

理研NMR施設利用報告書
(トライアルユース)

10-500-012

利用機関名	株式会社ブリヂストン	
実施部署名	化工品材料開発部	
実施責任者管理職名・氏名	研究員 百瀬 直子	
実施部署所在地	神奈川県横浜市戸塚区柏尾町1番地	
実施部署連絡先		
利用課題名	固体NMRによる耐熱ゴムの架橋構造解析	
利用目的・内容	耐熱ゴム製品において、高まる耐熱性向上要求に対し、ゴム内部の化学構造と、その化学反応メカニズムを解明して開発を進めることが必須と考える。耐熱ゴムの化学構造(架橋構造)が明らかになることで、耐熱性発現メカニズムの理解が進み、耐熱ゴム配合設計開発が加速することが期待できる。よって本課題では、耐熱ゴムの架橋構造を解明する事を目的とする。	
利用実施時期及び期間	平成 22年 12月 13日～平成 23年 5月 16日 総利用日数：61日 当初計画どおり 当初計画変更 (変更理由) 震災によるトラブルで予定通りの実験が行えなかったため	
利用施設	NMR装置 (該当部分)	利用装置 ・()600MHz、()700MHz、()800MHz、()900MHz ()低温プローブ付 ()固体プローブ付 ()サンプルインジケータ付 利用期間1：平成22年12月13日～平成22年12月22日 利用期間2：平成22年12月24日～平成22年12月27日 利用期間3：平成23年1月20日～平成23年1月28日 利用期間4：平成23年2月7日～平成23年2月14日

		利用期間 5 : 平成 23 年 4 月 11 日 ~ 平成 23 年 4 月 18 日 利用期間 6 : 平成 23 年 4 月 25 日 ~ 平成 23 年 5 月 16 日 <hr/> 利用装置 ・ ()600MHz、()700MHz、()800MHz、()900MHz ()低温プローブ付 ()固体プローブ付 ()サンプルチェンジャー付 利用期間 1 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 利用期間 2 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 利用期間 3 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 <hr/> 利用装置 ・ ()600MHz、()700MHz、()800MHz、()900MHz ()低温プローブ付 ()固体プローブ付 ()サンプルチェンジャー付 利用期間 1 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 利用期間 2 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日 利用期間 3 : 平成 年 月 日 ~ 平成 年 月 日
	立体構造解析 パイプ ライン	・ 発現確認 : 利用回数 回 <hr/> ・ フォールド判定 : 利用回数 回 <hr/> ・ 大量調製 : 利用回数 回 <hr/> ・ 構造決定 : 利用回数 回
利用満足度 (複数選択不可)		()大いに満足、()ほぼ満足、()やや不満、 ()大いに不満
成果の概要	実施内容	<i>実際に行った作業の概要について記載してください。</i> IR ベースの一般的な加硫ゴム、耐熱グレードの加硫ゴム(モデル配合)を数種用意 そのうち代表的なものをラボにて熱劣化促進 NMR 測定試料はすべて溶剤ソックスレー抽出を実施 (以上すべてブリヂストンにてサンプル準備) すべての試料について ¹³ C、 ¹ H、優先順位の高いものについて ¹³ C DEPT、HETCOR を測定。 測定条件検討後、順次測定し、架橋構造の構造解析を実施 (NMR 測定はすべて理化学研究所にて実施)

<p>本課題により得られた成果、当初目標と結果との比較</p>	<p><i>本課題実施の結果得られた成果および当初目標に対する達成度などについて記載してください。</i></p> <p>13C-NMR 測定において、一般的な硫黄加硫ゴムについては、過去の研究者の知見通りの架橋点のシグナルを得ることができた。一方、チウラム系硫黄加硫ゴム(耐熱ゴム)、チウラム系無硫黄架橋ゴムについては、架橋点由来と推定されるシグナルが少なく、特にチウラム系無硫黄架橋ゴムについては、硫黄加硫ゴムとはケミカルシフトも異なり、架橋構造が一般的な硫黄加硫とは異なる構造であることが NMR 測定結果から示唆された。実験的に確認できたことは新たな知見である。</p> <p>13C-NMR において違いがあることは認識できたが、チウラム系硫黄加硫ゴム(耐熱ゴム)、チウラム系無硫黄架橋ゴムの架橋点由来のシグナルが弱く、現情報ではまだ構造解明には至っていない。(HETCOR 測定では該当ピークの 13C-1H 相関を観測することができなかった。)当初の目標は、各固体 NMR 測定により、耐熱ゴムの架橋点の構造を明らかにし、耐熱性発現メカニズムの理解を進めることであった。</p>
<p>今後の展開、課題</p>	<p><i>本課題の結果を踏まえた今後の展開方針および目的達成に向けた今後の課題などについて記載してください。</i></p> <p>当初期待していた耐熱ゴムの架橋構造は明らかにできなかったが、一般的な硫黄加硫ゴムと架橋構造が異なることが確認できたことは大きな成果である。固体 NMR が加硫ゴムの構造解析に最も有力なツールであることは間違いなく、今後、更に簡素化したモデル配合を用いて、今回得られた結果について、一つずつ化学構造を明らかにしていきたい。</p> <p>今回、限られた試料しか DEPT, HRTCOR 測定を実施できなかったが、構造解析にはかなり有力な情報が得られるため、これらの測定を積極的に実施して構造情報を取得したい。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見通し</p>	<p>ゴムは要求特性により配合設計に幅があり、すべての架橋構造が明らかになっているわけではない。その化学構造と物性の相関をむすびつけられれば、更なる高性能化の配合設計が可能となる。</p> <p>自動車用防振ゴムを例にとると、耐熱性が向上することで、操安性を落とすことなく居住性を両立することができる。また耐熱性が向上することで破壊の危険性が少なくなれば安全性が格段に向上する。交換の必要がない製品を提供することにより、石油資源使用削減となり、地球環境へ貢献できると考えられる。</p>

<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>()あり : ()なし 「あり」の場合理由:</p>
<p>理研 NMR 施設利用における感想</p>	<p><i>本施設を利用して良かった点、改善してほしい点、提案事項など、施設利用の感想を記載してください。</i></p> <p>ご指導頂きました山崎先生をはじめ、測定サポートをしてくださった若林先生には非常に親切・丁寧に対応頂き、本当に感謝しております。この場を借りて御礼申し上げます。</p> <p>実験にあたっては、条件設定の詳細などの測定テクニックから、プローブのいろはまで、机上の勉強だけでは習得できない実践テクニックを身に着けることができました。大変勉強になりました。</p> <p>また、今回、震災を挟んだことから、実験のスケジュールが大きく変更となってしまいましたが、期間を延長いただき、最後まで予定の測定を実施くださいました。柔軟な対応に非常に感謝しております。</p>
<p>利用周辺環境に関する希望</p>	<p>今回利用した固体 NMR のプローブは、構造上の制約で希望の回転数まで上げることができず、SSB の影響を排除することができませんでした。横浜研究所の NMR ラインナップの中で、固体の装置が少ないことが非常に残念です。3次元構造高分子の構造解析には固体 NMR は非常に有効なツールです。ぜひ、固体 NMR、関連プローブの更なる充実をご検討下さい。</p>
<p>今後の利用形態の予定</p>	<p>()再度本事業への申請を考えている。 ()成果の非公開を前提とした「外部利用」(有料)を考えている。 ()その他理研との共同研究等を考えている。 具体的に: ()未定</p>
<p>今後期待するその他のサービス</p>	<p>() NMR 装置利用の教育(これまで NMR を使用した経験の無い方に対する教育も含む) () NMR 装置利用の技術的なサポート () その他 具体的に</p>

<p>文部科学省の共用ナビ （研究施設共用総合ナビゲーションサイト） に対する感想・改善について</p>	<p>（http://kyoyonavi.mext.go.jp/） （ ）見た ： （ ）見ていない 感想等： 利用研究所別や、対象サンプル別など、もう少し層別して閲覧できれば便利だと感じました。</p>
<p>その他</p>	<p>（上記の項目以外でご意見等お願いします。） 弊工場のように、NMR を所有しない事業所にとって、管理された NMR 装置を広く解放していただけるのは非常にありがたいです。今後ともよろしくお願い致します。</p>

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。