

天然ゴム複合材料—架橋点、分子運動、相構造—
—固体多次元NMR法による完全解明に向けて—

防衛大学校 応用化学科 浅野 敦志

e-mail: asanoa@nda.ac.jp TEL: 046-841-3810 ex.3596, FAX: 046-844-5901

【 第116回 ゴム技術シンポジウム 持続可能社会におけるエラストマー新技術 】
《 新世代エラストマー技術研究分科会・セカンドステージ 2005/08/19 》

【はじめに】

「ゴムは奇妙な物質である。たとえば金属、無機の絶縁体（イオン結晶）、その他、木材とか、普通の固体と違って実に良く伸びる。しかも、伸びきりにならずに力を取り除けばもとにもどるのである。この特性があるために、ゴムは私達の身近に大変有用なものになっている。」この文章は、久保亮五先生の名著“ゴム弾性” [1] の第1章まえおきにある有名な書き出しである。この本が世に出てから約60年が経とうとしているが、現在においても、我々の生活にゴムあるいはエラストマーは必須の素材であり、ゴムの存在が生活を豊かにしてくれていると言っても過言ではない。

天然ゴムの一次構造はポリ-シス-1,4-イソプレンであることは良く知られているし、また特異な高弾性体であり、エントロピー弾性の例として必ず教科書 [2, 3] にもでてくるぐらい、よく研究されている素材でもある。この“古い”素材である天然ゴムを今また構造解析分野の研究対象とする価値があるのか？答えはYesである。

天然ゴムは鎖状高分子であるので、充填剤（filler：加硫、カーボンブラック、無機系固体物など）等で改良しない（架橋しない）と、弾性の定義である“外力を取り除いた時に元の状態に戻り内部応力が消滅する”に反し元の状態に回復できない場合がある [2]。今日において、ゴム（合成ゴム、エラストマー一般も含む）に filler を混入した材料は非常に多く開発され工業的にも広く用いられているが、filler とゴムとの相互作用、分子運動の変化、構造変化など特にゴムと無機 filler との界面における分子レベルの構造は、未だになぞに包まれたままなのである。このように最も良く利用されている材料の一つであるはずの、ゴム製品のミクロ的な構造とマクロ的な物性との直接的な関連性は、界面という観測困難な領域の分子鎖の解明ということもあり、マクロ的な物性が詳細に調べられているのに対し、ミクロレベルの分子構造解析が遅れているため解明されているとはいえない。この分野の研究は最近においても ^1H パルス NMR 法で行われることが多い [4]。ソフトマテリアル分野において優れた解析手法のパルス NMR 法ではあるが、この観測方法で調べられるのは、分子運動の変化に対応した遅いスピン-スピン緩和時間 (T_2) 成分や中間の T_2 成分などに緩和曲線を分解して得られる分子運動の分布であり、構造解析にはほど遠い。

一方で、最近の固体高分解能 NMR 法の装置と手法の発展は目覚しく、ようやく界面の情報を得ることができる状況になりつつある [5]。この固体高分解能 NMR 法の様々な手法を駆使して、天然ゴム/filler からなる天然ゴム複合材料の構造解析、特に界面の解析を

主眼におき研究を行っていく。天然ゴムは周知のとおり植物由来のポリマーであり、環境にもやさしい、まさに21世紀に相応しい素材である。この古くて新しい素材のさらなる有効活用、高機能化、高性能化を実現するためには、高機能な filler の添加技術や天然ゴムの新規化学修飾技術などが欠かせない。そのためにも天然ゴムと filler 等の相互作用やその部位特有の構造変化の解明は重要である。固体高分解能 NMR 法という武器を手に、天然ゴム複合材料の界面の構造解析という魅力的なテーマに挑戦していく。

本講演では、固体高分解能 NMR 法を用いて行ってきた、ポリマーブレンドや有機/無機ナノコンポジットの構造解析について報告し、これから行う天然ゴム複合材料の研究の一端をうかがえるようにする。

【 ポリメタクリル酸/ポリ酢酸ビニル (PMAA/PVAc) ブレンドの相溶性 】 [6, 7]

PMAA と PVAc の ^1H 核の実験系と回転系のスピン格子緩和時間 (T_1^{H} と $T_{1\rho}^{\text{H}}$) の組成依存性を観測すると、図 1A、B のようになる。ブレンド中の PMAA、PVAc それぞれの T_1^{H} 値

(○、▲) は全ての組成比 ($[\text{MAA}]/[\text{VAc}] = \chi_{\text{PMAA}}$) において、互いに非常に良く一致しており、PMAA/PVAc ブレンドが 20-50nm のドメイン以下で相溶していることを示す。また

図 1B の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ 値からは PMAA-rich/PVAc ($\chi_{\text{PMAA}} = 0.50, 0.67, 0.75$) ブレンドが同様に良い一致を示すことがわかり、2-5nm 以下まで互いに近接して相溶できていることがわかる。一方、PMAA-poor/PVAc ブレンドでは PVAc の $T_{1\rho}^{\text{H}}$ 値 (▲) が pure-PVAc の値よりは大きく

減少しているが、ブレンド中の PMAA の値 (○) とは一致していない。このことは、PMAA-poor/PVAc ブレンドでは 2-5nm 以上のドメインが形成されており、このレベルでは非相溶と言える。しかし、 $T_{1\rho}^{\text{H}}$ 値が ^1H スピン拡散の影響を大きく受けていることから、5-20nm の範囲のドメインを形成していることがわかる。緩和時間が、 ^1H スピン拡

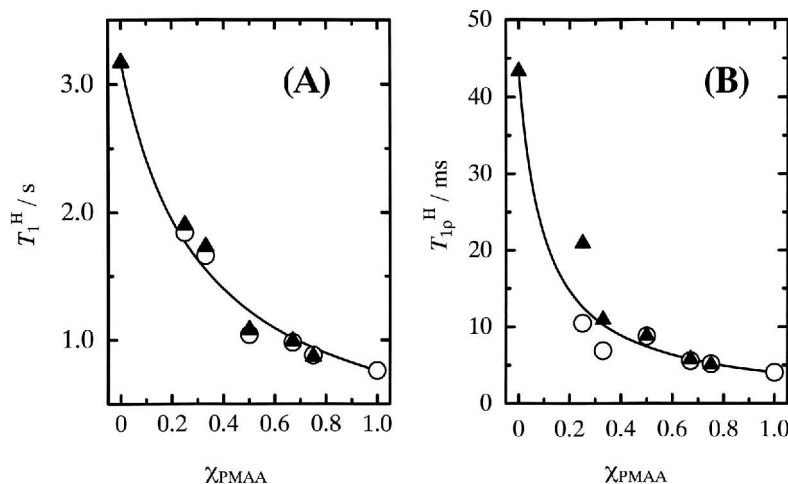


図 1 PMAA/PVAc ブレンドの T_1^{H} と $T_{1\rho}^{\text{H}}$ 値の組成依存性

散によって完全に平均化されるときには、式(1)に従うことが知られている。ただし、この式にはブレンド中においても pure-PMAA、pure-PVAc の緩和時間の値が変化しないという仮定が入っている。ブレンド中では少なからず分子運動の変化が起きることが予想されるが、その分子運動の変化が数 100MHz (T_1^{H} に寄与) あるいは数 10kHz ($T_{1\rho}^{\text{H}}$ に寄与) の変化を伴わないならば、相溶なブレンドの緩和時間は式 (1) に従うことになる。

$$1/T_1^{\text{Ave}} = f_{\text{PMAA}} \times 1/T_1^{\text{PMAA}} + (1 - f_{\text{PMAA}}) \times 1/T_1^{\text{PVAc}} \quad (1)$$

ここで f_{PMAA} はPMAA/PVAcブレンド中のPMAAの¹Hモル比である。図1中の実線は式 (1) から得られた値であり、 T_1^{H} では理論値と実測値が非常に良く一致していることがわかる。また T_{1p}^{H} でも同様のことが言える。

この優れた相溶性がPMAAの側鎖とPVAcの側鎖との相互作用に起因していることはカルボニル領域のスペクトルからも推測されるが、この相互作用部位の全体に対する割合や化学量論比をGaussian波形でシミュレーションした面積比から求めることが可能である。相互作用が[MAA]:[VAc]=3:2であると仮定すると、このシミュレーションから得られた面積比が全ての組成比で一致する。またPMAA-rich/PVAcブレンドでは、この相互作用部位が約30%存在することも示された。PMAA/PVAcブレンドが分子レベルで相溶になっているのは、PMAA側鎖とPVAc側鎖の相互作用が3:2で存在し、さらにその部位が30%以上存在しているからだと言える。この相互作用は側鎖の形態から水素結合であると考えられる。この相互作用の距離的近接は2次元交換¹³C NMR法からも確認された (図2)。

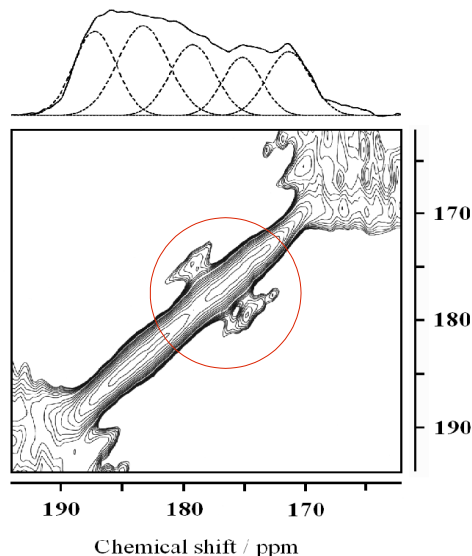


図2 PMAA/PVAc=3/1ブレンドのカルボニル領域の固体2次元交換¹³C NMRスペクトル

【 ポリスチレン／ポリビニルメチルエーテル (PS/PVME) ブレンドの相分離 】 [8]

通常、相分離過程はドメインの拡大により進行するので、NMR法では観測が困難である。しかし、相分離の初期ではドメインの拡大の前に組成変化が起こる。この組成変化は緩和時間の変化を誘起するので、緩和曲線を解析することにより、相分離の初期過程の組成変化を観測することが可能である。相溶なPS/PVMEブレンドでは、PSとPVMEから得られた緩和時間は同じ値となるので、図3(左)に示したように緩和曲線は一致し、単純な直線となる。ところが熱処理をして相分離させると、図3(右)のように大きく緩和曲線が変化し互いに一致しない。相分離する前の緩和曲線は単一の指数関数で表すことができ

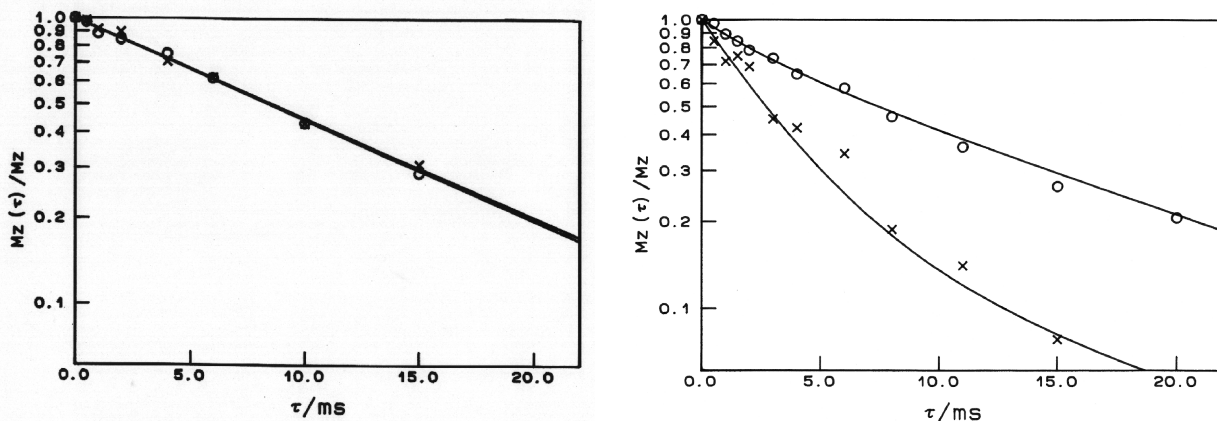


図3 PS/PVMEブレンドの熱処理前(左)と140°Cで2分間熱処理した後(右)の¹H緩和曲線；○はPS、×はPVMEの緩和曲線を表す。

るが、相分離すると2つの指数関数の和となっている。この2つの緩和曲線 $M_{PS}(t)$ と $M_{PVME}(t)$ は、相分離の簡単なモデルを考えると、

$$M_{PS}(t) = \xi_{PS} \exp(-t/T_{1PS}) + (1 - \xi_{PS}) \exp(-t/T_{1PVME})$$

$$M_{PVME}(t) = \xi_{PVME} \exp(-t/T_{1PS}) + (1 - \xi_{PVME}) \exp(-t/T_{1PVME})$$

$$\text{ただし、} \xi_{PS} = \phi_{PS} r / (\phi_{PS} r + \psi_{PS} (1 - r))$$

のように表される。ここで、 T_{1PS} と T_{1PVME} はPSリッチドメインとPVMEリッチドメインの緩和時間を、 r はPSリッチドメインの比率、 ϕ_{PS} はPSリッチドメインのPSの組成比、 ψ_{PS} はPVMEリッチドメインのPSの組成比を表す。2つの緩和曲線に対しフィットするパラメータは4つとなる。このような解析から、相分離初期の組成変化を求めることができ、相図を作成することも可能である。

【 ナイロン6/モンモリロナイト ナノコンポジットのモルフォロジー 】 [9~11]

図4にナイロン6（左側2つ）とナイロン6/モンモリロナイト（右側2つ）の7Tの磁場で測定した固体¹³C CPMAS NMRスペクトルを示した。ナイロン6は結晶性の高分子であり、純粋な状態では結晶相の100%がα型結晶（2本の主鎖が逆平行になっている）となることは良く知られている。

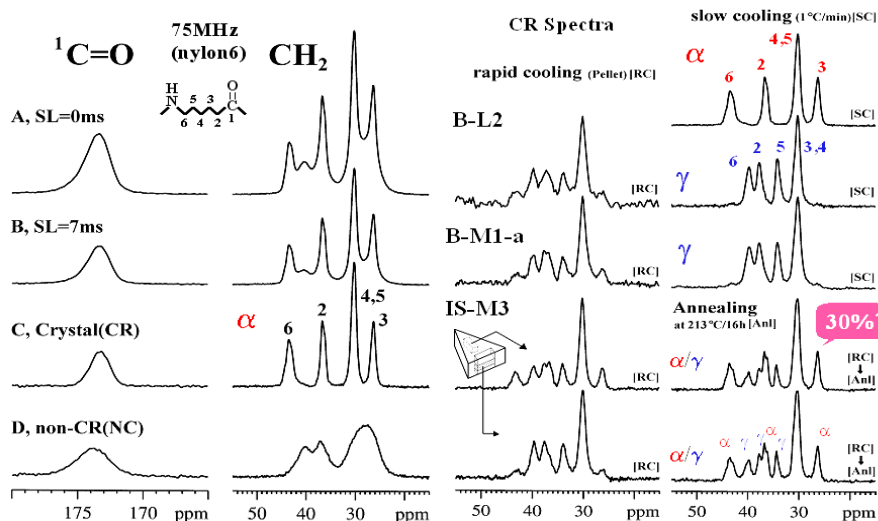


図4は結晶相の回転座標系の縦緩和時間 ($T_{1\rho}^H$) が非晶相のそれに比べて非常に長いことを利用してそれぞれを分離したスペクトルを示している。Cがα型結晶相、Dが非晶相である。α型結晶のCH₂基に由来する4本のピークは、高磁場側から26.2、30.1、36.6、43.5ppmに観測される。ピークの帰属を、図中にC末端のカルボニル炭素から順番に炭素核に番号をつけて表した。観測したスペクトルの積分値と、CP接触時間1msの間のピークの減衰を考慮にいたした計算から、ナイロン6の結晶化度を求めると約40%であった。同様にナノコンポジットの結晶化度を求めた。その結果、結晶化度の値はクレイの存在に関わらず約35%程度であり、5%程度の曖昧さがある本手法の観点からはクレイの存在は結晶化度にほとんど影響を与えないと結論づけられた。

図4の右側に示したように、クレイとのブレンドはナイロン6結晶相に影響を与える。

すなわち、 α 型結晶から γ 型結晶への転換である。ナイロン6の γ 型結晶が不純物によって誘起されることは、すでに良く知られているが、熔融状態から1°C/minでゆっくりと冷却することにより、 α/γ 混合状態（図4右側の左）から、ほぼ100%の γ 型結晶に（図4右側B-L2とB-M1-aの右）転換させることができる。 γ 型結晶の ^{13}C NMRスペクトルは、右側最上部に示したナイロン6のみの α 型結晶とは全く異なるスペクトルであることがわかる。また、IS-M3サンプルの右側のスペクトルはrapid cooling（RC：提供されたままの状態である）から214°Cで16時間アニーリングしたものであるが、アニーリングによる結晶の転換は $\alpha \rightarrow \gamma$ ではなく $\gamma \rightarrow \alpha$ であることがわかる。これは α 結晶の方が γ 結晶よりも熱的に安定なためである。また、アニーリングにより結晶化度は最大7%程度向上する。しかしながら、SCとRCとの間で結晶化度の変化は認められなかった。

^{13}C 核の化学シフトの違いにより α 結晶、 γ 結晶それぞれのピークを単独に測定できることから、これらの T_1^H 曲線は区別して観測可能である。試料をアニーリング後、得られた T_1^H 曲線を図5に示す。●と▲は T_1^H 曲線を示し□は非晶相の T_1^H 曲線を示している。図5を見てわかるように、両者の初期緩和時間に違いが観測され、 γ 結晶の T_1^H 曲線は α 結晶のそれよりも速く減衰する。さらに単一の緩和曲線ではないことが明らかにわかる。この観測結果は、アニーリングにより γ 結晶が α 結晶に変化すると、モンモリロナイトクレイ近傍で安定して存在できる γ 結晶がモンモリロナイト層近傍でのみ局在するようになり、モンモリロナイトに天然に存在する常磁性 Fe^{3+} イオンの効果により、緩和曲線にコントラストができたためと考えられる。

ここで、クレイ層が結晶、非晶のラメラ構造に対して垂直に存在しておりクレイ層近傍のみに γ 結晶相が存在していると仮定する。この仮定は、クレイが混入しても結晶相と非晶相の距離の総和は変わらず、結晶化度がクレイの存在に影響を受けないという ^1H 核の T_{1xz} 緩和の観測結果より推察した。このモデルを用いて、アニーリング後の結晶相とクレイ層との関係から T_1^H 曲線の

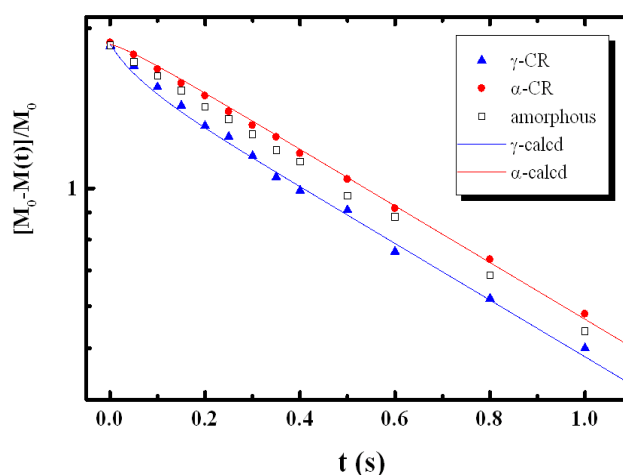


図5 ナイロン6／モンモリロナイト ナノコンポジットのアニーリング後におけるナイロン6の α 結晶相由来（●）と γ 結晶相由来（▲）の ^1H 緩和曲線。□は非晶相由来の緩和曲線を示す。実線はシミュレーションの結果を表している。

実測の緩和曲線（●と▲）と実線が非常に良く一致していることがわかる。また x の値は、クレイの体積分率と組成比から計算した値、25-35nmに近い。さらに、より低磁場の装置で測定した T_1^H 曲線のシミュレーション結果とも非常に良く一致していた。これらのことから、モデルは合理的であり実際をよく現することがわかった。

【 PVIBE/e-PL ブレンドの結晶化度と相溶性 】

エラストマーの PVIBE (ポリビニルイソブチルエーテル) は結晶性高分子である。また微生物由来の生分解性ポリマー e-PL (ポリ ϵ -L-リジン) もまた結晶性高分子である。これらのブレンドは、結晶性/結晶性ポリマーブレンドであり、優れた相溶状態は期待できないが、相溶性と結晶化度との関係を知ることは、エラストマーに生分解性などの機能をブレンドにより容易に付加するなど、結晶性の添加物を混入する場合の基礎的な知見を得るために有意義なことであると考えられる。固体高分解能 ^{13}C NMR 測定から間接的に ^1H の緩和時間を観測できるが、この場合、PVIBE の結晶相と非晶相、e-PL の結晶相と非晶相それぞれからの緩和曲線を得ることが可能である。図 6 には一例として PVIBE/e-PL=10/3 の PVIBE の結晶相と e-PL の結晶相由来の緩和曲線 (a) とそれぞれの非晶相由来の緩和曲線 (b) を示した。得られた緩和曲線はブレンド前の曲線が片対数プロットで直線となる (つまり単一の指数関数曲線) のに対し、単純な直線からは若干ずれる。このことは互いの ^1H スピン拡散が緩和曲線の観測時間中に不十分に起こったことを示し、ある程度近い関係にあることを示している。おもしろいことに、PVIBE の結晶相と e-PL の結晶相

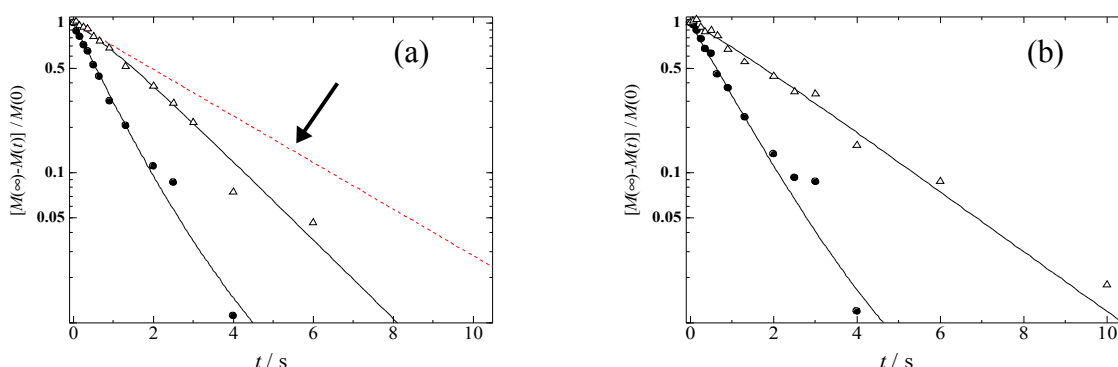


図 6 PVIBE/e-PL=10/3 ブレンドの ^1H 緩和曲線。(a) PVIBE の結晶相由来 (●) と e-PL の結晶相由来の (△)。矢印の示す破線は pure な e-PL の ^1H 緩和曲線を示す。(b) PVIBE の結晶相由来 (●) と e-PL の結晶相由来の (△)。

との緩和曲線が互いに近づいているのに対し、非晶相どうしは結晶相どうしに比べて離れた曲線となっていることがわかる。距離的な情報は、式 (2) で表される ^1H スピン拡散の速度 (k_c) を緩和時間に取り入れた単純な 2 スピン系のモデルで緩和曲線をシミュレーションすることにより、定量的に求めることが可能である。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_A \\ M_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi_A & f_A k_c \\ f_B k_c & -\xi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_A \\ M_B \end{pmatrix} \quad (2) \quad \text{ただし、} \quad \begin{aligned} \xi_A &= K_A + f_B k_c, \xi_B = K_B + f_A k_c \\ f_i &: ^1\text{H mol fraction of } i \end{aligned}$$

ここで求めた結晶相間の ^1H スピン拡散速度は、 0.336 s^{-1} であり、非晶相間では 0.152 s^{-1} と減少した。10/3 以外では、10/1 の非晶相どうしの ^1H スピン拡散速度が 10/3 とは逆に結晶相どうしよりも速く、非晶相どうし間で 0.571 s^{-1} 、結晶相間で 0.250 s^{-1} となる。その他の比率のブレンドではほぼ 0.2 s^{-1} 以下の値が得られた。また 10/1 の時の e-PL の結晶化度は他のブレンド比率が 60% 程度を示すのに対し、約 30% と少ないことが回転系の ^1H 核の緩和時間の違いを利用した結晶相と非晶相のスペクトル分離法により示された。このことは、10/1 では e-PL が PVIBE に比べて非常に少ないため、PVIBE の非晶相が e-PL の結晶成長を

阻害し、e-PLの結晶は成長できないと考えられ、PVIBEとe-PLの非晶相どうしが近距離に接することになることを示している。また10/3の比率では、ちょうどe-PLの結晶成長中にまわりのPVIBEでも結晶が成長し結晶どうしが互いに近くに存在できることが示され、興味深い。10/3の比率よりも多くe-PLが存在すると、e-PLの結晶とPVIBEの結晶はそれぞれの相内で、ある程度の大きさのドメインを形成するため、離れた距離で互いの結晶が成長すると考えられる。このように、結晶相由来と非晶相由来の¹Hの緩和曲線を観測して解析することにより、各ドメインの位置関係を明らかにすることが可能である。なお、PVIBE/e-PLブレンドの詳細については、IRC2005でポスター発表する。

【参考文献等】

- [1] 久保亮五 著「ゴム弾性」初版復刻版、掌華房、1996年（初版：1947年 河出書房）
- [2] 中川鶴太郎 著「レオロジー 第2版」、岩波全書、1978年
- [3] 土田英俊 著「高分子の科学」、培風館、1975年
- [4] V.M. Litvinov and P.A.M. Steeman, "EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low-Resolution ¹H NMR" *Macromolecules*, 1999, **32**, 8476-8490.
- [5] 浅野敦志「表面・界面工学大系 上巻基礎編」編集顧問 本多健一、第20章第8節 NMR および ESR、【1】固体核磁気共鳴 (NMR)、p.931-938、株式会社フジ・テクノシステム、2005年
- [6] A. Asano, M. Eguchi, M. Shimizu, and T. Kurotsu, "Miscibility and Molecular Motion of PMAA/PVAc Blends investigated by High-Resolution Solid State CPMAS ¹³C NMR", *Macromolecules*, 2002, **35**, 8819-8824
- [7] A. Asano, "Hydrogen-Bond Interaction of PMAA/PVAc Blends: A Natural Abundant Two-Dimensional ¹³C Exchange NMR Investigation", *Polymer Journal*, 2004, **36**, 23-27.
- [8] A. Asano, K. Takegoshi, and K. Hikichi, "¹³C c.p./m.a.s. n.m.r. Study on the Miscibility and Phase Separation of a Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blend", *Polymer*, 1994, **35**, 5630-5636.
- [9] D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, "NMR Measurements Related to Clay-Dispersion Quality and Organic-Modifier Stability in Nylon-6/Clay Nanocomposites", *Macromolecules*, 2001, **34**, 3819-3822.
- [10] D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, "Solid State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 1. Crystallinity, Morphology, and the Direct Influence of Fe³⁺ on Nuclear Spins", *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 3781-3795.
- [11] D.L. VanderHart, A. Asano, and J. W. Gilman, "Solid State NMR Investigation of Paramagnetic Nylon-6 Clay Nanocomposites. 2. Measurement of Clay Dispersion, Crystal Stratification, and Stability of Organic Modifiers", *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 3796-3809.