ラテックス ^{13}C NMR 法による加硫天然ゴムの構造解析

宇 川 仁 太^{*1}・河 原 成 元^{*2}

Structural Characterization of Vulcanized Natural Rubber by Latex State ^{13}C NMR Spectroscopy

Jinta UKAWA ^{*1}, Seiichi KAWAHARA ^{*2} (^{*1} Toyo Tire & Rubber, Co., Ltd, 5-7 Nishichujocho, Ibaraki, Osaka 567-0887, Japan, ^{*2} Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan)

Crosslinking point is one of important factors that govern mechanical properties of vulcanized elastomers. The method of how to characterize the crosslinking points through latex state ^{13}C NMR spectroscopy was proposed for vulcanized NR instead of long standing solid state ^{13}C NMR spectroscopy. Small signals at 44 ppm and 58 ppm in the aliphatic carbon region, which appeared after vulcanization, were assigned by Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) and Attached Proton Test (APT) to secondary, tertiary and quaternary carbons of crosslinking points, respectively. The latex state ^{13}C NMR spectroscopy was proved to be indispensable to characterize the vulcanized NR.

Key Words : Natural Rubber, Latex, Structural Characterization, NMR, Rubber Vulcanizate

1. は じ め に

架橋エラストマーの架橋構造はエラストマーの物性を支配する重要な因子である。そのため、架橋構造は種々の方法により解析されてきた。例えば、架橋密度、架橋点における硫黄の構造架橋点の分布は Flory¹⁾, Campbell²⁾, Shibayama³⁾ によってそれぞれ提案された方法により解析されている。これらによって得られた結果は引張強さ、引裂強さおよび硬度等と関係づけられてきた。

さらに1983年ごろからは固体高分解能NMR法を用いて架橋構造を解析する研究が行われるようになった。KoenigおよびMoriは固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルにおいて天然ゴムを加硫することにより新たに現れるシグナルの帰属を行った⁴⁻⁷⁾。加硫NRを固体高分解能 ^{13}C NMR

法で測定することにより Figure 1⁷⁾ のようなスペクトルが得られ、44 ppm および 58 ppm 付近に新たに現れるシグ

Figure 1 Solid state ^{13}C NMR spectrum of sulfur vulcanized natural rubber⁴⁻⁷⁾

^{*1}東洋ゴム株式会社技術開発センター(〒567-0887 茨木市西中条町5-7)。平成9年、大阪市立大学大学院修了(修士)。平成18年、長岡技術科学大学大学院後期博士課程単位取得退学。平成9年、東洋ゴム株式会社入社。現在に至る。専門は、高分子化学。

^{*2}長岡技術科学大学工学部物質・材料系(〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1)助教授。工博。東京農工大学大学院工学研究科博士後期課程修了。専門は、高分子物性、高分子構造。

Figure 2 The proposed structures of crosslinking points of vulcanized NR⁴⁻⁷⁾

ナルはFigure 2に示す硫黄に結合した3級炭素に帰属された⁴⁻⁷⁾。しかし、固体高分解能¹³C NMR法では試料が固体であることから分子運動性が低下してシグナルの線幅が広がり、架橋点のシグナルが正確に現れず、さらにDistortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT) や Attached Proton Test (APT) などの構造解析に有効なパルスシーケンスを適用することが困難であるため、正確な構造解析を行うことは難しいと思われる。

そこで筆者らはラテックス¹³C NMR法による架橋構造の解析法を考案し、従来法では得られなかった新しい知見を得たので紹介する。

2. ラテックス¹³C NMR法

ラテックス¹³C NMR法はラテックス状態にある試料を溶液¹³C NMR法と同様の手法で測定するものである。それゆえ、溶液¹³C NMR法で用いられる各種のパルスシーケンスを適用可能であり、固体高分解能¹³C NMR法では困難である正確な構造解析も可能である。また、ラテック

Figure 3 ¹³C NMR spectra for (A) solution of 10 w/v % polymer, (B) latex of 10 % DRC and (C) solid sample of PBD-G⁸⁾

Figure 4 Dependence of S/N ratio (○) and half-width (●) on dried rubber content of PBD-G latex⁸⁾

Figure 5 Dependence of half-width on diffusion coefficient of Brownian motion for methylene carbon at 27 ppm (solid line) and methylene carbon at 32 ppm (dotted line)⁹⁾

ス¹³C NMR法では溶液¹³C NMR法と同程度の高分解能スペクトルが得られるが、これはラテックス分散質の運動により双極子-双極子相互作用が相殺されることや化学シフトの異方性が平均化されるためであると考えられている^{8, 9)}。TanakaおよびKawaharaらは架橋ポリブタジエンのラテックスを試料とし、溶液、固体、ラテックスの各状態で¹³C NMR測定を行い、溶液測定や固体測定ではサンプルの不均一性によってS/N比が低く、バックグラウンドの高いスペクトルが得られるが、ラテックス測定では高分解能でかつS/N比が高くバックグラウンドの低いスペクトルが得られることを見出した(Figure 3)⁸⁾。さらに、ラテックス¹³C NMR法においてこのS/N比や分解能は乾燥ゴム重量や分散質の粒子径(粒子径が小さいほど拡散係数が大きくなる)に依存していることなどが報告されており、ラテックス試料の状態と得られるスペクトルの関係が明らかになっている(Figure 4およびFigure 5)^{8, 9)}。

3. ラテックス¹³C NMR法による加硫天然ゴムの構造解析

筆者らはラテックス¹³C NMR法を用いて加硫天然ゴムの構造解析を試みた。まず未加硫NRラテックスと24 h加硫NRラテックスの¹³C NMRスペクトルを比較した(Figure 6aおよびb)¹⁰⁾。未加硫NRラテックスと24 h加硫NRラテックスのいずれのスペクトルにおいても線幅の小さな

5本のシグナルが示され、これらは既報にしたがってイソブレン単位のC1からC5に帰属された。さらに加硫時間に対するS/N比および半値幅に変化を検討したところ、S/N比は加硫によって若干低下するものの、半値幅は加硫によ

Figure 6 Latex state ¹³C NMR spectra for (a) unvulcanized NR latex and (b) 24 h vulcanized NR latex

Figure 7 Dependence of S/N ratio ($R_{S/N}$) for (a) (◆) C1, (b) (■) C2, (c) (▲) C3, (d) (●) C4 and (e) (*) C5 on cure time (t_c)

Figure 8 Dependence of Half-width ($\nu_{1/2}$) for (a) (◆) C1, (b) (■) C2, (c) (▲) C3, (d) (●) C4 and (e) (*) C5 on cure time (t_c)

ってほとんど変化しないことがわかった (Figure 7および Figure 8)。加硫NRラテックスでも未加硫NRラテックスとS/N比や分解能が同程度の¹³C NMRスペクトルが得られることから、ラテックス¹³C NMR測定が加硫NRの構造解析に適していることが明らかとなった。

定量的なスペクトルを得るにはパルスシーケンスの適切な選択とパルス繰り返し時間の最適化が必要となる。パルスシーケンスは核オーバーハウザー効果 (NOE) が現れないようにゲートつきデカップリングを適用し (Figure 9), パルス待ち時間はパルス照射ごとに磁化が十分回復するように T_1 (スピン-格子緩和時間) の10倍以上に設定する必要がある。Figure 10に T_1 と加硫時間の関係を示す。未加硫NRラテックスおよび加硫NRラテックスいずれについても T_1 は $C2 > C5 > C3 > C4 > C1$ の順に短くなった。しかしながら、未加硫NRラテックスの T_1 は加硫NRラテックスと比較して総じて長く、特にC2では T_1 は加硫により20%程度減少した。このように加硫NRラテックスの T_1 と未加硫NRラテックスの T_1 では定性的な違いが示されたが、その絶対値における差はわずかであり、すべてのNRラテックスについて同じパルス繰り返し時間で¹³C NMR測定を行えることが明らかとなった。そこで T_1 が最も短い成分 (32 ppm) のシグナル強度に対する長い成分 (23 ppm, 135 ppm) のシグナル強度がほぼ等しくなる時間を調べたところ、3秒以上であることが確認された (Figure

Figure 9 Pulse sequence of inverse gated decoupling

Figure 10 Dependence of T_1 for (a) (◆) C1, (b) (■) C2, (c) (▲) C3, (d) (●) C4 and (e) (*) C5 on cure time (t_c)

11). すなわち筆者らの研究によると, ラテックス ^{13}C NMR測定において最適なパルス繰り返し時間は3秒であることが分かった. この条件を用いて加硫NRラテックスについて定量的な ^{13}C NMR測定を行った.

Figure 12に未加硫および6時間, 24時間加硫を行ったNRラテックスの ^{13}C NMRスペクトルを示す. 加硫NRのラテックス ^{13}C NMRスペクトルには44 ppmおよび58 ppm付近に未加硫NRラテックスのスペクトルには現れない微少なシグナルが検出された. これらのシグナルは加硫によって生じた架橋構造に由来するものと考えた. 加硫時間の変化に伴う, 44および58 ppmのシグナル強度の変化をFigure 13に示す. 24時間までは加硫時間の増加とともにこれらのシグナル強度は増大し, さらに長時間の加硫ではこれらのシグナル強度は減少する傾向を示した. これは, 長時間の加硫により過加硫(overcure)が起こり, 副反応や不純物の生成が起こっているためであると考えられる.

Figure 11 Dependence of relative intensities (a) (■) I_{23}/I_{32} and (b) (◆) I_{135}/I_{32} on Pulse repetition time (t_R)

Figure 13 Dependence of relative intensities (a) (■) I_{44}/I_{32} and (b) (◆) I_{57}/I_{32} on cure time (t_C)

Figure 12 Latex state ^{13}C NMR spectra of (a) unvulcanized NR latex, (b) 6 h vulcanized NR latex and (c) 24 h vulcanized NR latex

Figure 14 Pulse sequence of DEPT

Figure 15 Pulse sequence of APT

Figure 16 (a) ¹³C NMR, (b) DEPT 135 and (c) APT spectra of 24 h vulcanized NR latex

きおよび下向きのどちらにも示された。以上の結果から、44 ppmのシグナルはCH₂、57 ppmのシグナルはCHおよび4級炭素が重なっていることが示唆された。

硫黄加硫における反応機構はCoranらによって提案されており、ラジカル機構あるいはイオン機構であるとされている¹¹⁾。NRの場合、Figure 17に示すラジカル機構が主な反応経路であると考えられる¹¹⁾。ラジカル機構で生成する架橋構造はFigure 2に示すものとなる。KoenigおよびMoriはこれらの構造に基づいて加硫NRの固体高分解能スペクトルに現れる44 ppmのシグナルをFigure 2(a)または(c)の架橋点によるものであると帰属し、58 ppmのシグナルはFigure 2(b)または(d)の架橋点によるものであると帰属した⁴⁻⁷⁾。KoenigおよびMoriによる帰属は筆者らの研究によって行われた帰属¹⁰⁾と異なっている。これはKoenigおよびMoriは固体高分解能NMRで検出されたシグナルをCoranの提案する架橋構造¹¹⁾に基づいて帰属を行っているのみであり、DEPTなどのパルスシーケンスを用いて精密な解析を行っていないためである。筆者らの研究ではラテックス¹³C NMR法によりDEPT、APTといったパルスシーケンスを用いることが可能となったため、加硫によって現れるシグナルがこれまでの報告による帰属とは異なることが見出された。これによりNRの架橋構造にはCoranが提案した架橋構造とは異なるものが存在することが示唆された。

4. お わ り に

ラテックス¹³C NMR測定を中心に架橋構造の解析結果について紹介した。ラテックス¹³C NMR法を用いることにより、固体¹³C NMR法では得られなかった新たな知見が得られた。ラテックス¹³C NMR法の架橋構造解析への応用はまだ始まったばかりであり、今後はさらにパルスシーケンスを工夫するなどによって詳細な情報が得られる可

Figure 17 Proposed reaction mechanism for vulcanization of NR¹¹⁾

能性がある。またNMR装置は年々ハードウェア、ソフトウェアの発達が著しく、今後それにとまってさらに架橋構造が解明されていくと思われる。

ラテックス¹³C NMR法は架橋構造の解析にはもちろんのこと、それ以外の解析にも有用であると考えられる。この分野の今後の発展することを期待する。

5. 謝 辞

筆者らの一連の研究についてご指導いただいた長岡技術科学大学の五十野善信先生に深く感謝申し上げます。またこれらの研究についての論文は日本ゴム協会より第53回優秀論文賞をいただきました。研究者を代表して御礼を申し上げます。

References

- 1) Flory, P. J., Rehner, J. Jr.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943)
- 2) Campbell, D. S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1201 (1969)
- 3) Ikkai, F., Shibayama, M.: *Kobunshi Ronbunshu*, **55**, 632 (1998)
- 4) Zaper, A. M., Koenig, J. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 252 (1987)
- 5) Mori, M., Koenig, J. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 551 (1995)
- 6) Mori, M., Koenig, J. L.: *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 671 (1997)
- 7) Mori, M.: *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 1259 (2003)
- 8) Kawahara, S., Bushimata, S., Sugiyama, T., Hashimoto, C., Tanaka, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 844 (1999)
- 9) Kawahara, S., Washio, K., Morita, T., Tanaka, Y., Isono, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 295 (2001)
- 10) Ukawa, J., Sakai, J., Kawahara, S., Isono, Y., Ohara, R.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 331 (2005)
- 11) Coran, A. Y.: In "Science and Technology of Rubber, 2nd ed.", Mark, J. E., Erman, F. R. B. Eds., Academic Press, San Diego, Chapter 7 (1994)

日本語表記参考文献

- 3) 一階文良, 柴山充弘: 高分子論文集, **55**, 632 (1998)
- 10) 宇川仁太, 酒井潤一郎, 河原成元, 五十野善信, 大原利一郎: 日本ゴム協会誌, **78**, 331 (2005)