

論文の内容の要旨

ゴムに代表されるエラストマーは、日用品から最先端技術を支える重要な材料である一方で、その分子構造や運動性は多岐に渡る。分子構造や運動性は、物性と密接に関係しており、分子レベルでの構造や運動性を解析することは、エラストマー材料の物性向上に大きく寄与するため、非常に重要である。そこで本研究では、固体高分解能 NMR (核磁気共鳴) 法から得られる微視的構造データから天然ゴムの物性に影響を与える分子配向挙動や、その配向に付随して起こる運動性の違いを解析することを目的とした。

固体高分解能 NMR 法では、通常、試料を高速で回転させる MAS (マジック角試料回転) 法を用いる。MAS による高速回転で、天然ゴムのような柔軟な材料は、試料管 (ローター) 内部に MAS により生じた圧力の影響を受けて圧延伸長し、分子運動性が変化すると考えられる。そこで、天然ゴムの分子運動を詳細に解析するため、分子運動に対する MAS の影響について検討した。また、MAS による空気との摩擦熱が発生するためローター内部の温度が上昇することはよく知られている。さらに、MAS を行うための Spinning エアーと Bearing エアーは室温であり、温度制御用のエアー (VT エアー) とは温度が異なる。そのため、ローター内部に温度分布が生じてしまう。

そこではじめに、MAS 中にローター内部で生じる温度分布を硝酸鉛を用いて評価した。硝酸鉛から観測される ^{207}Pb NMR ピークの化学シフト値は、温度を敏感に反映して変化する。硝酸鉛をローター内の 3 ヶ所に別々に分けて封入した 3 つのローターを用意し、その化学シフト値とピークの線幅からローター内部の位置情報に基づいた温度分布を明らかにした。温度分布の解析結果から、ローターの中央部での温度勾配は、両端部の温度勾配と比較して小さいことが明らかとなった。天然ゴムの分子運動性の解析では、ローターの中央部に天然ゴムを 3.4 mm 厚で封入して、温度分布の影響を極力除いて固体高分解能 NMR 測定を行

った。

MAS 法を用いず、静止状態で固体試料の NMR スペクトルを観測すると、通常、各ピークには化学シフト異方性が明確に現れる。しかし、未変形の天然ゴムの静止状態 ^{13}C NMR スペクトルには、等方的ピークが観測される。これは、天然ゴムの分子運動が固体としては非常に速いため、化学シフト異方性が効果的に平均化されたためである。一方、MAS で生じる内部圧力により圧延伸長された天然ゴムの静止状態 ^{13}C NMR スペクトルには、異方性が観測される。この現象を説明するため、圧延伸長した天然ゴムをローターから取り出して短冊状に切り出し、静磁場に対して短冊状天然ゴムの設置方向の角度を変えて測定した。すると、その角度に依存して化学シフト値が正弦波状に変化した。このスペクトルの特徴から、天然ゴムは圧延伸長により、分子鎖が一方向に配向していると考えられた。しかし、分子配向だけでは、化学シフト値の変化について定量的に説明できなかった。そこで、天然ゴムの化学シフト値と同様に、質量磁化率も圧延の度合いに応じて変化し、さらに、静磁場と試料位置との角度に依存して変化すると考え、質量磁化率を測定した。天然ゴムが圧延伸長によって分子配向しているとして、圧延の度合いと化学シフト変化量、質量磁化率の相関を検討し、定量的に説明した。

MAS を用いると、天然ゴムの分子鎖を容易に配向できることを利用し、未配向天然ゴムと配向天然ゴムの T_1^{ρ} (^{13}C 核のスピン-格子緩和時間) の温度依存性を比較して、分子配向が分子運動性へ与える影響について議論した。 T_1^{ρ} の温度依存性から、単結合部位の炭素では分子運動が束縛されることを見出した。また、二重結合部位の炭素では T_1^{ρ} の温度依存性に変化が観測されなかったことから、圧延伸長して分子配向すると、天然ゴムの主鎖の C-C 単結合間周りの回転運動 (分子鎖のねじれ運動) が束縛されることを見出した。また、圧延伸長した天然ゴムの ^{13}C MAS NMR スペクトルでは、各官能基のピークが、温度に依存して異なる化学シフト変化を示した。この ^{13}C MAS NMR ピークの温度依存性を、各官能基に及ぼ

す π 電子雲の影響と分子運動に起因する影響から説明した。その結果、分子配向した天然ゴムの二重結合間の振動（伸縮）の振幅が、温度上昇に伴って配向方向へ 1 pm 程度縮む運動が顕著になっているとすると、実験事実をよく説明できた。この振幅の分子軸方向への伸縮が、各官能基で温度に依存した異なる化学シフト変化を示す要因であると結論付けた。