

加硫天然ゴムのFG-MASを用いたインバース測定による

解析手法の検討

(日本電子(株)・応用研究グループ¹、長岡技術科学大学工学部物質・材料系²)
○櫻井智司¹、内海博明¹、河原成元²

Investigation of analysis for vulcanized natural rubber by
inverse measurements with FG-MAS probe
(Application & Research Group, JEOL Ltd.¹,
Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology²)
Satoshi Sakurai¹, Hiroaki Utsumi¹, Seiichi Kawahara²

Analysis of crosslinking junctions of crosslinked rubber samples has been made through solid-, solution- and latex-state NMR spectroscopies up to date. If we apply ordinary pulse techniques of solution-state NMR spectroscopy under MAS, it is possible to positively analyze the crosslinking junctions, more exactly, because the rubber samples have high mobility. In this case, the analysis through inverse measurements are quite effective to shorten a time for the measurement. However, because the signals assigned to the main chains are too big, the huge correlation signals of the main peaks interfere with the small signals of the crosslinking junctions under a resolution of the ¹H observation. In the present study, an attempt to analyze the crosslinking junctions of the rubber samples was made by solution-state NMR spectroscopy under MAS with selective neglect of the main correlation signals.

【緒言】ゴム試料に関しては、これまで固体NMRでの解析や、ラテックス状態の溶液NMRによる解析結果が報告されている¹⁾。多くのゴム試料は運動性が高いため、高速MAS下では通常溶液NMRで使用されている測定手法を用いることが可能であり、特にインバース測定による解析は時間短縮に有効であると考えられる。しかしながら、ゴム試料では主鎖由来の信号が側鎖由来の信号に比べ大き過ぎるために、¹H観測の分離能ではメインピークの巨大な相関信号が邪魔になる。そこでメインの相関信号を¹³C選択波形パルスを用いることによってセレクトアウトすることにより、微細構造由来の解析が可能であるかを検討した。

キーワード：ゴム、FG-MAS、インバース測定

さくらいさとし、うつみひろあき、かわはらせいいち

【実験】測定はJNM-ECA600で行い、プローブには4mmφ FG-MASプローブを使用した。試料には架橋密度 $1.36 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ の加硫天然ゴムを使用し、試料の中心に約1mmφの穴を開け、その空間にLock 溶媒としてD₂O 溶媒を加えた。その状態でNMR Lockを掛け、試料回転速度17kHzで、¹H、¹³C、¹³C-DEPT、yselect ¹H-¹³C HMQCを測定した。yselect ¹H-¹³C HMQCは¹³C核側の最後の90度パルス波形パルス(EBURP)に変更したシーケンスを作成して用いた (Fig. 1)。

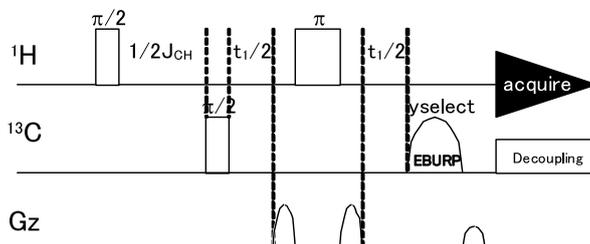


Fig. 1 Pulse Sequence of yselect ¹H-¹³C HMQC

【結果】¹³C側の選択波形パルスを使用して、メイン信号由来の相関ピークをセレクトアウトすることにより、インバース測定による架橋構造由来の相関信号を観測することができた。

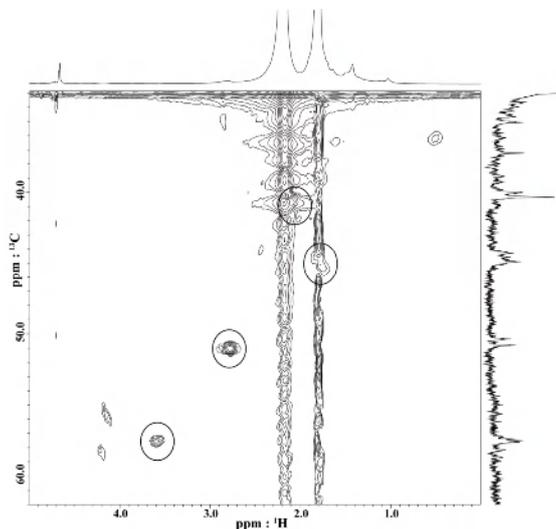


Fig. 2 yselect ¹H-¹³C HMQC spectrum

【考察】FG-MASを用いることにより、メイン信号由来の相関ピークをセレクトアウトしたインバース測定による解析が可能になり、従来よりの¹³C観測手法に比べ時間短縮を行うことができた。ただし、メインピークに近い相関信号を解析するためにはまだ十分ではなく、更なる改善が必要であると思われる。

1. 日本ゴム協会誌、河原成元、第79巻、第10号 (2006) p.487-493