

パルス NMR による 高分子の硬化度・架橋密度評価

藤村 修平 (株) 三井化学分析センター 材料物性研究部 主席研究員

新居 理咲子 (株) 三井化学分析センター 材料物性研究部 研究員

1 はじめに

ゴムや硬化性樹脂は分子鎖が「架橋」によって網目状に繋がった三次元ネットワーク構造の形成により、優れた力学特性を示すため、モビリティ、電子材料、ヘルスケア、建築など様々な産業分野で用いられている。その力学特性は材料の硬化度や架橋密度に大きく依存し、これら架橋構造の定量的な評価は、材料設計や品質管理において極めて重要である。しかしながら、多くの架橋高分子は不溶不融であり、適用できる分析手法が限られるため詳細な構造解析は難しいケースが多い。架橋密度の評価方法として動的粘弾性試験や溶媒膨潤法等があるが、サンプル形状による制約で試験できない場合やフィラーを含む系では樹脂の架橋構造に関する情報が埋もれてしまう等の問題がある。パルス NMR は液体から固体までサンプルの形状や状態を問わずに測定できるため、上記の問題から解放され、「分子運動性」という物性の観点から架橋構造に関する多くの情報を与えてくれる強力なツールである。本稿では、ゴム材料や熱硬化性樹脂について、パルス NMR を用いた硬化度や架橋密度の評価、硬化不良や劣化などの不具合解析の事例について紹介する。

2 パルス NMR

2.1 材料の物性と分子運動性

高分子材料の高次構造と物性は分子運動性と密接に

関係している。たとえば、結晶やガラス転移温度 (T_g) 以下の非晶は分子運動がほぼ凍結しており、弾性率は数 GPa 程度と剛直な物性を示す。 T_g 以上のゴム状領域では分子鎖のセグメントがミクロブラウン運動を開始して弾性率が数 MPa 程度まで低下し、さらに高温の領域では、レプテーションのような鎖全体の大規模な運動によって絡み合いが解消して流動性を示す。パルス NMR は主に水素原子の核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) とその緩和現象を利用し、試料の分子運動性を簡便かつ迅速に評価できる手法として知られる。試料の制約が少なく、様々な材料について分子運動性の程度や異なる運動成分の割合の解析を通じて高次構造や物性に関する知見が得られる¹⁾。

2.2 横緩和による分子運動性の評価

パルス NMR では静磁場中の試料に特定のラジオ波パルスを印加して励起された ^1H 核スピンの磁気緩和 (縦緩和, 横緩和など) を観測する。パルス NMR でよく測定される横緩和 (スピンスピン緩和とも呼ばれる) は分子運動による熱ゆらぎの影響を強く受け、その時定数である横緩和時間 T_2 は一般的に分子運動性が低いほど短くなる。この緩和は外部磁場に対して垂直方向に励起した巨視的磁化 (横磁化) の減衰として検出される。多くの高分子材料は結晶/非晶や架橋部/非架橋部など、異なる分子運動性の領域を含む不均一構造をもつため、観測される横磁化の減衰は式 (1) に示すような複数の緩和成分の足し合わせで近似できる。 $M(t)$ は時刻 t に

における横磁化の強度、 $M(0)_i$ は成分 i の $t = 0$ での磁化強度、 T_{2i} は成分 i の横緩和時間、 W_i は成分 i のワイブル係数 (1 ~ 2) を表す。非線形最小二乗法にて実測データを最もよく近似する $M(0)_i$ と T_{2i} の組を求めることで、各緩和成分の割合やその分子運動性に関する知見が得られる。

$$M(t) = \sum_i M(0)_i \cdot \exp\left\{-\left(\frac{t}{T_{2i}}\right)^{W_i}\right\} \quad (1)$$

例として架橋 EPDM (エチレン-プロピレン-ジエン共重合体) の横緩和を解析した結果を図 1 に示す。2 成分を仮定して解析したところ、実測データをよく再現しており、この試料は $T_2 = 0.85$ ms の Short 成分が

92%, $T_2 = 5.9$ ms の Long 成分が 8% から成る不均一構造と推測される。Short 成分は架橋によって分子鎖の運動性が低下した架橋部に対応し、図 2 に示すように Short 成分の T_2 の逆数は架橋密度に比例する。したがって、Short 成分の T_2 を評価することで、架橋密度 (架橋点間の分子量) の情報が得られる。一方、Long 成分は分子末端や可塑剤 (オイル) など分子運動性の高い非架橋部に対応する。オイル抽出前後で比較した EPDM の横緩和の解析結果を図 3 に示す。抽出後は硬度が上昇したが、これは “軟らかい” Long 成分が減少し、運動の制限された “硬い” Short 成分の割合が増加したことに起因する。このように架橋高分子の横緩和を解析することで、架橋部 / 非架橋部の割合や架橋密度のような構造情報だけでなく、機械物性との関係も評価できる。

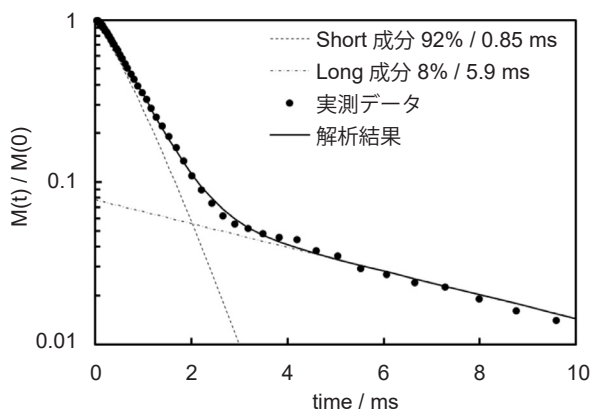


図 1 架橋 EPDM について観測された横緩和と架橋構造のイメージ

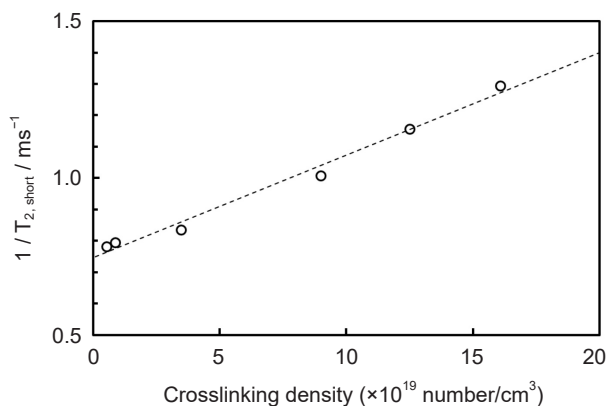
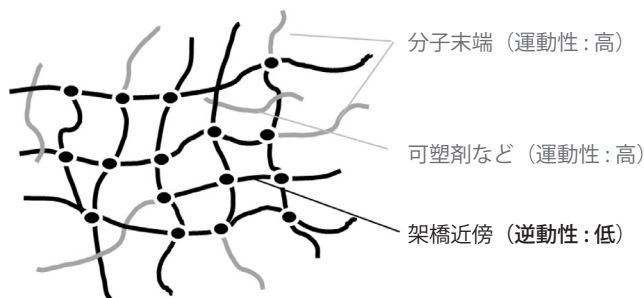


図 2 Short 成分の T_2 と架橋密度 (溶媒膨潤法) の関係

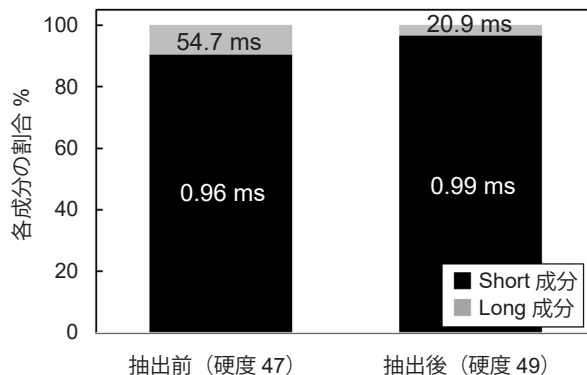


図 3 オイル抽出前後の EPDM ゴムの解析結果

2.3 多量子コヒーレンス法によるゴムの架橋構造解析

近年、架橋ゴムやゲルの架橋構造を詳細に評価できる手法として、多量子コヒーレンス (MQ NMR: Multiple-Quantum NMR) 法が注目されている²⁾。MQ 法では ^1H - ^1H 核間に働く磁気双極子相互作用の強さに着目する。この相互作用は分子鎖の配向秩序に依存し、ガラス転移温度以上では高速なセグメント運動によって平均化されて消失するが、架橋によって拘束されると分子鎖に異方性が生じて相互作用が残る。これを残余双極子相互作用 (RDC: Residual Dipolar Couplings) とよび、その大きさは架橋点間の Kuhn セグメント数の逆数に比例する³⁾。したがって、MQ 法では架橋点間分子量の情報を直接反映したパラメータを測定でき、従来の横緩和による評価法と比べてより詳細かつ定量的な解析が可能となった。さらに、フィラーやオイルによる影響を受けづらい点も強みとして挙げられる。

ジクミルパーオキシド (DCP) で過酸化物架橋した架橋密度の異なる EPDM について、MQ 法で求めた RDC の平均値と溶媒膨潤法で求めた架橋密度の関係を図4に示す。RDC と架橋密度には線形関係が認められた。

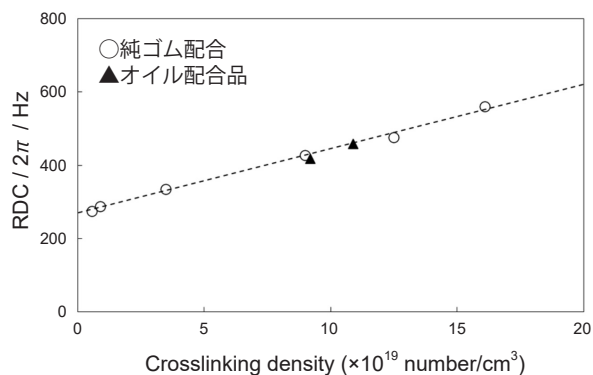


図4 架橋 EPDM の RDC と架橋密度の関係

さらに、MQ 法では架橋密度の分布も解析できる。DCP3.4 部と DCP 6.8 部で架橋した EPDM について文献^{4,6)}の方法を用いて求めた RDC の分布を図5に示す。縦軸は RDC の確率密度関数を表しており、架橋点間分子量の分布を反映していると考えられる。DCP 6.8 部架

橋品は高 RDC 成分が増加してピークが広がっており、架橋点間分子量の小さい高架橋密度成分が増加し、架橋の不均一性が増大したと推測される。このように MQ 法を適用することで、従来法では難易度の高かった架橋の不均一性の評価も可能となってきた。

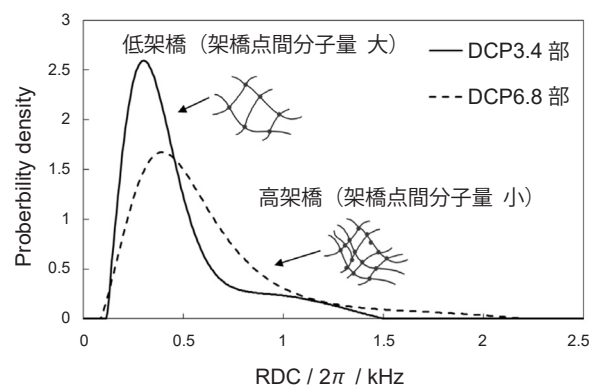


図5 RDC の分布

3 評価事例

3.1 ゴム材料

3.1.1 O リングの CS と分子運動性評価による寿命予測と劣化度推定

O リングはゴムの圧縮反発力を利用して流体をシールするが、経年使用により塑性変形を起こして反発力が低下すると、漏れが生じてしまう。経年劣化による O リングの寿命を予測する方法として、圧縮永久歪み (CS: Compression Set) を指標とした加速試験がよく用いられる。複数温度で測定した CS の時間依存性からアレニウスプロットを求め、設定した閾値の CS に到達するまでの時間を推定する。ただし、使用材料が薄いあるいは圧縮率が小さい (または不明) の場合は CS を指標として適用できない。この課題に対して、加速試験品の横緩和時間 T_2 と CS の関係を調べることで、試料や測定の制約が少ない新たな寿命評価の方法としてパルス NMR を活用できないか検討した事例について紹介する⁷⁾。

NBR 製 O リングについて 60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ の 3 温度で複数経時水準の CS 試験後、パルス NMR で横緩和を測定して分子運動性を評価した。図6に示す通り、

CS が大きいサンプルほど Short 成分の T_2 は短く、分子運動性は低い傾向にあると推測された。このように Short 成分の T_2 と CS には良好な相関が認められ、分子運動性を寿命評価の指標として活用できることが示唆された。さらに、実際の経年使用品について T_2 を測定してこの相関関係を利用すれば、使用品の劣化状態がどのくらいの CS の劣化品に対応するかを非破壊で見積もることもできる。

続いて、CS 試験後の各試料についてアセトンで抽出した残可塑剤量とパルス NMR で求めた T_2 の関係を調べたところ、残存可塑剤量と T_2 にはよい相関が認められた（図 7）。この相関から、可塑剤の流出に伴う体積の減少によって CS が増大し、分子運動性は低下したと推察される。このように他手法を組み合わせ、分子運動

性と残存可塑剤量や架橋密度（溶媒膨潤法）との相関を調べることで、劣化のメカニズムも推定できる。

3.2 硬化性樹脂

3.2.1 硬化性樹脂の架橋構造解析

エポキシ樹脂等の硬化性樹脂についても、硬化後の固体状態のまま架橋構造を評価できる。さらに、硬化性樹脂の多くはシリカや炭素・ガラス繊維などの無機フィラーを含むが、パルス NMR では ^1H 核を検出するため、フィラー部分を除いた樹脂部分だけを解析できるメリットがある。硬化後のエポキシ樹脂の横緩和を解析した例と架橋構造のイメージを図 8 に示す。式（1）にて解析した結果、3つの緩和成分（Short 成分, Med. 成分,

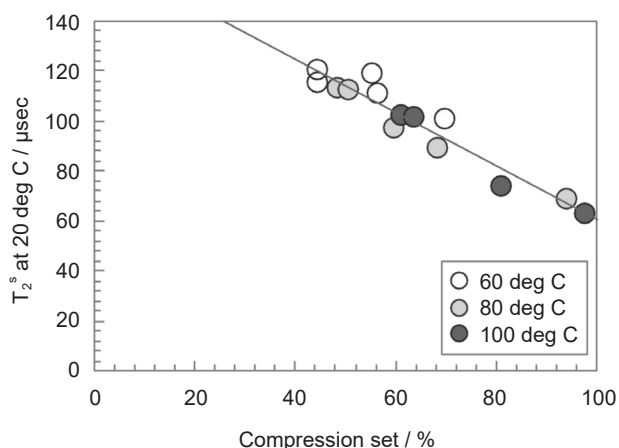


図 6 Short 成分の T_2 と CS の関係

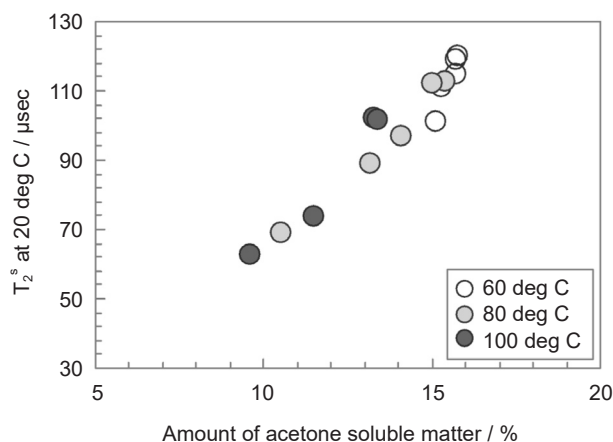


図 7 Short 成分の T_2 と残存可塑剤量の関係

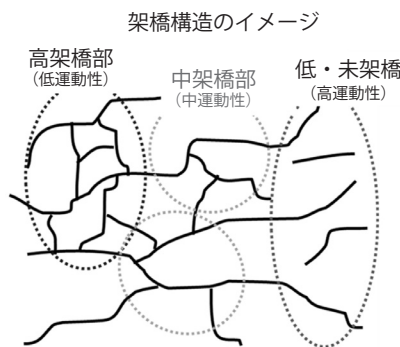
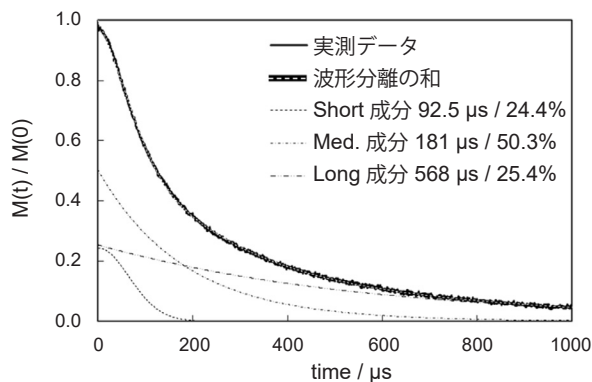


図 8 エポキシ樹脂硬化物の横緩和と架橋構造のイメージ

Long 成分) の存在が示唆された。 T_2 の最も短い Short 成分は強く束縛された高架橋部, Med. 成分は中架橋部, Long 成分は運動性の高い低架橋・未架橋部に相当すると思われる。このように各成分の割合や T_2 を試料間で比較することで, 架橋度合いの推定に活用できる。

3.2.2 硬化過程の追跡

硬化性樹脂の反応過程は不均一で複雑な場合が多く, 目的の架橋構造を得るには硬化条件の制御が重要である。パルス NMR は試料の形状を問わず, かつ計測時間が数秒~数十秒と短いため, 硬化前のゾルからゲルへの状態変化も連続的に経時で評価できる。したがって, 最適な硬化条件の探索にも活用できる。2 液硬化タイプのエポキシ樹脂を一定温度 (30 °C) で硬化させた際の高架橋部, 中架橋部, 未架橋部の各割合の時間変化を図 9 に示す。時間の経過とともに未架橋部は減少し, 高架橋部は増加した。約 600 分後には未架橋部が 0% となり, 硬化はほぼ完了したと推測される。

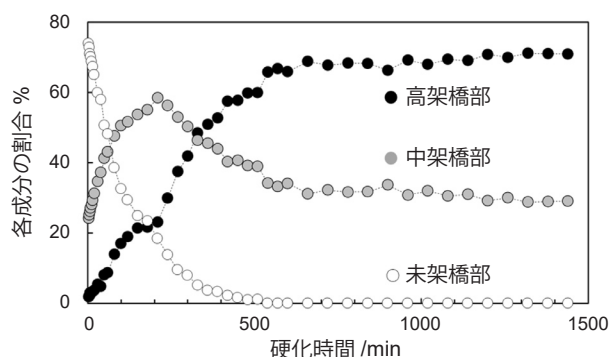


図 9 30 °C における各緩和成分の経時変化

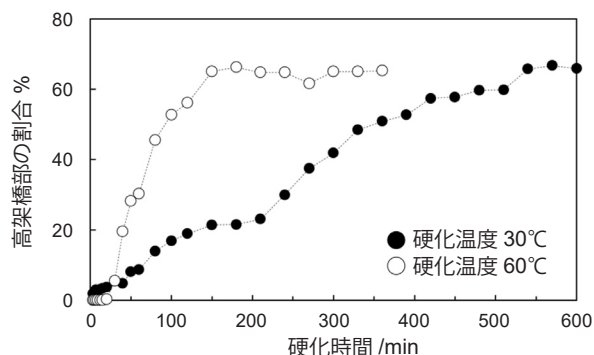


図 10 30 °C と 60 °C における高架橋成分の経時変化

同じエポキシ樹脂について, 今度は 30 °C と 60 °C で硬化させた際の高架橋部の割合の経時変化を図 10 に示す。30 °C で硬化させた場合と比べて, 60 °C では高架橋部が速く増加しており, 高温ほど硬化速度が速いと推測された。このように, 硬化過程を経時で測定することによって最適な硬化温度と時間の条件を絞り込むことができる。

3.2.3 エラストマー含有エポキシ樹脂の架橋構造と相分離構造

硬化時の残留歪み低減や靱性の向上を目的として, しばしばエラストマーが添加される。硬化前は樹脂 (モノマーやオリゴマー) とエラストマーが均一に相溶しているが, 反応が進んで高分子量化するにつれて相分離が起こり, 硬化性樹脂をマトリックスとした海島構造が形成される⁸⁾。したがって, 目的の性能を得るためには, マトリックスの架橋構造だけでなく, ミクロ相分離構造の評価と制御が必要である。本節では昇温速度を変えて硬化させた際のエラストマー含有エポキシ樹脂について, 走査型プローブ顕微鏡 (SPM : Scanning Probe Microscope) とパルス NMR を用いて相分離構造と架橋度合いを評価した事例を紹介する。

硬化温度の 160 °C まで 5 °C /min で徐昇温した場合と 30 °C /min で急昇温した場合の 2 条件で作製した試料について比較した。各硬化物について, SPM を用いて測定した弾性率像を図 11 に示す。輝度が明るいほど弾性率の高い領域を表しており, 明領域がエポキシ樹脂相, 暗領域がエラストマー相と推測される。図 11 より, 徐昇温条件ではエラストマー相が細かく分散しているが, 急昇温条件では大きな塊となって存在しているようにみえる。

続いて, パルス NMR で各試料の横緩和を解析した結果を図 12 に示す。両試料とも T_2 の異なる 3 つの緩和成分 (Short 成分, Med. 成分, Long 成分) が検出された。徐昇温条件は急昇温条件に比べて低運動性である Short 成分の割合が多く T_2 も短いため, 高硬化度で密な架橋構造を形成していると推測される。一方, 急昇温条件は Short 成分が少なく Long 成分が多いため, 高運動性の未反応部位が多く残っていると推定される。以上の結果

から推定される反応過程と最終的な架橋構造および相分離構造のイメージを図 13 に示す。徐昇温条件では架橋と相分離が均一に進行するため、密な架橋構造とエラス

トマーが微分散したマイクロ相分離構造が形成され、一方の急昇温条件では相分離と架橋が不均一に進行し、疎な架橋構造および相分離構造が形成されたと考えられる。

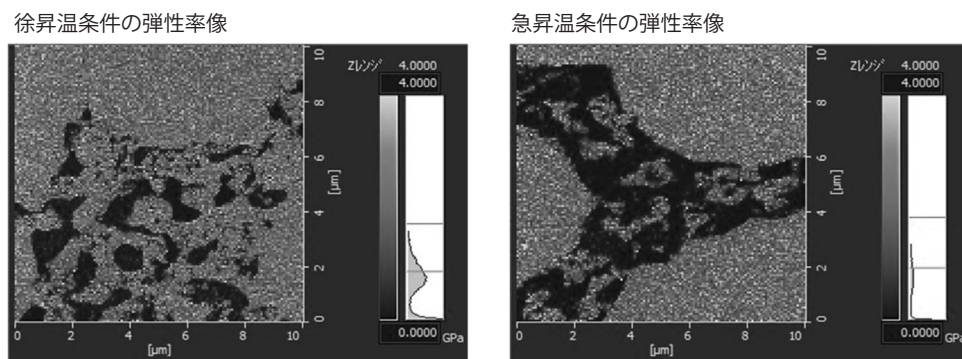


図 11 各条件の硬化物について観測された弾性率像（左：徐昇温 右：急昇温）

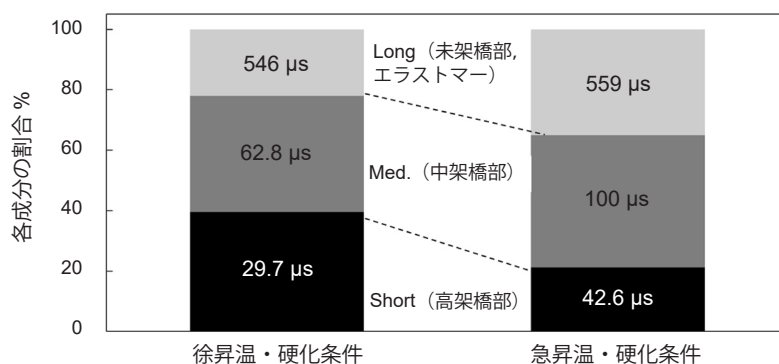


図 12 各条件での硬化物の断面弾性率像と各緩和成分の割合および T_2

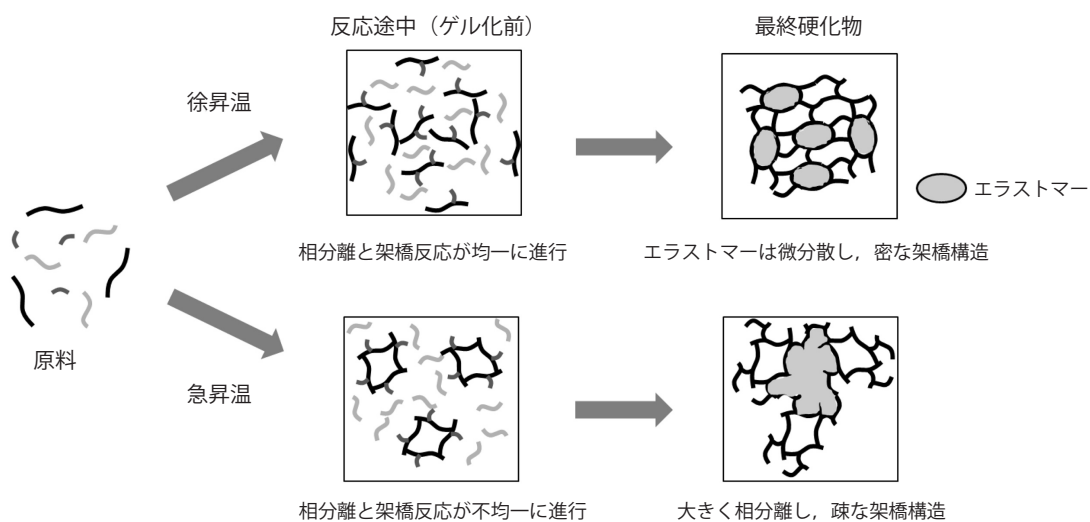


図 13 各条件における反応過程と最終的な架橋構造および相分離構造のイメージ

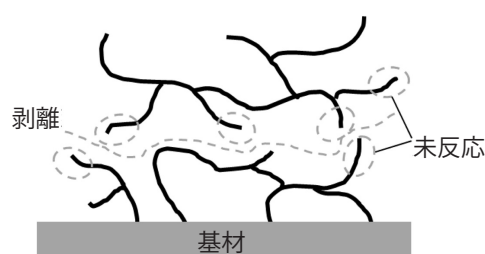
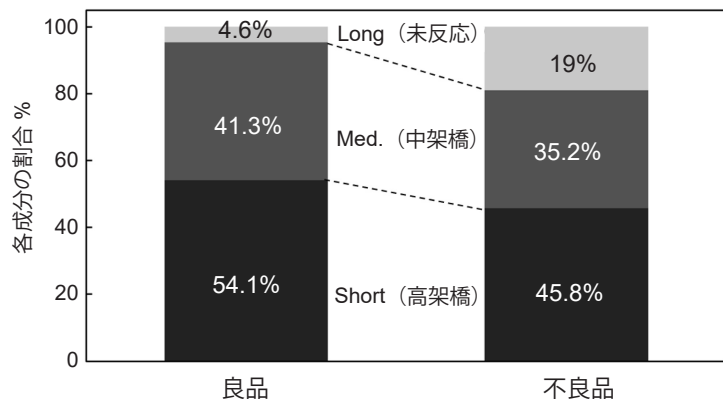


図 14 良品と不良品について求めた各緩成分の割合と T_2 および凝集剥離のメカニズムイメージ

3.2.4 接着不良の解析

硬化性樹脂を用いた接着剤でよくあるトラブルに、硬化不良による基材からの剥離が挙げられる。弱い力で凝集剥離してしまうエポキシ系接着材の不良品と良品をパルス NMR で解析した事例を図 14 に示す。不良品は良品に比べて Short 成分（高架橋部）が少なく、Long 成分（未・低架橋部）を 10% 以上多く含むことが判った。さらに、不良品の Long 成分の T_2 は 1000 μs 以上で、非常に運動性が高い状態と推測され、未反応部分の分子鎖末端に相当すると考えられる。したがって、不良品は未反応部位が多く残存しており、ネットワークが不十分であるため、そこを起点として凝集剥離しやすい状態であったと考えられる。パルス NMR は実製品のような形状が複雑かつ少量の場合でも測定可能で、物性と高次構造の両方に関係の深い分子運動性に関する情報を定量的に評価できるため、製品トラブルの要因解析に有用な手法といえる。

られている。他の組成分析や物性試験と比べて試料の制約が圧倒的に少なく、材料中の不均一な高次構造を物性情報と併せて定量的に評価できるため、材料開発や品質管理、使用に伴う製品トラブルの要因解析など、幅広い範囲での活用が期待される。

参考文献

- 1) D. Besghini, M. Mauri, R. Shimonutti, Applied Sciences, 9, 1801 (2019)
- 2) K. Saalwächter, Prog. In Nucl. Magne. Reso. Spec., 51, 1 (2007)
- 3) K. Saalwächter, Modern Magnetic Resonance, Springer International Publishing (2018)
- 4) W. Chasse, J. L. Valentin, G. D. Genesky, C. Cohen, K. Saalwächter, J. Chem. Phys., 134, 044907 (2011)
- 5) J. Weese, Comput. Phys. Commun., 77, 429 (1993)
- 6) J. Weese, Comput. Phys. Commun., 69, 99 (1992)
- 7) K. Numata, H. Kurokawa, S. Kawaguchi, S. Sekine, Y. Nakazawa, A. Asano, Polymer Testing, 49, 147 (2006)
- 8) 友井正男, エポキシ樹脂の強硬化, 回路実装学会誌, 11 巻 (1 号), 53 (1996)
- 9) Victor Litvinov, Yongfeng Men, Polymer, 256, 125205 (2022)
- 10) C. L. Cooper, T. Cosgrove, J. S. Duijneveldt, M. Murray, S. W. Prescott, Soft Matter, 9, 7211 (2013)

4 おわりに

ゴム材料や硬化性樹脂を中心にパルス NMR を用いた架橋構造の評価事例を紹介した。架橋高分子以外にも、結晶性高分子の結晶化度および非晶の運動性と機械物性⁹⁾、ポリウレタンの相分離構造と反発性、インクや塗料等の微粒子分散溶液における粒子の分散性¹⁰⁾ など、様々な材料の構造や物性およびその関係性の評価に用い