

## 固体<sup>1</sup>H HR-MAS NMR測定による天然ゴムの化学構造分析

### 分析の特徴

- 天然ゴムを試料として、固体<sup>1</sup>H HR-MAS NMR測定を行い、化学構造を解析した。
- 固体<sup>1</sup>H HR-MAS NMR測定により、ポリイソプレン溶液を試料とした溶液NMRに匹敵する高分解能<sup>1</sup>Hスペクトルが得られ、主なピークをイソプレン単位構造に帰属することができた。

### 協力

名古屋大学工学研究科  
野呂篤史 講師

### 参考文献

1. Polymer (2021) 235, 124271
2. ぶんせき (2018) 6, 215-222.

### 問い合わせ先

物質・分析技術支援室  
担当職員 沢田義治  
加納真衣

Email : 500nmrsolid@agr.nagoya-u.ac.jp

### 概要

天然ゴムの主成分はポリイソプレンであり、その化学構造は非晶性の鎖状高分子が分子間架橋した三次元の網目状巨大分子である (図1)<sup>1</sup>。

高機能・高性能なゴム材料の開発には、ゴムの分子構造と物性の関係性を把握することが必要であるが、ゴムは有機溶媒に溶解しないため、高分解能NMRスペクトルをとることが難しかった<sup>2</sup>。

本件では、NMR Avance Neo 500を用いてHR-MAS (High Resolution Magic Angle Spinning) プローブによる測定を行った。その際、重溶媒により天然ゴムを膨潤させた半固体サンプルを固体ローターに詰めて測定した。その結果、液体ポリイソプレンを溶液NMRで測定した場合と同様の高分解能スペクトルを得ることができた (図2)。有機溶媒に溶けにくく溶液NMR測定が難しい材料の化学構造が、本システムを用いたHR-MAS測定により解析できることが示された。

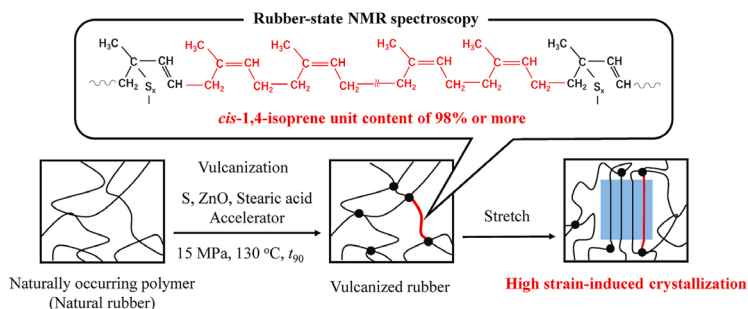


図1. 天然ゴムの化学構造と立体構造モデル

固体 $^1\text{H}$  HR-MAS NMR測定による天然ゴムの化学構造分析

## 試料調製

## 半固体試料

輪ゴム (O-band 共和)

| 1 mm 角に切る

| クロロホルム-d で膨潤

| ジルコニアローターに詰め固体NMR測定

| 同じサンプルを溶液NMR測定

## 液体試料

ポリイソプレン

| 液体 5.5 mg / 0.6 mL

| クロロホルム-dで希釈

| 約600  $\mu\text{L}$ を溶液NMR分析

## 測定条件

- 核種 :  $^1\text{H}$
- MAS : 5 kHz
- 温度 : RT
- 積算回数 : 16
- 測定時間 : 1.5 min
- 試料容量 : 100 mL

## 結果

重溶媒で膨潤した輪ゴム細片の半固体 $^1\text{H}$  HR-MAS スペクトル (下図 B) は、同じ試料の溶液 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル (下図 C) に比べ、非常にシャープで分解能が高く、主なピークが1.7、2.2、5.2 ppm に検出された。この $^1\text{H}$  HR-MAS スペクトル (下図 B) を液体ポリイソプレンを重溶媒で溶解した液を用い、溶液 $^1\text{H}$ -NMR測定したスペクトル (下図 A) と比較した。その結果、3つのピークの化学シフト値が一致し、それぞれメチル基 (d)、メチレン基 (a, c)、不飽和メチン基 (b) に帰属され、輪ゴムの主成分がポリイソプレン (下図 D) であることが確かめられた。重溶媒で溶解できない固体試料が、HR-MAS測定を行うことで解析可能となることが示された。

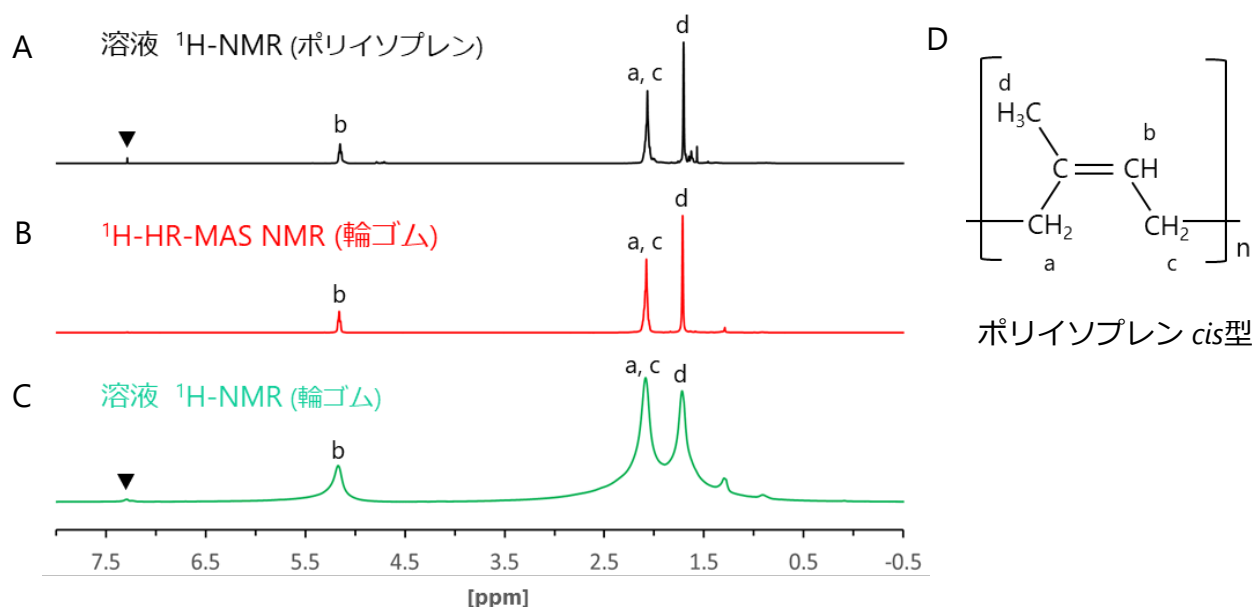


図2. 天然ゴムの溶液、固体NMRスペクトルとポリイソプレンの液体NMRスペクトルの比較

▼ は重水素化クロロホルムに含まれるクロロホルムに由来するピーク