

招待講演

2B15

複合材料とゴム材料の固体 NMR 解析

(防衛大学校応用化学科) ○浅野 敦志

1. はじめに

複合材料は、ポリマーアロイに代表される高分子同士のブレンドや、高分子に無機素材（粘土鉱物、シリカ、カーボンブラック、グラフェン、包接化合物等）を混練した有機・無機材料など、用途に合わせた異なる素材同士の組み合わせからなる材料一般を指す。タイヤに代表されるゴム材料も、カーボンブラック (CB) やシリカ (SiO₂) を混練して加硫することで良好な物性を得る、複合材料である。このような複合材料の構造 (1 次構造や 3 次元の相構造 (モルフォロジー)) は、物性と密接に関連しており、研究対象として現在も重要視されている。

本講演では、ナイロン 6/粘土鉱物を混練した複合材料のモルフォロジー構造と粘度 (クレイ) 界面の有機改質剤 (アルキルアンモニウム等) の状態解析、ポリケトン/ポリアミドブレンドのモルフォロジー解析について解説する。さらに、スチレンブチレンラバー (SBR) にシリカ (SiO₂) を混練したゴム材料と天然ゴムを用いて、固体高分解能 NMR 法から分子構造を解析する際に、高速マジック角試料回転法 (MAS 法) がゴム素材に及ぼすひずみが、スペクトルや緩和時間へ与える影響について述べる。

2. 実験

ナイロン 6/クレイ複合材料は、アルキルアンモニウムで陽イオン交換された天然クレイ (モンモリロナイト) を、ナイロン 6 に機械混練することで得られた (B-Mont-1, 2, 3)。これらの試料は米国のサザンクレイ社から提供された。また、合成クレイ (ラポナイト) を用いて同様に機械混練したナイロン 6/クレイ複合材料 (B-Lapo) も提供いただいた。宇部興産 (株) からは、ε-カプロラクタムとモンモリロナイトを溶液内で混合したのち、重合して得られたナイロン 6/クレイ複合材料 (IS-Mont) を提供していただいた。ポリケトン/ポリアミド (PK/PA) アロイブレンドは、Shell 社製の PK (Carilon D26HM100) と東レの PA (Amilan CM1017) を、二軸押出機を用いて日産アークの共同研究者が作成した。架橋 SBR/SiO₂ のゴム材料は、SBR の末端をシリカとの混和性と良くするように修飾したものと、未修飾の 2 種類を用いた。試料は横浜ゴムより提供を受けた。天然ゴム (NR) は、日本ゴム協会の新世代エラストマー技術研究分科会を通して、豊田通商からグレード RSS#1 を得て実験に用いた。

固体 NMR 測定は、Bruker Avance 300 (ナイロン 6/クレイ) と Varian (現 Agilent) NMR systems 400WB (PK/PA アロイとゴム材料) を用いて行った。試料管 (ローター) は、3.2 mmφ から 7.0 mmφ までを測定に応じて使い分けた。詳細は参考文献を参照されたい。

3. 結果

1) ナイロン 6/クレイ^{1,2)}

ナイロン 6 (N6) 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。クレイとブレンドすると、γ 型結晶が誘起されて N6 の物性は変化する。N6/クレイ複合材料は、クレイの種類、アルキルアンモニウムの種類を問わず、α 結晶と γ 結晶が混在しており、その比率は熱処理やクレイの濃度に依存して異なる。Fig. 1 は、N6 の結晶相と非晶相の回転座標系の ¹H スピナー格子緩和時間 ($T_{1\rho}^H$) の違いを利用して結晶相のみを取り出し、CH₂ 領域を拡大した ¹³C CPMAS (CP: Cross Polarization) NMR スペクトルを示している。左側が結晶相の溶融温度を超えた状態から室温まで普通に戻した時のスペクトルであり、右側は室温まで 1 分間に 1°C でゆっくりと冷やした場合のスペクトルを示している。ゆっくり冷やした右側の結晶相の

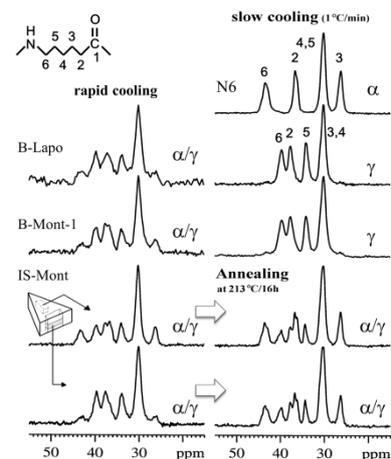


Figure 1. Solid State ¹³C CPMAS NMR spectra of the crystalline phases of the N6/clay nanocomposites. The spectra were expanded for the CH₂ region and obtained from utilizing the $T_{1\rho}^H$ difference between the crystalline and the non-crystalline phases.

スペクトルは、N6 では α 結晶のみの4本のシグナルが観測されており、クレイと混練した複合材料のスペクトルでは、 γ 結晶のみの4本のシグナルが観測されているが、化学シフトは互いに全く異なっている。これは、結晶相の分子鎖の向きが互いに逆方向 (α 結晶) か同方向 (γ 結晶) かにより、 ^{13}C の環境が異なるためである。結晶相を溶融して通常どおり冷却した左側のスペクトルでは、いずれの複合材料も α と γ 結晶両方のシグナルが観測されており、 α/γ 混合結晶相から成り立っていることがわかる。この状態から 213°C で 16 時間熱処理 (アニーリング) すると、 γ 結晶相が α 結晶相へ転換し、30%程度 α 結晶相の信号強度が増加した。このことは、 γ 結晶が α 結晶より熱的に不安定であることを示している。

2 種類の結晶相の状態は、Figure 1 の観測からクレイ近傍に γ 結晶が存在していることが示唆される。そこで、天然クレイのモンモリロナイト中に存在する常磁性 Fe^{3+} イオンを利用して、 ^1H スピン拡散に与える常磁性緩和の広がり方をシミュレーションすることで、 α 結晶相と γ 結晶相のモルフォロジーを解析した。その結果、アニーリング後、クレイ近傍に γ 結晶が平均 6 nm の長さで存在し、それに付随して α 結晶が 37 nm の距離で、分散した剥離クレイ間に存在することが明らかとなった。クレイはアルキルアンモニウムでイオン交換されているが、このアルキルアンモニウムの状態を固体 ^1H NMR スペクトルから解析した結果についても、当日解説する。

2) PK/PA アロイ³⁾

ポリケトン (PK) とポリアミド (ナイロン 6、PA) の機械混合アロイ材料 (PK/PA アロイ) は、吸湿時に優れた物性を示す。ポリカーボネート (PC) の衝撃特性と曲げ弾性率 (Izod 試験で $80 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度、曲げ弾性率 $2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度) で比べると、衝撃特性は湿潤時に 2 倍以上の値を示し、曲げ弾性率は PC の値に匹敵する。Figure 2 には、重量比で 6/4 でブレンドした PK/PA アロイ (PK60PA40) の固体 ^{13}C と ^{15}N CPMAS NMR スペクトルを示した。PK、PA ともに結晶性ポリマーであるが、PK は 38 ppm 付近に CH_2 基のピークが観測され、PA は 24~50 ppm にかけて 2~6 位の CH_2 基ピークが観測される。また、PA はブロードな非晶相由来のピークに重なって比較的シャープな結晶相由来のピークが観測される。Figure 1 と同じ測定法で得られた PA の非晶相由来のピークのみを、(A) の下側に示した。上側は通常の CPMAS スペクトルであるが、乾燥状態 (Dry) と湿潤状態 (Wet) で観測したスペクトルを、それぞれ実線と破線で示してある。Wet 状態において、PA のピーク強度が低下している部分が散見されるが、この化学シフトはちょうど PA の非晶相由来のピークが観測される値と一致していることがわかる。CP は運動性の遅い場合に効果的に働くが、運動する分子への磁化移行は効率が落ちる。したがって、この観測結果は、水が PA の非晶相に優先的に吸着していることを示している。

Figure 2(B) には、PA のアミドの ^{15}N NMR 信号を示した。Figure 1 で述べたように、PA の結晶相は α 型と γ 型の 2 種類存在するが、 ^{15}N NMR ピークの化学シフトは α 結晶と γ 結晶で異なり、 α 結晶は 84 ppm、 γ 結晶は 89 ppm にピークが観測される。そのピーク面積の比較から、PK とブレンドすると α 結晶が 40% から 70% に増加していることがわかった。このように PK/PA アロイでは、PK とブレンドすることで PA の結晶相が α 型に変化し、さらに湿潤状態になると PA の非晶相が水分を吸着することで、物性が向上していると考えられた。当日は、X 線回折を用いた結晶相の解析結果や、NMR の緩和曲線解析についても言及する。

3) SBR/SiO₂ ゴム材料⁴⁾

固体 ^{13}C NMR スペクトルは、MAS 法や双極子相互作用を消す、高出力 ^1H ラジオ波照射 (Dipolar Decoupling: DD) 法により、高分解能スペクトルを与えることは、Figure 1 や 2 から理解できる。N6 や PK/PA アロイといった通常のポリマーの固体 ^1H NMR スペクトルは、低分解能になる原因である強力な ^1H - ^1H 双極子相互作用を効果的に除去することが困難であり、一般には容易に高分解能化しない。しかし、ゴム材料の場合、通常の固体有機高分子材料と比べて分子運動は格段に速いため、厄介な ^1H - ^1H 双極子相互作用は効果的に平均化され、MAS 法のみで高分解能 ^1H NMR スペクトルを与える。Figure 3 に、SBR/SiO₂ の MAS 速度と設定温度を変えた時の ^1H MAS NMR スペクトルを示した。設定温度 25°C で MAS 速度 5 kHz で観測した場合には、単結合、二重結合、ベンゼン環の 3 ヶ所に幅の広いピークが観測されるのみであるが、20 kHz になると劇的に分解能が改善される。このことは、 ^1H - ^1H 双極子相互作用が数

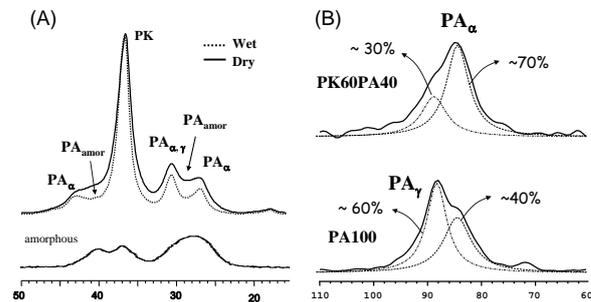


Figure 2. (A) Observed ^{13}C CPMAS NMR spectra of PK60PA40 alloy for both dry and wet conditions and amorphous signal of PA. (B) Observed ^{15}N CPMAS NMR spectra of PK60PA40 and pure PA (PA100) under the wet condition.

kHz 程度と弱いために、20 kHz の高速 MAS により効果的に平均化されたと考えられる。ただし、MAS 速度が上昇すると、摩擦熱のため試料温度も上昇する。温度が上昇すれば、試料の運動性も良くなり、 ^1H - ^1H 双極子相互作用はさらに弱くなる。このように、ゴム材料の ^1H MAS NMR スペクトルは、一般的な固体有機高分子に比べて非常に線幅の狭いピークを与える。

一方で MAS 法を用いると、その回転速度は一般に数 kHz~数十 kHz に設定されるが、MAS 回転により試料には圧力が常にかかる。その圧力は MAS 速度とローター径、試料の密度等に依存し、最大 10 MPa 程度となる（通常は数 MPa のことが多い）。この程度の圧力は、ゴムやエラストマー材料を容易に変形させるため、固体高分解能 NMR により得られる緩和時間は、圧力下にあるゴムの状態を観測していることになる。

Figure 4 には、SBR のベンゼン環部位における ^1H 核のスピン-格子緩和時間 (T_1^{H}) の温度依存性を、MAS 速度を変えて測定した結果を示している (4.2 と 8.5 kHz は 6.0 mm ϕ ローターを用いており、他は 3.2 mm ϕ ローター)。固体の T_1^{H} には ^1H スピン拡散が影響を与えるが、温度上昇に伴って速くなる分子運動により、 ^1H スピン拡散の影響は無視できる。そのため、実線で示した理論緩和曲線と実測点との最小二乗法によるフィッティングは、60 $^{\circ}\text{C}$ 以上の測定点のみを用いている。理論緩和曲線は、

$$\frac{1}{T_1} = f \cdot \frac{1.709 \times 10^5}{r^6} \left(\frac{\tau}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2 \tau^2} \right) \quad (1)$$

を用いて求めた。ここで、 r は H-H 間平均距離、 ω_{H} は ^1H の共鳴周波数の 2π 倍 (角速度)、 f は MAS による圧力の影響を考慮して T_1 最小値の変化を表す任意のパラメータである。運動の相関時間 τ と温度との関係を導き出すため、WLF 式(2)を用いた。

$$\log \frac{\tau}{\tau_g} = \frac{-C_1 \times (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (2)$$

C_1 と C_2 は定数であり、 T_g はガラス転移温度 (ここでは DSC から求めた 250 K である)、 τ_g は T_g での相関時間である。

実線は、MAS 速度が 25 kHz 以外、式(2)中のパラメータは全て同じ値であり、 f の値のみ変化させることで実測を再現できた。 T_1 最小値は、MAS 速度に依存して上昇している。強い ^1H - ^1H 双極子相互作用が存在しているとすれば、MAS 速度の上昇により双極子相互作用の平均化が促進されるため、 T_1 最小値は増大する。つまり、双極子相互作用が存在すれば、真の T_1 速度 ($1/T_1$) に ^1H スピン拡散がスピン拡散速度 (k_{SD}) として加算されるため、実際に観測される $T_{1\text{obs}}$ の最小値は(1)式で $f=1$ と置いた時よりも小さくなる ($1/T_{1\text{obs}} = 1/T_1 + k_{\text{SD}}$)。そのため、MAS 速度が上昇すれば加算分が無くなるので T_1 最小値は大きくなる。しかし、6.0 mm ϕ ローターを用いて 4.2 kHz の MAS 速度で観測した T_1 最小値と、3.2 mm ϕ ローターを用いて 5 kHz の MAS 速度で観測した T_1 最小値は、全く逆の関係となっている。3.2 mm ϕ ローターの 5 kHz の MAS 速度の圧力は、6.0 mm ϕ ローターを用いた場合の 1/5 程度であり、6.0 mm ϕ ローターで MAS 速度を 2 kHz にすると、同程度の圧力となる。同じ圧力下での T_1 最小値は、ローター径に関係なくほぼ一致し、理論的に計算される値に近くなる。つまり、340 K 以上の温度域ではすでに双極子相互作用は非常に弱く無視できると考えられる。したがって、MAS 速度の上昇に伴って T_1 最小値が大きくなる現象は、MAS 速度の上昇に付随して起こる内部圧力の上昇が、SBR の伸びと分子運動に影響を与え、 T_1 緩和としてその影響が観測されたと考えられた。また、 T_1 値は MAS 速度 (圧力上昇) に応じて変化した。このことは、温度 T_g における τ_g で表される分子全体の運動は、

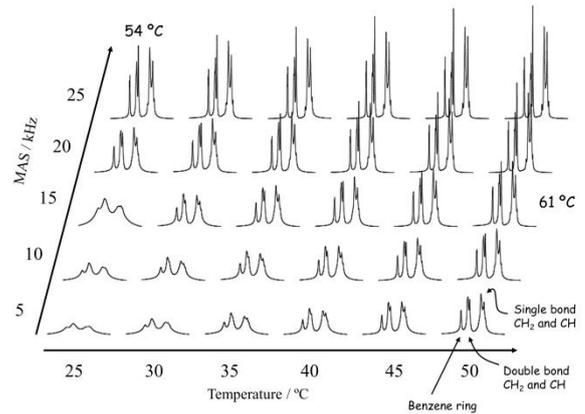


Figure 3. Solid state ^1H MAS NMR spectra of SBR/SiO₂ at various temperatures and MAS rates. The temperature shown at horizontal axis is regulated value and a few calibrated values are shown on the corresponding spectra.

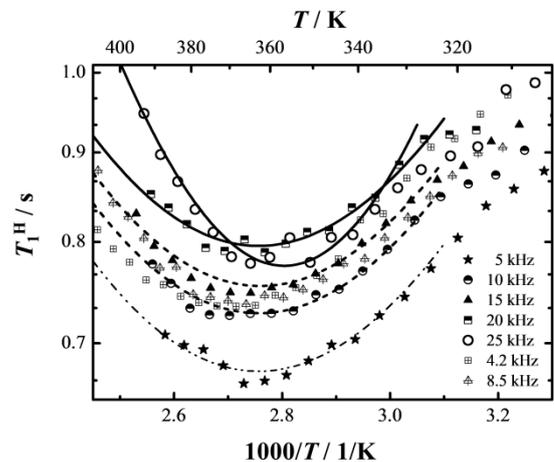


Figure 4. Observed T_1^{H} values at the benzene ring proton signals against the inverse of temperature ($1/T$) for the SBR/SiO₂ composite. The vertical axis is on a logarithmic scale. The solid, dashed, and two-dotted dashed lines are the theoretical T_1^{H} curves obtained from the combination of equations (1) and (2).

ベンゼン環のフリップフロップ運動にあまり影響していないといえる。

一方、さらに MAS 速度を速くし、25 kHz まで到達すると、SBR の伸長とベンゼン環の運動が制限を受け、 τ_g で表される分子全体の運動は遅くなり、 T_1 緩和の温度依存性も劇的に変化した。この変化は、高い伸長度においてゴムの弾性率等が低下する、いわゆる Payne 効果が、分子レベルで観測されたためと結論づけられた。

4) 天然ゴム^{5,6)}

SBR と同様、天然ゴム (NR) も MAS による内部圧力の影響を受ける。SBR/SiO₂ ゴム材料では、架橋 SBR を用いたが、ここでは未加硫 NR を用いて、MAS による圧延伸長がより大きい場合、NMR スペクトルに与える影響がどのようになるか検討した。Figure 5 は、NR の静止状態 ¹³C DD NMR スペクトル (a~c) と ¹³C DDMAS NMR スペクトル (d) を示している。(a) のスペクトルは NR のバルク状態を、静止状態で測定した ¹³C DD NMR スペクトルである。通常の固体高分子であれば、ピークとして観測できないほど線幅はブロード化するが、NR などのガラス転移温度 (T_g) が非常に低いゴム材料は分子運動が速いため、線幅が広幅になる原因 (化学シフト異方性と ¹H-¹³C 双極子相互作用) は効果的に平均化され、MAS をせずとも固体高分子としては線幅が狭鋭化する。(b) と (c) は NR の伸び率が異なる試料である。NR は MAS 中に圧力により圧縮され、ローター長さ方向に伸びる。この MAS による圧延伸長の度合いに応じて静止状態 ¹³C DD NMR スペクトルで観測される ¹³C ピークが異方的となり、さらに 2 本に割れてくる。この変化は、NR の分子鎖が配向したことにより、分子鎖配向方向と静磁場方向とで成す角度に依存して化学シフト値が異なるためである。一方、

(a~c) のいずれの状態の NR であっても、(d) に示したように、MAS 下では半値幅が 12 Hz 程度の等方的な ¹³C ピークとして観測された。これは MAS により化学シフトの異方性が除去されたためである。

分子配向方向は、ローター内で圧延伸長した NR を取り出し、ローター長さ方向に短冊状 (2 mm × 6 mm) に切り取った NR を、静磁場方向と短冊状平面が成す角度を変えて静止状態 ¹³C DD NMR スペクトルを観測することから検討した。その結果、観測される NMR スペクトルは、Figure 5c とは異なり、単一の等方的ピークとして観測された。また、静磁場方向に対する化学シフトの角度依存性は、正弦波状に変化することが示された。この角度依存性から、MAS によりローター内で圧延伸長された NR の分子鎖は、ローターの MAS 回転方向に配向していることが明らかとなった。

しかしながら、あまり伸長させずに MAS の圧力で圧縮した場合には、化学シフトは、逆の角度依存性を示した。この関係性は、分子配向で変化するとした化学シフトのみでは説明できない。そこで、分子配向させた NR の 2 重結合にある π 電子の静磁場に対する角度依存性が変化したと考え、質量磁化率 (χ_m) を観測することで検証した。Figure 6 に χ_m を求めるために実測した磁化と磁場との関係をプロットした。Figure 6 から、短冊状 NR の平面を静磁場方向に垂直 (0°) にするか、平行 (90°) にするかで χ_m の値が異なり、さらに圧延伸長さによっても値が異なることが分かった。特に、あまり伸長させずに圧縮した NR では、値の大小関係が逆転していた。これらの関係を詳細に検討したところ、化学シフト、圧延度、質量磁化率の 3 つの間に定量的な関係を見出した。詳細は、当日講演する。

参考文献

- 1) VanderHart, D. L., Asano, A., Gilman, J. W., *Macromolecules*, **34**(12), 3819 (2001)
- 2) VanderHart, D. L., Asano, A., Gilman, J. W., *Chem. Mater.*, **13**(10), 3781 & 3796 (2001)
- 3) Asano, A. et al., *Macromolecules*, **42**(24), 9506 (2009)
- 4) Asano, A. Hori, S., Kitamura, M., Nakazawa, C. T., Kurotsu, T., *Polym. J.*, **44**(7), 706 (2012)
- 5) Kitamura, M., Hata, Y., Yasuoka, H., Kurotsu, T., Asano, A., *Polym. J.* **44**(8), 778 (2012)
- 6) 北村成史, 畑慶明, 安岡宏, 浅野敦志, 日本ゴム協会誌, **86**(9), 285 (2013)

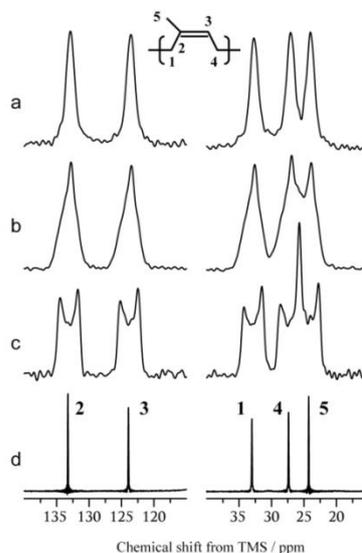


Figure 5. Solid state ¹³C NMR spectra of a NR with a MAS probe. (a): static state, (b): rolled with elongation length of 3.2 mm, (c): rolled with elongation length of 20 mm, and (d): under MAS of 9 kHz.

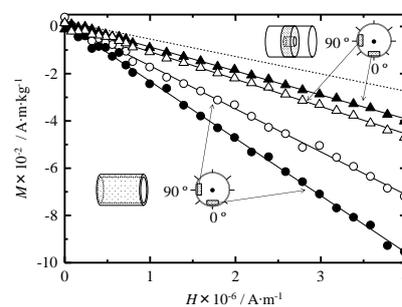


Figure 6. Observed magnetisms of strips obtained from the doughnut-shaped and the maximum rolled NRs.