

多量子コヒーレンス NMR 測定を用いたゴム材料の最新評価技術

株三井化学分析センター 藤村修平

1. はじめに

ゴム材料は大変形可能で除荷によって元の形状に回復できるという、エントロピー弾性に基づく特異な力学特性を示し、幅広い産業分野で利用されている。その性能は、分子鎖が架橋によって網目状に結合したネットワーク構造に大きく依存するため、架橋密度やネットワークの欠陥に関する定量的な評価は、材料設計や品質管理において不可欠である。しかし、架橋したゴムは基本的に不溶不融であるため適用可能な分析手法が限られる。最近では固体高分解能 NMR (Nuclear Magnetic Resonance) の測定解析技術がかなり進歩しているが、未だに詳細な構造解析は難しい場合が多い。従来の架橋密度の評価方法として動的粘弾性試験や溶媒膨潤試験等があるが、平均的な架橋密度の情報は得られても架橋の不均一性に関して定量的な評価が難しいことや、充填剤を含む複合材では補強効果が強く現れ、ゴムマトリクスの架橋密度を正確に評価できないことが多い。

このような問題に対して近年 Saalwächter らによって開発された多量子コヒーレンス NMR (MQ NMR : Multiple-Quantum NMR) 法が注目されている¹⁾。この手法は架橋ゴムやゲル等の軟らかい架橋高分子材料について、非弾性欠陥の割合、平均的な架橋密度、架橋密度の不均一性（分布）等のネットワーク構造に関する重要なパラメータを定量的に評価できる点で革新的である。

本稿では、多量子コヒーレンス NMR 法 (MQ NMR 法) を用いたゴム材料の架橋構造の最新解析事例について紹介する。

2. 多量子コヒーレンス NMR 測定

MQ NMR 法の概要を図 1 に示す。ゴム材料の多くは水素原子 (¹H 核) を有し、¹H-¹H 核間には磁気双極子相互作用が働いている。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 Coupling) と呼び、その大きさは拘束点間の Kuhn セグメント数の逆数に比例し、架橋点間分子量を直接反映する重要なパラメータである。Saalwächter らは低磁場型の時間領域 NMR (Time-Domain NMR, TD NMR) を用い、主に二量子遷移に伴うコヒーレンス生成の時間発展を解析することで RDC を定量化できることを示した¹⁾。この解析によって平均架橋密度だけでなくその分布や不均一性も評価可能となる。したがって、ゴムを始めとする様々な架橋高分子のネットワーク構造の評価に有効である。次章では、ジクミルパーオキサイド (DCP) で過酸化物架橋したエチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴム (EPDM) を対象とした評価事例を紹介する。

3. 評価事例

3.1 残余双極子相互作用と架橋密度の関係

DCP 量を変えて調製した EPDM シートについて、MQ NMR 法で測定した RDC と溶媒膨潤試験 (トルエン、37 °C × 3 days) から求めた架

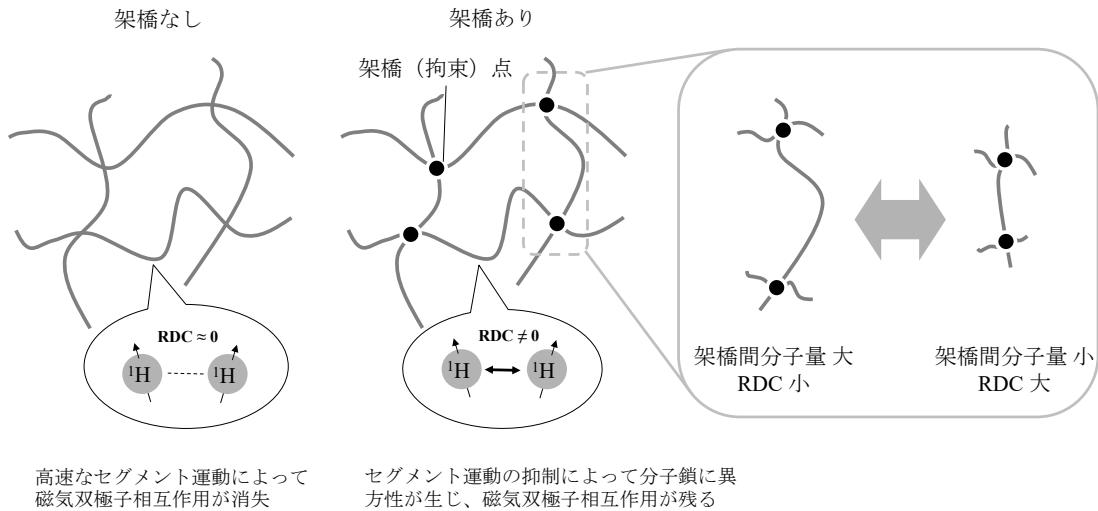


図 1 MQ NMR 法の概要

橋密度の関係を図 2 に示す。純ゴム配合では、架橋密度の増加に伴い RDC が線形に増大し、高い相関が認められた。さらに、オイル配合品も同一の直線上に位置しており、MQ NMR 法はオイル添加（非架橋成分）による影響を受けず、ゴムマトリクスの架橋密度を正確に評価できることが示唆される。

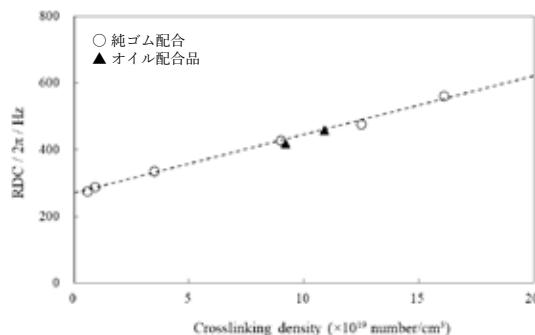


図 2 残余双極子相互作用と架橋密度の関係

3.2 充填剤-ゴム間に働く物理的な相互作用の定量的な評価

ゴム材料では機械強度や耐候性の向上、增量や特殊機能の付与を目的として、しばしばカーボンブラック (CB) やシリカなどの充填剤が添加

される。このような複合材ではゴム自体の架橋構造に加えて、充填剤表面でのゴム分子鎖の拘束によって生じる物理的な架橋点や、充填剤粒子同士が形成するネットワーク構造の有無によって力学物性が大きく変化する。従来、溶媒膨潤試験や動的粘弾性試験のような物性評価では、充填剤による物理的な補強効果とゴムマトリクスの化学架橋による影響を切り分けて評価することは困難であった。本節では、充填剤添加による影響を受けづらい MQ NMR 法と溶媒膨潤試験を組み合わせることで、CB 配合 EPDM における充填剤 - ゴム間の物理的な相互作用の強さを定量的に評価した事例を紹介する。

CB 配合および純ゴム配合の EPDM シートについて引張試験と MQ NMR 測定を行った(図 3、4)。図 3 より、CB 配合品は弾性率 M_{100} が著しく増大しており、CB 表面での分子鎖拘束層 (バウンドラバー) の形成が示唆される。一方、図 4 より、MQ NMR 法で測定した RDC は純ゴム配合と同等かやや低下しており、DCP の一部が CB 表面に吸着されて架橋効率が低下した可能性を示唆している。

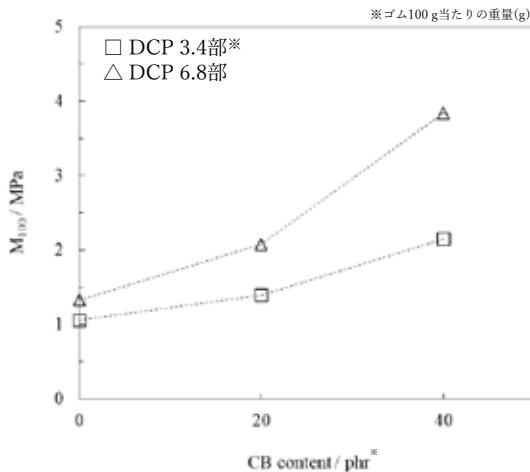


図3 引張弾性率 M_{100} の CB 濃度依存性

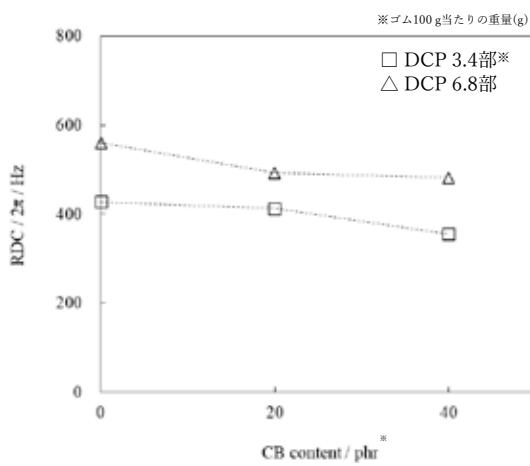


図4 RDC の CB 濃度依存性

次に、MQ NMR 法で求めた RDC と溶媒膨潤法（トルエン、37 °C × 3 days）で求めた架橋密度の関係を図5に示す。CB配合品のプロットは純ゴム配合の直線関係から水平方向に偏差が認められた。これは溶媒膨潤試験において、CB表面に強く拘束されたゴム分子鎖の膨潤が制限され、みかけの架橋密度が増加した影響と推測される。したがって、この偏差の大きさは充填剤 - ゴム間の物理的相互作用の強さを反映していると考えられる。図6に示すように、この偏差の大きさと弾性率 M_{100} には相関が認められ、本試料におい

て CB 配合による弾性率の増大は物理的な補強効果の寄与が大きいと推測される。天然ゴムやスチレン - ブタジエンラバーについても同様の現象が報告されており²⁾、様々な複合材料における充填剤 - ゴム間の相互作用を評価できる新しい手法として期待されている。

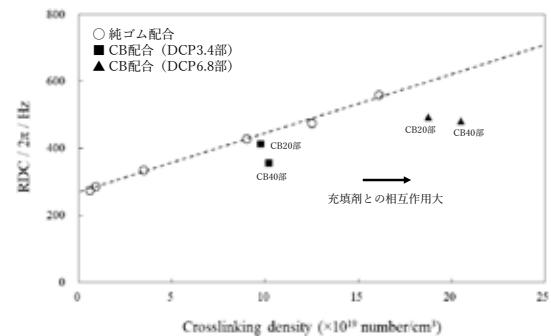


図5 CB配合品における残余双極子相互作用と架橋密度の関係

3.3 架橋点間分子量の分布、不均一性の評価

架橋構造の不均一性が大きくなると、局所的な応力集中や劣化、性能のばらつきが生じて製品トラブルの要因になりうる。MQ NMR 法を用いることで RDC の平均値だけでなく分布も解析できるため、架橋の不均一性も評価できる。

DCP3.4 部と DCP 6.8 部で架橋した EPDM について文献³⁻⁵⁾の方法を用いて求めた RDC の分布を図7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。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、架橋の不均一性は増大したと推測される。

さらに、同様の解析方法で求めた CB 配合 EPDM シートの RDC 分布を図8に示す。CB 配合品は未配合に比べて低 RDC 成分が増加した。架橋剤が CB 表面に吸着して架橋効率が落ち、架橋点間分子量の大きい低架橋密度成分が増加したと考えられる。

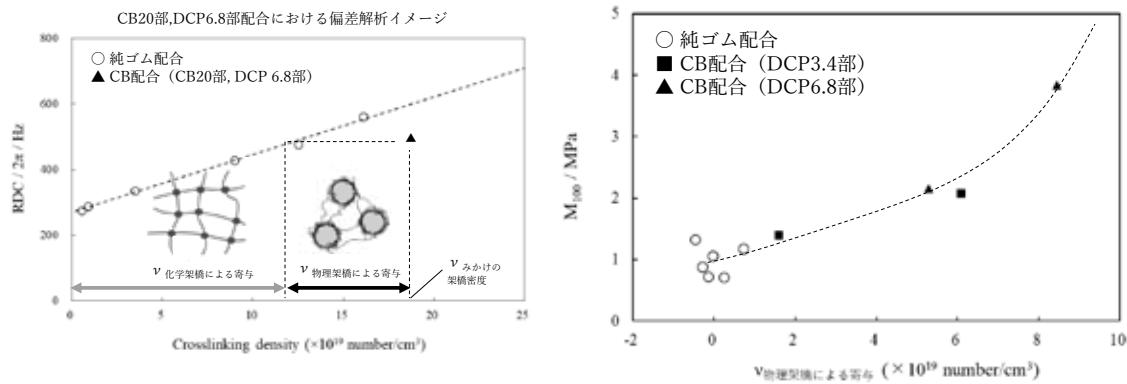


図 6 引張弾性率 M_{100} と純ゴム配合直線からの偏差の大きさの関係

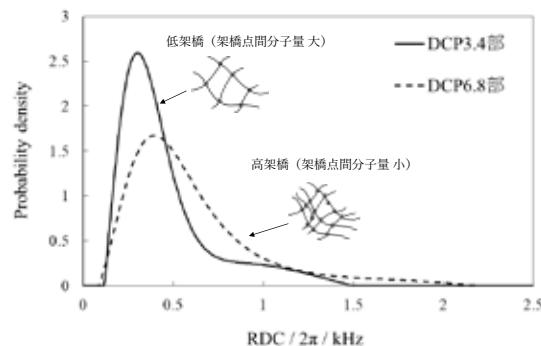


図 7 DCP 量を変えた EPDM シートの RDC 分布

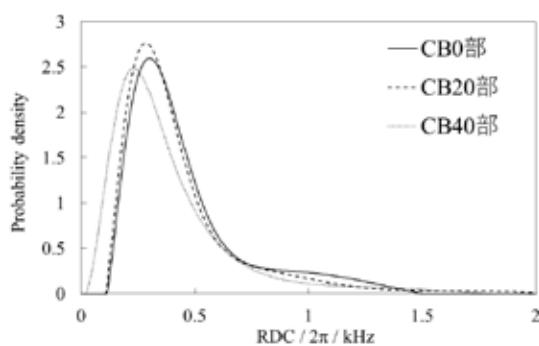


図 8 CB 配合品の RDC 分布

4. おわりに

本稿では、MQ NMR 法を用いて各種 EPDM の架橋構造を詳細に評価した事例を紹介した。RDC の測定により、架橋密度やその不均一性を定量的に把握できることを示し、従来法では困難であった充填剤 - ゴム間に働く相互作用の解析にも有効であることが確認された。これらの知見がゴム材料の設計や品質管理における課題解決の一助となることを期待する。

【参考文献】

- 1) K. Saalwächter, *Prog. In Nucl. Magne. Reso. Spec.*, 51, 1 (2007) .
- 2) J. L. Valentín, et al., *Macromolecules*, 43, 334

(2010) .

- 3) W. Chassé, J. L. Valentín, G. D. Genesky, C. Cohen, K. Saalwächter, *J. Chem. Phys.*, 134, 044907 (2011)
- 4) J. Weese, *Comput. Phys. Commun.*, 77, 429 (1993)
- 5) J. Weese, *Comput. Phys. Commun.*, 69, 99 (1992)

【著者紹介】

藤村修平

株式会社三井化学分析センター 材料物性研究部

主席研究員