

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05175

研究課題名(和文)次世代型NMR法を用いたゴムの架橋構造解析

研究課題名(英文)Analysis of cross-linking structures in rubbers by solid-state sulfur-33 NMR

研究代表者

山田 和彦 (Yamada, Kazuhiko)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授

研究者番号：80373380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、硫黄原子を測定対象とする固体核磁気共鳴(NMR)法を用いて、スルフィド結合を含む有機硫黄化合物の硫黄NMRスペクトルの観測に挑戦した。最終的には、十分なSN比を有するNMRスペクトルを取得でき、高精度な硫黄NMRパラメータの算出に成功した。得られた硫黄NMRパラメータから、スルフィド結合(モノスルフィド、ジスルフィド、ポリスルフィド結合、など)の同定や定量解析が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

加硫ゴムは主に自動車用タイヤに使用されているが、タイヤの物性を決定する硫黄原子による架橋構造は未だに解明されていない。本研究では、アモルファス試料でも化学分析が可能な固体NMR法の活用を提案し、架橋構造解析の礎を築くことに成功した。従来の固体NMR装置では硫黄原子を直接観測することは困難であったが、報告者が開発した次世代型NMRシステムを活用することで、硫黄NMRスペクトルの観測と解析が可能であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Analysis of cross-linking structures in rubbers by solid-state sulfur-33 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) methodology is presented. We demonstrate that it is possible to obtain solid-state sulfur-33 NMR spectra of organosulfur molecules, forming mono-, di-, and poly-sulfide bonds, which work as model compounds of cross-linking structures in rubbers.

研究分野：分析化学、無機化学、物理化学

キーワード：ゴム 架橋構造 硫黄 固体NMR

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ゴムは人類史上最も古いマテリアルの一つである。ゴムの原料である生ゴムは、ゴムの木から得られるアモルファス性の高分子物質である。そのまま使用することはほとんどなく、加硫を施すことでゴムの弾性限界が大きくなる。加硫とは、架橋反応の一種で生ゴムを加工する際に硫黄などを加える工程のことである。加硫ゴムは、1839年にアメリカの発明家チャールズ・グッドイヤーにより偶然発見された。以来、加硫ゴムは自動車用タイヤや様々なゴム製品に使用され、現代社会では必要不可欠なマテリアルと言える。

自動車用タイヤゴムの耐熱性と耐疲労性は、ポリマー同士を連結させる架橋剤として投与した硫黄原子がカギを握っている(図1参照)。ゴムの架橋点を構成する硫黄は、1個から最大8個までの長さ分布を持っており、架橋長さが短いと耐熱性に優れるが、逆に耐疲労性が低下するという相反の関係にある。従って、タイヤの強度や経年変化を向上させるためには、硫黄架橋長さ分布を適切に制御することが求められる。また、自動車用タイヤのグリップ力や低燃費性能は、タイヤゴム中に形成される階層構造中のシリカ界面ポリマーの特性、つまり、シリカ表面極近傍に束縛されたポリマーとその周囲に存在するポリマーの動きで決定される。一般に、タイヤメーカーはシリカ表面を化学的に改質することにより、ポリマーとシリカの相互作用を改変させている。ポリマー分子の動きやすさをコントロールし、トレードオフの関係である両性能の最適値を見出している。しかしながら、加硫ゴムが発見されて以来180年以上になるが、ゴム材料は未解明な部分が多く存在し、上述した硫黄架橋構造やシリカ結合様式は明らかになっていない。また、図1は教科書にも記載されている模式図であるが、実験的な裏付けのないイメージ図である。

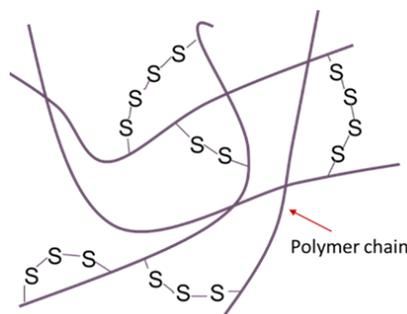


図1 ゴムの架橋構造(イメージ図)

加硫ゴムは重要なマテリアルであり、かつ、ゴムのマクロ特性は硫黄原子による架橋構造に依存することが判明しているにも拘わらず、ゴム中の硫黄原子の構造は解明されていない。具体的には、硫黄原子同士の結合(スルフィド結合)や硫黄と炭素の結合が、どのような割合で分布しているのかが明らかになっていない。その理由は、適切な分析手法が存在しなかったからである。ゴムはアモルファス性の高分子物質であることから、例えば、X線回折法や電子顕微鏡などの分析機器を応用することは困難である。そこで本研究では、アモルファス試料においても硫黄原子の局所構造解析や定量解析を含む含硫黄官能基の同定が可能な固体核磁気共鳴(NMR)法を活用して、永年の課題であったゴムの架橋構造を分子レベルで解明することに挑戦する。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、硫黄原子を直接観測する固体NMR法を用いて、ゴムの架橋構造を分子レベルで解明することである。具体的には、種々のモデル化合物(モノスルフィド、ジスルフィド、トリスルフィド、ポリスルフィド結合を有する低分子有機硫黄化合物)を対象とした固体硫黄



図2 本研究で使用した固体NMR装置

33NMR測定を実施し、硫黄33NMRパラメータを正確に算出できることを実証する。なお、硫黄原子には硫黄33安定同位体(核スピン数 = 3/2、天然存在比 = 0.76%、四極子モーメント ( $Q$ ) =  $-5.5 \times 10^{-26} \text{ Q/m}^2$ 、ラーモア周波数 @ 500 MHz (11.74 T) = 38.348 MHz)が存在するため、理論上、固体硫黄NMR測定は可能である。しかしながら、四極子相互作用が大きいことや、ラーモア周波数や天然存在比が低いことから、これまでに共有結合性を示す化合物を測定対象とした固体硫黄NMR測定の研究報告事例は皆無であった。

### 3. 研究の方法

全ての固体硫黄33NMR測定は、図2に示す次世代型NMRシステム(高知大学医学部総合研究棟III 411号室)を使用した。約10~50mgの粉末状態における硫黄33安定同位体標識化合物をNMR用試料管(直径3.5ミリ、高さ20ミリのポリエチレン製円柱)に封入した。測定温度は50Kから300Kの間で、固体NMR測定と無磁場固体NMR(NOR)測

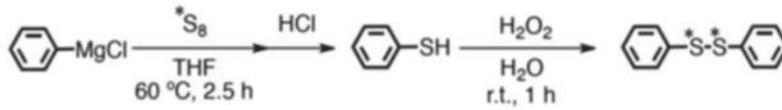


図 3 硫黄 33 安定同位体標識合成ルートの一例

定を実施した。各温度において適切なパルス長やディレイタイムを設定したオールドフィールドエコー法、QCOPMG 法、WURST-QCOMG 法を適宜使用した。スペクトル解析には報告者が MATLAB 上で開発した解析ソフトを使用した。信号強度を向上させるため、全ての有機硫黄化合物には硫黄 33 安定同位体を標識した。図 3 に合成ルートの一例を示す。標識に使用した硫黄 33 安定同位体標識硫黄原子 ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>) の標識率は 99%であった。

#### 4. 研究成果

汎用的に NMR 測定されている核種 (例えば、水素原子 (<sup>1</sup>H) や炭素原子 (<sup>13</sup>C)) の核スピン数は 1/2 であるのに対して、硫黄 33 安定同位体の核スピン数は 3/2 (四極子核) である。従って、分子内の電場勾配と四極子核が相互作用を引き起こし、巨大な四極子相互作用が存在する。図 4 に核スピン数が 3/2 の場合における (左) 通常の固体 NMR 法と (右) 無磁場固体 NMR 法の測定原理を示す。前者は強力な外部磁場を印加した結果、試料内の核スピンのエネルギー準位がゼーマン分裂を引き起こす。そして、そのエネルギー差に応じた電磁波 (ラジオ波) を照射することで NMR 信号を観測することができる。一方、後者は外部磁場が存在しなくても試料内の電場勾配を介して核スピンのエネルギー準位が分裂する。

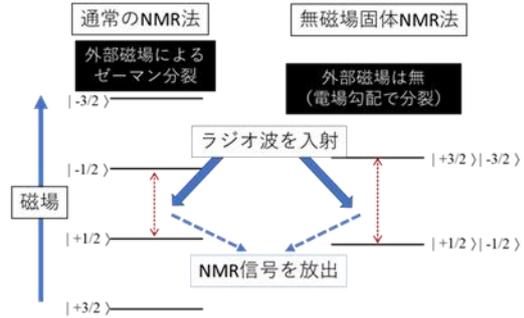


図 4 核スピン 3/2 における (左) 固体 NMR 法と (右) 無磁場固体 NMR 法におけるエネルギー準位

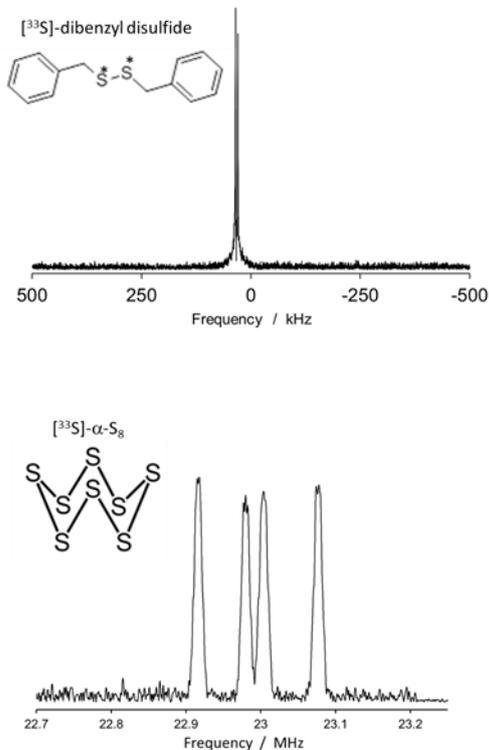


図 5 (上) ジスルフィド結合と (下) ポリスルフィド結合におけるモデル化合物の無磁場固体硫黄 NMR スペクトル

それぞれ原理は異なるが、両手法ともアモルファス試料においても測定が可能であり、得られる NMR スペクトルを解釈することで分子構造に関する詳細な情報を得ることができる。本研究では、両方の手法で硫黄 NMR スペクトルを観測することができたが、ここでは無磁場固体 NMR 法の研究成果を報告する。本手法の原理上、非常にシャープなピークを得ることが可能であるため、巨大な四極子相互作用による線幅の問題は存在しない。また、ゴムを含めたアモルファス試料の観測もできる。ピーク位置の周波数を四極子周波数と呼び、NMR 法における化学シフト値と同様に、分子構造解析や官能基同定に活用される。さらには、緩和時間を考慮して測定を実施すれば、つまり、積算の繰り返し時間を縦緩和時間の 5 倍以上に設定することで、ピークの積分値から定量性の議論も可能である。図 5 に、ゴムの架橋構造における (上) ジスルフィド結合と (下) ポリスルフィド結合を有するモデル化合物の無磁場固体硫黄 NMR スペクトルを示す。ジスルフィド結合の信号は 2 本に分裂をしているが測定上の問題 (QCOPMG 法由来の分裂) であり、実際には二つの硫黄原子は等価であった。四極子周波数から官能基を同定することは可能であるが、この周波数は測定温度に依存するので注意が必要である。ジスルフィド結合の場合、例えば、80 K と 280 K の四極子周波数はそれぞれ 24.51 MHz と 24.15 MHz であった。ポリスルフィド結合 ( $\alpha$ -S<sub>8</sub>) では約 200 kHz の範囲に 4 本のシャープな信号を得ることができた。X 線構造解析から  $\alpha$ -S<sub>8</sub> は環内に対称点を有し非等価な 4 つの硫黄サイトが存在することが判明している。無磁場固体硫黄 NMR では、それぞれの硫黄サ

イトにおける二面角や分子間相互作用の環境が異なることから、これら硫黄サイトを容易に区別することが可能である。詳細は割愛するが、ゴムの架橋構造に関与する主要なスルフィド結合の四極子周波数は数 MHz 以上の範囲に渡り分散していることが明らかになった。従って、加硫ゴムに対して同様の測定を実施すれば、定量性を含めて分子レベルにおける硫黄原子の架橋構造を解明することは十分可能である。

本研究では、主に有機硫黄化合物を対象に固体硫黄 NMR 測定（無磁場 NMR 法を含む）を実施した。加硫ゴムに硫黄 33 安定同位体を標識することは技術上可能である。しかしながら、実際にゴムの固体 NMR 測定を実施する場合、架橋密度が低いことや、ゴムは高分子物質であることから低感度化が予想されている（試料中における硫黄 33 安定同位体の核スピン濃度は低いと考えられる）。検討の余地は残っているが、例えば、図 5（上）の低分子有機硫黄化合物と比べると、加硫ゴムにおける硫黄原子のスピン濃度は 10000 分の 1 以下になると思われる。図 5（上）の低分子有機硫黄化合物の測定時間は 1 分程度であることから、仮にこのスペクトルと同程度の SN 比の硫黄 NMR スペクトルを得るためには、かなりの日数の積算時間が必要となる。つまり、ゴムの信号を検出するためには、信号受信感度を向上させることが必要不可欠である。幸いなことに、無磁場固体 NMR 法ではサンプル量に上限は存在しないので、物理的に核スピン濃度を向上させることは可能である。本実験では約 10~50mg の試料量を使用した。本固体 NMR プローブでは 10g 以上の試料量にも対応できるため、今後、飛躍的に SN 比を向上させることが可能である。また、プレアンプや検出コイルを極低温下にするすることで、ジョンソンノイズ（熱雑音）は低下することが知られており、SN 比を向上させることが可能である。また、検出コイルを銅コイルから高温超伝導素材に変更することで、（観測範囲が狭くなる問題を抱えているが）大幅な感度向上率を達成できることが期待される。本研究で得られたモデル化合物における硫黄 NMR パラメータは、今後の架橋構造解析の礎になる貴重なデータである。感度向上法の開発に注力し、加硫ゴムの解析に繋げていきたい。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Yamada*, T. Yamaguchi, R. Ohashi, S. Ohki, K. Deguchi, K. Hashi, A. Goto, T. Shimizu,	4. 巻 109
2. 論文標題 Field-stepwise-swept QCPMG Solid-state $^{115}\text{In}$ NMR of Indium Oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Nucl. Magn. Reson	6. 最初と最後の頁 101688
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamada, Y. Yamaguchi, Y. Uekusa, K. Aoki, I. Shimada, T. Yamaguchi, K. Kato,	4. 巻 749
2. 論文標題 Solid-state $^{17}\text{O}$ NMR analysis of synthetically $^{17}\text{O}$ -enriched D-glucosamine,	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chem. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 137455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamada,	4. 巻 1209
2. 論文標題 Determination of sulfur-33 electric-field-gradient tensors in elemental sulfur by 2D nutation echo NQR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mol. Struct	6. 最初と最後の頁 127932
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 山田 和彦	4. 巻 3
2. 論文標題 次世代型NMR法を用いたゴムの架橋構造解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamada*, K. Nakazono, T. Yoshie, M. Fukuchi, T. Kitaura, T. Takata	4. 巻 101
2. 論文標題 33S Nuclear Quadrupole Resonance Study of Dibenzyl Disulfide Toward Understanding of Cross-linked Structures in Rubber	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Nucl. Magn. Reson.	6. 最初と最後の頁 110-115
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Yamada*, D. Aoki, K. Nakazono, T. Takata,	4. 巻 74
2. 論文標題 Sulfur-33 NQR investigation of the electric-field-gradient tensor in an organosulfur compound	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung B	6. 最初と最後の頁 421-425.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 山田 和彦	4. 巻 5
2. 論文標題 展望 全原子を測定対象とする次世代型NMR システムの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ぶんせき	6. 最初と最後の頁 201-206
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamada	4. 巻 20
2. 論文標題 Chapter 20: Development of Sulfur-33 Nuclear Magnetic Resonance for Structural Study of Cross-Linked Rubber	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 NMR methods for characterization of synthetic and natural polymers:	6. 最初と最後の頁 481-505
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Yamada, S. Ohki, K. Deguchi, K. Hashi, A. Goto, T. Shimizu,	4. 巻 48
2. 論文標題 Relationship between strength in magnetic field and spectral width of solid-state <sup>33</sup> S NMR in organosulfur compound,	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chem. Lett.,	6. 最初と最後の頁 601-603.
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 鉄鋼研究における固体核磁気共鳴 (NMR) 法の応用と可能性
3. 学会等名 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「化学的または生物学的処理によるスラグの機能変化とその評価・分析フォーラム」講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 Understanding of the quadrupolar interaction between solid-state NMR and NQR
3. 学会等名 第59回NMR討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 固体核磁気共鳴 (NMR) 法の現状と最新動向
3. 学会等名 東北・北海道支部/第1回材料研究会合同研究会「NMRシステムと関連材料」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 ゴムの架橋構造解明に向けた硫黄NMRパラメータの理解
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Yamada
2. 発表標題 Development of Solid-State Sulfur-33 NMR for Analysis of Cross-Linking Structures in Rubbers
3. 学会等名 ACS Fall 2020 Virtual Meeting & Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 ミステリアスな金の表面を分子レベルで解明する
3. 学会等名 田中貴金属記念財団・貴金属に関わる研究助成金受賞記念講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 磁場掃引法を活用した半整数四極子核固体NMR法の開発
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 ゴムを測定対象とする次世代型硫黄NMR法の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 和彦、福地将志、北浦健大
2. 発表標題 ゴムの架橋構造解析を目指した硫黄NMR法の開発
3. 学会等名 日本ゴム協会2019年年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 生体分子中の酸素や硫黄を測定対象とする次世代型NMR装置の開発研究
3. 学会等名 第11日本生物物理学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 四極子相互作用が大きい場合の固体NMR法
3. 学会等名 第64回固体NMR・材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 含硫黄高分子を測定対象とする次世代型固体NMR法の開発
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高橋 雅人  (Takahashi Masato)  (60392015)	国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・ 上級研究員   (82401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------