

パルス法NMRのエラストマー材料への応用

福森健三

Application of Pulsed NMR to Elastomeric Materials

Kenzo Fukumori

1. はじめに

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance : NMR) の発展の歴史は、その実験法確立の業績に対して1952年ノーベル物理学賞を授与されたBlochとPurcellらの研究に始まり、化学分野での高分解能NMR、2次元NMR等の測定技術の確立の業績に対して1991年ノーベル化学賞を授与されたErnstらの研究へと引き継がれている¹⁾。NMRは、まず固体を観測対象とした物理分野での緩和測定法による状態解析 (1945 ~) に始まり、次に溶液を中心とした化学分野での高分解能法による構造解析 (1960 ~)、さらに最近ではNMRイメージングによる臨床医学、材料科学分野への応用 (1980 ~) など広範な研究分野に利用され、これらは近年の機器、測定技術の進歩ならびに多彩なパルス発生技術の開発に負うところが多い²⁾。

NMR現象が容易に観測されるには、各原子核固有の定数である磁気回転比 γ が大きいことが必要である。質量数が奇数の原子核は、大きな γ 値を持ち、NMRの観測対象となる。高分子物質では、その構成原子 (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{15}N など) が大きな核磁気モーメントを持ち、NMR現象の観測に適している。現在、高分子材料分野では、溶媒に不溶な系あるいは固体状態での構造解析が必要な系に対して、固体の化学シフトを対象とした

高分解能NMRを用いた研究が活発に行われている^{3, 4)}。一方、高出力の (広幅) パルス法NMRは、NMRに関する測定技術の発展の初期段階から用いられてきた手法であるが、Fig. 1に示す“高分子特性”⁵⁾の一つである“物質特性”における分子鎖の熱運動状態 (分子運動性) と分子鎖の凝集状態の両者を捉える解析手法として、独自の有用性を発揮している⁶⁻⁹⁾。パルス法NMRでは、高分解能NMRで得られるような化学種ごとの情報は失われるが、高次構造 (不均質性) に対応した緩和現象が観測される。すなわち、各種緩和時間 (スピン- 格子緩和時間 T_1 , 回転系のスピン- 格子

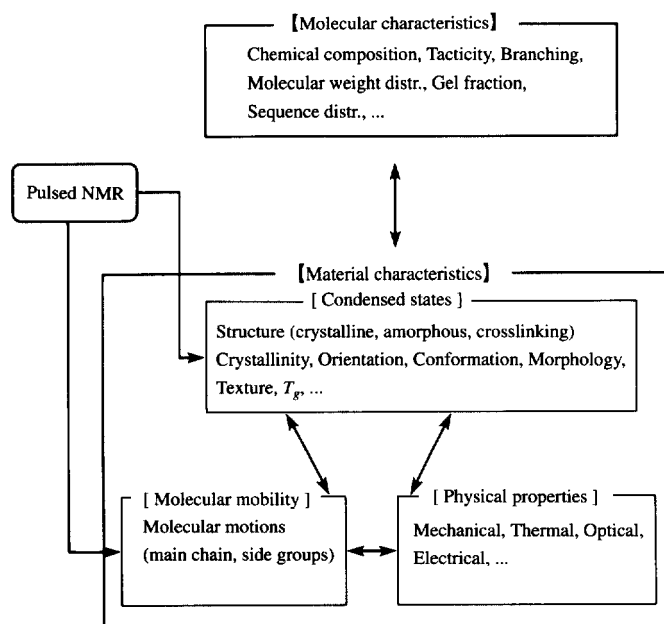


Fig. 1 Polymer Characteristics.

キーワード

核磁気共鳴, プロトン, エラストマー材料, 物質特性, 緩和現象, 分子運動

緩和時間 $T_1\rho$ ，スピン-スピン緩和時間 T_2 ）の測定により，系の分子運動性と緩和時間に対応した信号の成分量を直接評価できる。

エラストマー材料は，分子鎖の活発な分子運動性を直接反映するエントロピー弾性に基づく大きな変形能力と変形回復能力の特徴を生かして，タイヤ，ベルト，ホース，シール，防振ゴムなどの自動車部品に広く利用されている。そして，これらの実用系では，エラストマー単体で用いられることは少なく，多くの場合，原料エラストマー，配合剤，補強性充てん剤（各種充てん粒子，繊維など）等を含む複合系として用いられる。それゆえ，エラストマーの材料物性は，基本的にはマトリックスを構成する高分子の化学構造により決定されるが，実用系に対する要求性能に応じた系の配合組成に強く依存している¹⁰⁾。Table 1は，種々の組合せのエラストマー複合系について，不均質性のスケールの大きさと主な配合効果を示す¹¹⁾。エラストマー複合系における各種配合物の影響は，系の不均質性のスケールの大きさに応じて異なり，ゴム弾性を支配する微視的な分子鎖の分子運動性および不均質性の変化を通じて，系の巨視的な物性変化として現われる。それゆえ，パルス法NMRにより系の分子運動性と不均質性を明らかにすることは，エラストマー複合系の各種物性を理解する上で極めて重要であると考えられる。

本稿では，まずパルス法NMRの原理を簡単に述べ，次にエラストマー複合系に関する最近の研究を中心にその応用例について紹介する。

2．パルス法NMRの原理 - エラストマーの分子運動性と不均質性の解析 -

2．1 核スピンと核磁気共鳴

多くの原子核は，固有のスピン角運動量 $\hbar I$ を持ち，それに伴い核磁気モーメント μ （すなわち，磁気双極子）を持つ。 μ は，角運動量に比例して，次式で与えられる。

$$\mu = \gamma \hbar I \quad (1)$$

ここに， I はスピン量子数，また $\hbar \equiv h / 2\pi$ (h : プランク定数)である。式(1)より，NMRの観測には， γ が大きな値を持つことが必要であることがわかる。量子力学的取扱いでは，スピン量子数 I の核は，静磁場 H_0 のもとで，次に示す ΔE の差で等間隔に分離した $I + 1$ 個のエネルギー準位に分裂する。

$$\Delta E = \mu H_0 / I = \gamma \hbar H_0 \quad (2)$$

高分子を構成する主要原子である ^1H ， ^{13}C ， ^{19}F のようにスピン量子数が $1/2$ の核を静磁場 H_0 中におくと，Fig. 2に示すように，磁気双極子に許される配向は，磁場に平行か逆平行のいずれかとなる。熱平衡では，核スピンはボルツマン分布に基づき各エネルギー準位に存在するため，わずかながら低いエネルギー状態（磁場に平行）にある核スピン数が多くなる。二つのエネルギー準位間の遷移を引き起こす高周波磁場の周波数を ν_0 ($\equiv \omega_0 / 2\pi$)とすれば，核磁気共鳴条件として，

$$\nu_0 = \Delta E / h = \gamma H_0 / 2\pi \text{ (Hz)} \quad (3)$$

あるいは，

Table 1 Heterogeneity and its effects in elastomer composites.

Elastomer composites	Order for heterogeneity	Main effects
Elastomer / Crosslink	~nm	Molecular motion Rubber elasticity
Elastomer / Organic substance (low molecular weight)	nm ~ 10 nm	Molecular motion Viscoelasticity
Elastomer / Other polymer	nm ~ 10 μm	Condensed state Interface
Elastomer / Particulate filler	nm ~ 100 μm	Interface, Anisotropy
Elastomer / Short fiber	μm ~ cm	Interface, Anisotropy (strong)

$$\omega_0 = \gamma H_0 \text{ (rad} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

が得られる。従って、印加する高周波磁場の周波数がこの共鳴条件を満足したとき、低いエネルギー準位から高いエネルギー準位への遷移が起こり、その逆過程でNMR信号が観測されることになる^{1,2)}。パルス法NMRでは、磁気双極子の歳差運動と同じ方向にラーモア周波数で静磁場 H_0 のまわりを回転する座標系（回転座標系）を基準にした巨視的な磁化 M の挙動を扱い、主に ^1H （プロトン）核を観測対象とする。

2.2 核磁気緩和と分子運動

Fig. 3は、 x' 軸方向に加えた 90° パルス後の巨視的磁化 M の緩和挙動を示す。 M_z は、回転座標系における磁化 M の z' 軸方向の成分であり、高周波パルス印加後、熱平衡値 M_0 に近づく。この M_z の熱平衡、すなわち格子との平衡へ復帰する過程（(f)～(h)）は、スピン-格子緩和と呼ばれる。一方、静磁場に垂直な平面内での磁化 M の x' 、 y' 軸方向の成分である M_x 、 M_y は、時間とともに零に近づき、熱平衡へ復帰する。このスピンスピン系内での熱平衡への過程（(c)～(e)）は、スピン-スピン緩和と呼ばれる^{1,2)}。

一般に、各核スピンは隣接する磁気双極子がつくる局所磁場を受け、各核スピンの共鳴周波数は、共鳴条件を中心に幅を持つことになる。局所磁場の値は、原子や分子の配置の仕方によってゆらぎが生じる。スピンスピン-格子緩和、スピンスピン緩和の両緩和過程は、核スピン間の双極子-双極子相互作用により生じる局所磁場に強く支配され、それぞれスピンスピン緩和時間 T_1 あるいは回転系のスピンスピン緩和時間 $T_{1\rho}$ 、スピンスピン緩和時間 T_2 という特性時間を持つ。しかも、これらの緩和時間は熱運動（すなわち、分子運動）の相関時間 τ_c と密接に関連している。そして、各緩和時間測

定で観測対象となる運動の周波数（ ω ）範囲は、それぞれ次式で表わされる^{1,2)}。

$$T_1^{-1} \propto J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \quad (5)$$

$$T_{1\rho}^{-1} \propto J_0(2\omega_1) + J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \quad (6)$$

$$T_2^{-1} \propto J_0(0) + J_1(\omega_0) + J_2(2\omega_0) \quad (7)$$

ここに、 $J_i(\omega)$ ($i = 0, 1, 2$) は局所磁場の相関関数のフーリエ変換により求められるスペクトル密度

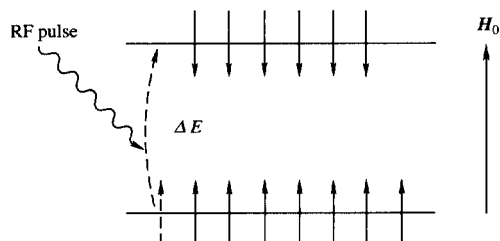


Fig. 2 Flip of some nuclei from the lower energy state to the higher one by applying a RF pulse.

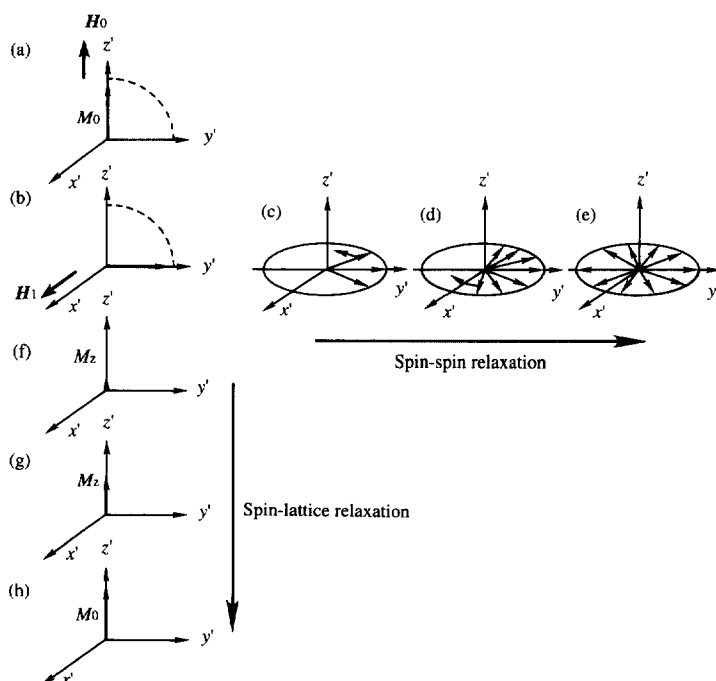


Fig. 3 Relaxation behavior of the net component of the magnetization M after 90° pulse in the rotating coordinates at the Larmor frequency: H_0 , static magnetic field; H_1 , rotating magnetic field at the Larmor frequency.

関数であり, $F_i \cdot \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$ (F_i : 定数) で与えられる。また, ω_1 は γH_1 に等しい。式(5)より, スピン-格子緩和時間 T_1 は, 共鳴周波数 ω_0 に近い高周波 (MHz 領域) の運動成分, 式(7)より, スピン-スピン緩和時間 T_2 は, 低周波と高周波の両運動成分の状態を反映することがわかる。また, 式(6)より, 回転系のスピン-格子緩和時間 $T_1\rho$ は, 両者の中間の周波数領域 ω_1 (kHz 領域) の運動成分に敏感であることがわかる。さらに, 分子運動の高周波成分および低周波成分の両者の影響を受けるスピン-スピン緩和は, 比較的低周波の long-range の分子運動に特に敏感である。例えば, ゴム分子鎖の運動に対する架橋点あるいはからみ合い点の生成・消滅による拘束状態の変化を T_2 値の変化として捉えることができ, それゆえ, 架橋ゴムを含めたエラストマーの分子運動性の評価には T_2 測定が最も適している¹³⁻¹⁶⁾。

T_2 測定におけるランダム系の巨視的磁化の減衰特性 (T_2 信号) $M(t)$ は,

$$M(t) = M_0 \exp [-\sigma_0^2 \cdot \tau_c^2 \times \{ \exp (-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1 \}] \quad (8)$$

で与えられる^{17, 18)}。ここに, M_0 は系内のプロトン量に比例し, σ_0^2 は不動格子に対する2次モーメントを表す。式(8)は, 高分子のゴム状態のように分子運動が活発な場合 ($\sigma_0 \cdot \tau_c \ll 1$),

$$M(t) \sim M_0 \exp [-\sigma_0^2 \cdot \tau_c \cdot t] \sim M_0 \exp [-t/T_2] : \text{指数型} \quad (9)$$

高分子のガラス状態あるいは結晶相内のように分子運動が凍結されている場合 ($\sigma_0 \cdot \tau_c \gg 1$),

$$M(t) \sim M_0 \exp [-(1/2) \sigma_0^2 \cdot t^2] \sim M_0 \exp [-(1/2) (t/T_2)^2] : \text{ガウス型} \quad (10)$$

と近似される。さらに, 指数型とガウス型の中間の関数形で近似されるとき, より一般的な $M(t)$ の関数形として, 次式のワイブル型を用いる。

$$M(t) \sim M_0 \exp [-(1/a) (t/T_2)^a] \quad (11)$$

ここに, a は形状係数 ($1 \leq a \leq 2$) であり, 式(11)は, $a = 1$ のとき式(9), $a = 2$ のとき式(10)を表す。そして, 式(9)~式(11)に示すように, スピン-スピン緩和時間 T_2 は, 巨視的磁化 M の減衰の時定数として定義され, 分子運動が速くなるほど長くなる。

エラストマー複合系の T_2 測定では, プロトンをほとんど含まないカーボンブラック, 鉱物系無機充てん剤, ガラス繊維などを用いた系について, エラストマーそのものの分子運動性を直接評価でき, 一方, プロトンを含む樹脂, 有機繊維, 低分子物質などを用いた系について, 不均質性のスケールの大きさおよびエラストマーとの分子運動性の差に依存して, 各成分あるいは系全体の平均的な分子運動性を評価できる¹⁹⁾。

3. エラストマー複合系の物性解析

3.1 重合・架橋過程の解析と劣化解析

高分子ゲルは, 高分子鎖の架橋構造とその中に入り込んだ溶媒分子からなり, ゴム弾性を示すことが知られている²⁰⁾。寒天,こんにゃくなどの食品ゲルのように, 系全体に占める溶媒 (すなわち, 水) の割合が大きなゲルの場合, 水の分子運動性の変化を通じて架橋状態に関する情報を捉えることができる。Fig. 4は, 架橋剤濃度 ($A < B < C$) が異なる3種類のアクリルアミドモノマー水溶液の重合・架橋過程について, 実時間測定における T_2 値の時間的变化を示す²¹⁾。ここでの T_2 値の変化は, 水の分子運動性の変化に対応し, T_2 値の急

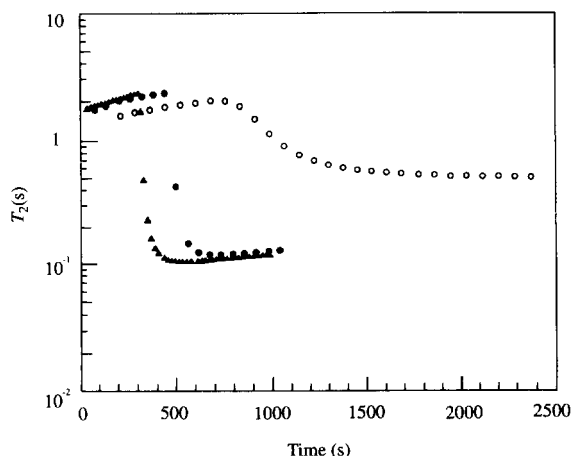


Fig. 4 Temporal changes of T_2 value for aqueous acrylamide solutions (○, A; ●, B; ▲, C) during the polymerization and gelation processes: Crosslinker concentration, $A < B < C$.

激な減少は、その時点でゲル化（3次元の架橋構造の形成）が生じていることを意味する。架橋剤濃度が高い系ほど、ゲル化までの時間は短く、かつゲル化後の T_2 値は急激に減少し、水の分子運動性の低下の割合が大きいことがわかる。高分子ゲルの架橋構造中の水分子は、生体細胞中の水分子と同様に並進および回転運動が束縛され、純水（自由水）に比べて、その分子運動性が著しく低下していると考えられる。しかも、架橋密度が高い系（ $C>B>A$ ）ほど高分子鎖の網目サイズが小さいため、そこに閉じこめられた水の分子運動がより拘束されることが推定される。現在、このような実時間測定は、高分子物性に関する動的な情報を得る手法として、結晶化過程²²⁾、膨潤過程²³⁾等の解析へと応用が広がりつつある。

Fig. 5は、架橋反応の各段階におけるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（NBR）の T_2 信号の変化を示す。NBRの T_2 信号の減衰は、架橋反応の進行とともに速くなっている。実験的に架橋ゴムの T_2 値は、架橋密度 v_c と次式で関係づけられる²⁴⁾。

$$1/T_2 = \alpha \cdot v_c + \beta \quad (12)$$

ここに、 α 、 β は定数である。すなわち、ゴムの分子運動性の低下を意味する T_2 値の減少は架橋密度の増加と対応し、 T_2 値の変化を通じて、架橋反応、劣化反応（硬化、軟化）などに伴うゴムの架橋密度の変化を捉えることができる¹⁹⁾。

タイヤ、ベルトなどの繊維補強ゴム複合系では、ゴムとの接着性を付与する繊維コード表面の接着処理剤の耐熱性が部品全体の長時間耐久性に影響を与える²⁵⁻²⁷⁾。一般に、補強繊維コード用接着処理剤は、樹脂とゴムの混合物である。Fig. 6に示すように、ガラス繊維コードの T_2 測定では、接着処理剤中の樹脂、ゴムの両成分に対応した2成分（ T_{2S} 、 T_{2L} ）が観測され、両成分の分子運動性と成分量を直接評価できる²⁸⁾。高温雰囲気下での繊維強化ゴム複合系の屈曲疲労試験条件では、熱環境（熱雰囲気+発熱）の影響によりゴム成分の一部が徐々に樹脂化（高度な架橋化）し、コードの柔軟性低下、そして最終的に系全体の強度低下が生じる機構が考えられる。Fig. 7は、接着処理剤の配合組成が異なる3種類のガラス繊維コード

について、 T_2 測定で求めたゴム成分の樹脂化率 C_r （%）の加熱時間に対する変化を示す。この図より、 T_2 測定の結果に基づく接着処理剤の耐熱性は、 $A<B<C$ の関係にあることがわかる。Fig. 8は、Fig. 7に示すコードを用いた各複合系の屈曲疲労試験後の引張強さ（ T_B の保持率（%））の変化を示す。各複合系の耐久性は、パルス法NMRで評価した接着処理剤の耐熱性に関する傾向と一致している。これは、パルス法NMRの応用により、従来困難であった接着処理剤の劣化状態の評価が可能になり、しかも接着処理剤のゴム成分の耐熱性が繊維補強ゴム複合系の耐久性に対する支配要因の一つであることが実証された例である²⁸⁾。

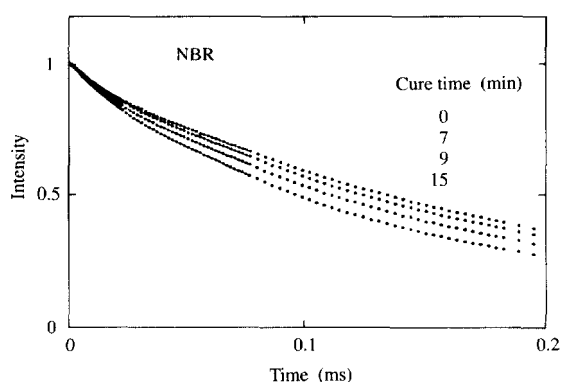


Fig. 5 T_2 signals for NBR at different cure times: the signal decays more quickly with increase of cure time.

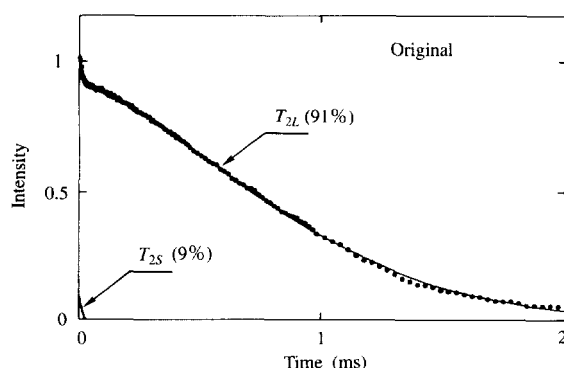


Fig. 6 T_2 signal for glass fiber cord treated with adhesive materials: T_{2S} is assigned to the resin component and T_{2L} to the rubber one.

3.2 粒子充てん系におけるゴム-粒子間相互作用の解析

実用材料としての架橋ゴムを考えた場合、自己補強機能を持たないNBR、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）などの非結晶性ゴムでは、通常微粒子状の活性充てん剤（すなわち、補強性充てん剤）が多量に配合される。カーボンブラックは代表的な補強性充てん剤であり、純ゴム系に比べて、弾性率、ゴム硬さ、引張強さ、引裂抵抗、摩耗特性、膨潤特性、疲労特性等の各種物性

において大幅な向上を実現する²⁹⁾。

ゴムとカーボンブラックを混練すると、良溶媒でも抽出されないバウンドラバーが生成し、その生成量はカーボンブラック充てん系架橋ゴムの力学物性と密接に関連することが知られている^{30, 31)}。バウンドラバーの T_2 測定では、複数の T_2 成分が観測される³²⁻³⁵⁾。最も短い10 μ s程度の T_{2S} 成分は分子運動性に関してガラス状態と同等であり、Fig. 9に模式的に示すように、充てん粒子近傍（破線内）で分子鎖に沿って運動が強く拘束された領域に対応する³⁴⁾。しかも、この拘束領域の厚さは、数nm程度であると見積られる^{33, 34)}。

Fig. 10(a)は、層状粘土鉱物によるインターカレーション³⁶⁾を利用した負電荷を有するモンモリロナイト（Mont）と両末端に正電荷を有する液状ゴム（ATBN）との層間化合物（有機化粘土）の合成に関する反応スキームを示す。Fig. 10(b)に示すように、この有機化粘土の T_2 測定では、ATBN単独（あるいは両者の単純機械ブレンド系）では観測されないガラス状態にある T_{2S} 成分（約20%）

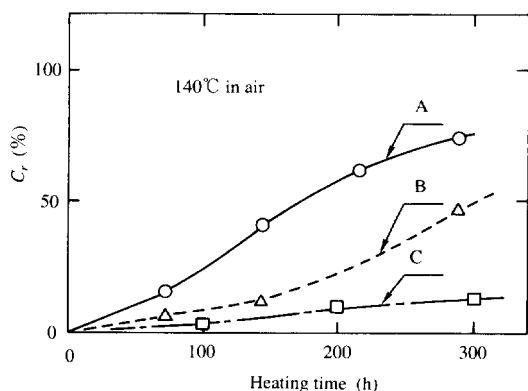


Fig. 7 Deterioration of the rubber component of adhesive materials in glass fiber cords (A, B, C) by heat aging: C_r , Conversion of the rubber component into the resin component in terms of molecular mobility.

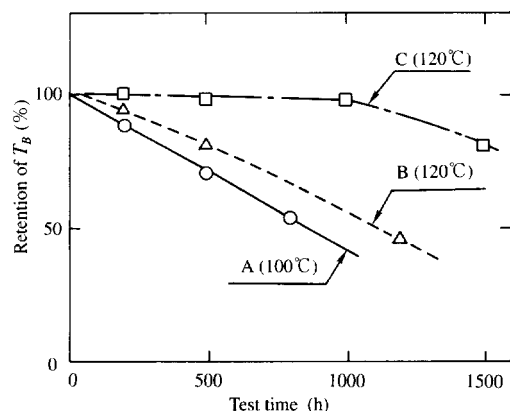


Fig. 8 Retention of tensile strength T_B plotted against fatigue test time for rubber-cord composites (A, B, C).

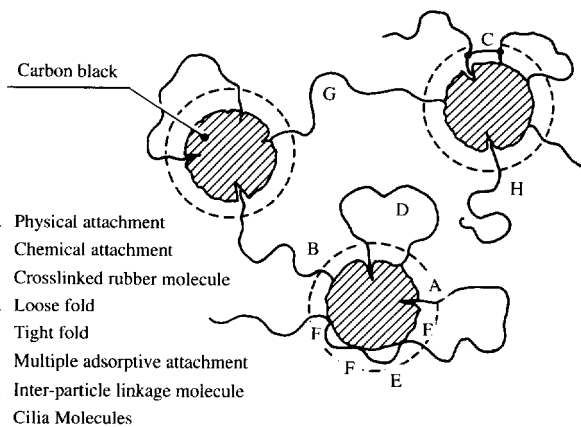
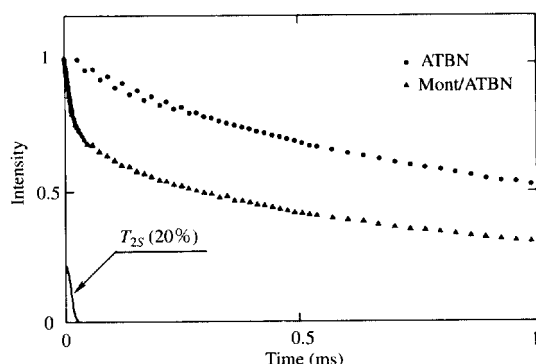
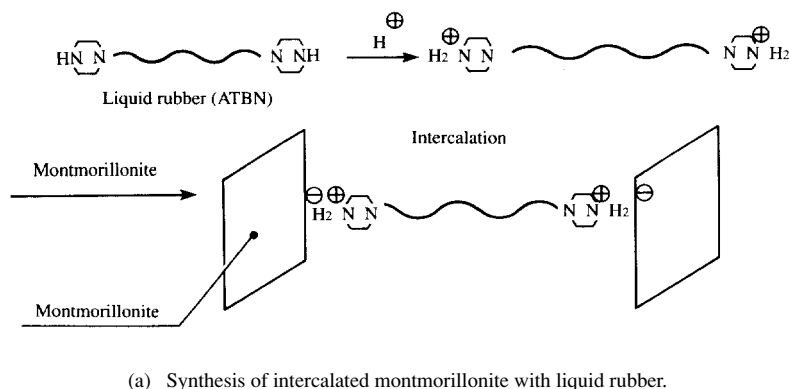


Fig. 9 Schematic illustration of the model for the carbon black-filled rubber system: the dashed circles represent the boundaries of the tightly bound (motionally constrained) region.



(b) T_2 signals for ATBN and Mont/ATBN/(Mont: montmorillonite).

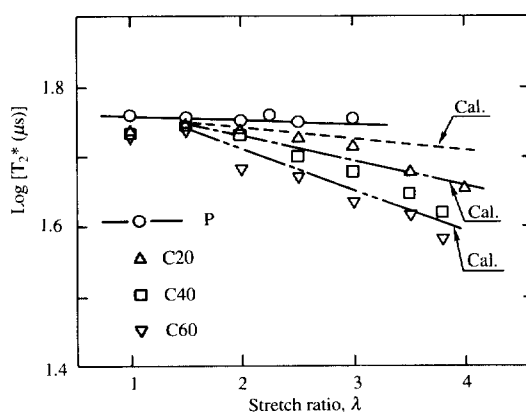


Fig. 11 Dependence of T_2 value (averaged, T_2^*) on stretch ratio λ for unfilled (P) and carbon black filled (C20 ~ C60) NBR: straight lines except solid line for P correspond to the calculated results on the assumption of the strain amplification; ----, C20; - - - -, C40; ·····, C60.

が分離され、モンモリロナイト近傍でイオン結合を介してゴム分子鎖の運動が強く拘束された状態にあることが推定される。層状のモンモリロナイトは、カーボンブラックに比べてゴムの補強に有利な粒子形状にあり、このバウンダラバーに相当する有機化粘土を用いて、少量の充てん配合で力学物性の向上が著しいゴム-粘土複合系が得られている³⁷⁾。

一方、架橋ゴムの T_2 測定では、充てん粒子近傍の拘束領域に対応した T_{2s} 成分の分離は容易ではなく、系全体の平均的な分子運動性の変化として充てん粒子の影響を捉えることになる。Fig. 11は、カーボンブラック充てん系NBRについて、伸長状態下の T_2 測定で評価した平均的なゴム分子鎖

の T_2 値 (T_2^*) と伸長比 λ の関係を示す³⁸⁾。粒子充てん量の増加とともに λ の増加に対する T_2 値の減少 (分子運動性の低下) の割合が大きくなっている。ここで、充てん粒子によるゴムに対する補強効果の一つとして、弾性率の上昇に寄与するひずみ増幅作用³⁹⁾が挙げられる。これは、カーボンブラックのような剛体粒子は系の巨視的な変形にほとんど関与せず、ゴム相が受ける実質のひずみが粒子充てん量に依存して増幅されるという仮定に基づいている。Fig. 11における純ゴム系に関する実線以外の直線は、カーボンブラック充てん系

に関するひずみ増幅作用の仮定に基づく計算結果 ($\lambda > 1.5$) を示し、高伸長側を除けば実験値と比較的よい一致が見られる。すなわち、この伸長状態下での T_2 測定結果は、充てん粒子によるひずみ増幅作用の仮定が変形に伴うゴム分子鎖の運動性の変化を理解する上で有用な近似であることを示唆し、かつ系の応力状態と密接に関連するゴムの分子運動性を評価している点で、従来の力学物性の評価に比べ、この仮定の妥当性をより直接的に実証していることになる。

3.3 伸長状態下の膨潤過程の解析

たとえ化学反応を伴わなくとも、溶媒の拡散によるゴム相の物理的膨潤は、架橋ゴムの力学物性（引張強さ、破断伸び、疲労特性など）を著しく低下させる。さらに実使用条件下のゴム部品では、架橋ゴムは応力が負荷された状態で用いられる場合が多く、伸長状態下でのカーボンブラック充てん系の膨潤挙動を明らかにすることは、実用上極めて重要である。しかしながら、これまでの伸長状態下での膨潤挙動に関する研究では、純ゴム系について膨潤の各段階で試験を中断する不連続な膨潤度の評価⁴⁰⁻⁴⁴⁾が行われているだけであった。

架橋ゴムの膨潤現象は、ゴムを構成する高分子鎖のモノマー単位と同等あるいはわずかに大きな溶媒分子（ほとんどの有機溶媒がこれに相当する）がゴム相中へ拡散する過程に対応する⁴⁵⁾。そして、溶媒分子のゴム相への拡散はゴム分子鎖のミクロブラウン運動との協同運動に基づき、それゆえゴム分子鎖の分子運動性と直接関連づけられる。すなわち、架橋ゴムへの溶媒分子の拡散は、ゴム分子鎖の分子間あるいは分子内相互作用を弱め、ゴム分子鎖全体の分子運動をより活発にするように作用する。Fig. 12は、プロトンを含まない CCl_4 中浸漬条件下での架橋NBRの純ゴム系について、実時間測定における T_2 信号の時間的变化を示す²³⁾。浸漬時間の増加とともに T_2 信号の減衰は徐々に緩やかになり、これは溶媒の拡散によりゴム分子鎖の分子運動が活発になる様子を直接捉えている。しかも、この実時間 T_2 測定では、ゴム分子鎖の分子運動性の変化に関する情報を通じて、従来評価できなかった伸長状態下でのゴム相

の膨潤速度 k_s を見積ることができる。

Flory⁴¹⁾ と Gee⁴²⁾ は、最初に引張応力が溶媒によるゴム相の膨潤度を増加させることを明らかにした。Treloar^{40, 43, 44)} は、さらに一般的な問題として、ゴム相の膨潤に対する一軸伸長あるいは圧縮、等方二軸伸長、静水圧等の種々の変形条件の影響を解析した。すなわち、変形下でのゴム相の膨潤度の増加あるいは減少挙動は主に印加応力の静水圧成分により支配され、引張応力は負の静水圧成分に相当するため、ゴム相の膨潤度を増加させることを理論的に示した。初期状態から膨潤状態（ゴム + 溶媒）へ移るときの系全体のGibbsの自由エネルギー変化は、高分子と溶媒の混合自由エネルギーとゴム分子鎖の変形に伴う自由エネルギーの和として表わされる。単純引張条件でのFlory-Huggins理論に基づく平衡膨潤式は、

$$(RT/V_s)[\ln(1 - v_{r,e}) + v_{r,e} + \chi v_{r,e}^2 + (\rho V_s/M_c \lambda)] = 0 \quad (13)$$

と表わされる^{40, 43, 44)}。ここに、 R はガス定数、 T は絶対温度、 V_s は溶媒の分子容、 $v_{r,e}$ は平衡膨潤時のゴム相の容積分率、 χ はゴムと溶媒間の相互作用係数、 ρ はゴムの密度、そして M_c は架橋点間分子量である。最終的に、 $v_{r,e} < 1$ の条件より、ゴム相の平衡膨潤度 $S_{r,e} (= 1/v_{r,e})$ と伸長比 λ の関係は、

$$S_{r,e} \sim A_1 \lambda^{1/2} \quad (14)$$

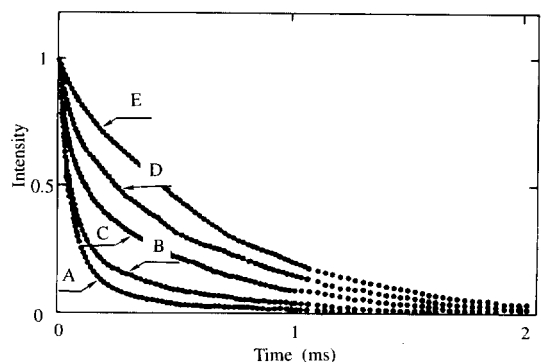


Fig. 12 Temporal change of T_2 signal for unfilled NBR during the swelling process in CCl_4 ; curve A, 15s; curve B, 616s; curve C, 3616s; curve D, 9616s; curve E, 18617s.

で近似される^{4,6)}。ここに、 A_1 は定数であり、この式より、ゴム相の平衡膨潤度は $\lambda^{1/2}$ に比例することがわかる。

Fig. 13は、架橋NBRの純ゴム系(P)およびカーボンブラック充てん系(C20~C60: 粒子充てん量20~60phr)のゴム相の膨潤速度 k_n の伸長比依存性を示す^{4,6)}。伸長比の増加とともに各系の膨潤速度は増加しているが、溶媒の拡散を抑制するカーボンブラックの存在による空間的效果あるいは局所的な分子配向などにに基づき、 $\lambda > 1.5$ の範囲で粒子充てん量の増加とともに膨潤速度の増加が抑制されている。次に、Fig. 14は、各系の平衡膨潤度 $S_{r,e}$ の伸長比依存性を示す^{4,6)}。 $\lambda > 1.5$ の範囲での λ の増加に対する $S_{r,e}$ 値の増加の割合は、粒子充てん量の増加とともに顕著になっている。特に $\lambda = 2$ の条件では、高充てん配合のC60系の $S_{r,e}$ 値が最も大きくなっている。この伸長状態下でのカーボンブラック充てん系の平衡膨潤度の増加挙動は、Fig. 13に示した膨潤速度に対する影響と逆の傾向にあり、かつFig. 11に示した変形に伴うゴム分子鎖の分子運動性の低下を反映する T_2 値の減少挙動と定性的に対応している。すなわち、 $\lambda > 1.5$ の範囲でゴムの分子運動性を低下させるひずみ増幅作用が顕著になり、これにより、式(14)から予測されるように伸長比の増加に基づくゴム相の平衡膨潤度の増加が促進されているものと理解される。つま

り、伸長状態下での膨潤過程におけるカーボンブラックの充てん効果として、膨潤の初期段階では膨潤速度の増加に対する抑制作用、また平衡膨潤近くでは膨潤度の増加に対する促進作用が働くことが推定される。従って、溶媒と常に接触する環境下で、しかも応力が負荷された状態にある系については、これらのゴム相の膨潤に対するカーボンブラックの充てん効果を充分考慮した配合設計が必要といえる。

3.4 伸長結晶化挙動の解析

天然ゴム(NR)に代表される結晶化が可能なゴムでは、室温以下の温度に冷やすか、あるいは伸長により結晶化が生じる^{4,9)}。また、熱酸化過程中的分子鎖切断に伴い、結晶化が生じることが知られている^{4,7)}。非晶質のゴム相中における適度の微結晶ドメインの形成は、補強性充てん剤と同等に力学物性(弾性率、引張強さ等)を向上させる自己補強機能として働くが、過度の結晶化によりゴムらしさが失われ、ゴム硬度の上昇、き裂発生などの問題が生じる。 T_2 測定では、結晶化で新たに形成される結晶成分の量的増加を樹脂と同等な分子運動性を有する T_{2S} の成分量の増加として捉えることができる^{4,8,4,9)}。

Fig. 15は、純ゴム系(P)およびカーボンブラック充てん系(C10~C50: 10~50phr配合)架橋NBRの結晶成分に対応した T_{2S} 成分の増加量 Δf_s (プロ

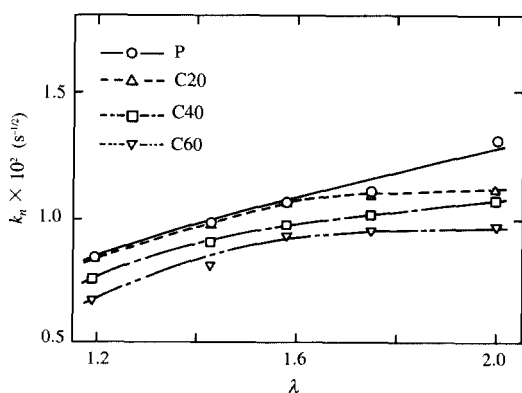


Fig. 13 Dependence of swelling rate k_n on stretch ratio λ for unfilled (P) and carbon black-filled (C20 ~ C60) NBR.

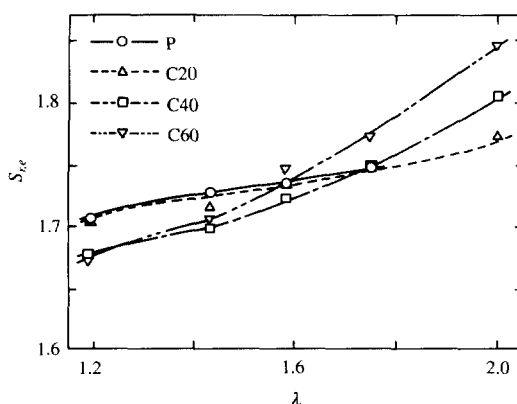


Fig. 14 Dependence of swelling ratio at equilibrium $S_{r,e}$ on stretch ratio λ for unfilled (P) and carbon black-filled (C20 ~ C60) NBR.

トン%)の伸長比依存性を示す^{4,9)}。カーボンブラック充てん系では、変形に関与しないカーボンブラック(剛体粒子)による粒子充てん量に依存したひずみ増幅作用に基づき、純ゴム系に比べて、ゴム相の伸長結晶化が促進されている。そして、これは、環境因子の影響とともに力学的刺激を受ける条件下での粒子充てん系において、伸長結晶化に伴うゴム硬度の上昇が純ゴム系に比べて顕著になることを示唆する。

3.5 熱可塑性エラストマー、樹脂ブレンド系のミクロ相分離状態の解析

近年、熱可塑性エラストマー(thermoplastic elastomer: TPE)は、硬質相と軟質相からなる多相構造を有する特徴を生かして、架橋ゴムを含む他材料の代替として工業的用途に広く用いられるようになってきた⁵⁰⁻⁵²⁾。TPEの特徴は、物理的架橋点(凍結相、結晶相など)の存在により、加硫工程なしに常温ではゴム弾性を示し、かつ硬質相が流動する高温では汎用の熱可塑性樹脂と同様に射出成形、ブロー成形などが可能で、しかも粉碎、分解等の手段が必要な架橋ゴムとは異なり、材料の再生利用が容易なことである。代表的なスチレン系TPEであるスチレン-ブタジエントリブロック共重合体(SBS)では、ポリブタジエン(PB)相中に10nmオーダでミクロ相分離したポリ

スチレン(PS)相が架橋ゴムにおける架橋点と補強性充てん剤の両者の役割を果たす。この場合、両相の分子運動性および界面状態、PS相の形状および大きさは、系の巨視的物性に大きく影響する⁵³⁻⁵⁵⁾。

SBSの T_2 測定では、分子運動性が異なる3成分が観測され、短い成分はPS相、長い成分はPB相、両者の中間の成分は界面からの信号と解析されている⁵⁶⁾。また、Goldman-Shenパルス系列⁵⁷⁾を用いたSBSのスピンド拡散実験では、まずPS相に相当する磁化を選択的に消すことによりスピンス内に温度勾配を生じさせ、次にそれに続く温度の均一化に対応したPS相の磁化の回復過程(すなわち、スピエネルギーの移動)を観測することにより、空間的不均一性のスケールが見積られる。その場合、スピンド拡散定数 D が既知であれば、磁化の回復時間 τ_{SD} を求めることにより、次式に基づきPS相のサイズ L の評価が可能になる⁵⁸⁾。

$$L \sim (2d \cdot D \cdot \tau_{SD})^{1/2} \quad (15)$$

ここに、 d は拡散に関する自由度を表わし、ドメイン形状は、 $d=1$ のときラメラ状、 $d=2$ のとき円柱状、そして $d=3$ のとき球状に相当する。

さらに、このスピンド拡散実験は、ゴム/樹脂ブレンド系の解析にも応用可能である。NBR(結合ニトリル(AN)量; 35~40%)とポリ塩化ビニル(PVC)とのブレンド系は相溶系の組合せとして知られ、この系のDSCおよび動的粘弾性測定では、分子状混合に対応した単一のガラス転移点が観測される⁵⁹⁾。一方、透過電顕(TEM)観察評価では、このブレンド系は10nm以下の分散スケールのミクロ不均一系であると推定される⁶⁰⁾。NBR(AN量=38%)/PVCブレンド(NBR/PVC=70/30重量比)系の T_2 測定およびスピンド拡散実験では、ほぼ完全に相分離したPVC相がNBRマトリックス中に5nm程度の大きさで分散していることが確認されている⁶¹⁾。つまり、このような不均質系の T_2 測定では、各成分の分子運動性の差を利用して、動的粘弾性測定では捉えることができない10nm以下のミクロ不均一性を評価できる。またスピンド拡散実験では、染色法がなくTEM観察が不可能な系について空間的不均一性のスケールの評価が可能となり、その有効性が発揮される。

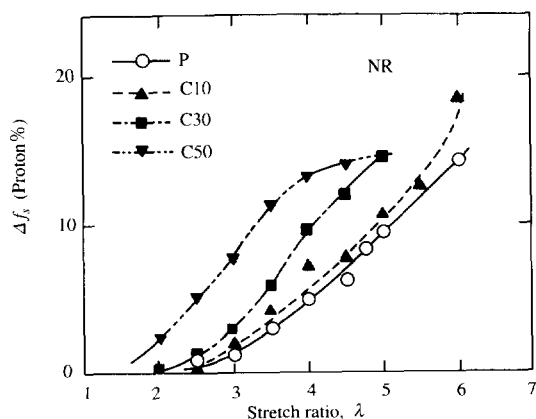


Fig. 15 Dependence of Δf_s on stretch ratio λ for unfilled (P) and carbon black-filled (C10 ~ C50) NR: Δf_s represents the increment in the fraction of T_{25} (crystalline component) by stretching.

4. おわりに

ここでは、エラストマー材料を対象としたが、パルス法NMRは、樹脂、繊維、ポリマーアロイ、高分子系複合材料など種々の高分子材料について、巨視的な物性と密接に関連した系の不均質性と分子運動性に関する評価法としての幅広い応用が可能である。この手法は、特にFig. 1に示した高分子の物質特性の解析に有効であり、材料開発、劣化解析および長寿命化のための材料改良の検討において、迅速かつ有用な情報を提供するものと期待される。

参 考 文 献

- 1) 永山国昭：日本電子ニュース, 32(1991), 25
- 2) Ernst, R. R., Wokaun, A. and Bodenhausen, G. : Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, (1987), 610p., Clarendon Press
- 3) 斉藤肇：繊維学会誌, 44(1988), 219
- 4) 高分子・生体分子のNMR, 中條利一郎編, (1992), 262p., 東京化学同人
- 5) 高分子特性解析-分子・材料のキャラクタリゼーション, 高分子学会編, (1984), 277p., 共立出版
- 6) 高分子の磁気共鳴, 高分子学会編, (1975), 563p., 共立出版
- 7) McBrierty, V. J. and Douglass, D. C. : Phys. Reports, 63 (1981), 61
- 8) McBrierty, V. J. and Douglass, D. C. : J. Polym. Sci. Macromol. Rev., 16(1981), 29
- 9) 西敏夫：高分子, 31(1982), 993
- 10) Studebaker, M. L. and Beatty, J. R. : Science and Technology of Rubber, edited by Eirich, F. R., (1978), 367, Academic Press
- 11) 西敏夫：日本ゴム協会誌, 57(1984), 417
- 12) 例えば, a) Abragam, A. : Principles of Nuclear Magnetism, (1961), Clarendon Press
b) Farrar, T. C. and Becker, E. D. : Pulse and Fourier Transform NMR, (1971), Academic Press
c) 北丸竜三：核磁気共鳴の基礎と原理, (1987), 258p., 共立出版
- 13) Rowland, T. J. and Labun, L. C. : Macromolecules, 11 (1978), 468
- 14) Munie, G. C., Jonas, J. and Rowland, T. J. : J. Polym. Sci. Polym. Chem., 18(1980), 1061
- 15) Brown, D. R., Munie, G. C. and Jonas, J. : J. Polym. Sci. Polym. Phys., 20(1982), 1659
- 16) 福森健三：Mater. Life, 3(1991), 40
- 17) Bloembergen, N., Purcell, E. M. and Pound, R. V. : Phys. Rev., 73(1948), 670
- 18) Kubo, R. and Tomita, K. : J. Phys. Soc. Jpn., 9(1954), 888
- 19) 福森健三：日本ゴム協会誌, 65(1992), 445
- 20) Tanaka, T. : Sci. Am., 244(1981), 110
- 21) Tanaka, H., Fukumori, K. and Nishi, T. : J. Chem. Phys., 89 (1988), 3363
- 22) Tanaka, H. and Nishi, T. : J. Chem. Phys., 85(1986), 6197
- 23) Fukumori, K., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : Polymer, 31(1990), 713
- 24) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄：高分子討論会予稿集, 37(1988), 2429
- 25) 高田忠彦, 藤原淑郎：日本ゴム協会誌, 57(1984), 428
- 26) Merry, J. : Rubber World, 197(1987), 14
- 27) Kubo, Y., Mori, O., Ohura, K. and Hisaki, H. : Rubber Chem. Technol., 64(1991), 8
- 28) Fukumori, K., Sato, N., Kurauchi, T. and Harada, T. : Proc. 4th Int. Seminar on Elastomers, (1990), 342
- 29) Kraus, G. : Science and Technology of Rubber, edited by Eirich, F. R., (1978), 339, Academic Press
- 30) Kraus, G. : Adv. Polym. Sci., 8(1971), 155
- 31) Dannenberg, E. M. : Rubber Chem. Technol., 59(1986), 512
- 32) Kaufman, S., Slichter, W. P. and Davis, O. O. : J. Polym. Sci., 9(1971), 829
- 33) Nishi, T. : J. Polym. Sci. Polym. Phys., 12(1974), 685
- 34) O'Brien, J., Cashell, E., Wardell, G. E. and McBrierty, V. J. : Macromolecules, 9(1976), 653
- 35) Serizawa, H., Nakamura, T., Ito, M., Tanaka, K. and Nomura, A. : Polym. J., 15(1983), 543
- 36) 福嶋喜章：日本金属学会誌, 29(1990), 125
- 37) Fukumori, K., Usuki, A., Sato, N., Okada, A. and Kurauchi, T. : Proc. 2nd Japan Int. SAMPE Symp., Dec., (1991), 89
- 38) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄：日本ゴム協会誌, 61 (1988), 561
- 39) Mullins, L. and Tobin, N. R. : J. Appl. Polym. Sci., 9(1965), 2993
- 40) Treloar, L. R. G. : The Physics of Rubber Elasticity, 3rd Ed., (1975), 310p., Clarendon Press
- 41) Flory, P. J. : Chem. Rev., 35(1944), 51
- 42) Gee, G. : Trans. Faraday Soc. B, 42(1946) 33
- 43) Treloar, L. R. G. : Proc. Royal Soc. London, A200(1950), 76
- 44) Treloar, L. R. G. : Trans. Faraday Soc., 46(1950), 783
- 45) Fujita, H. : in Diffusion in Polymers, edited by Crank, J. and Park, G. G., (1968), 75, Academic Press
- 46) Fukumori, K., Kurauchi, T. and Kamigaito, O. : Polymer, 31(1990), 2361
- 47) Murakami, K. and Kusano, T. : in Degradation and Stabilization of Polymers, edited by Jellinek, H. H. G., (1983), Chap.9, Elsevier
- 48) Nishi, T. and Chikaraishi, T. : J. Macromol. Sci-Phys., B19 (1981), 445

- 49) 福森健三 : 第25回ゴム技術シンポジウムテキスト, (1992), 28
- 50) Spetz, G., Nilsson, K. and Elfman, G. : Comparison of Soft Thermoplastic Elastomers with Vulcanized Rubbers, (1988), NTIS
- 51) 大庭敏之, 中村一水 : 日本ゴム協会誌, 61(1988), 119
- 52) 青木孝雄 : 合成樹脂, 36(1990), 8
- 53) Manson, J. A. and Sperling, L. H. : Polymer Blends and Composites, (1976), 513p., Plenum Press
- 54) West, J. C. and Cooper, S. L. : Science and Technology of Rubber, edited by F. R. Eirich, (1978), 531, Academic Press
- 55) Arridge, R. G. C. and Folkes, M. J. : Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, edited by Folkes, M. J., (1985), 125, Elsevier Appl. Sci. Pub.
- 56) Tanaka, H. and Nishi, T. : J. Chem. Phys., 82(1985), 4326
- 57) Goldman, M. and Shen, L. : Phys. Rev., 144(1966), 321
- 58) Tanaka, H. and Nishi, T. : Phys. Rev. B, 33(1986), 32
- 59) Takayanagi, M., Harima, H. and Iwata, Y. : Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., 23(1963), 1
- 60) Matsuo, M., Nozaki, C. and Jyo, Y. : Polym. Eng. Sci., 9 (1969), 197
- 61) Fukumori, K., Sato, N. and Kurauchi, T. : Rubber Chem. Technol., 64(1991), 522

著 者 紹 介



福森健三 Kenzo Fukumori

生年 : 1954年。

所属 : 高分子加工研究室。

分野 : エラストマー材料の物性解析, 高分子系複合材料の研究開発。

学会等 : 高分子学会, 日本ゴム協会, マテリアルライフ学会, 米国化学会 Rubber Div. 会員。

1990年日本ゴム協会優秀報文賞受賞。

工学博士。