<研究論文>

(受理：平成 24 年 3 月 12 日)

スピンスピン緩和スペクトルによる架橋天然ゴムの解析

岩 蒨 仁*・日笠 茂樹*

要 旨

イオウあるいはパーオキサイドによって架橋した天然ゴム (NR) の高次構造, およびカーボンブラック (CB) の充てんによる構造変化をパルス法 NMR によって評価した。プロトンのスピンスピン緩和の減衰曲線 $M(t)$ を, ガウス型の減衰の重ね合わせとみなし, 計算プログラムによって緩和スペクトルを求め, 構造を解析した。重水素化トルエンによって膨潤させた試料のパルス法 NMR 測定を行うことで, 構造の差を明瞭にとらえることができた。パーオキサイド架橋した NR は, イオウによって架橋した NR に比べて分子運動が活発な欠陥成分が多いため, 引張強度が低くなると推測された。CB 充てんによる力学物性の向上は, パーオキサイド架橋系で顕著に見られた。CB 充てんによるパーオキサイド架橋 NR の緩和スペクトルの変化は, 欠陥成分の減少として現れた。CB 充てんによってスペクトルの形状はイオウ架橋 NR に近づくことが明らかとなった。

1. 緒 言

植物由来の素材である天然ゴム (NR) は, 粘着剤, 接着剤の原料であるとともに, その優れた力学物性から各種分野のゴム製品の原料として広く用いられている。また, 近年の環境意識の高まりから, カーボンニュートラルなバイオマス資源としても注目されており, 今後も工業的に重要な役割を担っていくと考えられる。しかしながら, その物性の源となる構造については未だ不明な点があり, 現在も活発に議論されている。

NR の構造解析において, 有効な手段のひとつであるのがパルス法 NMR である。NR とカーボンブラック (CB) の界面で形成されるバウンドラバーの解析では, 四塩化炭素で膨潤させたバウンドラバーのスピンスピン緩和時間 (T_2) 測定によって, 不動化された成分の量が膨潤によって変化しないことが示され, CB とゴム分子鎖がきわめて強く相互作用していることが明らかされた¹⁾。伸長に伴う変化ではマトリックスゴムからの T_2 信号に加えて T_2 が $10\ \mu\text{s}$ 程度の分子運動が極めて低い成分が観測されるようになり, この短い T_2 成分が伸長によって生成した結晶に対応することも明らかにされている^{2,3)}。NR の伸長結晶

化については X 線によって検討されることが多く, 現在では高輝度のシンクロトロン放射光を用いたリアルタイム測定も行われているが⁴⁻⁶⁾, X 線では結晶化や配向した分子鎖からの情報しか得ることができないのに対して, パルス法 NMR では結晶以外のマトリックスゴムの情報を得ることができる点は有利である。著者らは加硫 NR の不均質構造をパルス法 NMR で確認し, 伸長による変形は分子運動が低い成分に比べて分子運動性が高い成分 (橋かけ欠陥部) で著しく, 伸長結晶化は分子運動性の高い分子鎖が変形しなくなった後で進行することを明らかにした⁷⁾。

このことは, 試料に加えられた応力が橋かけ欠陥部に集中すること, 橋かけ欠陥部の挙動が伸長結晶化に密接に関与していることを示唆しており, バウンドラバーや伸長による結晶などの分子運動性の低い成分だけでなく, NR を構成する成分全体を見直す必要があると思われる。そのためには, NMR の緩和挙動から T_2 やその分率を求めるだけではなく, 緩和スペクトルとして T_2 の分布を求めて可視化するのが有効であると考えられる。緩和スペクトルの算出については, 浦濱によって提案され, 粘着剤の解析に応用されている⁸⁾。著者らは, スピンスピン緩和の減衰曲線 $M(t)$ をガウス型の減衰 ($W = 2$) の重ね合わせとみなして緩和スペクトルを求める方法を提案し, 天然ゴム (NR) の素練りによる構造変化を解析した結果, 素練りによって末端鎖と緩やかな絡み合いが増加し, 分子運動が活発になることを明らかにした⁹⁾。このような新規手法を用いて,

* 岡山県工業技術センター
岡山市北区芳賀 5301 〒701-1296
(原稿受付日：平成 24 年 2 月 15 日)

あらためてNRの解析を行うことによって、NRの構造について新たな知見を得ることができると期待される。

本研究では、イオウ架橋(S架橋)したNR、パーオキサイド架橋(PO架橋)したNR、およびCBを充てんしてS架橋あるいはPO架橋したNRについてパルス法NMR測定による評価を行った。S架橋したNRは自己補強性を示し、多くの合成ゴムで顕著に見られるカーボンブラック(CB)による補強をほとんど示さない。一方、PO架橋したNRは強度に乏しく、後述するようにカーボンブラックによる補強効果が大い。したがって、S架橋NRとPO架橋NRを比較することによって、強度を発現するための構造について情報を得ることができ、また、PO架橋NRにCBを充てんすることによる構造変化から、CBの補強効果について情報を得ることができると考えられる。著者らが考案したスピンスピン緩和のガウス展開を適用し、構造を解析したところ、重水素化溶媒で膨潤した試料について求めた緩和スペクトルにS架橋とPO架橋の差が明瞭に現れることが明らかとなり、さらにCB充てんによる構造変化をとらえることができたので報告する。

2. 実験

2.1 試料

NRはSMR-CV60を用いた。ロール表面温度293 Kに調整した6インチオープンロールを用いて、Table 1の配合で混練を行った。混練した配合物をS架橋系は423 Kで、PO架橋系は448 Kでプレス架橋し、約2 mm厚の架橋シートを得た。

2.2 物性測定

引張試験は試料シートからJIS3号ダンベル形に打ち抜

き、296 Kにて500 mm/minの速度で伸張を行い、100%伸長応力(M_{100})、引張強さ(T_B)および破断伸び(E_B)を求めた。架橋密度を算出するための膨潤試験は、ベンゼンを溶媒として行い、298 Kで72時間浸せきした後の平衡膨潤率を求め、修正Flory-Rehnerの式¹⁰⁾を用いて見かけの網目鎖濃度(ν_s)を算出した。

2.3 パルス法NMR測定

パルス法NMRの測定は、日本電子製JMN-MU25(観測核;¹H, 共鳴周波数;25 MHz)を用いて、乾燥状態の試料および重水素化トルエンによって膨潤した試料について323 Kで測定を行った。膨潤試料については、ゾル分を取り除くため溶媒交換を3回行い、交換した溶媒をパルス法NMR測定して、ゾル分による信号が観測されないことを確認した。パルス系列はハーンエコー法を用い、エコーの減衰曲線から $M(t)$ を求めた。 $M(t)$ にワイブル関数を適用して、2成分に分離し、さらに分離した各成分をガウス展開することで緩和スペクトルを求めた。緩和スペクトル算出方法の詳細については前報を参照されたい⁹⁾。

3. 結果

3.1 力学物性

Table 1に各試料の引張試験の結果と膨潤法で求めた網目鎖濃度 ν_s を示す。S架橋系、PO架橋系ともに架橋剤の配合量の増加とともに ν_s 、 M_{100} は増大し、 E_B は低下した。これらの物性値の変化は、架橋密度の変化を表しており¹¹⁾、この場合、全てが架橋密度の増大を示している。 T_B はS架橋系ではすべて20 MPaを超える高強度を示したが、PO架橋系では最大でも10 MPa程度であった。架橋系の違いによる差を、同程度の ν_s であるS-1とP-1、あるいは

Table 1 Formulations and properties of NR samples.

Sample	S-1	S-2	S-3	S-4	S-2L	S-2CB	P-1	P-2	P-3	P-4	P-2CB
SMR-CV60	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
HAF-CB	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	40
Stearic acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Sulfur	1	2	3	4	2	2	-	-	-	-	-
Peroxide	-	-	-	-	-	-	1	2	3	4	2
Accelerator	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Antioxidant	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Mixing temp.	343 K	343 K	343 K	343 K	293 K	343 K	343 K	343 K	343 K	343 K	343 K
ν_s (mol/m ³)	98	143	174	198	122	257	96	200	330	482	316
T_B [MPa]	25.0	29.2	29.9	27.5	21.8	31.2	10.9	9.5	1.7	1.3	18.2
E_B [%]	1172	975	909	778	679	536	692	406	102	49	229
M_{100} [MPa]	0.7	0.9	1.1	1.3	0.8	2.7	0.6	1.1	1.7	-	3.8

はS-4とP-2で比較すると、S架橋系の方が明らかに E_B および T_B が大きく、破壊特性が優れていた。

CBの充てんによる変化をS-2とS-2CB、およびP-2とP-2CBで見ると、架橋系によらず M_{100} は増大し、 E_B は低下した。 T_B の変化はS架橋系では1.05倍であったが、PO架橋系では1.91倍となり、顕著な補強効果が認められた。

S-2LはS-2と配合が同じで混練温度のみ異なるが、 ν_s 、 M_{100} 、 E_B 、および T_B の全てが低下した。

3.2 乾燥状態での緩和スペクトル

Fig. 1に乾燥状態でのNMR測定結果から求めた、S-4、P-2、P-2CBの緩和スペクトルを示す。前報⁹⁾では、ワイブル関数を用いて求めた T_2 とガウス展開した T_2 を区別するために、スペクトルの横軸を τ_j 、縦軸を C_j で表していたが、本研究では本来の意味するところである T_2 の分布として表している。S-4とP-2は、膨潤法で求めた網目鎖濃度 ν_s がほぼ同じ試料である。S-4は 10^{-3} s付近にメインのピークが見られ、さらに長時間側の 10^{-2} s付近までにブロードで小さなピークが見られた。P-2の緩和スペクトルもS-4と同様にメインのピークとさらに長時

Fig. 1 Relaxation spectra for S-4, P-2, and P-2CB in dry state.

Fig. 2 Relaxation spectrum for S-4 which was in dry or swollen by deuterated toluene.

間側のピークからなるが、S-4と比べて各ピークは長時間側に広がった。P-2とPOが同量でCBを40 phr充てんしたP-2CBの緩和スペクトルは、メインの分布がP-2より若干長時間にシフトしたが、ほぼP-2と一致した。乾燥状態での緩和スペクトルにはPO架橋系で顕著に見られたCB充てんによる補強効果は反映されなかった。

3.3 膨潤状態での緩和スペクトル

Fig. 2に、乾燥下および重水素化トルエンによる膨潤下における、S-4の緩和スペクトルを示す。膨潤によって、長時間側のピークはさらに長時間側にシフトするとともに、乾燥下に比べて存在比が顕著に増大した。短時間側の主ピークは短時間側と長時間側の両方に広がった。

Fig. 3およびFig. 4に重水素化トルエンによって膨潤したS架橋NRおよびPO架橋NRの緩和スペクトルを示す。Fig. 3のS架橋系では、短時間側のメインピークと長時間側のピークの存在比があまり変化せず、網目鎖濃度の増大に伴って、分布が短時間側にシフトした。一方、Fig. 4のPO架橋系では、網目鎖濃度の増大とともに分布

Fig. 3 Relaxation spectrum for sulfur-crosslinked samples which were swollen by deuterated toluene.

Fig. 4 Relaxation spectrum for peroxide-crosslinked samples which were swollen by deuterated toluene.

Fig. 5 Relaxation spectra for S-4, P-2, and P-2CB which were swollen by deuterated toluene.

Fig. 6 Relaxation spectra for S-2, S-2L, and S-2CB which were swollen by deuterated toluene.

が短時間側にシフトする点はS架橋系と同様であるが、短時間側のメインピークと長時間側のピークの存在比が網目鎖濃度によって大きく変化し、網目鎖密度が低いほど長時間側のピークが大きくなった。

Fig. 5 に重水素化トルエンによって膨潤したS-4, P-2, およびP-2CBの緩和スペクトルを示す。Fig. 1の乾燥状態のスペクトルと異なり、膨潤試料のスペクトルには架橋系による構造の差、およびCB充てんによる構造の差が明確に現れた。P-2はS-4と比較してメインのピークの短時間側の分布が少なく、ピークの大きさもS-4より小さかった。逆に長時間側のピークはP-2の方がS-4より大きくなり、長時間側への拡がりが見られた。P-2CBのスペクトルは、S-4のスペクトルを長時間側にシフトさせたような形となり、メインピークの位置はP-2と同様であるがP-2より存在比が大きく、長時間側のピークはP-2より明らかに小さくなるとともにP-2より短時間側にシフトした。

Fig. 6 に重水素化トルエンによって膨潤したS-2, S-2L, およびS-2CBの緩和スペクトルを示す。S-2と混練温度のみ異なるS-2Lでは、メインのピークが小さくなり、長時間側のピークは長時間側にシフトするとともに大きくなった。S-2CBはS-2と同様の分布のまま、全体が長時間側にシフトし、P架橋系のようにCB充てんによる顕著な変化は見られなかった。

3.4 膨潤による緩和スペクトルの変化量

Fig. 7 に純ゴムの ν_s と、膨潤によって T_2 が短くなった成分の総量(A_{short})の関係を示す。 A_{short} は、Fig. 2においてメインピークの短時間側で膨潤前後のスペクトルで囲まれる領域の面積にあたる。PO架橋系の A_{short} は ν_s の増大とともに減少する傾向を示し、同程度の ν_s では明らかにS架橋系よりも少なくなった。Fig. 8に A_{short} と T_B および E_B の関係を示す。 T_B および E_B は、架橋系や混練条件にかかわらず、 A_{short} の増加とともに大きくなった。

Fig. 7 Relationships between ν_s and A_{short} .

Fig. 8 Changes of T_B and E_B with A_{short} .

4. 考 察

4.1 膨潤による不均質構造の顕在化

未架橋のNRのバウンドラバーを四塩化炭素で膨潤させてパルス法NMR測定を行った結果では、CBとの相互作用によって不動化されたゴム分子の T_2 は溶媒の量にか

かわらずほぼ一定であるが、不動化されていないゴム分子の T_2 は溶媒の量の増加にともなって長くなる¹⁾。また、四塩化炭素によって膨潤したエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) 架橋体の T_2 は、膨潤の初期では長くなり、最大値を経て、平衡膨潤に近づくにつれて短くなることが知られている¹²⁾。これらの現象は、溶媒和によって分子鎖の絡み合いが消失すると分子運動が活発になる (T_2 は長くなる) が、溶媒によるゴム分子の溶解力と膨潤によって引き延ばされたゴム分子の弾性張力が等しくなった平衡膨潤では、分子鎖の緊張によって運動性が低下する (T_2 は短くなる) ことを示している。Fig. 2 に見られる膨潤による運動性が低い成分の増加は、膨潤によって緊張した分子鎖の存在を表すと考えられる。逆に、膨潤によって運動性が高くなった成分は膨潤による応力を担っていないと考えられる。メインピークの短時間側と長時間側への広がり、網目鎖の架橋点間分子量の分布を表し、さらに長時間側のピークは末端鎖、ループ鎖などの非網目鎖に対応すると推測される。

Fig. 2 で、短時間側のメインピークと長時間側のピークの存在比が膨潤によって大きく変化するのは、絡み合いの影響と考えられる。未延伸の乾燥状態では、網目の欠陥である末端鎖やループ鎖は絡み合いによって、分子運動的には網目鎖のように振る舞い、網目鎖と区別がつかない。しかし、膨潤によって絡み合いが消失すると、分子運動が活発になり、網目鎖から分離できるようになったと考えられる。このように分子運動が活発になることで架橋の不均質の顕在化し、網目成分と欠陥成分を分離できるようになる現象は、EPDM でも見られている¹³⁾。膨潤法による網目鎖濃度 ν_s は、不均質構造を平均化し、代表値として求められるので、このような欠陥の存在を検出することはできない。

4.2 不均質構造と破壊物性

膨潤によって絡み合いが消失した状態での不均質構造は、大変形下で分子鎖の滑りによって絡み合い点が架橋点としての機能を失った状態で実質的に応力を担う構造に近いと考えられる。膨潤した PO 架橋系の P-2 のスペクトルは、同程度の ν_s である S 架橋系の S-4 と比べると、明らかに長時間側のピークが大きい (Fig. 5)。また、S 架橋系でも混練温度が低い S-2L は同じ配合で混練温度が高い S-2 よりも長時間側のピークが大きい (Fig. 6)。P-2 や S-2L のように長時間側のピークが大きい試料の共通点は、 T_B および E_B が低いことである (Table 1)。前報で、293 K で素練りした NR は 343 K で素練りした NR よりも分子量が低下し、緩和スペクトルの長時間側のピークが大きくなることを示した⁹⁾。293 K で混練した S-2L にも長時間側のピークの増大が認められ (Fig. 6)、混練時の分子量

低下による構造変化は架橋しても回復しないことが分かる。S-2L は S-2 よりも応力を分担しない欠陥成分が多いために応力集中を起こしやすく、 T_B が低下したと考えられる。S 架橋系に比べて長時間側ピークが大きい PO 架橋系で、 T_B の低下はさらに著しいが、架橋密度の増大に伴って、PO 架橋系の長時間側のピークは小さくなる傾向が見られ (Fig. 4)、 T_B の低下傾向とは一致しない。これは、架橋密度が過度に増大することによって、応力を担うネットワーク構造の柔軟性が失われていくためと考えられる。

膨潤時に溶媒の親和力によって引き延ばされ、運動性が低下した成分の量が A_{short} に対応する。 A_{short} が小さい試料は、膨潤時にネットワーク構造を支える成分の変形が小さい、あるいは変形が大きくてもその量が少ないと考えられる。PO 架橋系の A_{short} は S 架橋系より少なく、さらに架橋密度の増大にともなって減少する (Fig. 7)。CB を配合しない純ゴムの PO 架橋系では、架橋とともに欠陥成分が減少するが、 A_{short} からわかるように、応力を担うネットワーク構造の柔軟性も低下してしまうために、破壊特性の向上にはつながらないと考えられる。

また、ネットワーク成分と欠陥成分のモルフォロジーも考慮すべきである。本研究で求めた緩和スペクトルによって、ネットワーク成分と欠陥成分を分子運動の分布としてとらえることはできても、それらの空間的な配置についての情報を得ることはできない。不均質構造では、構成成分の質と量だけでなく、それらの空間的配置によって物性が影響を受けるはずであり、PO 架橋系と S 架橋系ではネットワーク成分と欠陥成分の量だけでなくモルフォロジーも異なっている可能性がある。成分のモルフォロジーについては、走査プローブ顕微鏡 (SPM) などを用いて今後検討する必要があると思われる。

4.3 CB 充てんの効果

PO 架橋系では、CB 充てんによって緩和スペクトルの長時間側のピークが明らかに小さくなり (Fig. 5)、 T_B は 2 倍近くまで増大した (Table 1)。CB を充てんした NR については、従来からパルス法 NMR によるバウンドラバーの解析が数多く行われている。バウンドラバーは、充てん剤を混練りした未架橋のゴムを溶媒抽出した際に、CB と結合したままで抽出されないゴム分であり、ゴムに対する充てん剤の補強性に関連すると考えられている。本研究の CB 充てん試料 (S-2CB, P-2CB) でも、ソリッドエコー法によるパルス法 NMR を行うと、CB に結合することで不動化した NR が約 1 % 検出される。しかし、当然のことながら、CB 配合量が同じである S-2CB と P-2CB では不動化成分の量は等しく、それによって S-2CB と P-2CB の物性の差や P-2 から P-2CB への 2 倍近い補強倍率を説明できるものではない。NR と CB の強い結合

は疑うべくもないが、補強機構を考えるうえでは、CBとNRの界面だけではなく、CBに結合したNRとバルクのNRとの界面構造も重要であると思われる。PO架橋系の欠陥成分は架橋反応時に導入されると考えられ、CBはそれを抑制する効果を示している。S架橋系では架橋反応時の欠陥導入が無い、あるいは少ないため、CB充てんによって補強倍率がほとんど変化しないと考えられる。

5. 結 言

パルス法NMRのスピンスピン緩和をガウス展開し、架橋NRの緩和スペクトルを求めた結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 試料を重水素化溶媒で膨潤させることによって、架橋構造の不均質が顕在化し、欠陥成分のピークをとらえることができた。欠陥成分のピークが大きい試料は破壊特性に劣る傾向が見られた。

(2) CBの充てんによってPO架橋系では欠陥成分が少なくなり、 T_B が向上した。S架橋系では欠陥成分に変化がほとんど無く、 T_B の変化も小さかった。

今後、ネットワーク成分と欠陥成分が形成する高次構造のモルフォロジーの解明が、NRの力学物性やCBの補強効果を理解するうえで重要な課題になると考えられる。

引 用 文 献

- 1) T. Nishi, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 685 (1974).
- 2) T. Nishi and T. Chikaraishi, *J. Macromol. Sci.-phys.*, **B19**, 445 (1981).
- 3) H. Oikawa and K. Murakami, *Polymer*, **23**, 1737 (1982).
- 4) D. J. Lee and J. A. Donovan, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 910 (1987).
- 5) S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu and B. S. Hsiao, *Polymer*, **44**, 6003 (2003).
- 6) S. Murakami, K. Senoo, S. Toki and S. Kohjiya, *Polymer*, **43**, 2117 (2002).
- 7) 岩路仁, 永田員也, 野口徹, 山田英介, 日本ゴム協会誌, **80**, 83 (2007).
- 8) 浦濱圭彬, 日本接着学会誌, **46**, 53 (2010).
- 9) 岩路仁, 村上浩二, 日笠茂樹, 西勝志, 日本接着学会誌, **46**, 326 (2010).
- 10) 日本ゴム協会編, “ゴム試験法新版”, 日本ゴム協会, 211, (1980).
- 11) 阿波根朝浩, 日本ゴム協会誌, **62**, 107 (1989).
- 12) V. M. Litvinov, W. Barendswaard and M. van Duin, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 105 (1998).
- 13) 岩路仁, 永田員也, 野口徹, 山田英介, 日本ゴム協会誌, **76**, 429 (2003).

<Original Paper>

Analysis of Crosslinked Natural Rubber by Spin-spin Relaxation Spectra

Hitoshi IWABUKI* and Sigeki HIKASA*

*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture
5301 Haga, Kita-ku, Okayama 701-1296, Japan

(Accepted for publication : March 12, 2012)

Abstract

The higher-order structure of natural rubbers which were crosslinked by peroxide or sulfur were analyzed by ^1H pulsed NMR. The relaxation spectrum was obtained as a relationship of relaxation time and component by applying the Gaussian expansion to the spin-spin relaxation decay. The difference between the structures could be viewed clearly by the NMR measurements of samples that were swollen by deuterated toluene. The deficient component with active molecular mobility existed much more in peroxide-crosslinked NR than sulfur-crosslinked one. Therefore, it was estimated that the tensile strength of peroxide-crosslinked NR was lower than that of sulfur-crosslinked one. Improvement in the tensile properties due to filling of the carbon black was more pronounced in peroxide-crosslinked system than sulfur-crosslinked system. The filling of carbon black resulted in a decrease of deficient component in the relaxation spectrum for peroxide-crosslinked NR. The shape of spectra of peroxide-crosslinked NR became similar to that of the sulfur-crosslinked NR with the filling of carbon black.

Key words : pulsed NMR, spin-spin relaxation, Gaussian expansion, natural rubber, carbon black

(Received : February 15, 2012)