_2 = 1 + f(x-1) - (f+1)(x+1)^{\frac{1}{2}}$$

$V(acac)_3$ 와 여러가지 有機 aluminium의 調合 觸媒를 사용하여 重合한 共重合體에서는  $r_1 r_2$ 는 0.91~1.50의 차이가 있으며<sup>10)</sup> 이 方法으로 重合條件과 polymer 構造와의 關係가 究明된다. 한편 各種 市販 EPM과 E-PDM의 連鎖分布를 調査한 結果를 보면 어떠한 試料에



도 propylene 單位의 頭-頭結合(C-C-C-C)이 通常의 頭-尾結合(C-C-C-C)보다 더욱 많이 存在한다는 것이 認보여 單純한 共重合理論으로는 取扱되지 않는다는 것이 시인되고 있다<sup>8)</sup>.

Ethylene-propylene 共重合體외에 各種 飽和炭化水素에 對하여서도 signal歸屬이 檢討되고 있으며<sup>11)</sup> propylene의 立體規則性重合을 調査한 研究의 하나로서  $VCl_3$ - $AlEt_2Cl$ ,  $VCl_4$ - $AlEt_3$ ,  $TiCl_3$ - $AlEt_2I$  등을 촉매로 사용한 propylene-ethylene( $^{13}CH_2=CH_2$ )을 共重合하여 ethylene單位의 signal 分리로 부터 propylene의 立體規則性重合의 메카니즘에 대하여서도 檢討되고 있다<sup>12)</sup>.

### 3. Polybutadiene

Cis-1,4 polybutadiene과 trans-1,4 polybutadiene은 =CH 및 -CH<sub>2</sub>炭素가 兩쪽 모두 chemical shift가 다르므로써 異性構造의 分析에 使用된다<sup>13)</sup>. 그러나 1,2~cis-1,4, 1,2~trans-1,4등의 連鎖分布를 反映한 signal도 나타나므로, polybutadiene의 異性構造의 連鎖分布를 Cis-1,4~trans-1,4, 1,2~1,4 및 cis-1,4~trans-1,4~1,2의 3가지로 구분하여 생각하기로 한다.

#### 3.1 Cis-1,4~trans-1,4인 連鎖

Cis-1,4~trans-1,4 polybutadiene의 model로써

cis, cis, trans-1, 5, 9-Cyclododecatriene, cis, trans-4,8-Dodecadiene 등을 사용하여 signal 歸屬을 檢討한 結果, 이런 化合物의 spectrum에 나타난 cis-trans 結合間의 -CH<sub>2</sub> signal(29~33 ppm)은 n-BuLi 觸媒에 의한 polybutadiene의 spectrum로서는 믿어지지 않는다는 것을 알게 되었다(그림 2). 이 結果로서 Mochel<sup>14)</sup>은 n-BuLi polybutadiene에는 cis-1,4-trans-1,4 結合은 거의 없다고 주장하고, 이 polymer를 cis-1,4과 trans-1,4 構造인 一種의 Block copolymer로 推定하였다. 한편 cis-1,4와 trans-1,4 構造가 1:1인 cis-trans equibinary polybutadiene

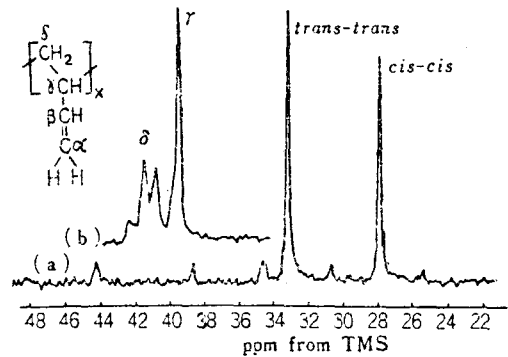
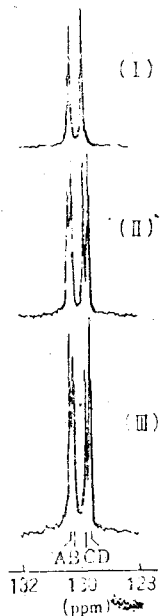


그림 2. n-BuLi重合 polybutadiene의  $C^{13}$ -NMR spectrum (-CH<sub>2</sub> signal)<sup>14)</sup>(cis-1,4 : 33.2%, trans-1,4 : 56.3%, 1,2 : 10.5%)

은 重合메카니즘이 交互構造인 것으로 推定하여 왔지만 이 polymer의 spectrum에도 cis-1,4-trans-1,4 結合間에 -CH<sub>2</sub>에 의한 signal은 나타나지 않아 이것도 Block 構造라고 생각하여 왔다. 이러한 結論이 잘못이라는 것은 Model化合物이나 polymer의 signal 歸屬에 問題가 있다는 것과 또한 300MHz HMR spectrum의 decoupling 測定에 의한 cis-trans의 triad 連鎖이 解析<sup>15,16)</sup>으로 부터 明白하여졌다. 이와같이  $C^{13}$ -NMR의 signal 歸屬은 HMR보다 容易한 것도 많지만 아주 적은 chemical shift를 問題로 하는 경우라든가 低分子 Model 化合物을 使用하는 경우에는 慎重히 檢討할 필요가 있다.

Polybutadiene의 -CH<sub>2</sub> 炭素에 의한 signal은 단지 cis-1,4와 trans-1,4 構造에 의하여 分열될 뿐 cis-trans結合을 反映하지 않는다는 것을 알았지만, 한편 =CH 炭素에 의한 signal에서는 cis-trans連鎖를 反映시키는 微細한 分열이 나타나는 것을 알게 되었다<sup>18,19)</sup>. cis-1,4 또는 trans-1,4 polybutadiene을 異性化하여 얻은 cis-trans polybutadiene 및 위의 cis-trans equibinary polybutadiene의 =CH 炭素에 의한 signal은 4개로 分열된다는 것을 알 수 있다(그림 3).

cis-1,4 및 trans-1,4 polybutadiene spectrum의 比較와 各 signal 強度比, 異性構造 含有率과의 關係



- (I) cis-1,4 trans-1,4 polybutadiene 混合物
- (II) cis~trans 異性化 polybutadiene
- (III) cis~trans equibinary polybutadiene

그림 3. cis-1,4~trans-1,4 polybutadiene의  $C^{13}$ -NMR spectrum (=CH signal)<sup>19)</sup>

로부터 이들 signal은 dyad連鎖(cis-cis, cis-trans, trans-cis, trans-trans)로 反映되고 있다는 것을 알았다(表 2).

Cis~trans 異性化 polybutadiene에 대한 連鎖分布를 調査한 結果에서는 그림 4와 같이 異性化의 程度 및 原料 polybutadiene에 관계없이 cis-1,4 및 trans-1,4構造는 Random하게 分布되고 있다는 것을 認定하였고 cis-trans equibinary Butadiene도 Random한 連鎖分布인 것을 알게 되었다<sup>18)</sup>. 그러나 上記의 cis-trans equibinary polybutadiene은  $\pi-C_{12}H_{19}-Ni-OCOCF_3$  觸媒와 重合溶媒와의 組成比率의 變化

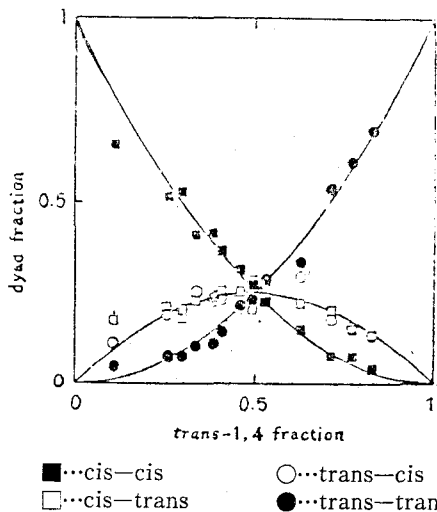
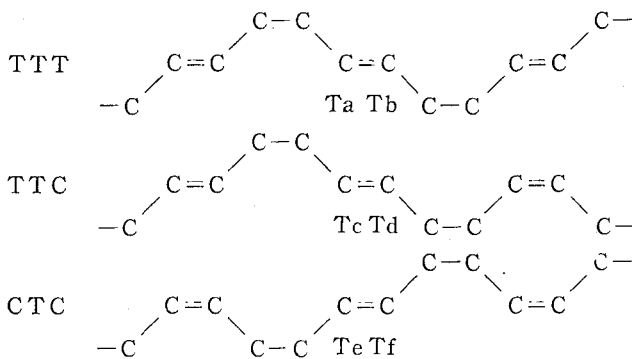
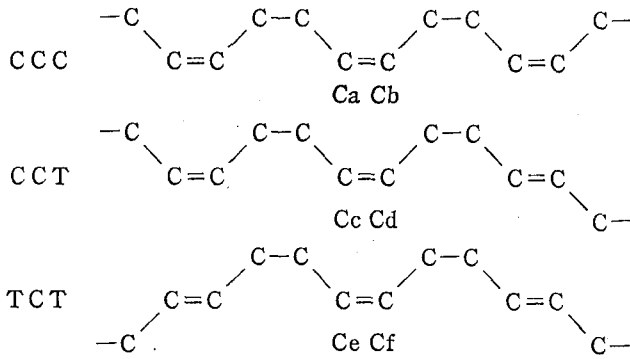


그림 4. cis~trans 異性化 polybutadiene의 連鎖分布

表 2. cis~trans polybutadiene의 =CH signal 歸屬<sup>19)</sup>

peak	chemical shift(ppm)	歸 屬	peak 強度
A	130.30	Td, Te, Tf	$CTC + \frac{1}{2}TTC (=TC)$
B	130.19	Ta, Tb, Tc	$TTT + \frac{1}{2}TTC (=TT)$
C	129.77	Ca, Cb, Cc	$CCC + \frac{1}{2}CCT (=CC)$
D	129.59	Cd, Ce, Cf	$TCT + \frac{1}{2}CCT (=CT)$





에 따라서 Random한連鎖分布인 것에서 부터 交互에 가까운 構造의 것까지 合成되지만 이 300 MHz<sub>2</sub> HMR의 decoupling 測定에 의하여 나타나고 있다<sup>16)</sup>.

表 3. 水素化 polybutadiene의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum 歸屬<sup>20)</sup>

番 號	歸 屬
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
15	
16	

### 3.2 1,2~1,4 連鎖

1,2 構造를 含有하는 polybutadiene은 水素添加에 따라서 ethylene-butene-1 共重合體와 類似한 化學構造의 飽和炭化水素重合體로 된다. 水素化 polybutadiene의 Spectrum(그림 5)은 Ethylene-propylene 共重合의 경우와 같은 方法으로 歸屬되며, 1,2~1,4連鎖分布를 求하는데 利用된다(表 3).

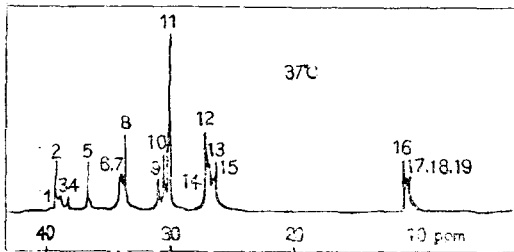


그림 6. 水素化 polybutadiene의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum<sup>20)</sup> (1,4 : 50%, 1,2 : 50%)

Sec-BuLi-Et<sub>2</sub>O觸媒에 의한 polybutadiene(1,2 : 4~75%)은 1,2와 1,4 構造가 頭-尾結合으로 Random하게 分布되어 있다고 推定하였다. 한편 Li觸媒에 의한 polybutadiene(1,2 : 26~72%)의 水素化合物에 대하여 signal強度比를 詳細히 檢討한 결과 各 polymer의 連鎖分布는 1,2와 1,4 構造가 겨우 交互의으로 配列한 1次 Markoff 分布로서 說明하는 것을 나타내었다.

### 3.3 Cis-1,4~trans-1,4~1,2 連鎖

一般 polybutadiene의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum에는 各異性構造의 連鎖 및 1,2 構造의 decoupling과 結合方向을 反映시킨 signal이 나타나며 主要한 peak數는 約 26個 정도이다. 이것을 歸屬하는에는 上述한 cis-trans

polybutadiene이나 1,2~cis-1,4 equibinary polybutadiene의 Spectrum上的 比較 外에 앞에서 설명한 Grant-Paul식<sup>2)</sup>을 二重結合을 포함하는 系로 變化시켜 適用하는 方法도 있다. 各 signal의 歸屬(表 4 및 5) 中에서, 1,4 構造의 =CH 炭素에 의한 127~131 ppm 範圍(그림 6)의 것은 各種의 連鎖分布를 求하는데 利用된다. Co(acac)<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 觸媒에 의한 polybutadiene은 cis-1,4와 1,2 構造의 Random 分布構造이며<sup>21)</sup> 또 MoCl<sub>5</sub>(OR)<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub> 觸媒에 의한 1,2-cis-1,4 equibinary polybutadiene도 Random한 連鎖分布인 것을 알았으며 後者의 경우는 O<sub>2</sub> 分解法에

의한 결과와도 일치하고 있다. —CH炭素 signal을 사용하여 n-BuLi 및 Sec.-BuLi-THF 촉매에 의한 polybutadiene 連鎖分布을 調査한 결과에서도 어느

表 4. Polybutadiene의 C<sup>13</sup>-NMR signal歸屬 (=CH signal)

No	連鎖	炭素	chemical shift(ppm)	
			Elgert <sup>24)</sup>	Chagne <sup>25)</sup>
1	v-T-v	3	131.01	131.01
2	c-T-v	—CH=*CH—	130.55	129.80
	t-T-v			129.69
3	v-C-v		129.87	129.80
4	v-T-c, t		"	130.56
5	c, t-C-v		129.41	128.99
6	c-T-c, t		"	129.36
7	v-C-c, t		129.30	129.4
8	t-T-c, t		129.30	129.28
9	c, t-T-v	2	129.11	128.99
10	c, t-C-c	—*CH=CH—	128.91	128.87
11	c, t-C-t		128.73	128.69
12	c, t-C-v		128.56	128.53
13	v-T-c		127.77	127.71
14	v-T-t		127.64	127.60
15	v-T-v		127.48	127.36
16	v-C-c		127.33	127.24
17	v-C-t		127.15	127.10
18	v-C-v		126.98	126.87

c: cis-1,4, t: trans-1,4, v: 1,2

表 5. polybutadiene의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum의 歸屬 (—CH<sub>2</sub>—CH signal)

No	連鎖	Chemical shift (ppm)		
		Araki <sup>26)</sup> 등	Suman <sup>22)</sup> 등	Clague <sup>25)</sup> 등
1	C-v	25.4	25.3	25.2
2	C-c, t	27.8	27.8	27.8
3	T-v	30.4	30.6	30.3
4	T-c, t	33.2	33.2	32.35 (33.35)
5	v-C	36.0	33.2	30.7
6	c, t-V-c, t(CH <sub>2</sub> )	34.6	34.5	34.5
7	c, t-V-v(CH <sub>2</sub> )		36.0	
8	v-T	38.7	38.7	38.4
9	v-V-v (CH)	39.2	39.1	39.0
10	v-V-v (CH <sub>2</sub> )	I	40.5	
		H	41.6	41.3
		S		42.4
11	v-V-c, t (CH)		4.1	
12	c, t-V-c, t (CH)	44.0	43.9	43.7

I: isotactic, H: heterotactic, S: syndiotactic

것이나 1,2~cis-1,4와 1,2~trans-1,4는 Randum分布라고 推定되었다<sup>22)</sup>.

1,2構造의 decoupling도 C<sup>13</sup>-NMR로 調査 可能하며 =CH, =CH<sub>2</sub> 炭素에 의한 signal은 pentad連鎖로 歸屬되고 있다. BuLi-THF 촉매에 의한 1,2構造가 92%인 polybutadiene은 Randum한 立體配置를 가지는 것으로 표시되고 있다<sup>23)</sup>.

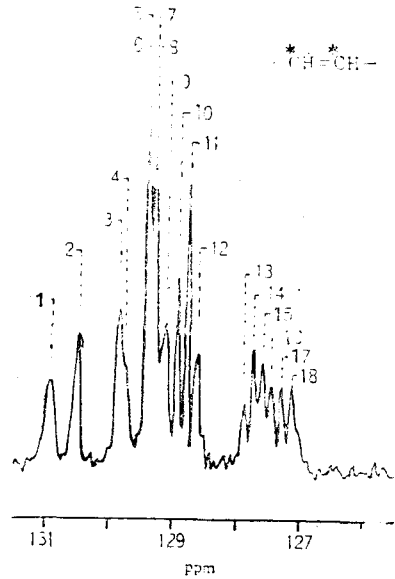


그림 6. Polybutadiene C<sup>13</sup>-NMR spectrum (1,4 구조 =CH signal)<sup>24)</sup>

### 3.4 其他 測定法과의 比較

上述한 바와 같이 C<sup>13</sup>-NMR spectrum으로 부터 定量的인 data를 얻기 위하여서는 C<sup>13</sup>-NMR의 signal 強度比의 測定이 問題된다. 從來 C<sup>13</sup>-NMR의 signal 強度比로서 對應하는 炭素核數를 推定하기에는 약간의 제한이 있는 것으로 指摘되고 있다. 즉 大部分의 경우 chemical shift를 나타내는 各 炭素核의 緩和時間이 같지 않으며 核 overhauser effect(略 NOE)는 理論上 2.99~1.15 程度까지 變化하여 Signal 強度와 炭素核數間에 正比例關係가 成立되지 않는다. 그러나 polymer의 경우에는 各 炭素에 對하여 同一의 NOE를 나타내는 例가 몇가지 報告되고 있다.

固體狀態에서 測定한 cis-1,4 polybutadiene의 spin-lattice relaxation(spin-格子緩和)時間 T<sub>1</sub>은 —CH<sub>2</sub> 炭素 400 msec, =CH炭素 600msec이요 NOE에 의한 signal 增大効果는 모두 1,4배가 됨을 알 수 있다. 異性構造로 가까워짐에 따른 NOE의 差異에 對

하여서는 詳細한 報告가 아직 없는것 같다.  $C^{13}$ -NMR 測定時 試料에 少量의 常磁性物質을 添加하든가 그렇지 않으면 decoupling 測定法을 使用하여 NOE를 없애고 定量測定에 적합한 spectrum을 얻는 方法도 있다. 水素化 polybutadiene에  $Fe(CF_3COCH_2COCH_3)_3$ 를 첨가하여 測定한 때의 signal 強度比는 보통 測定方法과 같은 것이므로 이 系의 NOE는 無視된다고 생각되고 있다<sup>20)</sup>.

赤外吸收 spectrum 또는 HMR spectrum으로 測定한 polybutadiene의 異性構造含有率과  $C^{13}$ -NMR에 의한 測定値와 比較하는 것으로서도 定量性을 判斷할 수 있다. 表 6에서 보는 것과 같이 分析値는 잘 一致하고 있다. Cis-trans 異性化 polybutadiene에 對하여  $C^{13}$ -NMR과 HMR의 decoupling 測定으로 異性構造含有率을 구한 結果와도 一致되는 것을 나타내고 있다(그림 7). 이 HMR 測定値는 Morero 등의 吸光係數를 使用한 赤外分析値와도 一致하는 것으로서 HMR  $C^{13}$ -NMR의 兩方法 모두 定量測定에 利用되는 것으로 생각된다.

表 6. polybutadiene의 異性構造含有率分析値 比較

	Polymer A		Polymer B		Polymer D		
	IR	$C^{13}$	IR	$C^{13}$	IR	$C^{13}$	$H^1$
% trans	73.1	73.4	44.3	43.7	54.0	52.9	54.4
% cis	10.1	11.3	29.6	30.2	39.3	39.0	39.0
% vinyl	16.9	11.5	26.1	26.1	6.7	8.1	6.6

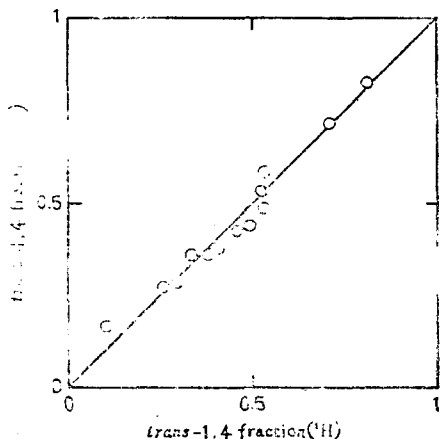
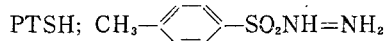
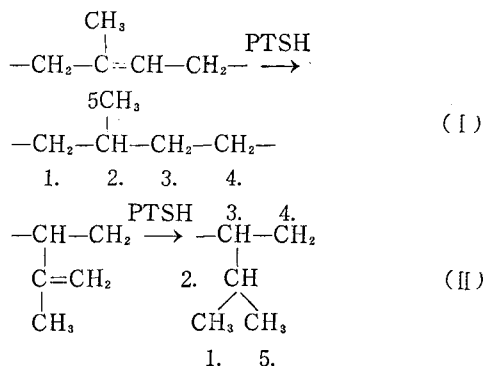


그림 7. cis-trans 異性化 polybutadiene의  $C^{13}$ -NMR, HMI, 分析値의 比較

## 4. Polyisoprene

### 4.1 1,4~3,4 連鎖

cis-1,4~trans-1,4 및 3,4 構造를 포함하는 polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum에는 여러가지 連鎖와 結合方法을 反映한 複雜한 signal이 나타나지만 polybutadiene의 경우와 같이 polymer를 水素化하던 構造를 보다 單純化되어 signal 歸屬이 容易하게 될 수가 있다. 즉 水素化 polyisoprene은 다음 (I) (II) 構造의 共重合體라고 볼 수 있다.



水素化한 cis-1,4~trans-1,4 polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum에는 構造(I)에 대응하는 4個의 signal이 나타나며(그림 8-I), Lindeman-Adams式에 의한 chemical shift 計算値와의 比較에서 그림에 표시하는 것처럼 歸屬된다<sup>27)</sup>. n-BuLi/Et<sub>2</sub>O 觸媒에 의한 polyisoprene 水素化物의 spectrum(그림 8-II)는 構造(I)과 (II)의 頭-尾結合(4,1~4,1,4,1~4,3,4,3~4,3)의 triad連鎖로 歸屬된다(표 7). n-BuLi/Et<sub>2</sub>O의 比를 變化시켜 合成한 3,4構造含有率이 5~48%인 polyisoprene에 對한 連鎖分布는 그림 9에서 보는 바와 같이 각 triad連鎖의 分布는 Randum 分布의 理論値와 一致하며, 1,4~3,4 構造는 Randum하게 分布되어 있는 것을 表示하고 있다<sup>27)</sup>. 乳重合 및 Alfin 觸媒(염화알루미늄, 금속나트륨, 이소프로필알코올, 프로펠렌의 4成分을 반응시켜 얻어진 특수한 不均一觸媒) polyisoprene의 水素化物에는 頭-頭(4,1~1,4,4,1~3,4)와 尾-尾(1,4~4,1,1,4~4,3) 結合에 의한 signal이 나타난다. 이들 signal歸屬은 signal isoprenepiperilene 共重合體의 水素化物을 Model로 하여 行하여지고 있다(표 8). 乳重合 및 Alfin 觸媒에 의한 polyisoprene에는 頭-頭와 尾-尾 結合이 各各 15% 함유되며 또한  $\text{CoI}_2-\text{ROH}-\text{Ph}-\text{MgBr}$ 觸媒에 의한 3,4~cis-1,4 equibinary polyisoprene은 頭-頭 및

表 7. 水素化 polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR signal歸屬<sup>28)</sup>

	triad 連鎖	炭素 <sup>a</sup>	signal	chemical shift (ppm)	
				Obsd.	Calcd.
i	1,4, 4-1,4	1	D	37.47	37.16
		2	H	32.84	32.52
		3	D	37.47	37.16
		4	M	24.51	24.58
		5	N	19.83	19.80
ii	1,4-1, 4-3,4	1	D	37.47	37.16
		2	G	33.25	32.52
		3	E	35.09	34.22
		4	L	27.84	28.84 <sup>29.09</sup>
		5	N	19.83	19.80
iii	3,4-1, 4-1,4	1	E	35.09	34.22
		2	G	33.25	32.52
		3	D	37.47	37.16
		4	M	24.51	24.58
		5	N	19.83	19.80
iv	3,4-1, 4-3,4	1	E	35.09	34.22
		2	F	33.64	32.52
		3	E	35.09	34.22
		4	L	27.84	28.84 <sup>29.09</sup>
		5	N	19.83	19.80
v	1,4-3, 4-1,4	1,5	O	19.34	19.80
		2	K	29.32	30.46
		3	A	44.39	43.66
		4	L	27.84	28.84
vi	1,4-3,4-3,4	1,5	P	18.61	19.80
		2	K	29.32	30.46
		3	B	41.43	41.59
		4	I <sup>a</sup>	31.96	33.35 <sup>33.60</sup>
			J <sup>a</sup>	30.58	33.35 <sup>33.60</sup>
vii	3,4-3, 4-1,4	1,5	P	18.61	19.80
		2	K	29.32	30.46
		3	B	41.43	41.59
		4	L	27.84	28.84
viii	3,4-3, 4-3,4	1,5	P	18.61	19.80
		2	K	29.32	30.46
		3	C	38.13	39.52
		4	I <sup>a</sup>	31.96	33.60 <sup>33.85</sup>
			J <sup>a</sup>	30.58	33.60 <sup>33.85</sup>

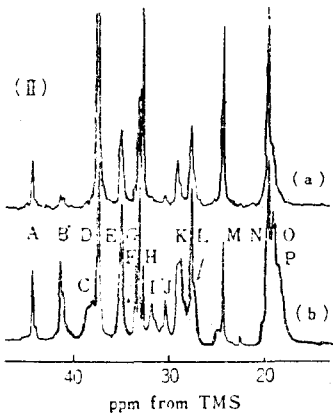
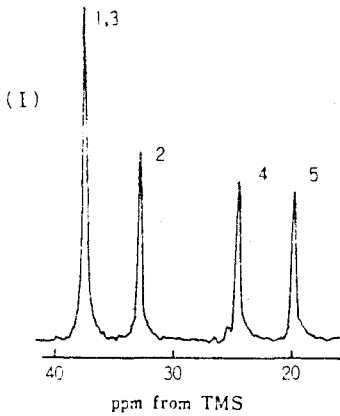


그림 8. 水素化 polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum<sup>27)</sup>

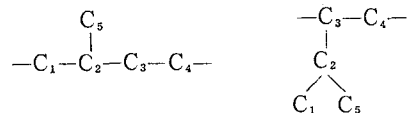
尾一尾를 포함한 Random에 가까운 連鎖分布라는 것이 표시되고 있다<sup>28)</sup>.

3,4構造의 tacticity는 isotactic構造의 poly (3-methylbutene-1)을 Model로 한 조사에서 구조(II)의  $-CH_2$  탄소 signal이 dyad連鎖(meso, serami)에 의하여分裂된다고報告되고 있다<sup>29)</sup>. n-BuLi-Et<sub>2</sub>O觸媒에 의한 polyisoprene中的 3,4 構造連鎖는 立體規則性이 없으나 Ti(OBu)<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>觸媒에 의한 polyisoprene의 3,4構造는 isotactic連鎖로 되어 있다는 것이 알려지고 있다<sup>28)</sup>.

#### 4.2 Cis-1,4~trans-1,4 連鎖

Chicle樹脂에서 抽出한 polyisoprene은 cis-1,4와 trans-1,4인 2異性構造를 포함하며 溶媒分別의 結果로 cis-1,4 및 trans-1,4 polyisoprene 單獨重合體의 混

a) 番號

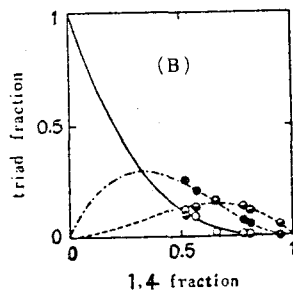
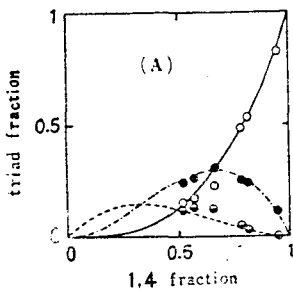


合物이라 推定되고 있다<sup>29)</sup>. Chicle polyisoprene의



表 8. 水素化 polyisoprene의 頭-頭, 尾-尾結合에 의한  $C^{13}$ -NMR signal歸屬<sup>28)</sup>

構 造	結 合	炭 素	signal	chemical shift (ppm)	
				Obsd.	Calc.
$\begin{array}{ccccccc} & C & & C & & & \\ &   & &   & & & \\ C-C-C & -C- & C- & C- & C- & C- & C- \\ & 2 & 1 & 1 & 2 & & \end{array}$	4,1-1,4 頭-頭	$C_1$ $C_2$	E' G	34.41 33.25	34.22 32.52
$\begin{array}{ccccccc} & C & & & & C & \\ &   & & & &   & \\ -C-C-C & -C- & C- & C- & C- & C- & C- \\ & & 4 & 4 & & & \end{array}$	1,4-4,1 尾-尾	$C_4$	L'	27.42	27.52
$\begin{array}{ccccccc} & C & & & & & \\ &   & & & & & \\ -C-C-C & -C- & C- & C- & C- & C- & \\ & 1 & & & & & \\ & & C & & & & \\ & &   & & & & \\ & & C & & C & & \end{array}$	4,1-3,4 頭-頭	$C_1$	C'	38.1	38.48
$\begin{array}{ccccccc} & C & & & & & \\ &   & & & & & \\ -C-C-C & -C- & C- & C- & C- & C- & \\ & & 4 & & & & \\ & & & C & & & \\ & & &   & & & \\ & & & C & & C & \end{array}$	1,4-4,3 尾-尾	$C_4$	M'	25.00	25.08



- (A) ○ 1,4-1,4-1,4 分率  
 ● 3,4-1,4-3,4 " "  
 ○ 1,4-1,4-3,4 " "  
 (B) ○ 3,4-3,4-3,4 分率  
 ● 1,4-3,4-1,4 " "  
 ○ 1,4-3,4-3,4 " "

그림 9.  $n$ -BuLi-Et<sub>2</sub>O촉매 polyisoprene의 1,4~3,4 구조連鎖分布<sup>27)</sup>

spectrum에는 cis-1,4 및 trans-1,4構造의 各炭素에 의한 signal이 나타난다(그림 10)<sup>30)</sup>.

한편 cis~trans 異性化 polyisoprene에는 cis~trans 結合을 反映하는 signal이  $C_1, C_2, C_4$ 의 各炭素에서 볼 수 있다(그림 11)<sup>30)</sup>. 이들 signal分裂은 signal強度比와 cis-1,4/trans-1,4 比의 관계로 表 9와 같이 歸屬되어지고 있다. 異性化 polyisoprene의 cis~trans 連鎖는 Randum 分布의 理論値와도 一致하며, polybutadiene의 경우와 똑같이 異性化는 Randum하게 일어나는 것을 알 수 있다(그림 12).

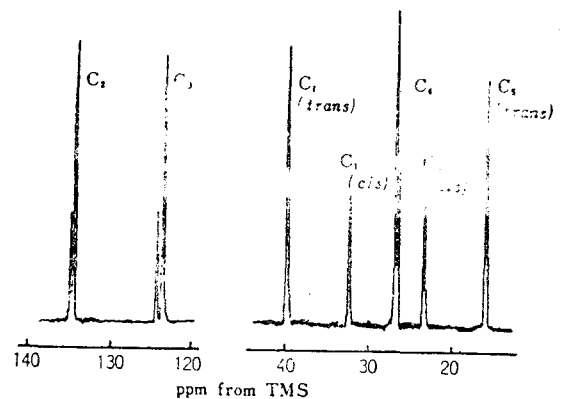


그림 10. cis~trans polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum<sup>31)</sup> (Chicle polyisoprene)

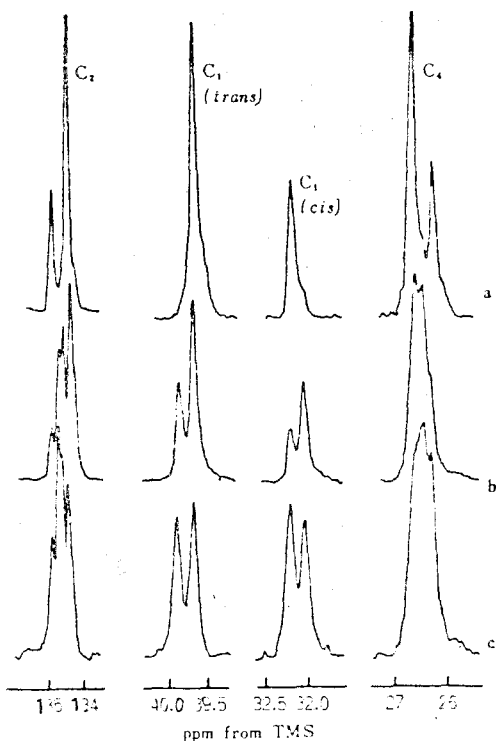


그림 11. cis~trans polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum<sup>31)</sup> (a; Chicle polyisoprene, b; 異性化 Guttapercha c; 異性化천연고무)

表 9. cis-trans polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR signal 歸屬<sup>31)</sup>

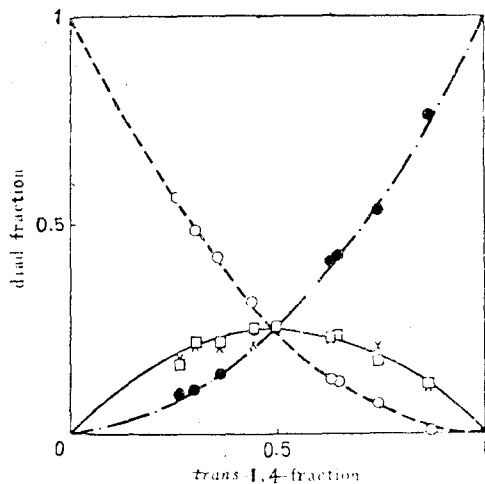
炭素	chemical shift (ppm)			
	trans-trans	trans-cis	cis-trans	cis-cis
$C_1$	39.67	39.91	32.01	32.25
$C_2$	134.38	134.55	134.68	134.85
$C_4$	26.69	~26.55	~26.45	26.36

### 4.3 Cis-1,4~trans-1,4~3,4 連鎖

Ti(OBu)<sub>4</sub>-AlEt<sub>3</sub>觸媒에 의한 polyisoprene은 cis-1,4(64%) 構造로 되며 3,4構造連鎖는 isotactic로 되어 있어<sup>28)</sup> 比較的 單純한 spectrum을 나타낸다(그림 13).

Chemical shift의 計算値를 근거로 하여 歸屬한 各 signal의 強度比는 cis-1,4와 3,4 構造의 Randum分布을 假定한 값과는 一致되지 않으나,  $P_{cc}=0.86$ ,  $P_{cc}=0.49$ 로 한 一次 Markorff 分布와는 잘 一致하는 것이 認定되고 있다(表 10). 이 結果는 이러한 polyisoprene의 水素化物에 對하여 調査한 結果<sup>29)</sup>와도 잘 一致하고 있다.

Cis-1,4~trans-1,4 및 3,4 構造를 포함하는 경우의



● trans-trans      × trans-cis  
○ cis-cis            □ cis-trans

그림 12. cis~rans異性化 polyisoprene의 連鎖分布<sup>31)</sup>

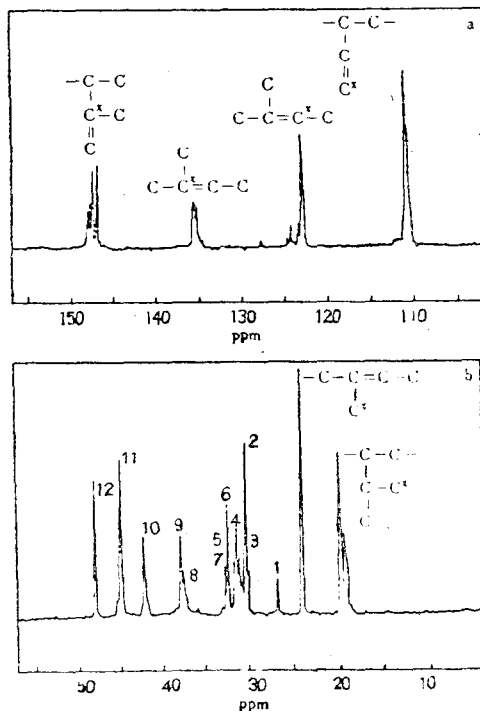


그림 13. 3,4~cis-1,4 polyisoprene의  $C^{13}$ -NMR spectrum<sup>32)</sup>

signal歸屬은 部分重水素化 polyisoprene 및 水添 polyisoprene을 Model로 하여 檢討되고 있다.

3種의 異性構造의 連鎖分布과 結合方向(頭, 尾)을 구하는 것이 가능케 될 것이다.

表 10. 3,4~cis-1,4 polyisoprene C<sup>13</sup>-NMR signal 歸屬의 強度<sup>32)</sup>

signal	連鎖	chemical shift (ppm)		相對強度		
		calc.	Exp.	calc <sup>a</sup>	calc <sup>b</sup>	Exp.
1	C <sub>1</sub> C	26.2	26.2	0.065	0.025	0.023
2	CVC <sub>1</sub> C	30.2	30.0	0.114	0.157	0.172
	VVC <sub>1</sub> C	30.3				
	CVC <sub>1</sub> V	30.3				
	VVC <sub>1</sub> V	30.4				
	CV <sub>1</sub> C	31.1				
3	CV <sub>1</sub> C	31.1	30.8	0.155	0.232	0.231
	VV <sub>1</sub> C	31.5				
4	C <sub>1</sub> VC	32.5	31.5	0.137	0.106	0.118
	C <sub>1</sub> VV	32.5				
5	CC <sub>1</sub> V	32.5	32.1	0.204	0.163	0.134
	CC <sub>1</sub> C	32.4				
6	CV <sub>1</sub> VC	37.0	37.5	0.131	0.083	0.080
	CV <sub>1</sub> VV	37.4				
7	VV <sub>1</sub> VC	37.4	37.8	0.146	0.160	0.170
	VV <sub>1</sub> VV	37.8				
8	CVV <sub>1</sub> VC	42.0	42.1	0.041	0.076	0.071
	CVV <sub>1</sub> VV	42.0				
9	VVV <sub>1</sub> VC	42.0	42.1	0.041	0.076	0.071
	VVV <sub>1</sub> VV	42.1				
10	CVV <sub>1</sub> C	44.1	44.7	0.041	0.076	0.071
	VVV <sub>1</sub> C	44.2				
11	CV <sub>1</sub> VC	44.1	44.2	0.041	0.076	0.071
	CV <sub>1</sub> VV	44.2				
12	CV <sub>1</sub> C	46.3	47.9	0.041	0.076	0.071

calcd<sup>a</sup>; random 分布 계산값  
calcd<sup>b</sup>; 1次 Markorf 分布 계산값

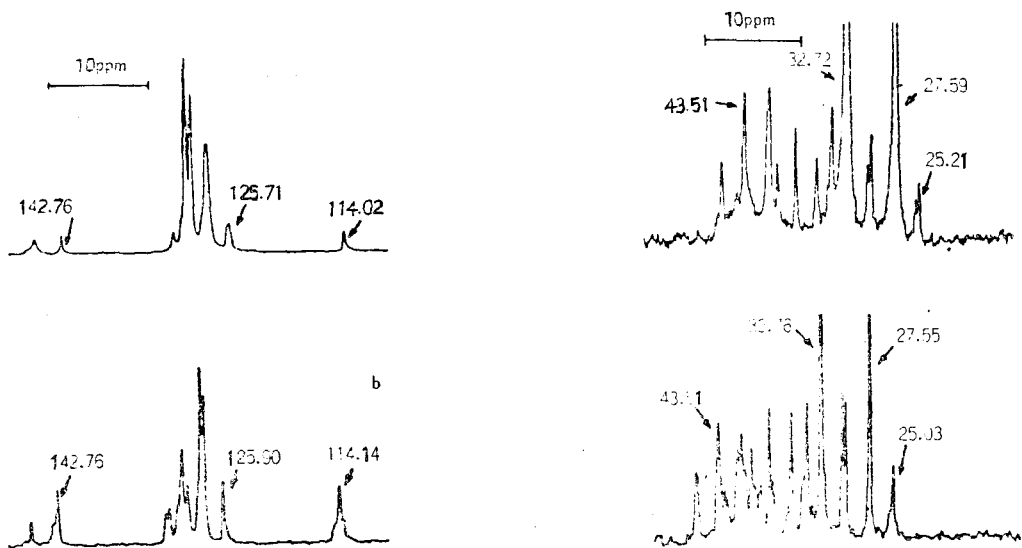


그림 14. Styrene-butadiene copolymer의 C<sup>13</sup>-NMR spectrum<sup>34)</sup>  
(a; n-BuLi 중합 block 공중합체, b; n-BuLi-THF 중합 random 공중합체)

## 5. Butadiene 共重合體

### 5.1 Styrene-butadiene 共重合體

Styrene-butadiene 共重合體의 C<sup>13</sup>-NMR Spectrum에는 butadiene의 cis-1,4, trans-1,4, 1,2, 3 種의 異性構造의 連鎖와 styrene 및 butadiene의 結合方向이 影響을 미친다. 이것들 全部의 triad連鎖는 216種이나 存在하는 것으로서, 各 連鎖中の 炭素가 各 各 相異한 chemical shift를 가진다면 대단히 많은 數의 signal이 나타나게 된다.

實際 styrene-butadiene 共重合體의 spectrum은 複雜하며 많은 數의 signal이 중첩되어 있다(그림 14). 이것을 歸屬하기 위하여서는 styrene과 1,2構造는 모두 頭-尾結合으로 假定하고 連鎖도 dyad로 單純化시켜 主要한 signal 26個와의 對應을 생각하는 方法이 採用되고 있다(표 14)<sup>33)</sup>. 다시 spectrum을 詳細하게 調査하여 低磁場側(-CH, -CH<sub>2</sub> Signal)의 30個 signal을 各 構造의 結合方向을 考慮한 triad連鎖에 있게 되도록 試驗되고 있다.

표 11의 signal歸屬(X~XXVI)을 사용하여 市販 SBR의 連鎖分布를 調査한 結果로서는 s(styrene單位)는 t(trans-1,4單位), s와 이어지기가 쉽고, c(cis-1,4單位), v(1,2單位)와는 이어지기가 매우 어렵고 c는 t와 이어지기 쉽고 s,v와는 이어지기가 힘든 傾向이 있다는 것이 報告되고 있다(표 12)<sup>35)</sup>.

表 11. Styrene-Butadiene 共重合體の C<sup>13</sup>-NMR signal 歸屬<sup>33)</sup>

peak	chemical shift	歸 屬	單 位	diad
I	146.55±0.08	ph, C-1	S	All S-diads
II	143.89±0.08	CH=CH <sub>2</sub>   -CH <sub>2</sub> -CH-	v	All v-diads
III	132.78±0.16	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	c+t	cS, tS, cv, tv
IV	131.39±0.08	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	t	tt, ct, cc, tc
V	130.91±0.08	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	c	cc, ct, tt, tc
VI	129.56±0.12	ph, C-2,6	S	} All S-diads
VII	129.09±0.08	ph, C-3,5	S	
VIII	127.34±0.04	ph, C-4 -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	c+t	
IX	115.87±0.12	CH=CH <sub>2</sub>   -CH <sub>2</sub> -CH-	v	All v-diads
X	47.22±0.04	CH	S	tS, cS
XI	45.00±0.04	CH	v	tv, cv
XII	44.37±0.20	CH <sub>2</sub>	v, S	vS, Sv
XIII	42.62±0.08	CH <sub>2</sub>	S, v	SS, vv
XIVa	41.67±0.04	CH <sub>2</sub>	t	tS
XIVb		+CH	S	SS, vS
XV	40.60±0.20	CH	v	vv, Sv
XVI	39.76±0.08	CH <sub>2</sub>	t	tv
XVII	39.09±0.20	CH <sub>2</sub>	c	cS
XVIII	37.26±0.04	CH <sub>2</sub>	S	St, Sc
XIX	36.90±0.32	CH <sub>2</sub>	c	cv
XX	35.60±0.08	CH <sub>2</sub>	v	vt, vc
XXI	34.25±0.04	CH <sub>2</sub>	t	tt, ct, tt, tc
XXII	32.02±0.08	CH <sub>2</sub>	t	St
XXIII	31.75±0.12	CH <sub>2</sub>	t	vt
XXIV	28.97±0.12	CH <sub>2</sub>	c	cc, ct, cc, tc
XXV	26.87±0.20	CH <sub>2</sub>	c	Sc
XXVI	26.59±0.20	CH <sub>2</sub>	c	vc

s: styrene, c:cis, t: trans, v: 1,2

表 12. styrene-butadiene 共重合體の 連鎖分布<sup>35)</sup>

Sam- ple	styrene vinyl		other vinyl, diads					Other styrene, diads					Block1,4-linked butadiene				% S	% Blocky styrene
	vS	Sv	cv	tv	vv	vt	vc	cS	tS	SS	St	Sc	tt	tc	ct	cc		
1	0.0	0.0	1.6	3.9	0.0	2.8	1.2	0.2	5.3	1.5	3.0	1.4	27.4	18.8	19.9	13.0	6.4	23
2	0.0	0.7	1.9	3.8	0.0	3.2	1.4	1.7	5.8	1.1	3.4	1.6	27.2	17.5	18.7	12.0	7.6	14
3	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0	3.0	1.2	6.0	0.0	9.0	0.0	0.0	26.7	19.5	20.8	15.4	9.0	100
4	2.0	0.3	1.0	9.4	2.2	8.1	0.1	0.6	6.0	3.0	7.9	0.0	49.3	5.3	4.3	0.5	12.0	28
5	0.0	0.8	0.6	5.6	0.0	5.6	1.6	0.0	4.0	7.6	2.3	0.8	23.8	16.4	18.2	12.7	11.2	66
6	0.0	0.0	0.3	6.3	0.0	4.5	1.8	0.0	2.8	12.7	1.8	0.6	27.9	14.8	17.2	9.3	15.2	84
7	0.7	0.0	2.2	11.0	3.5	12.6	3.4	0.0	7.4	9.3	7.1	4.4	15.6	7.9	10.3	5.3	18.6	49
8	0.0	1.1	0.6	5.0	0.0	7.2	1.5	0.0	9.4	16.0	7.3	2.1	18.6	10.7	12.8	7.6	25.6	62
9	2.1	1.7	3.9	3.9	3.6	6.8	2.2	2.9	11.6	18.1	13.2	3.4	10.1	7.6	4.9	4.0	35.5	46
10	0.0	3.4	0.0	6.2	0.0	8.5	3.1	0.0	13.9	22.8	8.9	3.5	10.0	5.7	11.2	2.8	37.6	61
11	0.0	4.3	0.0	2.6	0.0	1.4	1.2	0.0	18.2	52.1	9.7	0.0	5.5	0.0	5.0	0.0	68.3	76
12	0.0	0.8	0.0	5.7	0.0	0.0	0.0	0.0	17.8	10.7	58.0	0.0	3.3	0.6	3.7	0.0	72.7	80

但 이 dyad連鎖를 求하는 方法에는 檢討해야 할 點이 많은 바, 그 例로서 polybutadiene의 경우에는 表示한 바와 같이  $-CH_2$  炭素에 의한 signal은 cis-1,4와 trans-1,4 構造만이 反映되며, cis~trans 連鎖分布는 구할 수 없다.  $-CH_2$  炭素의 signal을 使用하여서 ct 및 tc의 連鎖分率을 計算하는 것은 困難하다고 생각된다. Styrene-butadiene 共重合體의 連鎖分布에 對하여서는 더욱 檢討할 필요가 있다.

## 5.2 Acrylonitril-Butadiene 共重合體

Acrylonitril-butadiene 共重合體는 가장 複雜한 spectrum을 표시한다(그림 15), 各 signal은 butadiene의 trans-1,4와 1,2構造 및 acrylonitril 單位의 連鎖로서 歸屬시키고 있다(표 13)<sup>36)37)</sup>.

表 13. Acrylonitril-Butadiene 共重合體의  $C^{13}$ -NMR signal 歸屬<sup>37)</sup>

signal	$\delta$ (HMDS) ppm	歸 屬
1	140,6	VVC(CH=)
2	138,7	VA(CH=)+AV(CH=)
3	132,4	TTA(CH=)+höhere T-Sequenzen
4	130,6	ATA(CH=)
5	129,9	TTTA(CH=)+VT(CH=)+höhere Sequenzen
6	129,6	ATTA(CH=)
7	128,1	TTT(CH=)
8	126,3	A TTA(CH=)
9	126,2	TTTA(CH=)+VT(CH=)+höhere Sequenzen
10	124,8	ATA(CH=)
11	123,0	TTA(CH=)+höhere T-Sequenzen
12	119,6	A(CN)
13	114,5	VA(CH <sub>2</sub> )+AV(CH <sub>2</sub> )
14	112,6	VV(CH <sub>2</sub> )
15	41,5	VT(CH)
16	36,2	VT(CH <sub>2</sub> )
18	33,1	TA(CH <sub>2</sub> )
19	30,5	TT(CH <sub>2</sub> )
20	29,2	TA(CH+CH <sub>2</sub> )
21	27,9	TA(CH <sub>2</sub> )
22	25,3	CC(CH <sub>2</sub> )
23	23,0	CA(CH <sub>2</sub> )

T; trans-1,4 V; 1,2, C; cis-1,4 A; Acrylonitril

Radical 重合에 의한 acrylonitril-butadiene共重合體에서 butadiene單位가 거의 trans-1,4構造임을 考慮한다면 歸屬는 單純해지며 signal強度比로 부터 acrylonitril單位(A)와 trans-1,4 構造單位(B)와의 triad連鎖를 구할 수 있다. BBB 및 BAB(BBA)의 連

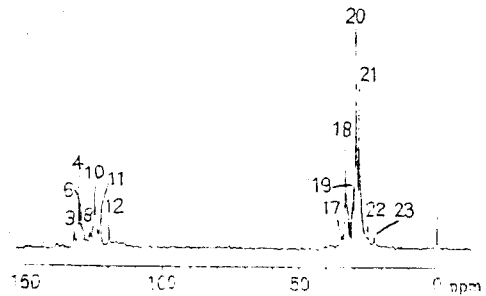


그림 15. Acrylonitril-butadiene copolymer의  $C^{13}$ -NMR spectrum (acrylonitril 42mol%)<sup>37)</sup>

鎖가 減少하면, BAB와 ABA의 交互共重合體가 되는 것이 認定되고 있다<sup>36)</sup>. 이 結果는 兩 monomer의 共重合反應性比( $r_A=0.03$ ,  $r_B=0.18$ )로부터 豫測되며 또한 HMR에 의한 連鎖分布의 測定結果와도 一致되고 있다.

## 5.3 Propylene-butadiene 共重合體

VO(ac ac)<sub>3</sub>-AlEt<sub>3</sub>-AlEt<sub>2</sub>Cl觸媒 또는 TiCl<sub>4</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub>觸媒로 合成한 組成이 1:1인 propylene-butadiene共重合體가 交互構造인지의 如否는 HMR 및 Ozone分解法으로 調査하고 있으나  $C^{13}$ -NMR도 有力한 解析手段이 된다. 이 共重合體의 連鎖分布는 polymer의 水素化物 또는 原狀態의 spectrum에서 調査할 수 있다는 것이 가능하다. VO(ac ac)<sub>3</sub>觸媒에 의한 共重合體는 trans-1,4構造의 butadiene과 propylene의 경우 完全한 交互共重合體이며, 한편 TiCl<sub>4</sub>觸媒에 의한 共重合體는 trans-1,4 butadiene-propylene의 交互連鎖를 82%, cis-1,4 butadiene-propylene의 交互連鎖를 10%, cis-1,4 butadiene單獨重合體를 8% 포함하고 있다는 것을 알았다<sup>38)</sup>.

## 6. 其 他

Cyclollefine의 開環重合에 의한 polyalkenemer는  $[CH=CH-(CH_2)_n]$ 의 一般式으로 나타내는 것과 같이 polybutadiene과 類似的한 炭素核을 가지기 때문에  $C^{13}$ -NMR spectrum도 cis~trans polybutadiene과 비슷하다. polypentenemer<sup>39)</sup>를 비롯하여 各種 polyalkenemer<sup>40)</sup>에 對하여 歸屬이 檢討되고 있다(표 14). 어느 경우에도 cis, trans의 決定에 利用될 수 있다.

이밖에 acrylonitril-isoprene, propylene-isoprene 共重合體에 對하여 signal歸屬이 檢討되고 있다<sup>40)</sup>. Polymer 末端에 水酸基을 가지는 polybutadiene의  $C^{13}$ -NMR 測定도 시험되고 있다<sup>41)</sup>.

지금까지 말한  $C^{13}$ -NMR spectrum은 rubber like

表 14. polyalkenemer의 C<sup>13</sup>-NMR signal歸屬<sup>40)</sup>

n	...-(CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -)...		-CH <sub>2</sub>			
	configo	-C=				
2 <sup>b</sup>	cis	129.7	αβ			
	trans	130.4	27.7(27.5)			
3	cis	130.1	33.1(32.9)	ββ		
	trans	130.7	αγ			
4	cis	(30.2)	27.1(27.0)			
	trans	(130.7)	32.4(32.4)		30.0(29.9)	
6 <sup>c</sup>	cis	130.1	αδ		βγ	
	trans	130.6	-(27.5)			
8 <sup>c</sup>	cis	130.1	-(32.9)			
	trans	130.6	αδ+	βδ+	γδ	
6 <sup>c</sup>	cis	130.1	27.5(27.5)	30.0(29.9)		29.4(29.4)
	trans	130.6	32.9(32.9)			
8 <sup>c</sup>	cis	130.1	αδ+	βδ+	γδ+	δδ+
	trans	130.6	27.5(27.5)	29.9(29.9)	29.5(29.4)	29.9(29.9)

polymer를 적당한 溶媒에 溶解하여 測定한 것이므로 polymer의 경우는 固體狀態에서도 비교적 分解能이 좋은 spectrum을 얻을 수가 있다. styrene-butadiene 共重合體의 경우에는 용액 측정에 가까운 spectrum을 얻는다<sup>42)</sup>. polybutadiene, polyisoprene<sup>43)</sup> 및 butyl rubber에 대하여서는 spin-格子緩和時間 T<sub>1</sub>의 測定이 固體狀態에서 행하여지며 分子운동과의 관계가 考察되고 있다.

引用 文 獻

- 1) P.C. Lanterbuhr, *ibid.*, **26**, 217(1957)
- 2) C.H. Holm, *ibid.*, **26**, 707(1957)
- 3) R.R. Ernst, *ibid.*, **45**, 3845(1966)
- 4) F. Bloch, *phys. Rev.*, **69**, 127(1946)
- 5) E.M. Purcell, et al., *Rhys. Rev.*, **69**, 37(1946)
- 6) J.T. Arnold, *J. Chem. Phys.*, **19**, 507(1951)
- 7) D.M. Grant, E.G. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2984(1974)
- 8) Y. Tanaka, K. Hatada, *J. Polymer Sci.*, A-1, **13**, 2057(1973)
- 9) C.J. Carman, C.E. Wilkes, *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 781(1971)
- 10) C.E. Wilkes, C.J. Carman, R.A. Harrington, *J. Polymer Sci.*, **C43**, 273(1973)
- 11) C.I. Carman, K.C. Barawal, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 705(1975)
- 12) A. Zambelli, G.Gatti, C. Sacchi, W.O. Crain, J.D. Roberts, *Macromolecules*, **4**, 475(1971)
- 13) M.W. Duch, D.M. Grant, *Macromolecules*, **3**, 165(1970)
- 14) V.D. Mochel, *J. Polymer Sci.*, A-1, **10**, 1009(1972)
- 15) F.R. Santee, Jr., L.O. Malotky, M. Morton, *Rubber Chem. Technol.*, **46**, 1156(1973)
- 16) M. Julémont, E. Walckiers, R. Warin, ph. Teyssié, *Makromol. Chem.*, **175**, 1673(1974)
- 17) K-F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H.J. Cantow, R. Strock, *Makromol Chem.*, **170**, 253(1973)
- 18) F. Conti, A. Segre, P. Pini, L. Porri, *Polymer*, **15**, 5(1974)
- 19) Y. Tanaka, H. Sato, M. Ogawa, K. Hatada, Y. Terawaki, *Polymer Letter*, **12**, 369(1974)
- 20) J.C. Randall, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **13**, 1975(1975)
- 21) K-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, *Polymer*, **15**, 612(1974)
- 22) P.T. Suman, D.D. Werstler, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **13**, t963(1975)
- 23) K-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, *Makromol. Chem.*, **175**, 1955(1975)
- 24) K-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, *Polymer*, **16**, 154(1975)
- 25) A.D.H. Clague, J.A.M. Van Broekhoven, J.P.

- Blaaw, *Macromolecules*, 7, 348(1974)
- 26) 荒木, 吉本, 今成, 竹内, 高分子化學, 29, 397(1972)
- 27) Y. Tanaka, H. Sato, A. Ogura, I. Nagoya, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 14, 78(1976)
- 28) Y. Tanaka, H. Sato, *Polymer*, 17, 413(1976)
- 29) W. Schesinger, M. H. Leeper, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 398(1951)
- 30) Y. Tanaka, H. Sato, T. Seimiya, *Polymer J.*, 7, 264(1975)
- 31) Y. Tanaka, H. Sato, *Polymer*, 17, 113(1975)
- 32) W. Gronski, N. Murayama, H-J Cantow, T. Miyamoto, *Polymer*, 17, 358(1976)
- 33) A.R. Katrizky, D.E. Weiss, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 21(1975)
- 34) A.L. Segre, M. Delfin. F. Conti, *Polymer*, 16, 338(1975)
- 35) A.R. Katrizky, D.E. Weiss, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 27(1975)
- 36) A. R. Katrizky, D.E. Weiss, *ibid.*, 1542(1974)
- 37) P. Kuzay, W. Hoffmann, W. Saner, W. Kimmmer, *Faserforschung Textil.*, 26, 219(1975)
- 38) C.J. Carman, *Macromolecules*, 7, 789(1974)
- 39) H.Y. Chen., *Polymer Letters*, 12, 85(1974)
- 40) G.Gatti, A. Carbonaro, *Makromol. Chem.*, 175, 1627(1974)
- 41) K.C. Ramey, M.W. Hayes, A.G. Altenau, *Macromolecules*, 6, 795(1973)
- 42) F. Conti, M. Delfini, A.L. Segre, *Polymer*, 15, 539(1974)
- 43) J. Schaefer, *Macromolecules*, 5, 427(1972)
- 44) R.A. Komoroski, L. Mandelkern, *Polymer Letters*, 14, 253(1976)
- 45) W.O. Crain, Jr. A. Zambelli, J.O. Roberts, *Macromolecules*, 4, 330(1971)

(p. 315에 이어서)

한다.

한편 소비에 있어서 美國市場에 出荷된 老化防止劑는 1977年 基準 고무工業의 50백만달러를 포함한 260백만달러로 推定되며, 플라스틱 業界에서는 1972年の 23.9백만 lb에서 1977년에는 34.4백만lb, 金額으로는 30백만달러 相當이 소비되었다.

有機過酸化物的의 소비는 1972年の 21백만 lb에서 1977년에는 30백만 lb, 金額으로는 45백만달러가 소비되었다. 金額基準의 소비伸張幅은 物量보다 높은데, 이 같은 理由는, 取扱注意, 積送注意, 貯藏注意등에 의한 嚴格한 安全度規制에 의한 稼動費의 增加때문이다. 過酸化물을 많이 利用하는 重合體는 不飽和 폴리에스테르, EPDM, 비닐, 스티렌 및 폴리에틸렌, 실리콘 등이다.

最近 benzoyl peroxide와 methyl ethylketone peroxide의 소비도 全體 有機過酸化物的의 25%를 차지하는 製品이다. Perester類와 alkyl peroxide는 각각 17%의 市場占有率을 가지고 있으며 Lauroyl peroxide, decanoyl peroxide 등이 16%를 占有한

다.

發泡劑의 소비는 1977年 基準 플라스틱 業界에서 160백만파운드, 金額으로 75백만달러 相當이 소비되었다.

國際交易委員會(International Trade Commission)에 의하면, 1972年 基準 有期고무配合劑의 業體數는 25個社라고 하는 바, 이 중에서 總 生産의 50%를 차지하고 있는 것은 3個의 타이어會社, 即 Uniroyal社, Goodyear社 및 Goodrich社이다.

그러나 商業市場에서 支配하고 있는 會社는 上記 會社 外에 American Cyanamid社, du Pont社, Monsanto社 및 Vanderbilt 등의 4個社이다.

#### 參 考 文 獻

1. Charles H.Kline & Co. Inc., The Kline Guide to the Chemical Industry, Dec.30, (1977)
2. Rubber Trends, 78, 2(1978)
3. Cost and Price, CMC發行(日本), Feb.,25(1977)
4. Elastomerics, May(1978)