コンピュータ化核磁気共鳴と赤外 分光法のゴム分析への応用^{*1,*2}

Hirst, R. C.^{*3}

(訳) 佐藤 寿 弥^{*4}

I 序 論

フーリエ変換分光法は疑いもなく、この数年の分光法における最も重要な発展の一つである。フーリエ変換の基礎的原理は何年も前からわかっていたが、分光法への応用は小型コンピュータ技術の発達によってのみ実用的となった。核磁気共鳴(NMR)や赤外(IR)分光法の場合、デジタルコンピュータには特殊な効果があり、その効果によってフーリエ変換(FT)の概念に基づいたNMRとIR装置の全面的な再設計が行われ、少なくとも再設計が可能となった。FT法は従来の方法よりも利点があるため、NMRやIR分光法に大きな変化をもたらし、FT装置は、以前には技術的に非常に難しかった多くの問題の解決を可能にした。

NMR分光法については、本誌(RCT)1976年に³⁾、IR分光法については1972年に⁴⁾総説が載っている。これらの総説以降の発展についてここで主に述べる。この種の短かい精選された総説においては、多くの優れた文献の紹介を省く必要がある。非常に包括的な参考文献のリストについては、「Analytical Chemistry」のNMR分光法⁵⁻⁸⁾、IR分光法⁹⁻¹²⁾、ゴム¹³⁻¹⁶⁾、高分子分析¹⁷⁾¹⁸⁾、及びコーティング¹⁹⁾に関する隔年の総説を参照していただきたい。

II NMR 分 光 法

A. 背 景

過去においてはNMR分光計は、連続波(CW)、ラジオ周波数(RF)発生源を持ち、固定周波数に対し磁場をゆっくりと掃引することによって必要とする信号を観測していた。周波数、 ν_0 (ラーマ周波数)と H_0 (磁場)が式

(1)に合ったとき「共鳴」が起こる。

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi)H_0 \quad (1)$$

ここで、 γ は核磁気回転比と呼ばれ、磁気核の種類によって異なる定数である。

Blochは²⁰⁾1946年に彼のNMRに関する先駆的論文の中で、CW測定のみについて記しているが、ラーマ周波数での短かい強力なRFパルスに対応し、過渡的核誘導効果(自由誘導減衰つまりFID)が生ずるはずであると予言している。FIDはHahnにより²¹⁾、1950年に初めて液体について観測された。1975年に、LoweとNorbergは²²⁾CaF₂の単結晶について、ラーマ周波数の強力なRFパルスに対応したFIDが、CWスペクトルのフーリエ変換であることを実証した(訳者注：FIDのフーリエ変換がCWスペクトルである)。1966年にErnstとAndersonは²³⁾、高分解能NMR分光法のためフーリエ変換法を開発した。彼らは、FTNMRの使用により信号と雑音の比を大きく改善できることを実証した。

1970年のつい最近に、Heveaゴム及びパラタの最初の¹³C NMRスペクトルがDuchとGrantにより発表された²⁴⁾。彼らはFTNMR装置が得られなかったので、CW積算法により測定を行った。今日では、1000台以上ものFTNMR装置が製造されており、今やCW装置よ

*1 原題名: Applications of Computerized Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopic Techniques to Rubber Analyses

出典: Rubber Chem. Technol., 55 913 (1982)

*2 1981年10月開催されたアメリカ化学会ゴム部会で発表

*3 The Goodyear Tire & Rubber Company, Elastomer and Chemical Research Division, Akron, Ohio 44316

*4 東京農工大学工学部

りもずっと多くの FT NMR 装置が販売されている。FT 法は NMR 分光法において IR 分光法よりもずっと早く標準的な方法となった。これは多分次の 3 つの主な理由による。

(1) NMR 法、特に ^{13}C については、非常に感度が低く、そのため CW シグナル積算がすでに 1960 年代の半ばには日常的に用いられていた。

(2) 高分解能 NMR 分光光度計は高価で高度に安定な磁石系を必要とし、通常、それは全装置コストの 60% かそれ以上である。したがって、デジタルコンピュータを追加したコストはコンピュータなしのコストと比較して高いとはみえなかった。

(3) 高分解能 NMR 実験には、異なった RF パルス幅、デカップル周波数、RF 位相変化などの複雑なパルス系列が含まれ、これらすべて（パルス系列の発生）は 1 秒以下のスイッチの切変えで行われる。この種の複雑な実験はデジタルコンピュータによって制御することができる。

B. 非高分子液体試料の高分解能 NMR

高分解能 NMR 分光法では、試料は液体であるか、又は液体に溶けていなければならない。複雑な分子、特に脂環系を含む分子のプロトン (^1H) NMR スペクトルは、多くのプロトン-プロトンスピン結合のため、スペクトルの脂肪族部分では、しばしば幅広い包絡線となる。 ^1H 広幅デカップルが用いられると、 ^{13}C スペクトルは常にずっと単純になる。したがって、分子の各炭素は単位強度の 1 本のピークとなる。グワユール灌木からの樹脂中の多くの成分の一つに、パルテニオールという

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ のアルコールがある²⁵⁻²⁷⁾。0.3 cm^3 の CDCl_3 に溶かした 30 mg のパルテニオールの 80 MHz での ^1H NMR スペクトル(図 1)と 1 cm^3 の CDCl_3 に溶した 0.3 g のパルテニオールの 20 MHz での ^{13}C NMR スペクトル(図 2)により、同じ化合物の ^1H と ^{13}C スペクトルの比較を示す。 ^1H スペクトルは 7 分間に 50 回、一方 ^{13}C スペクトルは 2 時間に 2000 回の FID 積算を要した。 ^1H 測定はずっと感度が高いが、 ^{13}C スペクトルはずっと単純である。 ^{13}C NMR スペクトルの記録には広幅 ^1H スピンデカップルが日常的に用いられる。これにより、 ^1H - ^{13}C スピン結合による多くの可能な線が重なり合う。各 ^{13}C の化学シフトの位置で(より強い)1本の線に減衰する。更に、デカップル過程により核オーバーハウザー効果(NOE)と呼ばれる 3 倍までのシグナル強度の増大が付け加えられる。各炭素に、3・2・1 又は 0 のいくつかの水素が付いているかを決定する ^{13}C の実験を追加することができるようになっている。以前は、比較的長時間のオフレゾナンス ^1H スピンデカップル法が用いられていた。最近では、ずっと速い方法である結合プロトンテスト(APT)が開発されている²⁸⁾。

^{13}C NMR では、すでに 15 本の線が分裂しているので、より高磁場でスペクトルを測定しても、もう図 2 以上の分解能(又は情報量)を期待できない。しかしながら、 ^1H スペクトルを 360 MHz で測定すると(図 3, 4)図 1 では得られない多くの情報が得られる。 ^1H の周波数を上げる結果、プロトン-プロトンスピン結合により惹き起こされるシグナルの広がり狭くなる。

商業的に得られる ^1H NMR の最も高い磁場は 500

図 1 パルテニオール, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ の 80 MHz の ^1H NMR スペクトル。試料 30 mg を 0.3 cm^3 の CDCl_3 に溶かし、7 分間に 50 回の FID を積算。

図 2 パルテニオール, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ の 20 MHz の ^{13}C NMR スペクトル。試料 300 mg を 1.0 cm^3 の CDCl_3 に溶かし、2 時間に 2000 回の FID を積算。

MHzであり、これは今年(1981年)得られるようになったばかりである。明らかに、500 MHzに達すると化学シフトの分裂が非常に大きくなるので、複雑な有機化合物の構造を決定するには、 ^1H NMRは ^{13}C NMRと更に一層競争することになるだろう。

C. ポリマーの ^{13}C NMR

前の章で行った ^1H と ^{13}C のスペクトルの比較はポリマーにも同じように適応できる。 ^{13}C NMRスペクトルでは構造に関する多くの情報が得られるが、 ^1H NMRスペクトルでは同じような情報の多くは、プロトン-プロトンスピン結合により典型的にわかりにくくなっている。多くの論文や著書にはこの分野について広範囲に記されており⁵⁻⁸⁾、ただここではいくつかの簡単な解説を行うことにしよう。ポリマーの ^{13}C NMRスペクトルは構造の不規則性に対して非常に感度が高い。例えば、次に示す構造の炭素鎖中で中央の炭素(C^*)の化学シフト

は、両側に付いたすべての4つの炭素部分の全炭素の位置に左右される。この簡単な場合には、化学シフトは $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta \cdot \alpha' \cdot \beta' \cdot \gamma' \cdot \delta'$ の炭素の関数となる。多くの実験的な加成式が作られ、 ^{13}C の化学シフトは連鎖構造の関数として計算できることが開発された^{5,29,30)}。前述の加成式はポリマー中の多くの ^{13}C の化学シフトを帰属するのに重要である³¹⁾。

天然ゴムのような高度に規則正しいポリマーでは、5個の炭素のピークが観測されるにすぎない。おそらく他の極端な場合はかなりの量の1,2-Bd, シス-1,4-Bd及びトランス-1,4-Bd単位を含むポリブタジエンであろう。ポリブタジエンの典型的なスペクトルを図5に、飽和領域の拡大図を図6に、不飽和領域の拡大図を図7に示す。典型的なSBRのスペクトルは、芳香族炭素がポリブタジエンの不飽和炭素に重なり、スチレン単位の飽和炭素はブタジエンの飽和炭素に重なるので、更に複雑である³¹⁾。このように多数の ^{13}C NMRピークからポリマー構造に関する情報を引き出すことは可能であるが³¹⁾、多数のピークが重なり合うため、ポリマーブレンドの定量的分析が非常に難しくなるといふ不利益を生じる。

ゴム工業の研究者にとって重要な問題は、カーボンブラックを配合した架橋ゴム組成物の混合物の分析である。あまり多くの方法が提案されているので、ここでそれらを論評するのは困難である。しかしながら、ほとんどのものは、溶解過程(オルト-クロロベンゼン、又は他

図3 パルテニオール、 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ の360 MHzの ^1H NMRスペクトル。試料30 mgを0.3 gの CDCl_3 に溶解

図4 パルテニオールの360 MHz ^1H NMRスペクトルの高磁場プロトンの拡大

図5 種々の構造を含むポリブタジエンの20 MHzの ^{13}C NMRスペクトル

図6 図5に示したポリブタジエンの脂肪族領域の20 MHzの ^{13}C NMR スペクトル。積分は微細構造の定量に用いられる

図7 図5に示したポリブタジエンのオレフィン領域の20 MHzの ^{13}C NMR スペクトル。積分は微細構造の定量に用いられる

の高沸点溶媒とともに煮沸させることが多い)。カーボンブラックとゴム薬品を除くための長時間の洗浄過程及びIRや ^1H NMR 分光法による分析からなっている。カーボンブラック及び又はゴム薬品が存在すると、IR又は ^1H NMR 分析はひどく妨害される。最近、Werstlerは³²⁾カーボンブラックを除くことなく、そのような溶解試料について質のよい ^{13}C NMR スペクトルを測定できることを立証した。この方法はポリマーの混合物を分析するのに優れた可能性をもっている。我々が遭遇する唯一の問題点は、高度に架橋し、カーボンブラックを配合したある種のポリマー混合物はしばしば完全には溶解しないし、溶解部分がどのくらい元の試料を代表しているかに疑問があるということである。

D. 固体の NMR

硬い固体の NMR スペクトルは、通常 5~50 kHz の典型的な幅を持った非常に幅広い曲線となる。溶液の高分解能 NMR に典型的な微細構造は全くない。なぜ硬い固体がそのような幅広い線をもつかという理由はよくわかっている。隣接する磁気核は局部磁場、 h_{local} を作る。

$$h_{\text{local}} = \pm [\mu / (\gamma_{1,2})^3] [3 \cos^2 \theta_{1,2} - 1] \quad (2)$$

ここで、図8に示すように、 μ は核の磁気モーメントであり、 $\gamma_{1,2}$ は核1と2との間の距離であり、 $\theta_{1,2}$ は $\gamma_{1,2}$ と加えられた磁場とがなす角である。

液体では、核の速い回転や移行運動により h_{local} は平均化されて、非常に小さな値となり、前の章に記したように非常に鋭い線が観測される。固体でのこの線の広がりやを大幅に減少させるために、多くの工夫が行われた³⁴⁾。しかし、〔充分効果があり〕商業的に入手できるように非常にうまく考え出された唯一の方法は、多量に存在する核、 ^1H 、による広がりを除きながら、 ^{13}C (天然存在比1.1%) のような「希薄磁気核」を観測するものである。この方法は Schaefer 及び Stejskal により論評されており³⁵⁾、クロスポーラリゼーション(交叉分極)-マジックアングルスピニング(マジック角度回転)(CP-MAS)と呼ばれている。それは次の同時に行われるステップを含んでいる。

(1) 2~5 kHz の速度で固体試料のマジックアングルでの回転。マジックアングルは $54^\circ 44'$ である。つまり $(3 \cos^2 \theta_{1,2} - 1) = 0$ となる角度である。回転速度は強力な ^1H スピンデカップルの後に残る ^{13}C NMR の線幅(通常、化学シフト異方性により起こる)を超えなければならない。

図8 隣接核、1及び2により作られる局部磁場、 h_{local}

(2) 強力な ^1H スピンデカップル。デカップル出力は ^1H の線幅より大きくなければならない。

(3) ^{13}C と ^1H 核のクロスポーラリゼーション。これは長い ^{13}C の緩和時間よりもむしろ、 ^1H のスピン-格子緩和時間により決定される時間で連続データ積算を可能にすることで感度を向上させることである。

これらの段階を図9から図11に図式的に示す。この方法は、ゴム工業ではまさに用い始められたばかりであるが、固体試料の質のよい ^{13}C NMR スペクトルを与える可能性が大いようにみえる。

硬い結晶性固体の ^{13}C NMR の線が鋭くなった例として、グリシンのスペクトルを図12に示す。カルボニル炭素の線幅は数千 Hz からほんの数 Hz に減少している。

ゴムに関する例として、カーボンブラックを配合した固体の架橋ネオプレンの ^{13}C NMR スペクトルを図13に示す。スペクトルの中央の幅広い線は回転子のプラスチックによる。ポリクロロブレン(ネオブレン)から予測さ

図9 クロスポーラリゼーション実験のスピンの緩和温度の概念を示す模式図

図10 クロスポーラリゼーション実験の実験室系(実験室座標系)と回転系(核ラマー周波数で回転する座標系)でのエネルギー図

れる4本の鋭い線は感度よく観測されている。

E. ^{15}N NMR 及び特別なパルス系列

ゴム工業においては、含窒素有機化合物が広く用いられており、これらの化合物の構造を十分に解析することは重要である。スピン1/2を持つ天然に存在する窒素核は ^{15}N である。 ^{13}C の天然存在比1.1%に比べて、 ^{15}N は天然存在比が(0.37%)とずっと低く、しかも等しい数の核の数に対して NMR 感度は(^{13}C の0.065倍)とずっと低くなっている。したがって、 ^{15}N は ^{13}C NMR の約2%の感度しかない。 ^{15}N 核は磁気モーメントが負であるため、広幅 ^1H スピンデカップルを行っても大きな核

図11 クロスポーラリゼーション実験におけるパルスの時間変化

図12 結晶グリシンの高分解能 ^{13}C NMR スペクトル。高電力 ^1H スピンデカップルを行い、マジックアングルスピニングを行わないもの(上)と行ったもの(下)

図13 カーボンブラック配合ネオプレンゴムの高分解能 ^{13}C NMR スペクトル. クロスポーラリゼーションマジックアングルスピンギング (CP-MAS)法を用いている

オーバーハウザー効果により強度が増大するとは限らない。ある場合には ^1H スピンデカップルにより強度が減少する³⁶⁾。

超電導磁石を用いた高磁場での測定により NMR 感度を改善することができる。試料が充分得られるならば、大量の試料を用い、大きな直径の試料管を回転させることによって感度を向上させることができる。標準的な ^1H NMR 試料管の直径は 5 mm であるが、 ^{13}C や他の核の標準のサイズは 10 mm である。最近、超電導磁石で 16 mm の試料管を用いた NMR プローブの使用により、 ^{15}N NMR の感度が大幅に改善された。

更に ^{15}N の感度増大のため、2 種の新しいパルス系列が開発された。回転座標系クロスポーラリゼーション実験が固体から液体系に拡張された³⁷⁾。 ^1H が ^{15}N に直接付いている(また、交換が速くない)場合には、 ^1H 核の分極を ^1H - ^{15}N 核スピン結合によって ^{15}N 核に移すことができる^{38,39)}。この方法を用いると、わずか 2 cm³ のポリペプチドの 0.2 mol 溶液について ^{15}N スペクトルが測定された⁴⁰⁾。最新世代の超電導磁石 NMR 装置は ^{15}N NMR の構造解析を日常的方法とするのに必要な感度を与えるものと思われる。

F. その他

現在では、すべての商品化された FT-NMR 装置には可変周波数部品が付いているが、最初の FT 装置には固

定周波数しかなく、FT-NMR の通常の測定は ^{13}C と ^1H に限られていた。多核部品により NMR の利用は大幅に広がり、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{29}Si 、 ^{119}Sn 、 ^2D NMR が測定できるようになり、更に多数の他の磁気核の測定もときどき行うことができるようになった。

FT NMR 法の感度向上に大幅に助けられ、定量的 NMR 法が発達した。今や、コンピュータメモリに蓄えられたスペクトルについて積分の計算をするので、「積分のドリフト」はなくなった。定量法には、スピン格子緩和時間や、 ^{13}C では NOE 値の知識が必要となる。これらを測定するには長時間の実験が必要である。しかし、コンピュータのソフトウェアにより、このような測定を一晩で行うことが可能となり、実験が完了するまでオペレータが関与する必要がなくなった。

日常用いられるコンピュータプログラムのその他の例としては、速い化学反応の動力学実験を行うためのプログラム、複雑なスペクトルパターンを計算するためのプログラム及びあらかじめ記録したスペクトルの加算や減算のためのプログラムがある。

ここでは触れなかったが、 ^{13}C の化学シフトを計算するプログラムや複雑なスペクトルの分析を補助するため参考スペクトルのコンピュータ検索のプログラムを利用する傾向が増えている。

III IR 分 光 法

A. 背 景

市販の FT IR 装置は我が国(アメリカ)では 1968 年ごろ入手可能となったが、そのような装置の価格が高いため、幅広い使用は限られており、我が国ではたった数百台の装置しか販売されていなかった。しかし、この 2,3 年に比較的低価格(つまり 25,000~40,000 ドルの範囲)の FT IR 装置が入手できるようになった。この「低」価格でさえ高く聞えるかもしれないが、この装置はすでに強力なデジタルコンピュータを内蔵していたという事実を考慮に入れる必要がある。これらの小型 FT IR 装置は大型の研究用装置がもつ多くの特別な特色を備えてはいないが、小型の装置でも高い感度が得られるため、典型的な分散型、光学的零位法の赤外装置で以前行うことのできなかった測定を今日では容易に行うことができる。このように、1950 年及び 1960 年代に現われた多くの付属部品や技術により、高感度 FT IR 装置が再検討されている。FT IR の高速性により GC-FT IR が日常の実験技術となることが可能となりつつある。

赤外分光法に関し、毎年数多くの論文や著書が書かれ

ているので、ここで包括的な総説を提供するのは不可能である。むしろ、参考文献の極めて一般的なリストに続き、ゴム工業におけるいくつかの難しい問題点に FT IR をどう適用するかを具体的に説明した一連の特別な例を示す。

Hampton は⁴¹⁾1972年に本誌(RCT)にゴム工業における赤外分光法というテーマで優れた総説を書いている。Analytical Chemistry の赤外分光法に関する隔年の総説⁹⁻¹²⁾はそれ以降の文献や著書の包括的な出典を与えてくれる。Smith の最近の著書⁴¹⁾は最近の一般的な著書の典型的なものであり、Griffiths は¹⁾FT IR の化学への応用というテーマの著書を出している。Coleman と Painter は⁴²⁾FT IR の高分子材料への応用について総説を書いており、Koenig は⁴³⁾コンピュータによる加減法の応用についての概説を著している。

B. FT IR 装置

Michelson の干渉計の略図を図14に示す。それは、2枚の垂直な鏡より構成されていて、一方は固定されており、他方は一定速度で動く。2枚の鏡の間にはビームスプリッターがあり、そこで入射光は先ず分割され、光路長差が導かれた後に再び集められる。スペクトルの分解能 $\Delta\nu$ は式(3)で与えられる。

$$\Delta\nu = (2L)^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (3)$$

ここで、 L は光路長差ゼロから掃引末端までの鏡が動く距離である。

干渉計を用いることによる主な利点を次にまとめる¹⁾。

(1) Fellgett の利点 全周波数の情報が同時に集められる。同一の光源・検出器及び光学出力を有する分散型分光計により、一つの分解能要素を測定するのに要する時間内に FT 装置では全干渉図を記録することができる。このことは FT IR 装置の基本的利点を代表するものであり、倍数利点とも呼ばれている。このように理論的には、FT IR は分散型装置の(に比べ、理論的には)3,600倍の速度で、 1 cm^{-1} の分解能で、 $4,000 \text{ cm}^{-1}$ から 400 cm^{-1} のスペクトルを取り込むことができる。つまり、同じ測定時間では60倍の S/N 比の増大が予測される。

(2) Jacquinot の利点 干渉計には光学出力を制御するスリットが入口にも出口にもない。

(3) Conn の利点 多くの FT IR 装置は干渉計の可動鏡の位置を観測するのにレーザーを用いる。これは S/N 比を増大させないが、分散型装置に比べ精度の点で大きな利点となる。中赤外領域で典型的な波数の正確

図14 Michelson の干渉計の略図

分解能は、 $\Delta\nu = (2L)^{-1} \text{cm}^{-1}$ で表わされる。ここで、 L は光路長差ゼロから掃引末端までの可動鏡の動く距離(cm 単位)である

さと精度は FT IR 装置では約 0.01 cm^{-1} である。

干渉計の任意の点 x での強度は次の和で与えられる。

$$I(x) = \sum_{k=1}^N B(\nu_k) \cos(2\pi\nu_k x) \quad (4)$$

ここで、 $B(\nu_k)$ はおのおのの波長での強度であり、 ν_k は各波長での周波数である。光源が連続体であれば、次の積分式で干渉図が表わされる。

$$I(x) = \int_0^\infty B(\nu_k) \cos(2\pi\nu_k x) d\nu \quad (5)$$

これはコサインフーリエ変換の半分である。他の半分は

$$B(\nu_k) = \int_{-\infty}^\infty I(x) \cos(2\pi x \nu_k) dx \quad (6)$$

装置のミニコンピュータにより、Cooley-Turkey のアルゴリズム⁴⁴⁾、又は高速フーリエ変換技術を用い、更に一連の補正係数を適用し⁴⁵⁾、干渉図からスペクトルがすぐに計算される。

Griffiths, Sloane, Hannah により⁴⁶⁾、中赤外の FT 及び分散型分光光度計の詳しい比較が行われている。Foskett 及び Hirschfield により示された(2時間の掃引時間で)6万対1の S/N 比が得られるという事実により⁴⁷⁾、FT IR 技術は過去に非 FT 法によって観測されたものよりはるかに弱い赤外の信号を観測できる可能性のあることがわかる。

C. カーボンブラック配合加硫ゴムの透過 FT IR

多くの赤外分析は透過スペクトルによって行われ、典型的な有機物質では、試料の厚さを約 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にする必要がある。ゴム薬品や非カーボンブラック配合ゴムの赤外分析は、1950年代の初期から日常的に行われている。しかし、カーボンブラック配合ゴム中のカーボンブラックにより赤外線放射量が非常に大きく減衰す

るので、十分な赤外線放射量が検出器に到達するのが妨げられ、このような試料では非常に低い S/N 比しか得られない。1960年に Corish は⁴⁸⁾、マイクロトームで切った試料(厚さ $2\mu\text{m}$)を用いて、透過法でこの問題を解決しようとした。彼は(スケールの拡大を用いて)幾つかのスペクトルを得ることができたが、バックグラウンドが大きく変動したということと低い S/N 比のためにこれらのスペクトルの解釈は非常に難しかった。

最近、Devlin により⁴⁹⁾、カーボンブラック 50 phr(ゴム 100部に対する割合)を配合した加硫 SBR の超薄切片(厚さ $2\mu\text{m}$)の透過型 FT IR スペクトルが図15に示すように報告された。スペクトルは装置分解能 2cm^{-1} で水銀-カドミウム-テルリド(MCT)検出器を用い、71秒に100回の掃引による測定を積算して得られた。S/N 比は良好であり、もちろん、長時間により多くの掃引回数の積算を行えば、もっとよい S/N 比が得られたであろう。比較のため図16にカーボンブラックを含まない、しかも同一の測定条件により得られた同じ SBR のキャストフィルムの FT IR スペクトルを示す。これらの図の比較により、図16の主な吸収がすべて図15に見られ、このように今や、50 phr のカーボンブラック配合ゴムについて高品質の赤外スペクトルを測定することができる。

D. 全反射(ATR)の FT IR スペクトル

(減衰)全反射(ATR)という語は本来、図17(a)に示されるように単一の反射をさしていた。しかし、図17(a)に示す配置は化学分析において、めったに用いられず、ATR という語は図17(b)の意味で使用されることが多い。すなわち、ATR と MIR という用語は交互的に用いられている。Harrick の著書にこの技術について詳しく記

されている⁵⁰⁾。

Hampton は⁴⁾、1972年の彼の総説で「この比較的新しく有用な技術は、測定困難な試料のスペクトル測定や表面研究に広く用いられる……真の透過スペクトルよりも ATR スペクトルを測定するほうが容易である試料のほうが多いかカーボンブラック配合試料については、有用な ATR スペクトルはまだ得られていない」と評している。

Andries, Ross 及び Diem は⁵¹⁾、分散型、光学的零位法装置を用い ATR 法により、オゾン化の後の加硫天然ゴム組成物の表面解析を直接行うことを報告している。天然ゴムはクレイ 充てん剤の存在又は不存在の下に加硫されたが、カーボンブラックは加えられなかった。Andries, Rhee, Smith, Ross 及び Diem により⁵²⁾、この種の研究は拡大され、コンピュータ装備、レシオ法赤外装置を用い、カーボンブラックを 15 phr 配合したもので測定した。彼らの結果は耐オゾン化剤による保護についての、二重捕足剤機構や保護層機構と一致していた。

図16 図15に示したものと同一 SBR の溶液キャストフィルムの FT IR スペクトル。測定条件は図15と同じ。カーボンブラックは含まない

図15 カーボンブラック(50 phr)配合加硫 SBR の超薄切片(厚さ $2\mu\text{m}$)の FT IR スペクトル。分解能 2cm^{-1} で71秒間に100回の掃引を積算

図17 反射;(a), (減衰)全反射(ATR);(b), 多重内部反射(FMIR 又は MIR)

E. FT IR による鏡面反射

鏡面反射スペクトル法はときどき反射吸収(RA)スペクトル法と呼ばれるが、輝く金属表面上の薄いフィルム(通常ポリマーフィルム)について赤外スペクトルを測定することを指す。入射赤外線は、しばしば表面に対し 45° であり、その結果得られたスペクトルは通常の透過スペクトルに非常に似ている。飲料や食品容器内面のフィルム厚さは一般に、 $5\mu\text{m}$ 又はそれ以上であるので、分散型赤外装置は満足なスペクトルを与える。FT IR 装置の利点は、掃引時間が大変短いことであり、したがって高い試料出力を与える。

金属表面上の非常に薄いポリマー層の研究のためには前にも述べたが FT IR 法の高感度がまた重要になる。Kemery と Griffiths は⁵³⁾、金属表面上のエポキシ樹脂の薄層の研究のため、特別のセルを設計・製作した。彼らは $15\text{\AA}$ 厚さの層について、20分間に4,000回の掃引回数を平均してスペクトルを得た。

F. FT IR による拡散反射

拡散反射スペクトル法は、試料の調整なしに、また、試料と装置を接触させずに測定することのできる数少ない方法の一つである。線の型がしばしば大きくひずみ、感度が悪いので、中赤外で用いられることは比較的少ない。Fuller と Griffiths により特別な FT IR セルが製作され⁵⁴⁾、差スペクトルは透過スペクトルによく似ていると報告されている。薄層クロマトグラフィー板上のスポットについて直接 FT IR スペクトルを記録する彼らの方法は非常に興味深くみえる。しかし、拡散反射法が日常の使用法として受け入れられようとしているとは思えない。

G. FT IR 光音響スペクトル法

固体試料についての FT IR 光音響スペクトル法(FT IR-PAS)は新しい技術である^{55~57)}。赤外分析における光音響的検出法のいくつかの利点は次のとおりである。

(1) 赤外線の大部分は試料に浸入し、検出されるもの

はこの吸収であり、少量の反射成分ではない。

(2) 試料の調整は最少ですむ。試料が平面、柔軟、可溶性、粉末状、薄層、又は平滑である必要はない。

(3) 赤外線の有効浸入深度は、干渉計鏡面速度の変化により変えることができる。

図18に示すように FT IR-PAS の実験セルは単純である。試料は KBr のウインドーの下にあるセル中に置くだけでよく、セルは窒素又はヘリウムで満たされる。FT IR 装置の通常の DTGS 又は MCT 検出器はマイクロホンとプリアンプに置き換えられる。FT IR-PAS の主な欠点は低い感度であり、1時間の測定時間は異常ではない。Vidrine は⁵⁷⁾、種々のゴムやプラスチック材料について高品質のスペクトルを測定した。Rockley, Davis 及び Richardson は⁵⁸⁾、FT IR-PAS を用いて定量分析を立証した。

H. その他

FT IR 分光法の今までの議論では、以前の方法では満足できるスペクトルが得られない場合、高品質の赤外スペクトルを得るための技術が力説された。基本的なことだがスペクトルが得られたからといって、問題が解決したわけではないということを忘れてはならない。というのは、赤外スペクトルの解釈が困難な作業となりうるからである。利用できるならばコンピュータの加減型のプログラムを用いる場合以外、最終段階においても熟練した赤外分光学者を今もなお必要としている。

赤外分光法でコンピュータを用いることに関し、T. Hirschfield は次の「分光学的予測」を行っている⁵⁹⁾。

「コンピュータはすでに赤外分光法に大きな衝撃を与えたが、まだこれから先にも主要な衝撃がいくつも待っている。多くのものがコンピュータ化に向って進んでいる。1980年の1万ドルのマイコンは1975年の5万ドルのミニコンの仕事を行えることはすでに明らかである。同じことが1985年のパソコンでは2千ドルで行えるように見える。この速度でいくと、コンピュータ化が例外なしに一般化する。そして、FT IR や CADS の愛好者の楽しみやゲームは職業全体の日常的業務となるであろう。この特別なパレード車の先頭に加わることもその車に押しつぶされることも自由に選ぶことができる。準備はできていますか。」

IV 謝 辞

著者は、グッドイヤータイヤ・ラバー会社に対し、本論文の発表を許可して下さったことを感謝する。

図18 FT IR-PAS のセルの例

引用文献

- 1) Griffiths, P. R.: "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1975
- 2) Breitmaier, E. and Voelter W.: "¹³C NMR Spectroscopy", Verlag Chemie, Weinheim, W. Germany, 1974
- 3) Westfahl, J. C.: *Rubber Chem. Technol.* **49**, 417 (1976)
- 4) Hampton, R. R.: *Rubber Chem. Technol.* **45**, 546 (1972)
- 5) Wasson, J. R. and Salinas, J. E.: *Anal. Chem.* **52**, 90R (1980)
- 6) Wasson, J. R. and Corvan, P. J.: *Anal. Chem.* **50**, 121R (1978)
- 7) Wasson, J. R. and Lorenz, D. R.: *Anal. Chem.* **48**, 246R (1976)
- 8) Wasson, J. R. and Hohnson, D. K.: *Anal. Chem.* **46**, 314R (1974)
- 9) McDouals, R. S.: *Anal. Chem.* **52**, 361R (1980)
- 10) Idem: *Anal. Chem.* **50**, 282R (1978)
- 11) Idem: *Anal. Chem.* **48**, 196R (1976)
- 12) Idem: *Anal. Chem.* **46**, 521R (1974)
- 13) Krishen, A.: *Anal. Chem.* **53**, 159R (1981)
- 14) Wadelin, C. W. and Morris, M. C.: *Anal. Chem.* **51**, 303R (1979)
- 15) Wadelin, C. W. and Morris, M. C.: *Anal. Chem.* **49**, 133R (1977)
- 16) Wadelin, C. W. and Morris, M. C.: *Anal. Chem.* **47**, 327R (1975)
- 17) Cobler, J. G. and Chow, C. C.: *Anal. Chem.* **53**, 273R (1981)
- 18) Idem: *Anal. Chem.* **51**, 287R (1979)
- 19) Anderson, D. G. and Vandenberg, J. T.: *Anal. Chem.* **53**, 13R (1981)
- 20) Bloch, F.: *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946)
- 21) Hahn, E. L.: *Phys. Rev.* **80**, 580 (1950)
- 22) Lowe, I. J. and Norberg, R. E.: *Phys. Rev.* **107**, 46 (1957)
- 23) Ernst, R. R. and Anderson, A. A.: *Rev. Sci. Instrum.* **37**, 93 (1966)
- 24) Duch, W. M. and Grant, D. M.: *Macromolecules* **3**, 165 (1970)
- 25) Eagle, F. A.: *Rubber Chem. Technol.* **54**, 662 (1981)
- 26) Romo, J., de Vivar A. R., and Diaz, A. O.: *Rev. Latinoam. Quim.* **2**, 332 (1970)
- 27) Nishimura, K., Horiba, I. and Torri, K.: *Tetrahedron* **29**, 271 (1973)
- 28) LeCocq, C. and Lallemand, J. Y.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 150 (1981)
- 29) Grant, D. M. and Paul, E. G.: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 2984 (1964)
- 30) Lindeman, L. P. and Adams, J. Q.: *Anal. Chem.* **43**, 1245 (1971)
- 31) Randall, J. C.: "Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method", Academic Press, New York, 1977
- 32) Werstler, D. D.: *Rubber Chem. Technol.* **53**, 1191 (1980)
- 33) Abragam, A.: "The principles of Nuclear Magnetism", Oxford University Press, London, 1962
- 34) Haeberlein, V. High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging, *Adv. Magn. Reson. Suppl* **1**, 1976; Ebert, J. and Seifert, G., "NMR in Solids," Hilger, London, 1975
- 35) Schaefer J. and Stejskal, E. O.: *Top. in Carbon-13 NMR Spectrosc.* **3**, 283 (1979)
- 36) Levy, G. G. and Lichter, R. L.: "Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Wiley, New York, 1979
- 37) Bertrand, R. D., Moniz, W. B., Garroway, A. N. and Chingas, G. G.: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5227 (1978)
- 38) Morris, G. A. and Freeman, R.: *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 760 (1979)
- 39) Morris, G. A.: *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 428 (1980)
- 40) Gray, G. A., 22nd Experimental NMR Conference, Asilomar, CA, April 5-9, 1981, poster presentation B-18
- 41) Smith, A. L.: "Applied Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1979
- 42) Coleman, M. M. and Painter, P. C.: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. C16*, 197-313 (1977-78)
- 43) Koenig, J. L.: *Acc. Chem. Res.* **14**, 177 (1981); *Appl. Spectrosc.* **29**, 293 (1975)
- 44) Cooley, J. W. and Tukey, J. W.: *Math. Comput.* **19**, 297 (1965)
- 45) Griffiths, P. R.: "Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1975, Chapters 2 and 3.
- 46) Griffiths, P. R., Sloane, H. J., and Hannah, R. W.: *Appl. Spectrosc.* **31**, 485 (1977)
- 47) Foskett, C. and Hirschfield, T.: *Appl. Spectrosc.* **31**, 239 (1977)
- 48) Corish, P. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* **4**, 86 (1960)
- 49) Devlin, E. F.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **19**, 189 (1981)
- 50) Harrick, N. J.: "Internal Reflection Spectroscopy", Interscience, New York, 1967
- 51) Andries, J. C., Ross, D. B. and Diem, h. E.: *Rubber Chem. Technol.* **48**, 41 (1975)
- 52) Andries, J. C., C. Rhee, r. K., Smith, W., Ross, D. B. and Diem, H. E.: *Rubber Chem. Technol.* **52**, 823 (1979)

- 53) Kemeny, G. J. and Griffiths, P. R.: *Appl. Spectrosc.* **35**, 123 (1981)
 54) Fuller, M. P. and Griffiths, P. R.: *Anal. Chem.* **50**, 1906 (1978)
 55) Busse, G. and Bullemer, b.: *Infrared Phys.* **18**, 631 (1978)
 56) Rockley, M. G.: *Chem. Phys. Lett.* **68**, 455 (1979); *Appl. Spectrosc.* **54**, 405 (1980)
 57) Vidrine, D. W.: *Appl. Spectrosc.* **34**, 314 (1980)
 58) Rockley, M. G., Davis, D. M. and Richardson, H. H.: *Appl. Spectrosc.* **35**, 185 (1981)
 59) Hirschfield, T.: *Appl. Spectrosc.* **34**, 253 (1980)

書 評

ゴム物語—科学全書12—

A 5判 220ページ 1,200円

著 者 中 川 鶴太郎

発 行 所 大 月 書 店

この本の構想は、著者によれば「ゴムとゴム弾性の問題を、単に自然科学の問題としてとらえるだけでなく、広く社会の構造や人間の歴史にかかわる事件として描き、それによって事物を多面的に、そしてトータルにながめる立場を養おうとする」点にあるという。その意味で本書は、ゴムに関する書物のなかでも大変ユニークで、文章表現にやや過激なところがあるように思われるが、その目的をみごとに達成しているといえよう。

内容は、Ⅰ. コロンブスがゴムを見た Ⅱ. ゴム弾性の科学的研究の夜明け、そして技術上の大発明 Ⅲ. 大英帝国のゴム独占、アマゾンからマレー半島へ——ゴムの樹の長い旅—— Ⅳ. ゴム工業の進展——よきパートナー、自動車工業—— Ⅴ. ゴム弾性の謎解き——130年目の真実—— Ⅵ. ゴムをつくり出す——代用品から新弾性材料へ——である。私たちが何気なく扱っているゴムのヨーロッパによる「発見」から始まり、ゴム弾性の特徴である「荷重を下げたゴムを加熱すると収縮する」「ゴムをロ—

温度に敏感—に加えて急に引き伸ばすと暖かく感じる」がゴフにより見い出され、その本質が説明されるのに130年も要したこと、さらに、アマゾンからマレー半島への英国によるゴム移植の大計画とそれに果たした植物園の役割など読みはじめると止まらなくなる。また、このゴムに関連した社会的、人間的背景などがあざやかに描かれ、一種のドラマとなっており、読みものとしても興味深い。

ただし、この本ではゴム弾性の謎に解決ずみのように扱われているが、実状はそれほどではない。例えば、やや専門的になるが、本誌57, 80(1984)の岩田一良氏による「ゴム弾性論のあらたな展開」同54, 635(1981)の土井正男氏による「高分子濃厚系理論の最近の新しい展開」などを参照されるとよい。また、本書著者によるこの本の科学面を強調した読みものとして「ゴムとゴム弾性のドラマ」本誌55, 71 (1982), 「高分子との道—高分子概念成立小史—」化学の領域37, 736(1983)があることを付記しておきたい。(東京大学工学部 西 敏夫)