

カーボンブラック充填ポリイソプレンゴムの高磁場固体¹H NMRによる運動性と構造の相関に関する研究

【背景】

一般に、分子の局所構造の違いは主に化学シフトの違いとしてスペクトルに反映されるが、ゴムの分子構造については架橋処理前後においても低磁場条件では化学シフトによる分離が困難である。そのため、物性と関連のある構造や運動性の違いを議論する方法としては、主に T_2^H 等の緩和時間により成分を分離して議論していた。このような緩和時間で分離される運動性を持った分子の局所構造の詳細解明は、エラストマー全般に共通する課題であり、運動性と局所構造を結びつけるための解析技術開発を本研究の目的としている。

【実施内容】

NMRによる運動性と局所構造を結びつける解析手法を構築するため、最初のステップとしてNMRスペクトルの高分解能化に有効な高磁場かつ高速MAS(マジック角試料回転)下での温度可変スペクトルを取得し、スペクトル分離能や化学シフトの変化を追跡した。測定試料はHAF(high abrasion furnace N330, TOKAI CARBON CO. LTD.)カーボンブラック(CB)の未充填及び充填後のポリイソプレンゴムであり、それぞれ架橋と未架橋試料の測定から、以下の結果が得られた。

- ・複数の温度制御下での1D ¹H NMRスペクトルの比較 ⇒ 試料温度の変化は化学シフト変化に影響しない。
- ・CB添加ゴム試料ではスペクトル全体として高磁場シフトする傾向があり、分子研920 MHz NMR装置での測定結果も考慮すると、高磁場化によりCB添加の影響が化学シフトの高磁場シフトとして観測されやすくなることが示唆された。

さらに、各温度での T_1^H (スピン-格子緩和時間)、 T_2^H (¹H核のスピン-スピン緩和時間)の測定も行い、詳細については解析中である。

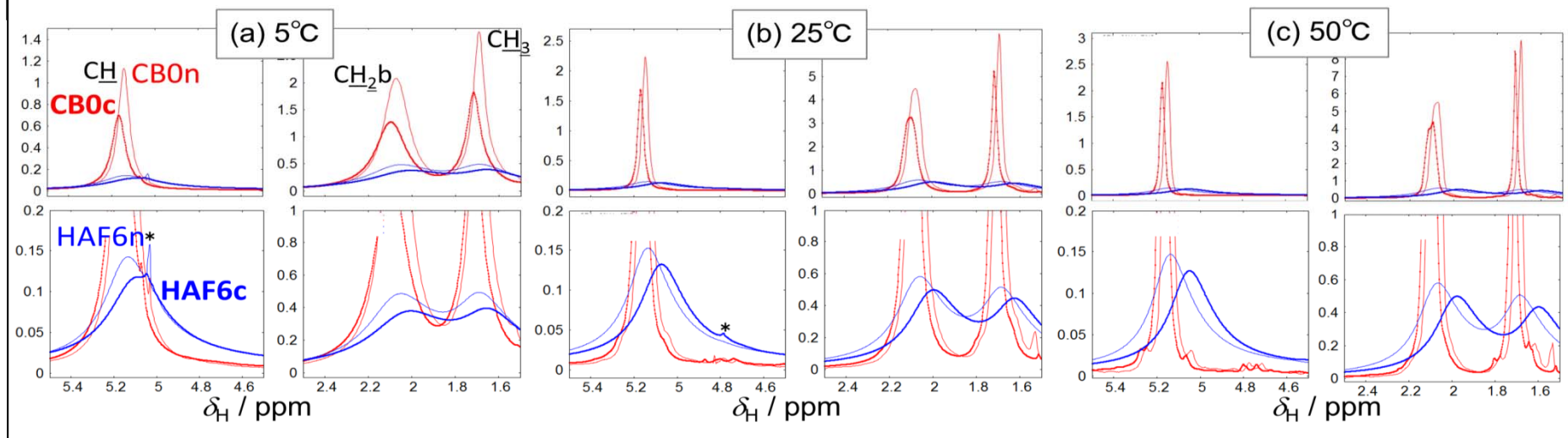


Fig.1 (a) 5°C、(b) 25°C及び(c) 50°Cの温度制御条件下において、共鳴周波数700 MHz、3.2 mmφ試料管を用いてMAS 20 kHzで測定したゴム試料の¹H MAS NMRスペクトル。CB充填有無を青色と赤色、未架橋と架橋を細線と太線で示した。^{*}は試料管スペーサー内にあったコンタミ。

NMR 共用プラットフォーム 特定課題利用
利用報告書

申請番号	PF022	課題受付番号	PF15-500-002
実施機関名	自然科学研究機構 分子科学研究所		
実施部署名	物質分子科学研究領域 分子機能研究部門		
実施責任者管理職名・氏名	職名	特任助教	氏名 奥下慶子
実施部署所在地	〒444 - 8787 愛知県岡崎市明大寺町字東山 5-1		
利用課題名	カーボンブラック充填ポリイソプレンゴムの高磁場固体 ^1H NMR による運動性と構造の相関に関する研究		
本課題の概要・目的	<p>近年、パルス NMR 法による測定と逆ラプラス変換法を用いた緩和減衰線形の詳細解析を組み合わせることで、カーボンブラック充填イソプレンゴム材料全体の ^1H T_2 緩和時間（スピン-スピン緩和時間）を詳細に解析する手法が構築されてきた。その中で、カーボンブラック周辺の剛直な相の寄与と考えられる緩和成分を除外した後の緩和減衰曲線を解析することにより、緩和時間の分布の差を詳細に議論できるようになってきた。</p> <p>今後、緩和時間と物性の関係についての議論を発展させるにあたり、対応した相のゴムの詳細な分子構造に関する知見も必要になってくる。一般に、分子鎖のコンホメーション等の局所分子構造の違いは化学シフトの変化として観測されるが、ゴムの低磁場条件の NMR スペクトルでは化学シフトによる構造変化の追跡は困難である。</p> <p>そのため、本研究では高速 MAS（マジック角試料回転）の手法と各種緩和フィルターおよび温度可変測定を組み合わせ、溶液と固体の中間の運動性を持つゴム分子の各構造ドメインにおける詳細構造に関する知見を得る手法の開発を目的とした。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>平成 27 年 10 月 29 日～平成 28 年 2 月 3 日</p> <p>総利用日数：10 日</p> <p>当初計画変更 (変更理由)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・測定温度の調整の他、測定条件の最適化に時間がかかったため。 		
利用施設 理化学研究所	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ () 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、() 溶液 900MHz (○) 固体 700MHz、() 固体 900MHz <p>利用期間 1：平成 27 年 10 月 29 日～平成 27 年 10 月 29 日 利用期間 2：平成 27 年 11 月 9 日～平成 27 年 11 月 10 日 利用期間 3：平成 27 年 12 月 21 日～平成 27 年 12 月 23 日 利用期間 4：平成 28 年 1 月 19 日～平成 28 年 1 月 20 日 利用期間 5：平成 28 年 2 月 1 日～平成 28 年 2 月 2 日</p>	
その他の 利用施設	文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム（分子科学研究所）の協力研究としての支援。		

<p>成果の概要</p>	<p>実施内容</p>	<p>高磁場固体 NMR 装置と高速 MAS を組み合わせることにより、スペクトルの高分解能化に有効な各種測定（パルスシーケンス）及び温度可変測定を行い、特に分子構造や周辺環境の違いに敏感な ^1H 核に関する情報を得るため、まずは測定条件の最適化を行った。</p> <p>本研究では導電性のあるカーボンブラック (CB) を充填した状態のゴム試料も測定対象としており、同じ温度設定条件下においても MAS 回転による試料の実温度上昇が懸念された。そのため、3.2 mm・試料管においてまず、CB 充填有りと無し、および架橋有りと無しの各試料について、ゴム試料と $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を混合させて ^{207}Pb 観測による温度校正を行った。その結果、CB 添加試料においても優位な温度上昇は見られなかったため、CB が充填してある試料についても同様の温度設定で実験を行うこととした。</p> <p>本支援により使用させていただいた理研の 700 MHz NMR 装置では、剛直な相と柔らかい相の割合と構造情報の違いを関連付けるため、上記の 4 種類のゴム試料について、MAS 20 kHz 下で試料温度 5、25、50°C における ^1H single pulse、Inversion recovery による T_1^{H} 測定、Hahn-echo 法による T_2^{H} 測定を実施した。</p>
	<p>本課題により得られた成果と当初目標との比較</p>	<p>ゴムの分子構造については、低磁場条件では化学シフトによる分離が困難であるため、物性と関連のある微細な構造の違いを議論するためには、主に T_2^{H} 緩和時間により成分を分離して議論されてきた。</p> <p>当初の達成目標として、このような低磁場下のパルス NMR 法によって測定された“^1H 核”の緩和時間に関連した詳細な分子構造の解明に寄与する解析技術を開発するため、観測核を ^1H 核に絞り、通常の ^1H MAS NMR において細幅なスペクトルが得られ、高い運動性を有するゴム分子について、高磁場の固体 NMR 法と超高速 MAS 測定といったスペクトルの高分解能化に寄与する測定条件、及び温度可変により変化する分子運動性の差を利用することにより、まずはそのような微細な構造の違いを反映したスペクトルの観測可能性の検討を目指していた。</p> <p>そのため当初、1 mm・試料管を用いて超高速 MAS 条件下でのゴム試料の ^1H MAS NMR スペクトル測定を計画していた。しかし、1mm における測定のパラメーター設定の段階において、標準試料として用いていた Silicon ゴムのシグナルの裾のシム調整が十分に設定できず、また、励起パルス照射後の横軸の観測磁化への影響が十分に解消できないという問題が生じた（補足：後に分子研 920 MHz のマシンタイムを用いて、前述の影響を除外できる試料充填方法の最適化を行った。）。そのため当初の計画を変更し、シム調整が比較的容易で既製品のスペーサーが存在する 3.2 mm・試料管での測定条件を最適化することにした。</p> <p>温度制御下での ^1H single pulse 測定スペクトルより、本研究で用いたゴム試料は温度変化により化学シフトは変化しないことが確認された。</p> <p>また、CB 添加ゴム試料ではスペクトル全体として高磁場シフトする傾向があり、分子研 920 MHz NMR 装置での測定結果も考慮すると、さらに高磁場条件下で測定することで、より CB 添加の影響が化学シフトの高磁場シフトとして観測されやすくなることが示唆された。</p> <p>同温度制御条件下で測定された T_2^{H} と T_1^{H} 緩和時間について、正確な値やラプラス逆変換スペクトルの計算のためには、ピークの重なりや磁場ドリフトの影響と考え</p>

		<p>られる化学シフト変化の影響を除いた数値データを得る必要がある。</p> <p>今回の測定で得られたスペクトルでは、高分解能ではあるがロックがない状態で測定しているということもあり、各ピークの緩和による強度変化を1点の化学シフトにおける強度変化で単純にプロットすることができなかった。正確な強度データを得るための解析方法について今後検討する。</p> <p>また、ゴム分子を構成する核の1つである ^{13}C 核で緩和時間スペクトルを取得することにより、観測されるスペクトルはより高分解能化が可能と考えられるが、本研究で測定したゴム試料は運動性が高く、一般的な高分子の固体 ^{13}C MAS NMR 法における ^1H 核の T_1、T_2 測定で用いられる CP 法が有効ではない。したがって ^{13}C 核で観測する ^1H 核の緩和時間を測定するためには、^1H 核から ^{13}C 核への磁化移動方法を CP のような双極子相互作用によるものではない手法に改良した実験法を用いる必要がある。しかしこの場合、磁化移動には数 ms を必要とするため、例えば ^1H 核の T_2 緩和時間で CB-ゴム界面及び中間成分として注目したい $T_2 =$ 数十～数 100 ms 低運動性成分の情報は失われる可能性がある。そのため、より高分解能化が期待される ^{13}C 核観測による測定において材料全体の運動情報を得るためには、^1H 核観測の場合と同様に、^{13}C 核の直接励起により測定可能な ^{13}C 核の緩和時間に着目する方が適当である。^{13}C 核観測で T_2 緩和時間を測定する場合にも多くのデータ点を要し測定時間が長期化するため、ここでも磁場ドリフトによる化学シフト等への影響が懸念される。</p> <p>横浜市立大学の固体 900MHz NMR 装置については、マシンの不調やスケジュールの関係で使用することができなかった。</p>
成果発表		<p>第65回高分子学会年次大会(2016/05/25～27) ポスター発表</p> <p>「高磁場下での固体 NMR 緩和時間とカーボンブラック充填ポリイソプレンゴム試料の関係性に関する考察」</p> <p>○奥下 慶子¹、角村 将希²、西村 勝之¹、大窪 貴洋³、浅野 敦志²</p> <p>(¹分子研、²防衛大、³千葉大院工)</p>
今後の展開		<p>今後は前述したような正確な数値データを得るための解析ツールの開発を開発し、各試料と測定条件におけるラプラス逆変換(ILT)スペクトルの計算を行う。さらに、得られたILTスペクトルとすでに得られている力学物性値や、架橋度を反映するとされる RDC との関連を議論するための解析手法の検討を進めたいと考えている。</p>
社会・経済への波及効果の見直し		<p>ゴムをはじめとしたエラストマーの多くは最も身近に存在する高分子の1つであり、求められる性能・用途も様々であることから、精密な材料設計に基づく物性制御技術が重要である。したがって、このような物性に関わる分子レベルからの理解は物性制御技術の発展のために必須であり、ゴム製品の製造元である民間企業においても広く研究されている。</p> <p>高分子材料は基本的に、ある1次ユニット構造の繰り返し配列をもつが、そのコンホメーションや3次構造、4次以上の構造ともいえるモルフォロジーは1次配列のみならず、加工過程等に大きく依存し、非晶や結晶、様々な状態が共存するため複雑であり、このことはゴム材料にも当てはまる。</p> <p>特にゴム材料は、架橋やCB等のフィラー添加により、力学物性が劇的に向上す</p>

	<p>るため、架橋構造による分子鎖の変化やフィラー-ゴム界面の構造理解は今後の発展的な材料開発のために、学術的のみならず産業的にも重要である。</p> <p>固体 NMR 法は化学シフトの異なるピークとして原子レベルで構造を分離することができ、さらにそれら個別のピークについて運動性や数~100 nm 程度のドメイン構造の大きさ等を反映する緩和時間を測定できるため、ゴムのような高分子の構造を1次から高次まで一貫して解析できる可能性がある。本研究課題はこのような解析技術開発に対応し、本研究の進展は広く社会の発展に貢献すると考えている。</p>
<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>	<p>良かった点</p> <p>温度可変での測定を行っていたので、1つ1つの測定は短いものの朝から晩まで1日中、装置の設定をしながら実験をさせていただきました。</p> <p>理研横浜研究所で担当していただいた CLST の林ユニットリーダーには多くの時間をお付き合いいただき、また、実験方法等もアドバイスを頂くことができ、大変助かりました。</p> <p>改善してほしい点</p> <p>特に今回の測定では連続で温度を変える必要があり、また、1日毎に試料を入れ替える実験をしておりました。さらに、装置との接続(プローブ交換や冷却器の交換)を変えると温度校正の設定が変わってしまうといった事情もあったため、マシンタイムをもう少しまとめて(1週間くらいの単位)で設定させていただけると嬉しいです。</p> <p>また、安く利用できる宿泊施設の紹介等があると、遠方の若手研究者がより申請しやすく、集中して実験できるのではないかと思います。</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>	
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>() あり : (○) なし</p> <p>「あり」の場合理由:</p>
<p>その他</p>	