

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05129

研究課題名（和文）超高感度化無磁場固体硫黄NMR法を活用したゴムの架橋構造解析

研究課題名（英文）Structural analysis of cross-linking structures in rubbers by zero-field solid-state ^{33}S 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） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：1830年代に加硫ゴムが発見されて以来、自動車用タイヤを含め、ゴムの応用範囲は飛躍的に拡張した。今やゴムは現在社会に欠かすことの出来ないマテリアルである。しかしながら、ゴムのマクロ物性を決定づける硫黄原子による架橋構造は未だに明らかになっていない。その理由は、ゴムを含むアモルファス試料（非晶性高分子）における硫黄原子を測定対象とした化学分析法が存在しなかったことに尽きる。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が可能になる無磁場固体硫黄NMR法の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

加硫ゴムの硫黄原子による架橋構造は長年に渡り明らかになっていなかった。本研究で開発した無磁場固体硫黄NMR法を活用することで、アモルファス試料における硫黄原子の定性・定量解析が可能になる。エラストマー研究において、革新的な分析手法を提供することができる。

研究成果の概要（英文）：Since the discovery of vulcanized rubber in the 1830s, the range of rubber applications has expanded dramatically, including automotive tires. However, the cross-linking structure of rubber by sulfur atoms, which determines the macro physical properties of rubber, has not yet been clarified. The reason for this is that there has been no suitable analysis method to observe and analyze sulfur atoms in amorphous samples. In this study, we have developed a new methodology based on zero-magnetic field sulfur-33 nuclear magnetic resonance that enables local structure analysis of sulfur atoms even in amorphous samples including vulcanized rubber.

研究分野：分析化学

キーワード：加硫ゴム 硫黄 無磁場固体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。

1. 研究開始当初の背景

1830年代に加硫ゴムが発見されて以来、自動車用タイヤを含め、ゴムの応用範囲は飛躍的に拡張した。今やゴムは現在社会に欠かすことの出来ないマテリアルである。しかしながら、ゴムのマクロ物性を決定づける硫黄原子による架橋構造は未だに明らかになっていない。その理由は、ゴムを含むアモルファス試料（非晶性高分子）における硫黄原子を測定対象とした化学分析法が存在しなかったことに尽きる。最近では、主にタイヤメーカーが中心となり、大型放射光施設やスパコンを活用して、硫黄構造を原子レベルで解明する取り組みが活発に行われている。しかしながら、従来からゴムの構造解析に使用されている X 線回折法や電子顕微鏡は、原理上、アモルファス試料を測定することが不得手である。更には、空間分解能やタイムスケールの問題も加わり、硫黄原子の局所構造を同定することは非常に困難、もしくは、ほぼ不可能と言える。従って、従来法の延長ではなく、ゴムの架橋構造解析に特化した、抜本的に異なる新規分析手法の開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アモルファス試料においても硫黄原子の局所構造解析が可能な無磁場固体硫黄核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 法に、高温超伝導素材 (High-Temperature Superconducting, HTS) を活用した超高感度化 NMR 信号受信コイルを導入した新規分析手法を開発し、ゴム中の硫黄原子を介した架橋構造を分子レベルで解明することである。本手法により、これまで不明確なままであったゴム中のスルフィド結合の種類や結合長の分布を世界で初めて実験的に決定できることが期待される。

3. 研究の方法

無磁場固体 NMR 法 (核四重極共鳴、Nuclear Quadrupole Resonance (NQR)) とは、1950 年代から使用されている古典的な分析手法であり、その言葉の通り、外部磁場を使用しない固体 NMR 測定のことである。硫黄原子は核スピンを有する硫黄 33 安定同位体 (核スピン数=3/2、天然存在比= 0.75 %、 $\gamma = 2.055 \times 107 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、四極子モーメント= $-5.5 \times 10^{26} \text{ m}^2$) を含んでおり、NMR 測定は理論上可能である。しかしながら、汎用的に測定されている核種 (例えば、水素原子 (^1H) や炭素原子 (^{13}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 である。なお、硫黄原子のように核スピン数が 1/2 より大きい核種を四極子核と呼ぶ。四極子核を対象とした NMR では、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。

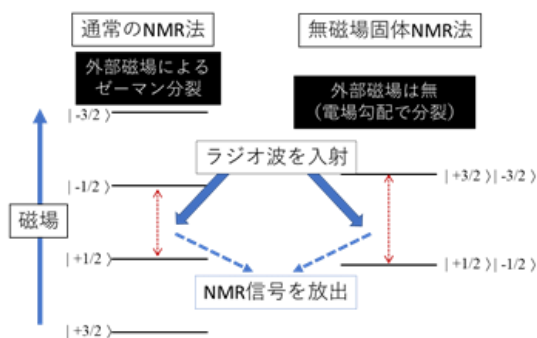


図1 (左) 一般的な NMR 法と (右) 無磁場固体 NMR 法におけるエネルギー準位

図1に核スピン数が 3/2 である場合の (左) 通常の 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。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。

4. 研究成果

図2にジスルフィド結合を有する有機硫黄化合物 (L-cystine ; ジスルフィド結合) の無磁場固体硫黄 NMR スペクトルを示す。本化合物においては硫黄 33 安定同位体標識を施しており、天然存在比の試料と比べると、感度は 126 倍以上向上する。本化合物の測定時間は 1 分程度である。予想通りに、非常に先鋭化したピークを得ることができた。このピーク位置は四極子周波数と呼ばれ、通常の NMR における化学シフト値と同様に官能基の同定に活用できる。また、緩和時間を考慮すればピークの積分値から定量性も議論することが可能である。本四極子周波数周辺には他にピークは見当たらなかったため、本ジスルフィド結合の二つの硫黄原子は化学的にも磁氣的に等価と言える。四極子周波数は測定温度に依存するため、各官能基の比較には測定温度

を揃える必要がある。図 3 に、試料温度に対する本ジスルフィド結合における四極子周波数の温度依存性を示す。一般に、測定温度を下げると四極子周波数は大きくなることが知られている。本ジスルフィド結合の場合、220 K の範囲において、約 60 kHz の幅で四極子周波数は変化した。なお、その変化量は官能基によって大きく変化することが判明した。四極子周波数は、官能基の同定に利用することができるため極めて有益なパラメータと言えるが、追加測定を施すことで、四極子周波数から、NMR パラメータとして使用されている電場勾配 (EFG) テンソル、すなわち、四極子結合定数 (C_Q) と非対称因子 (η_Q) を得ることが可能になる。例えば、極めて小さい外部磁場を印加する方法、磁場掃引固体 NMR 法の適用、二次元 Nutation NQR エコー法などが知られている。図 4 に、本ジスルフィド結合の二次元 Nutation NQR エコー法の測定結果を示す。本手法では、原則スピネコー法を用いて信号を検出する。第一パルスの強度もしくはパルス長を段階的に増加する二次元測定を行い、その t_1 軸へのプロジェクションで Nutation NQR エコーを得ることができる。図 4 では、原点を通る Y 軸に対して対照的なスペクトルを得た。左右どちらでも構わないが、各スペクトルにおいて、ピークとショルダーの位置を算出することで、極めて精密な η_Q を得ることが可能である。また、得られた η_Q と四極子周波数から C_Q 値を算出することもできる。本化合物では $C_Q = 46.9(9)$ MHz と $\eta_Q = 0.6(1)$ を得た。同様の測定及び解析を、モノスルフィド結合、ジスルフィド結合、トリスルフィド結合、ポリスルフィド結合、環状含硫化合物について実施し、それぞれの四極子周波数、 C_Q および η_Q を得ることができた。本データベースの構築は最大の研究成果であり、加硫ゴムの硫黄局所構造解析に活用することが可能である。

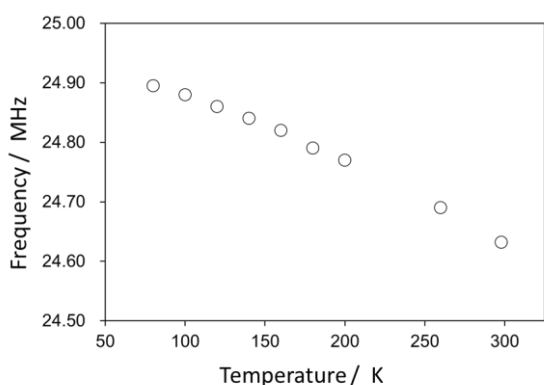


図 3 ジスルフィド結合における四極子周波数の温度依存性

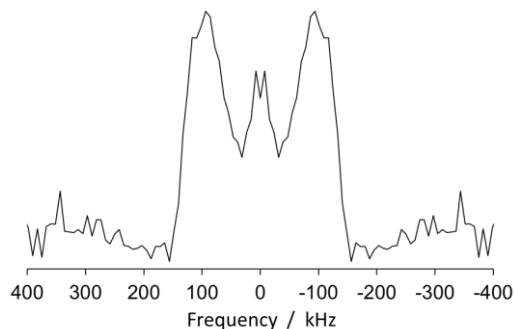


図 4 ジスルフィド結合の 2D nutation NQR エコースペクトルの例

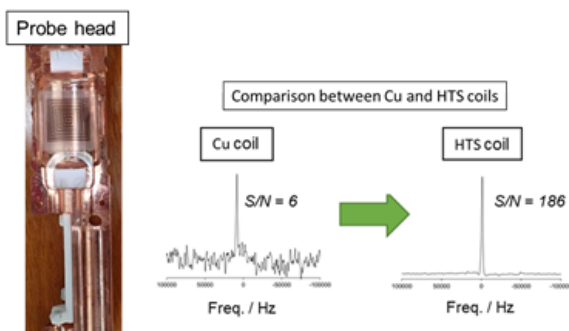


図 5 HTS コイルと高感度実証実験の結果

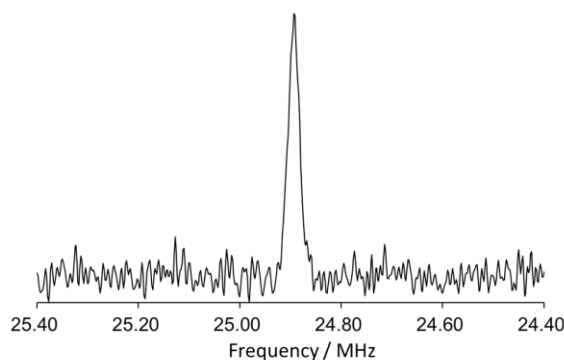


図 2 ジスルフィド結合における無磁場固体硫黄 NMR スペクトルの例

一般に、分子サイズの小さい有機化合物よりもポリマーにおける硫黄原子の無磁場固体 NMR スペクトルを観測する方が困難になる。仮に標識率が同一条件においても、試料管内における物理的なスピンの数 (スピン濃度) が低下するからである。硫黄 33 安定同位体標識を施した硫黄高濃度ゴム試料 (例えば、エボナイト) の場合、積算回数を増やすことで信号検出は可能であるが、一般的なマテリアルとして使用されている加硫ゴムもしくはエラストマーの場合、架橋密度は著しく低いことから、信号検出は極めて困難になる。本研究では、超高感度化信号検出コイルとして高温超伝導素材を活用したコイルを導入した。図 5 に、HTS コイルと高感度実証実験の結果を示す。観測周波数帯や実験条件に依存するが、30 倍以上の感度向上率を実証した。本 HTS コイルを、タイヤを含めたエラストマーに適用することで、モノスルフィド結合やジスルフィド結合などの信号検出が可能になる。得られたそれぞれのピーク位置や積分値から、加硫ゴムに存在する官能基の同定と定量すること、すなわち、加硫ゴムの架橋構造を分子レベルにおいて解明することが可能になる。本研究成果については、投稿論文において発表する。

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Hashi*, K. Yamada*, S. Ohki, Y. Mogami, A. Goto,	4. 巻 1310
2. 論文標題 Solid-state ^{197}Au NMR of gold metal	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 J. Mol. Struct.	6. 最初と最後の頁 138260
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*, T. Kaiho,	4. 巻 128
2. 論文標題 Field-stepwise-swept solid-state ^{127}I NMR of 1,4-diodobenzene	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solid State Nucl. Magn. Reson.	6. 最初と最後の頁 101905
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 Y. Masuda, S. Ohki, Y. Mogami, K. Deguchi, K. Hashi, A. Goto, T. Shimizu, K. Yamada*	4. 巻 61
2. 論文標題 Solid-State ^{33}S NMR Studies of ^{33}S -Labeled Taurine,	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Magn. Reson. Chem.	6. 最初と最後の頁 589-594
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*, M. Takahashi, T. Tritrakarn, S. Kato, T. Okamura, K. Irie, H. Hoshi, A. Saito,	4. 巻 96
2. 論文標題 Development of High-Temperature Superconducting Coil for Solid-State NMR Experiments,	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 550-554
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. Masuda	4. 巻 61
2. 論文標題 A sulfur-33 Nuclear Quadrupole Resonance Study of 33S2-labeled L-Cystine	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Magn. Reson. Chem	6. 最初と最後の頁 296-300.
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*, M. Takahashi, T. Tritrakarn, T. Okamur	4. 巻 811
2. 論文標題 Field-Stepwise-Swept Solid-State 35Cl NMR and NQR of trichloroisocyanuric acid	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chem. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 140250-
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 62
2. 論文標題 有機硫黄化合物を測定対象とする無磁場固体核磁気共鳴 (NMR) 法の応用	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 生物物理	6. 最初と最後の頁 242-245.
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	4. 巻 62
2. 論文標題 Multinuclear Solid-state Nuclear Magnetic Resonance of coal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 840-848
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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 K. Yamada
2. 発表標題 Chlorine-35/37, Bromine-79/81, and Iodine-127 NMR Spectroscopy of Organic Solids,
3. 学会等名 第62回NMR討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 次世代型NMRシステムを活用した新規高分子解析手法の提案
3. 学会等名 第28回高分子分析討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山田 和彦
2. 発表標題 次世代型固体NMR法を活用した石炭化学構造研究
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第184回秋季講演大会,
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------