

TD-NMR 法による BR と NBR の動的構造解析

(名工大院・工) ○吉水 広明

【緒言】 時間領域-核磁気共鳴法 (TD-NMR 法) は, NMR 緩和のみを測定対象とする。検出感度の高いプロトン (^1H 核) に限定すると, 安価な永久磁石や電磁石で比較的容易に実験できる。ゴム材料の TD-NMR による研究は古くから行われ, 緩和時間から分子運動性などを解析・考察し, 特に温度依存の観点で多くの研究成果が蓄積されている。半結晶性高分子や複合材料などで緩和成分が複数存在する系では, 解析プログラム等の発展が進み, “古くて新しい方法” という感がある。本発表では, ブタジエンゴム (BR) およびアクリロニトリル共重合体ゴム (NBR) を対象に, $-30 \sim +80$ °C の温度範囲でスピン-スピン緩和時間 (T_2) の測定を行い, 複数成分解析した結果について報告する。なお, この研究は高分子の気体輸送特性に関する知見を NMR 法によって集積し, 従来法による成果を補足且つ新たな議論提案の可能性を検討するために, 二酸化炭素の収着にともなうゴム材料の可塑化現象を TD-NMR 法で調査する計画に先立って実施したものである。

【実験】 BR および NBR は, 数年前に JSR (株) から供与されたものをそのまま用いた。NBR のアクリロニトリル組成は 15, 35, 48 mol % の 3 種でそれぞれ, NBR15, NBR35, NBR48 と略記する。すべての試料は架橋処理を施していない。適切な大きさに裁断した試料片をガラス製試料管 (外径 10 mm) に適量挿入し, 館内を真空にして測定に供した。TD-NMR 装置は Bruker 社製 minispec mq-20 で, 観測周波数 20 MHz における ^1H の T_2 を, CPMG または Solid Echo 法で測定し, 同社の解析プログラム (TDNMR-A) で解析した。

【結果と考察】 NBR 試料では二成分, BR では三成分の緩和因子があるとしなければ, 実測データ (緩和曲線) を再現できなかった。一例として, BR の三成分解析した結果を図 1 に示す。架橋構造がないにもかかわらず T_2 緩和成分が単一成分で観測されない事実から, 緩和成分に分布を与えるような, 分子運動性の異なる領域を生み出す凝集高次構造を考察しなければならない。緩和時間の分布を考慮した解析として, 逆ラプラス変換法も試みたが緩和曲線の再現精度にほとんど違いはみられなかった。これらの事実から, BR および NBR では, 緩和成分が三または二峰性に偏った分布となるような凝集高次構造を考えるべきだと判断している。プロトンの緩和時間は, スピン拡散現象によって空間的に平均化されるため, 異種結合部位とか枝分かれ短鎖, 共重合配列の不揃いなど, 一次構造上の微細な化学構造の多様性で T_2 緩和成分が複数になることはあり得ない。 T_2 値が短くなるほど運動性は低下しているので, T_2 の短い成分は分子鎖の“絡み合い点”が密集している領域で, 比較的“絡み合い点”が少ない領域が長い T_2 値を与えると考察するのが妥当と考えている。温度変化にともなう緩和時間やその成分組成比の変動について検討した結果は当日詳報する。

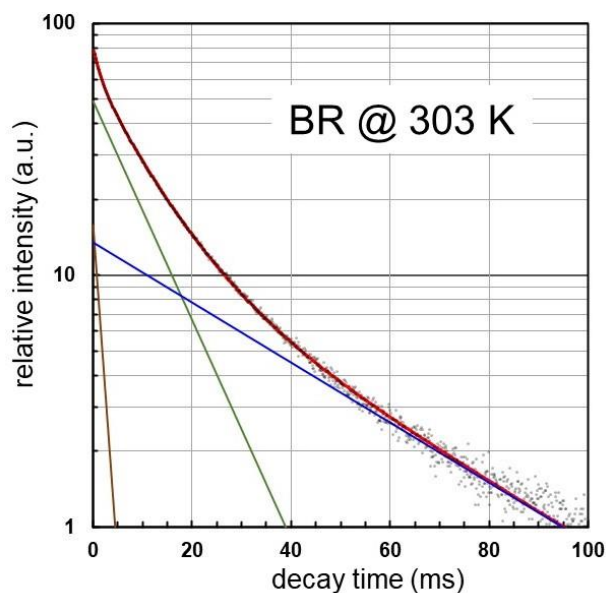


Figure 1 TD-NMR decay curves of BR at 303 K. Observed data (grey dot) were successfully fitted (red curve) with three decay components (brown, green, blue lines).

Characterizations of Dynamic structures of BR and NBR by TD NMR method

Hiroaki YOSHIMIZU (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan) Tel&Fax: 052-735-5272, E-mail: yoshimizu.hiroaki@nitech.ac.jp