加硫エラストマーの構造解析

河原成元*・山本祥正*

1. はじめに

エラストマーは、生ゴム（原料ゴム）を架橋することにより作られる三次元網目高分子である。その三次元網目は架橋密度、架橋形態、架橋点の構造および架橋点の空間分布等の架橋構造によって特徴づけられる。したがって、エラストマーの物性を分子構造の観点から理解するためには、架橋構造を精緻に解析し、それらと物性との関係を系統的に理解する必要があると言っても過言ではない。

架橋構造の解析法の一つに、核磁気共鳴（NMR）法がある。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相関および異種核間相関を解析することにより、架橋点の構造、架橋形態および架橋密度が解析できる。さらに、核磁気共鳴イメージング（MRI）法により、架橋点の空間分布を緩和時間の不均一性として解析することが可能である。したがって、原理的には、NMR法により架橋構造を系統的に解析することができると思われる。しかしながら、エラストマーは溶媒に溶解できないため測定が固体NMR法に限定されることや高出力デカップリングによる ^1H と ^{13}C との相関を測定できないことなどにより、架橋構造は実証的に解析されているとは言えず、限定された範囲で推定されているにすぎないということが問題視されている。さらに、エラストマーが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こともNMR法により架橋構造を解析することを困難にしている。したがって、固体NMR法のみならず、溶液NMR法やラテックスNMR法を適用し、それぞれの特長を活かしてエラストマーの架橋構造を解析する必要がある。

本総説では、固体、溶液およびラテックスNMR法によるエラストマーの架橋密度、架橋点の構造および架橋点の空間分布の解析の現状および最近の研究成果を紹介する。架橋形態については、原理的に化学シフトの違いで解析できるはずであるが、シグナルの帰属が曖昧であるため本総説では割愛する。

2. 測定原理

2.1 高分解能測定

NMR法は、静磁場の中に置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）であらわ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。

$$\Psi E = \Psi H \dots\dots\dots (1)$$

$$H = H_Z + H_D + H_{CSA} + H_Q + \dots$$

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 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⁾。

〔氏名〕 かわはら せいいち
〔現職〕 長岡技術科学大学工学部 准教授
〔趣味〕 キノコ採り、読書
〔経歴〕 1988年東京農工大工学部卒業。1992年東京農工大工学研究科博士後期課程修了。同年東京農工大工学部助手。1996～1997年Akron大学訪問研究員。1998年長岡技術科学大学工学部助教授。2007年長岡技術科学大学准教授。

〔氏名〕 やまもと よしまさ
〔現職〕 長岡技術科学大学工学部 助教
〔趣味〕 ウィンタースポーツ
〔経歴〕 平成16年長岡技術科学大学大学院工学研究科博士課程修了。長岡技術科学大学COE博士研究員、日本学術振興会特別研究員を経て平成18年より現職。

受付日：2007年9月3日 受理日：2007年10月25日

Structural Characterization of Vulcanized Elastomer
Seiichi KAWAHARA* and Yoshimasa YAMAMOTO*

*長岡技術科学大学工学部

新潟県長岡市上富岡町1603-1（〒940-2188）

$$H_D = \sum_{i < j} \frac{\gamma_i \gamma_j \hbar^2}{8\pi^2 r_{ij}^3} \left((3\cos^2\theta_{ij} - 1) \times (\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j - 3I_{iz} I_{jz}) \right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 γ_i および γ_j は核*i*および*j*の磁気回転比、 r_{ij} は核間距離、 θ_{ij} は外部磁場と核間ベクトルの間の距離、 $\hbar$ はPlanck定数および I は核スピンである。たとえば、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⁾。それゆえ、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、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。さらに、高速マジック角回転を適用することにより半値幅は狭くなり、高分解能固体スペクトルが得られるようになる。

2.2 ラテックスNMR法

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 を相殺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、数十nm～数μmの粒子径の分散質が並進運動や回転運動をしている。それゆえ、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)}。

2.3 MRI法

MRI法では、静磁場強度に空間的勾配（磁場勾配）をつけることにより、信号がエラストマーのどの位置から生じているのかを識別できる¹³⁻¹⁵⁾。スピンエコー法などによりスピンスピン緩和時間（ T_2 ）を求め、たとえば、 90° - τ - 180° パルス系列を用いて τ を変えて測定を行い、各 τ に対応する T_2 強調スピン密度イメージを得る。得られたイメージを用いて、 T_2 を計算することにより T_2 画像が得られる。 T_2 は双極子-双極子相互作用に依存するため、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エラストマーの不均一性を T_2 画像により評価できる。

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¹⁶⁻²⁰⁾。図-1に加硫天然ゴムのスピンスピン緩和時間（ 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っている。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ほぼ同程度であり、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経時変化を示す。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

図-1 加硫天然ゴムの T_2 の架橋密度への依存性

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 (mech.) (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

過酸化物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

図-2 T_2 測定におけるエコーのシグナル強度の時間発展 図-3 加硫天然ゴムの $V_{1/2}$ の架橋密度依存性

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の架橋密度がそれぞれ求められている^{21,22)}。

4. 架橋点の構造

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²³⁻²⁷⁾。ゴムは結晶やガラスの

図-4 加硫天然ゴムの固体 ^{13}C -NMRスペクトル

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を適用すること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には工夫が必要になる。

4.1 加硫天然ゴム

図-4に加硫天然ゴムの固体 ^{13}C -NMRスペクトルを示す²⁸⁾。40～70 ppm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あらわれている。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²⁹⁾、化学シフトの推定計算値を算出することにより帰属が行われた^{15,17-20)}。図-5に示すように、44 ppmのシグナルは硫黄に結合したcis-位の3級炭素と4級炭素、50 ppmのシグナルは硫黄に結合したcis-位の3級炭素と4級炭素、58 ppmのシグナルは硫黄に結合したcis-位の3級炭素、64 ppmのシグナルは硫黄に結合したtrans-位の3級炭素に帰属された。しかしながら、加硫機構に基づく推定構造について算出した推定計算値を用いるシグナルの帰属は根拠が不明瞭である。実際、推定計算値に基づく帰属は加硫天然ゴムを素練りしてからベンゼンとメタノールで抽出した分解成分について行われた帰属と異なっていた。このように推定構造について算出された推定計算値に基づく帰属および抽出された分解成分について行われた帰属では、誤った結論を導く恐れがある。したがって、加硫天然ゴムのNMRスペクトルに示されたシグナルを帰属するには、実証的な測定方法を開発する必要がある。

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できる^{11,12)}。図-6に加硫天然ゴムのラテックス ^{13}C -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細なシグナルが44および58 ppm付近に検出された。これらのシグナルの帰属は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とにより試みられた。

図-5 加硫天然ゴムの固体 ^{13}C -NMR スペクトルおよび架橋点の推定構造

図-6 加硫天然ゴムのラテックス ^{13}C -NMR スペクトル

^{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

図-7 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

図-8 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

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-7 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³⁴⁻³⁶⁾。DEPT135 スペクトルには、44 ppm のシグナルは下向きに示され、58 ppm のシグナルは消失およびわずかに上向きに示された。一方、APT 測定では 44 ppm のシグナルは上向きに示され、58 ppm 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た。したがって、44 ppm のシグナルは CH_2 、58 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。

加硫天然ゴムのラテックス NMR スペクトルに示されたシグナルの帰属を確認するために、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 測定が行われた。図-8 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 ~ 5 ppm 領域および 30 ~ 70 ppm 領域を拡大して示す³⁶⁾。45 ppm および 48 ppm 付近のシグナルは DEPT135 測定により CH_2 と帰属された 1.5 ppm の ^1H と相関があり、58 ppm 付近のシグナルは 3.3 ppm および 4.1 ppm の CH と帰属された ^1H と

図-9 加硫天然ゴムの固体 ^{13}C -NMRスペクトルおよびDEPT135スペクトル

図-10 NMR法により実証的に提案された架橋点の構造の一部

相関していることが示された。さらに、HMBC測定を行うことにより、44 ppmのシグナルは CH_2 、58 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確認された。

さらに、最近開発された20 kHzの高速マジック角回転が可能な磁場勾配固体NMR測定用のプローブを用いて、双極子-双極子相互作用を低減し、DDを適用することなしに加硫天然ゴムのNMR測定が行われた。図-9に加硫天然ゴムの固体 ^{13}C -NMRスペクトルおよびDEPT135スペクトルを示す。ここで、測定は、試料の中心に充填された重水で重水素ロックすることにより、溶液NMR測定用のパルスシーケンスを用いて行われた。DEPT135スペクトルには、ラテックスNMRスペクトルと同様に、44 ppmのシグナルは下向きに示され、58 ppmのシグナルは消失およびわずかに上向きに示された。

以上の結果に基づいて実証的に提案された架橋点の構造の一部を図-10に示す。加硫天然ゴムの架橋点の構造はこれまでに報告されている3級炭素だけではなく、2級炭素および4級炭素であることが明らかにされた。

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-11 (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法により解析されている³⁷⁻³⁹⁾。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) 測定が行われ、硫黄に結合した炭素の置換基の数、炭素と水素の相関

(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-11 ポリブタジエンのモデル化合物

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

および2個または3個先の炭素と水素との相関がそれぞれ求められた³⁷⁾。この結果に基づいて、シグナルは表-2に示すように帰属され、図-11 (b) の化合物が生成していることが予想された。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-dithiacyclooctane 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 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 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た³⁸⁾。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 を用いる加硫ではおもに二重結合の転位をともな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⁴⁰⁾ことが結論として導かれた³⁹⁾。

5. 架橋点の空間分布

エラストマーの空間的不均一性はMRI法により解析されている⁴¹⁻⁴⁴⁾。MRIの空間分解能が数十 μm であるため分子オーダーでの解析は行われていないが、エラストマーをヘキサンで膨潤することによりある程度のオーダーで T_2 の短い運動が緩慢な部分と T_2 の長い活発な部分とに分けられている。図-12にシクロヘキサンで膨潤した加硫ポリブタジエンのスピンエコー T_2 イメージを示す。図中に記載の時間は加硫時間をあらわし、表-3に

図-12 シクロヘキサンで膨潤した加硫ポリブタジエンのスピンエコー T_2 イメージ

表-3 通常加硫試料の膨潤度、架橋点間分子量、架橋点間のモノマー単位数

	cure time (min)				
	20.00	35.00	45.00	60.00	120.00
vol. fraction of rubber V_r	0.238	0.239	0.239	0.238	0.267
$v(\text{swelling}) (10^{-4})$	1.25	1.22	1.31	1.42	1.64
$M_{n,phys} (10^4)$	0.42	0.41	0.38	0.35	0.30
av monomer units/nodal junction	77.0	75.0	70.0	65.0	56.0
Kraus' Correction					
$M_{n,phys} (10^4)$	0.40	0.38	0.36	0.33	0.29
$M_{n,chem} (10^4)$	0.21	0.20	0.19	0.17	0.15
ave monomer units/nodal junction	73.0	71.0	66.0	62.0	54.0
standard deviation : ± 0.011					

表-4 通常加硫試料の未架橋部、架橋部および気泡の割合

cut level ^a	cure time (min)				
	20	35	45	60	120
Un-crosslinked	85.5	89.6	68.1	70.5	24.6
Crosslinked	10.5	7.3	25.9	25.8	68.1
Voids	4.0	3.1	6.0	3.7	7.3

^a Values are cut for un-crosslinked at 220° , crosslinked at 100° and voids at 150° on the scale of 0~255 of histogram

示す架橋密度（架橋点間分子量）の試料である。青い部分が高架橋密度、赤い部分が低架橋密度、青と赤の間が中間の架橋密度をあらわす。架橋時間が長くなると赤い部分の割合が少なくなり、全体が黄色になるが、さらに長時間加硫すると赤い部分の割合が再び増えるのがわかる。このイメージから求めた未架橋部、架橋部および気泡の割合を表-4に示す。長時間加硫する場合、Flory-Rehner式に従って求めた架橋密度は高くなるが、加硫戻りにより架橋密度に関して試料が不均一になるのがわかる。架橋点の空間分布を評価するためには空間分解能を高くする必要があるが、MRI法はエラストマーの不均一性を測定する方法として今後の発展が期待される。

6. 架橋構造と力学物性

架橋密度、架橋形態、架橋点の構造および架橋点の空間分布等の架橋構造と力学物性との間には密接な関係がある⁴⁴⁻⁴⁶⁾。たとえば、引張強さ、引裂強さ、硬度と架橋密度との間には図-13に示す関係がある。これまでの研究では、図-4および図-5に示す帰属に基づいて、式(3)に従ってシグナル強度から求めた架橋密度($2[S]_{chem}$)と膨潤度から見積もった架橋密度(有効架橋密度)との関係が検討された³²⁾。

$$2[S]_{chem} = \frac{\rho_r}{M_c^{sulf}} = \frac{I(Sx)}{I_0} \frac{\rho_r}{M_0} \quad (3)$$

ここで、 ρ_r はエラストマーの密度、 M_c^{sulf} は硫黄が結合している炭素間の平均分子量、 M_0 はイソプレン単位の分子量、 I_0 は骨格

図-13 引張強さ、引裂強さ、硬度と架橋密度との関係

図-14 $2[S]_{chem}$ と有効架橋密度との関係

図-15 $2[S]_{chem}$ と有効架橋密度から見積もった分子間架橋効率

図-16 加硫天然ゴムの 44 ppm と 58 ppm 付近のシグナルの強度と架橋密度との関係

炭素の平均強度であり、 $I(S_x)$ は次式であらわされる。

$$I(S_x) = I(64) + I(58) + I(51) + I(45) \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 $I(x)$ は xppm のシグナルの強度である。 $2[S]_{chem}$ (Total sulfurization) と有効架橋密度 (Chemical crosslink) とは同じ次元であり、直接比較することができる。図-14 に $2[S]_{chem}$ と有効架橋密度をまとめて示す。 $2[S]_{chem}$ は架橋度が増える (架橋時間が長くなる) と増加したが、有効架橋密度は 90% 架橋で最も高くなり、それよりも長時間の架橋で減少した。これは、表-4 の結果と併せて考えると、架橋度が増えると硫黄はエラストマーに結合するが、90% 架橋を最大に加硫戻りにより低分子量化が進行するため有効架橋密度が減少したと考えられる。図-14 に示す $2[S]_{chem}$ と有効架橋密度から見積もった分子間架橋効率を図-15 に示す。分子間架橋効率は架橋度に依存し、90% 架橋で 60% になり、過架橋では約 20% まで低下することが報告された。しかしながら、図-14 および図-15 に示す $2[S]_{chem}$ は図-4 および図-5 に示す帰属および架橋点の構造に関して見積もられたものであることに注意する必要がある。図-4 および図-5 に示す帰属および架橋点の構造は、最近の実証的な帰属により誤りであることが明らかにされている。それゆえ、新たに提案された架橋点の構造について、再度、シグナル強度から求めた架橋密度と膨潤度から見積もった架橋密度との関係を考察する必

要がある。

図-16 に 20 w/v % KOH 溶液、30 % S/15 % ZnO 分散体、50 w/v % sodium di-n-butylthiocarbamate 溶液を用いて加硫した天然ゴムの 44 ppm と 58 ppm 付近のシグナルの強度と架橋密度との関係を示す。44 ppm と 58 ppm 付近のシグナルの強度は架橋密度に比例することが示された。これは、図-10 に示す架橋点の構造から 58 ppm のシグナルが硫黄に直接結合した 4 級炭素であり 44 ppm のシグナルがその 4 級炭素の隣の炭素であるとするなら、至極当たり前の結果である。実際、得られた加硫天然ゴムの ^{13}C -NMR スペクトルは図-6 および図-9 に示すものであり、主として 44 ppm と 58 ppm 付近のシグナルだけが示されていた。さらに、44 ppm のシグナルの強度と 58 ppm のシグナルの強度はほぼ等しかったため、58 ppm のシグナルが硫黄に直接結合した 4 級炭素であり 44 ppm のシグナルがその 4 級炭素の隣の炭素であると考えられる。

架橋点の構造に関する結論を導くためにはさらに精密な定量解析を行わなければならないが、過去の帰属が誤りであることおよびこれに基づいた配合設計は見直しが必要であることが明らかとなった。

7. 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 ^{13}C -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 ^{13}C -NMR 法を用いて、新たに構造解析を行ったところ、44 ppm のシグナルは CH_2 、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。

文 献

- 1) F. A. Bovey : "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) I. Ando, T. Asakura : "Solid State NMR of Polymers", Elsevier Science (1998).
- 4) M. Wang, M. Bertmer, D. E. Demco, B. Blumich : *J. Phys. Chem., B*, **108**, 10911 (2004).
- 5) J. P. Cohen-addad, R. Vogin : *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 940 (1974).
- 6) K. Saalwachter, B. Herrero, M. A. Lopez-Manchado : *Macromolecules*, **38**, 9650 (2005).
- 7) R. S. Maxwell, S. C. Chinn, D. Solyom, R. Cohenour : *Macromolecules*, **38**, 7026 (2005).
- 8) H. Menge, S. Hotopf, U. Heuert, H. Schneider : *Polymer*, **41**, 3019 (2000).
- 9) M. Kluppel, H. Menge, H. Schmidt, H. Schneider, R. H. Shuster : *Macromolecules*, **34**, 8107 (2001).
- 10) G. Simon, K. Baumann, W. Gronski : *Macromolecules*, **25**, 3624 (1992).
- 11) S. Kawahara, S. Bushimata, T. Sugiyama, C. Hashimoto, Y. Tanaka : *Rubber Chem. Technol.*, **72**, 844 (1999).
- 12) S. Kawahara, K. Washino, T. Morita, Y. Tanaka, Y. Isono : *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 295 (2001).
- 13) P. Adriaenssens, A. Pollaris, M. Kelchtermans, J. Gelan : *Macromolecules*, **36**, 706 (2003).
- 14) M. Gussoni, F. Greco, M. Mapelli, A. Vezzoli, E. Ranucci, P. Ferruti, L. Zetta : *Macromolecules*, **35**, 1722 (2002).
- 15) F. Grinberg, M. Heidenreich, W. Kuhn : *J. Magn. Reson.*,

- 159, 87 (2002).
- 16) J. L. Massey, J. C. Parr, T. A. Wagler, E. V. Meerwall, C. K. Hong, A. I. Isayev : *Polym. Int.*, **56**, 860 (2007).
- 17) S. J. Oh, J. L. Koenig : *Polymer*, **40**, 4703 (1999).
- 18) F. Grinberg, M. Garbarczyk : *J. Chem. Phys.*, **111**, 11222 (1999).
- 19) S. Kariyo, S. Stapf : *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **25**, 64 (2004).
- 20) B. Herrero, M. A. Lopez-M : *Macromolecules*, **38**, 9650 (2005).
- 21) P. S. Brown, A. J. Tinker : *J. nat. Rubb. Res.*, **5**, 286 (1990).
- 22) A. J. Tinker, K. P. Jones : "Blends of Natural Rubber", Chapman & Hall, Ch4 (1998).
- 23) W. Gronski, H. Hasenhiindl, H. H. Freund, A. W. Wesseling : *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, **44**, 119 (1991).
- 24) D. D. Parker, J. L. Koenig : *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1371 (1998).
- 25) F. H. Larsen, T. Rasmussen, W. B. Pedersen, N. C. Nielsen, H. J. Jakobsen : *Polymer*, **40**, 7013 (1999).
- 26) J. Y. Buzare, G. Silly, J. Emery, G. Boccaccio, E. Rouault : *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 3 (2003).
- 27) J. L. Koenig : *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 385 (2000).
- 28) D. J. Patterson, J. L. Koenig, J. R. Shelton : *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 971 (1983).
- 29) A. Y. Coran : "Science and Technology of Rubber", 2nd Ed., Mark, J. E. ; Erman, B ; Eirich, F. R., Eds., Academic Press, San Diego, Chapter 7 (1994).
- 30) M. Mori, J. L. Koenig : *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 551 (1995).
- 31) M. Mori, J. L. Koenig : *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 671 (1997).
- 32) M. Mori, J. L. Koenig : *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1391 (1998).
- 33) 森 麻樹夫, J. L. Koenig : 日本ゴム協会誌, **71**, 68 (1998).
- 34) 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).
- 35) J. Ukawa, S. Kawahara, J. Sakai : *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **45**, 1003 (2007).
- 36) 宇川仁太, 河原成元 : 日本ゴム協会誌, **79**, 562 (2006).
- 37) R. M. Seyger, R. Hulst, J. P. M. van Duynhoven, R. Winters, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, A. Bantjes : *Macromolecules*, **32**, 7504 (1999).
- 38) R. Hulst, R. M. Seyger, J. P. M. van Duynhoven, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, A. Bantjes : *Macromolecules*, **32**, 7509 (1999).
- 39) R. Hulst, R. M. Seyger, J. P. M. van Duynhoven, L. van der Does, J. W. M. Noordermeer, A. Bantjes : *Macromolecules*, **32**, 7521 (1999).
- 40) A. R. Smith, J. L. Koenig : *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 176 (1992).
- 41) L. Gasper, D. E. Demco, B. Blümich : *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **14**, 105 (1999).
- 42) M. A. Rana, J. L. Koenig : *Macromolecules*, **27**, 3727 (1994).
- 43) S. R. Smith, J. L. Koenig : *Macromolecules*, **24**, 3496 (1991).
- 44) M. Mori : *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 1259 (2003).
- 45) 中内秀雄 : 日本ゴム協会誌, **75**, 73 (2002).
- 46) 中内秀雄, 内藤壽夫, 宇都宮 忠, 増田欽次, 井上 栄 : 日本ゴム協会誌, **60**, 267 (1987).