

〈技術レポート〉

NMR法によるゴムの架橋構造解析

長岡技術科学大学 物質・材料系 (有機材料工学) 准教授 河原成元

1. はじめに

架橋点はゴムを伸張する際に力を支える構造単位であり、精緻に解析する必要がある。とりわけ、加硫ゴムでは架橋点として硫黄に結合している炭素原子の置換基の数および構造を正確に解析し、構造と物性との関係を解明することが望まれる。このような原子オーダーでの構造解析には核磁気共鳴 (NMR) 法が有効である。NMR法ではスペクトルに示されるシグナルの化学シフト, 分裂, カップリング定数および積分強度比や同種核間の相関および異種核間の相関を解析することにより, ゴムの主鎖と末端, 分岐構造および連鎖分布等を解析することが可能である。しかしながら, 運動性の高い主鎖と運動性の低い架橋点とを定量的に解析することは困難であり, 定性的に解析するにしても加硫ゴムが溶媒に溶解できないため測定法が限定されるという問題がある。したがって, 固体, 溶液およびラテックスNMR法の特長をそれぞれ活かしたゴムの架橋構造解析が行われている。本稿では, 溶液NMR法による架橋密度測定, 固体, 溶液およびラテックスNMR法による架橋点の構造解析について述べる。

2. 測定原理

NMR法は, 静磁場の中においた試料にラジオ波を照射することにより原子核の化学的環境を実測する方法である^{1)~3)}。原子核は, 磁気モーメントをもつ磁気系であり, 静磁場中では外部磁場と平行方向と逆平行方向の二つの状態に分かれる

(Zeeman分裂)。このとき, 外部磁場と平行方向の磁気モーメントは逆平行方向の磁気モーメントよりエネルギー的に安定でありかつ数もわずかに多い。したがって, このエネルギー準位の差を求めることにより, 観測核の化学的環境を理解することができる。しかしながら, 磁気モーメントはZeeman分裂のエネルギー準位差 (H_z) だけでなく式 (1) で表されるように双極子-双極子相互作用 (H_D), 化学シフトの異方性 (H_{CSA}), 核四極子 (H_Q) 等に依存する。

$$\begin{aligned} \psi E &= \psi H \\ H &= H_z + H_D + H_{CSA} + H_Q + \Lambda \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

したがって, 高分解能測定を行うためには, H_D , H_{CSA} , H_Q 等の効果を小さくし, H_z を測定することが重要になる。

ゴムは, 運動性の高い主鎖と運動性の低い架橋点から構成される不均一材料である⁴⁾。室温ではゴムの活発な分子運動のため, 式 (2) に示すハミルトニアン⁵⁾の H_D は小さくなるが, 架橋による不均一性のため H_D をゼロにすることはできない^{4)~8)}。例えば, 架橋点間分子量の分布, 絡み合い, ダングリング鎖およびループ鎖の効果により, H_D は複雑になる⁸⁾。さらに, 架橋による不均一性は化学シフトの異方性の項 (H_{CSA})にも影響を及ぼすため, H_{CSA} の平均化を困難にする。それ故, NMRスペクトルに示されるシグナルは広幅化し⁹⁾, 緩和時間は未加硫ゴムのそれより短くなる¹⁰⁾。したがって, H_D や半値幅または緩和時間を測定することにより架橋密度を評価することが可能になる。

$$H_D = \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j \eta^2}{r_{ij}^3} ((3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \times (I_i I_j - 3 I_{iz} I_{jz}))$$

$$H_{CSA} = \gamma \eta (B_x, B_y, B_z) \begin{pmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2)$$

ゴムについて高分解能NMRスペクトルを得るためには、架橋による不均一性を考慮し、 H_D や H_{CSA} をそれぞれ相殺および平均化する方法を考えなければならない。ラテックスは、高分子の固体粒子が水に分散した不均一系であり、粒径数十nm～数μmの分散質が並進運動や回転運動をし

ている。それ故、分散質内部に存在する高分子の運動が拘束されていても、分散質が運動することにより拘束された不均一構造に起因する問題を解決できると考えられる^{11), 12)}。

3. 架橋密度

NMRスペクトルの緩和時間およびシグナルの半値幅は架橋密度に依存する。図1に加硫天然ゴムのスピン-格子緩和時間(T_2)の架橋密度への依存性を示す⁸⁾。 T_2 は架橋密度が高くなるほど短くなる。しかしながら、 T_2 は架橋密度に対して複

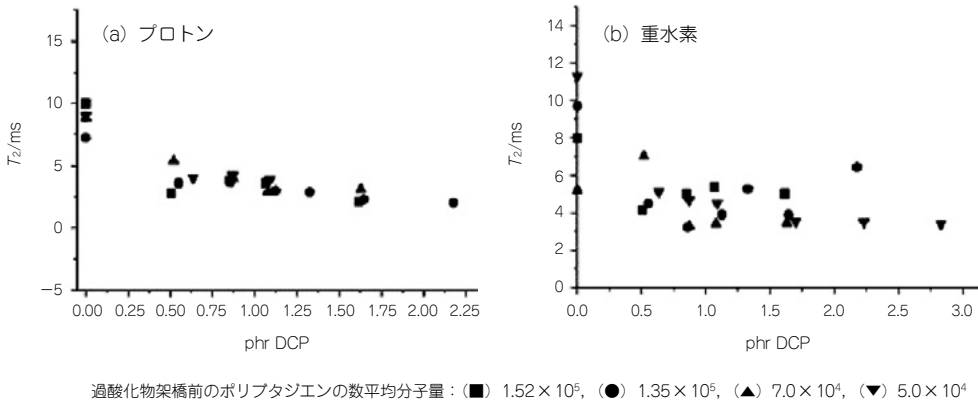


図1 ポリブタジエンの T_2 のジクミルベルオキシ (DCP) 量依存性

表1 膨潤度および弾性率から見積もった架橋密度と T_2 の値から見積もった架橋密度

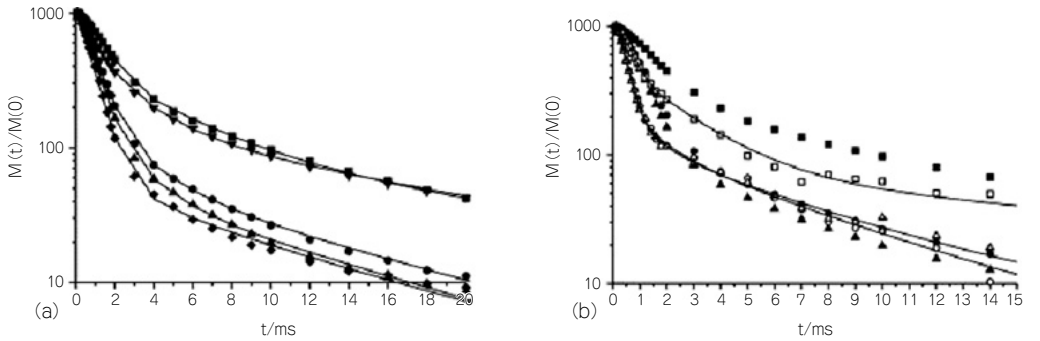
Sample	Amount of DCP (phr)	M_c (mechan) (g/mol)	M_c (1H nmr) (g/mol)	M_c (2H nmr) (g/mol)	G' -modulus(MPa)
A-05	0.5	7590	8000	8200	0.6
A-08	0.8	5180	5000	4500	1.23
A-10	1	3230	4000	4260	—
A-12	1.2	2550	5300	5250	—
A-15	1.5	3310	3400	3650	1.58
A-20	2	2490	2200	1800	—
A-25	2.5	1330	1400	1150	—
A-30	3	1060	1300	930	4.2
B-05	0.506	—	10800	7240	—
C-05	0.55	3000	3040	5100	—
D-05	0.52	7200	5300	7760	1.13
E-05	0.635	5000	4700	6270	1.09

過酸化架橋前のポリブタジエンの数平均分子量：(A) 1.90×10^5 , (B) 1.52×10^5 , (C) 1.35×10^5 , (D) 7.0×10^4 , (E) 5.0×10^4
 M_c (mechan)：膨潤度および弾性率から見積もった架橋密度 M_c (1H nmr), M_c (2H nmr)： T_2 の値から見積もった架橋密度

雑に変化しており、架橋密度以外の因子からの影響を受けていることが考えられる。表1に膨潤度および弾性率から見積もった架橋密度と T_2 の値から見積もった架橋密度をそれぞれ示す。膨潤度および弾性率から見積もった架橋密度と T_2 の値から

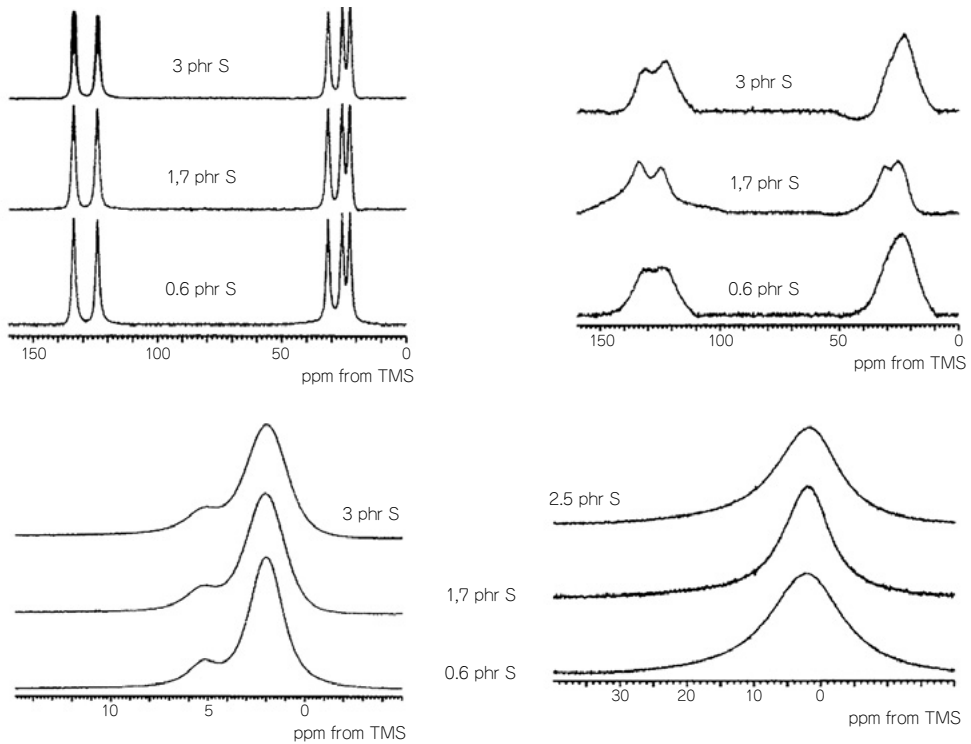
見積もった架橋密度の値は同程度であり、緩和時間は架橋密度測定に有効であることがわかる。

図2に T_2 測定におけるエコーのシグナル強度の時間発展を示す。シグナル強度は時間に対して単純に変化するのではなく、いくつかの緩和成分に



DCP量：(■) 0.5phr, (●) 0.8phr, (▲) 1.0phr, (▼) 1.2phr 過酸化物架橋前のポリブタジエンの数平均分子量：(■) 1.90×10^5

図2 ポリブタジエンのエコー強度のジクミルペルオキシド (DCP) 量依存性



(上) ^{13}C -NMR スペクトル, (下) ^1H -NMR スペクトル
加硫前の数平均分子量：(右) 2.49×10^5 , (左) 6.5×10^4

図3 加硫天然ゴムの半値幅 ($\nu_{1/2}$) の架橋密度依存性

分けられることがわかる。これらの成分は網目鎖、ダングリング鎖およびループ鎖に対応付けられている⁹⁾。

図3に加硫天然ゴムの半値幅 ($\nu_{1/2}$) の架橋密度依存性を示す⁹⁾。 $\nu_{1/2}$ の値は架橋密度が高くなるほど大きくなっており、加硫ゴムが不均一になっていることがわかる。加硫天然ゴムおよび加硫SBRの半値幅を架橋密度に対してプロットすることにより検量線を作成し、ブレンドの半値幅から天然ゴムとSBRの架橋密度をそれぞれ求めることが可能である^{13), 14)}。

4. 架橋点の構造解析

固体NMR法では、固体試料の緩慢な分子運動による H_D や H_{CSA} 等の効果を小さくし、高分解能スペクトルを得るためにマジック核回転 (MAS)、高出力デカップリング (DD) および交差分極 (CP) が適用されている。ゴムは結晶やガラスのように室温での分子運動が凍結されていないが、溶液のように活発に運動しているわけではないため、MASおよびDDにより高分解能スペクトルが得られている。この場合、異種核間の相関を求めることは溶液NMR法のように容易ではない。さらに、ゴムを加硫すると図2および図3に示すように T_2 は短くなり半値幅の値は大きくなるため、固体NMR法により定量的な情報を得るためには工夫が必要になる。以下に、加硫天然ゴムおよび加硫ポリブタジエンの架橋点の構造解析を例示する。

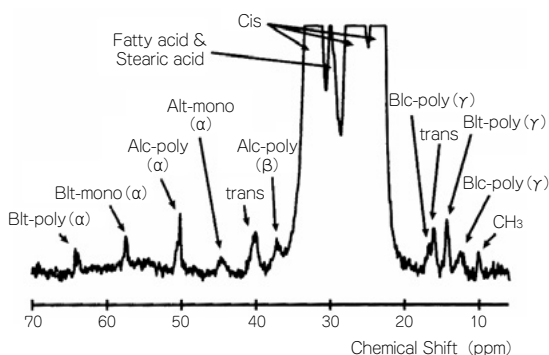


図4 加硫天然ゴムの固体¹³C-NMRスペクトル

4.1 加硫天然ゴム

図4に加硫天然ゴムの固体¹³C-NMRスペクトルを示す¹⁵⁾。40ppmから70ppmの領域に未加硫天然ゴムのスペクトルにはないシグナルが加硫後に現れている。これらのシグナルはそのままでは帰属できないため、加硫反応機構に基づいて架橋点の構造を推定し¹⁶⁾、化学シフトの推定計算値を算出するなどの工夫をしなければならない^{15), 17)~20)}。しかしながら、推定構造に基づいて推定計算値を算出する場合、誤った結論を導く恐れがあるため、実証的な測定方法を用いるシグナルの帰属を行う必要がある。

ラテックスNMR法では、溶液NMR法のパルス系列をそのまま適用できるため、異種核間の相関を求めることにより実証的に構造を決定することが可能である^{11), 12)}。図5に加硫天然ゴムのラテックス¹³C-NMRスペクトルの飽和領域を拡大して示す。加硫が12時間以上の加硫天然ゴムのスペクトルには、未加硫天然ゴムのスペクトルには示されない微小なシグナルが44ppmおよび57ppm付近に検出される。これらのシグナルはDEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) 測定やAPT (Attached Proton Test) 測定等の溶液NMR法のパルス系列を適用するこ

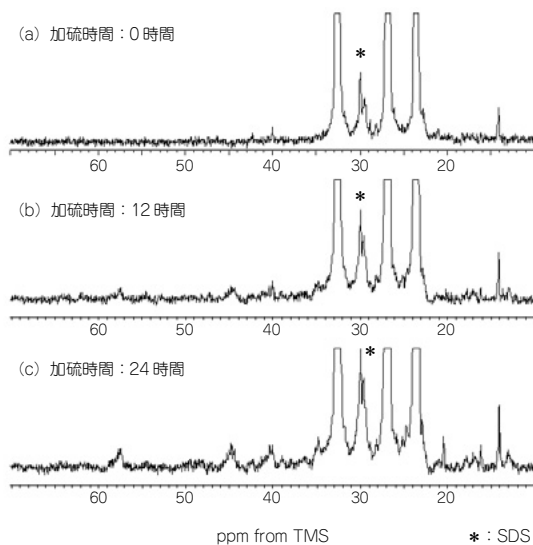


図5 加硫天然ゴムラテックスの¹³C-NMRスペクトル

とにより帰属することが可能である。

^{13}C -NMR法におけるDEPT測定およびAPT測定では CH_3 , CH_2 , CH および C (4級炭素)を区別することができる。DEPT135測定では、スペクトルにおいて CH_3 および CH は上向きに、 CH_2 は下向きにシグナルが示され、4級炭素は消失する。一方、APT測定では CH_2 および4級炭素は上向きに、 CH および CH_3 は下向きに示される。図6に24時間加硫した天然ゴムラテックスのDEPT135スペクトルおよびAPTスペクトルを示す^{21)~23)}。DEPT135測定により得られたスペクトルでは44ppmのシグナルは下向きに示され、57ppmのシグナルは消失している。一方、APT測定では44ppmのシグナルは上向きに示され、57ppmのシグナルは上向きおよび下向きのどちらにもシグナルが示されている。したがって、44ppmのシグナルは CH_2 、57ppmのシグナルは CH および4級炭素が重なっていることがわかる。

加硫天然ゴムのラテックスNMRスペクトルに示されるシグナルの帰属は、モデル化合物である液状ポリイソプレンを加硫してから溶液NMR測定することにより確認することができる。図7に加硫液状ポリイソプレンの溶液NMR法により得られたHETCORスペクトルの0~5ppm領域およ

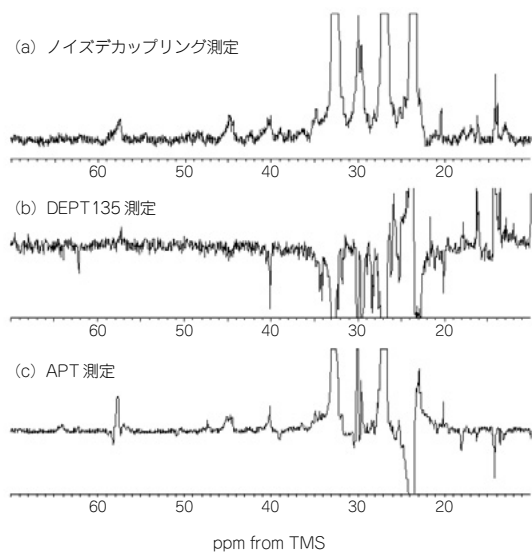


図6 加硫天然ゴムラテックスのDEPT135測定およびAPT測定により得られた ^{13}C -NMRスペクトル

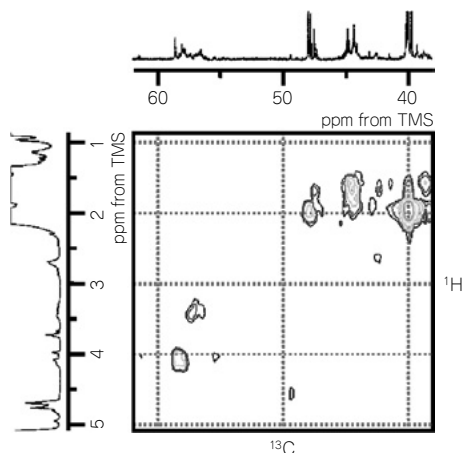


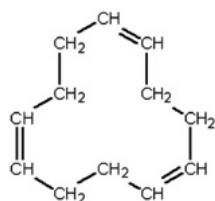
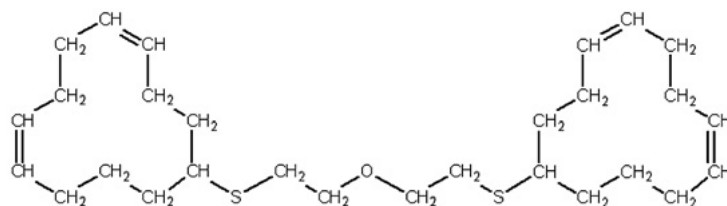
図7 加硫液状ポリイソプレンの溶液NMR法により得られた ^{13}C - ^1H HETCORスペクトル

び30~70ppm領域を拡大して示す²³⁾。45ppmおよび48ppm付近のシグナルはDEPT135測定により CH_2 と帰属された1.5ppmの ^1H と相関があり、58ppm付近のシグナルは3.3ppmおよび4.1ppmの CH と帰属された ^1H と相関がある。さらに、HMBC測定を行うことにより、44ppmのシグナルは CH_2 、57ppmのシグナルは CH および4級炭素が重なっていることが確認できる。

このように、加硫天然ゴムの架橋点の構造は、ラテックスNMR法およびモデル化合物を用いる溶液NMR法により、実証的に解析することが可能である。

4.2 加硫ポリブタジエン

加硫ポリブタジエンの架橋点の構造は、図8(a)に示す *cis, cis, cis*-1, 5, 9-cyclododecatrieneをモデルとして用いることができるため、固体NMR法および溶液NMR法により解析することが可能である^{24)~26)}。まず、*cis, cis, cis*-1, 5, 9-cyclododecatrieneに1-oxa-4, 5-dithiacycloheptaneを反応させてから溶液NMR法におけるDEPT測定、HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Coherence) 測定およびHMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) 測定を行い、硫黄に結合した炭素の置換基の数、炭素と水素の相関および2個または3個先の炭素と水素との相関をそれぞれ求める²⁴⁾。この結果に基づいて、シグナル

(a) *cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatriene(b) *cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatriene と 1-oxa-4,5-dithiacycloheptane との反応性生物図8 *cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatriene および *cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatriene と 1-oxa-4,5-dithiacycloheptane との反応性生物

は表2に示すように帰属され、図8 (b) の化合物が生成していることが予想できる。さらに、hexyl disulfideをグラフトしたポリブタジエンを溶液NMR法で同様に解析することや1, 2-dithia-cyclooctaneおよび2, 3, 12, 13-tetrathia-[4, 4']-metacyclophaneをポリブタジエンに反応させてからマジック角回転を適用した固体NMR法におけるHETCOR (Heteronuclear Correlation) 測定や $C_2D_2C_{14}$ で膨潤した試料のCOSY (Correlation Spectroscopy) 測定, TOCSY (Total Correlation Spectroscopy) 測定によりスペクトルにおけるシグナルが実証的に帰属される²⁵⁾。これらの測定結果に基づいて、 S_8 とN-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfideまたはtetramethyl thiuram disulfideをポリブタジエンに反応させてからマジック角回転を適用した固体NMR法により、 S_8 とN-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfideを用いる加硫では主に二重結合の転位を伴うブタジエン単位と硫黄との反応および主鎖の改質が起こり、tetramethyl thiuram disulfideを用いる加硫ではブタジエン単位のアリル位に硫黄が結合する反応が起こる²⁷⁾ことが結論として導かれている²⁶⁾。

表2 *cis,cis,cis*-1,5,9-cyclododecatriene と 1-oxa-4,5-dithiacycloheptane との反応生成物の化学シフト

atom	1H shift (ppm)	^{13}C shift (ppm)	^{13}C calcd shift (ppm)
1	2.75	41.5	44.6
2	1.10 (ax) 1.80 (eq)	29.3	33.1
3	1.3 1.9	23.8	28.0
4	2.1	28.0	28.7
5	5.22	129.8	128.9
6	5.40	130.1	128.1
7	1.95	27.7	26.6
8	2.05	28.0	26.6
9	5.45	129.8	128.1
10	5.20	130.1	129.0
11	2.30 1.80	24.1	25.1
12	1.55 (ax) 1.81 (eq)	35.2	34.1
1'	2.65 2.66	27.8	32.7
2'	3.50	70.7	70.1

a Key: ax, axial; eq, equatorial

5. おわりに

NMR法による加硫天然ゴムの架橋点の構造解析には1980年代から固体¹³C-NMR法が適用され、加硫により新たに示されたシグナルが硫黄と結合した3級炭素であると推定された。しかしながら、ラテックス¹³C-NMR法を用いて、新たに構造解析を行ったところ、44ppmのシグナルはCH₂、57ppmのシグナルはCHおよび4級炭素が重なっていることが明らかとなった。これを皮切りに加硫天然ゴムの架橋点の構造解析に関する研究が飛躍的に発展することを期待する。

参考文献

- 1) Bovey, F. A., "NMR of Polymers", Academic Press, 1996.
- 2) 北丸竜三, "核磁気共鳴の基礎と原理", 共立出版, 1987
- 3) Ando, I., Asakura, T. "Solid State NMR of Polymers", Elsevier Science, 1998.
- 4) Wang, M., Bertmer, M., Demco, D. E., Blumich, B., J. Phys. Chem., B, 108, 10911 (2004).
- 5) Cohen-addad, J. P., Vogin, R., Phys. Rev. Lett., 33, 940 (1974).
- 6) Saalwachter, K., Herrero, B., Lopez-Manchado, M. A., Macromolecules, 38, 9650 (2005).
- 7) Maxwell, R. S., Chinn, S. C., Solyom, D., Cohenour, R., Macromolecules, 38, 7026 (2005).
- 8) Menge, H., Hotopf, S., Heuert, U., Schneider, H., Polymer, 41, 3019 (2000).
- 9) Kluppel, M., Menge, H., Schmidt, H., Schneider, H., Shuster, R. H., Macromolecules, 34, 8107 (2001).
- 10) Simon, G., Baumann, K., Gronski, W., Macromolecules, 25, 3624 (1992).
- 11) Kawahara, S., Bushimata, S., Sugiyama, T., Hashimoto, C., Tanaka, Y., *Rubber Chem. Technol.*, 72, 844 (1999).
- 12) Kawahara, S., Washino, K., Morita, T., Tanaka, Y., Isono, Y., *Rubber Chem. Technol.*, 74, 295 (2001).
- 13) Brown, P. S., Tinker, A. J., J. nat. Rubb. Res., 5, 286 (1990).
- 14) Tinker, A. J., Jones, K. P., "Blends of Natural Rubber", Chapman & Hall, Ch4, 1998.
- 15) Patterson, D. J., Koenigh, J. L., Shelton, J. R., Rubber Chem. Technol., 56, 971 (1983).
- 16) Coran, A. Y., in "Science and Technology of Rubber", 2nd Ed., Mark, J. E.; Erman, B.; Eirich, F. R., Eds., Academic Press, San Diego, Chapter 7 (1994).
- 17) Mori, M., Koenigh, J. L., Rubber Chem. Technol., 68, 551 (1995).
- 18) Mori, M., Koenigh, J. L., Rubber Chem. Technol., 70, 671 (1997).
- 19) Mori, M., Koenigh, J. L., J. Appl. Polym. Sci., 70, 1391 (1998).
- 20) 森麻樹夫, Koenig, J. L., 日ゴム協誌, 71, 68 (1998).
- 21) 宇川仁太・酒井潤一郎・河原成元・五十野善信・大原利一郎, 日ゴム協誌, 78, 331 (2005).
- 22) Ukawa, J., Kawahara, S., Sakai, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, in press.
- 23) 宇川仁太・河原成元, 日ゴム協誌, 79, 562 (2006).
- 24) Seyger, R. M., Hulst, R., van Duynhoven, J. P. M., Winters, R., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., Bantjes, A., Macromolecules, 32, 7504 (1999).
- 25) Hulst, R., Seyger, R. M., van Duynhoven, J. P. M., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., Bantjes, A., Macromolecules, 32, 7509 (1999).
- 26) Hulst, R., Seyger, R. M., van Duynhoven, J. P. M., van der Does, L., Noordermeer, J. W. M., Bantjes, A., Macromolecules, 32, 7521 (1999).
- 27) Smith, S. R., Koenig, J. L., Rubber Chem. Technol., 65, 176 (1992).

筆者紹介



河原成元 (かわはら せいいち)

長岡技術科学大学

物質・材料系 (有機材料工学) 准教授
博士 (工学)