

# 固体高分解能NMR法による ポリマー-アロイ界面評価

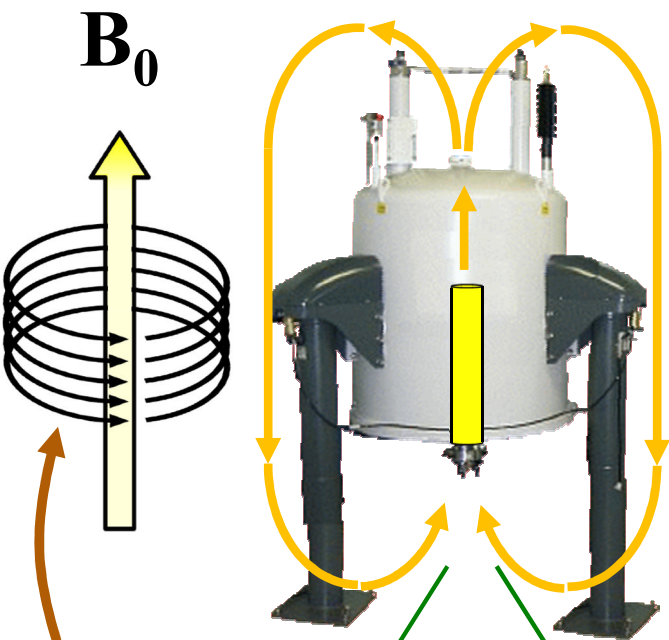
**浅野 敦志** (  防衛大・応化)

粘接着剤の界面やポリマー構造の評価技術の最近の動向Part II



# 核磁気共鳴 (NMR : Nuclear Magnetic Resonance)

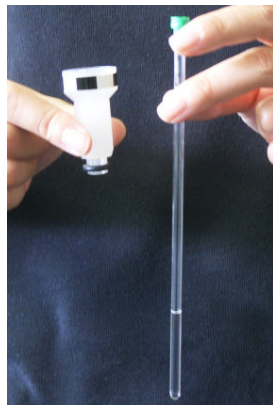
超伝導磁石



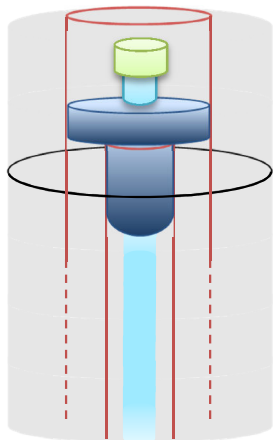
超伝導  
コイル

溶液NMR

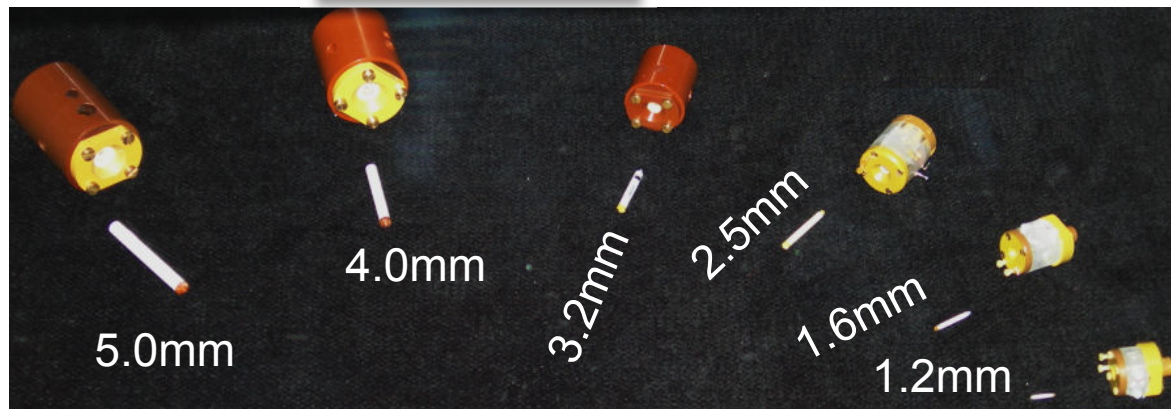
スピナー



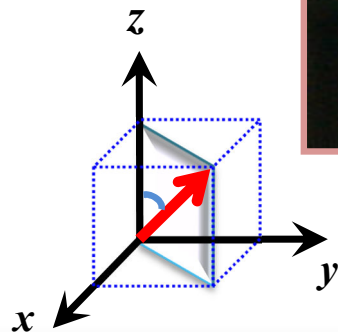
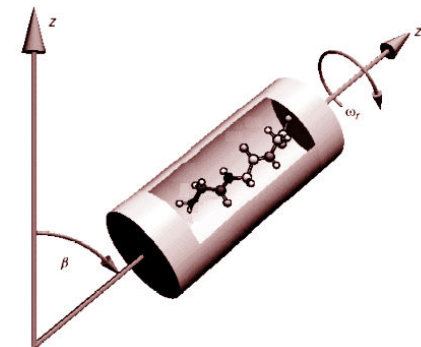
5mmガラス  
試料管



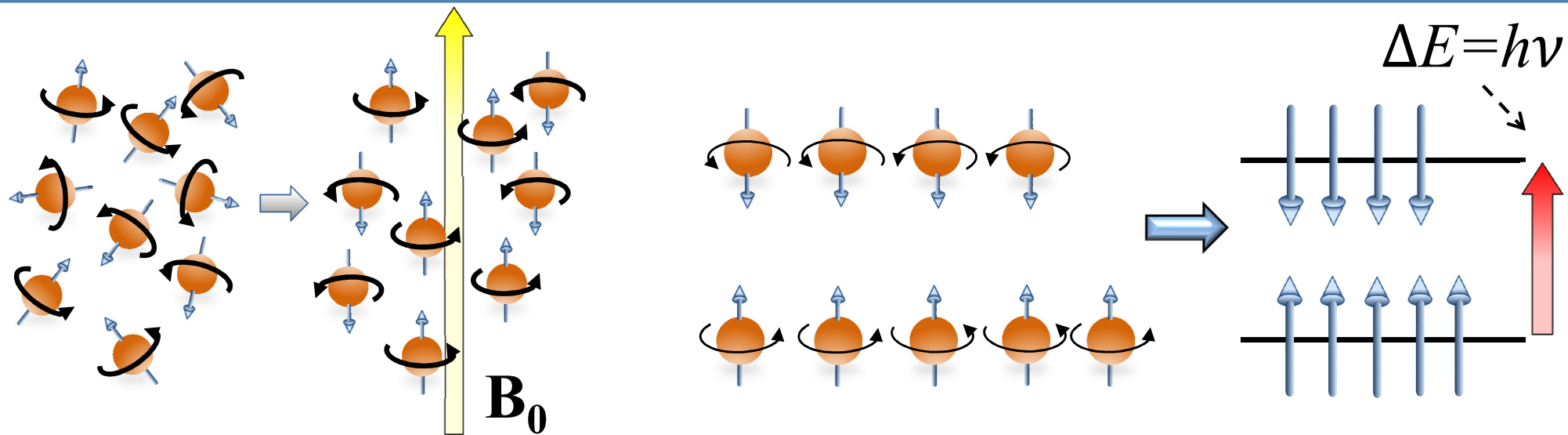
固体NMR



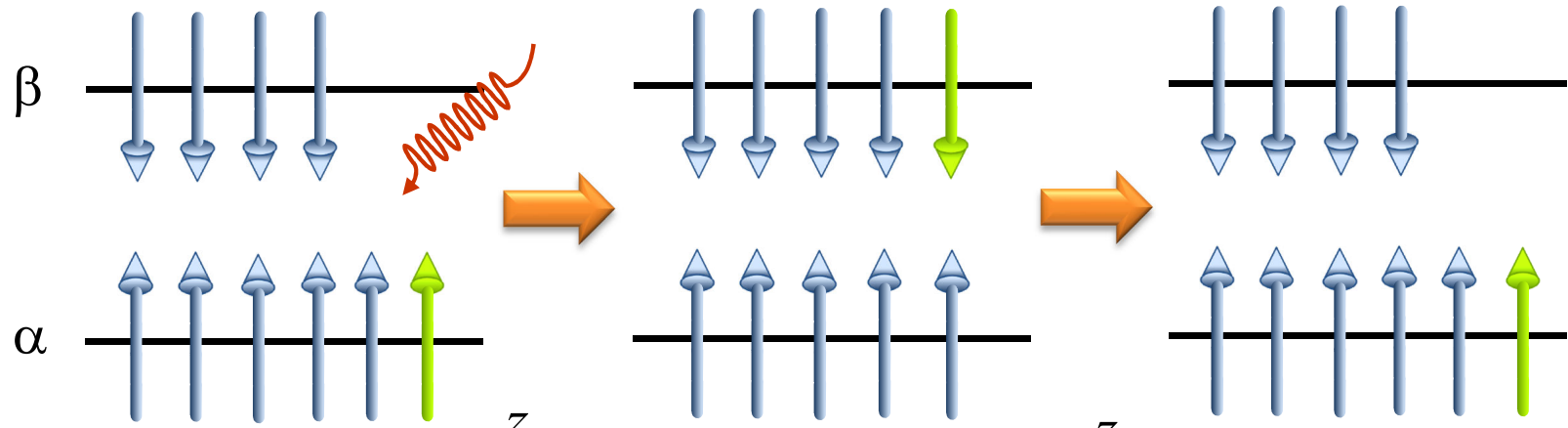
数 kHz ~  
数10 kHz



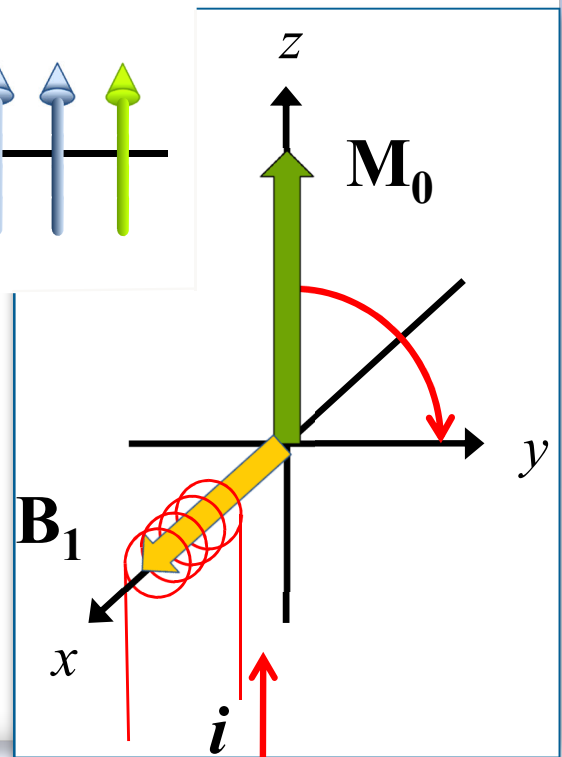
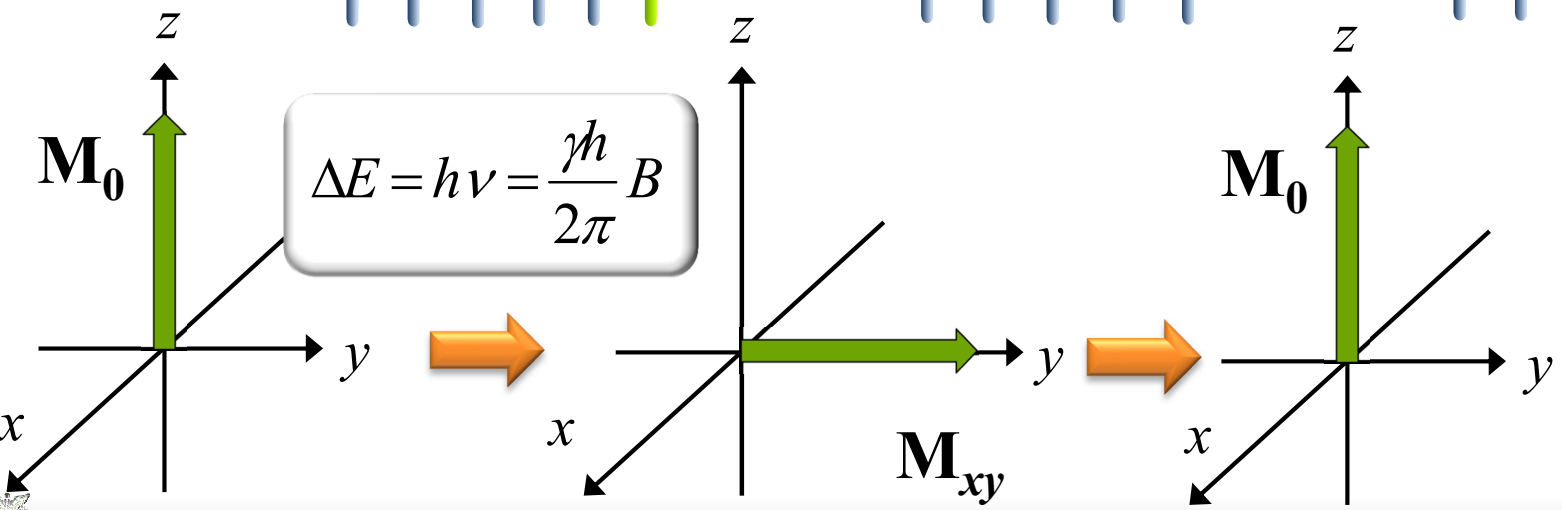
Magic-Angle Spinning

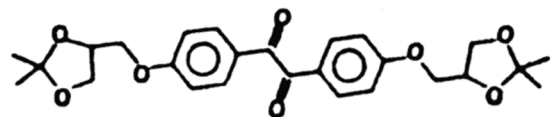


共鳴



$$\Delta E = h\nu = \frac{\gamma\hbar}{2\pi} B$$





Bisacetonide of 4,4'-bis[(2,3-dihydroxypropyl)oxy]benzil

固体

Solid { solution conditions

溶液のNMR測定条件

✓ 試料回転なし

✓  $^1\text{H}$  decoupling/パワーは数 kHz程度

➤ 交差分極(CP)法を用いた

➤  $^1\text{H}$  decoupling/パワーは数 + kHz

➤ 交差分極(CP)法を用いた

➤  $^1\text{H}$  decoupling/パワーは数 + kHz

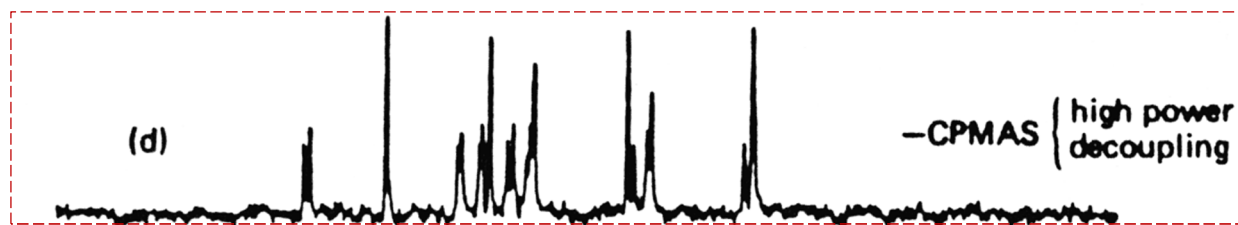
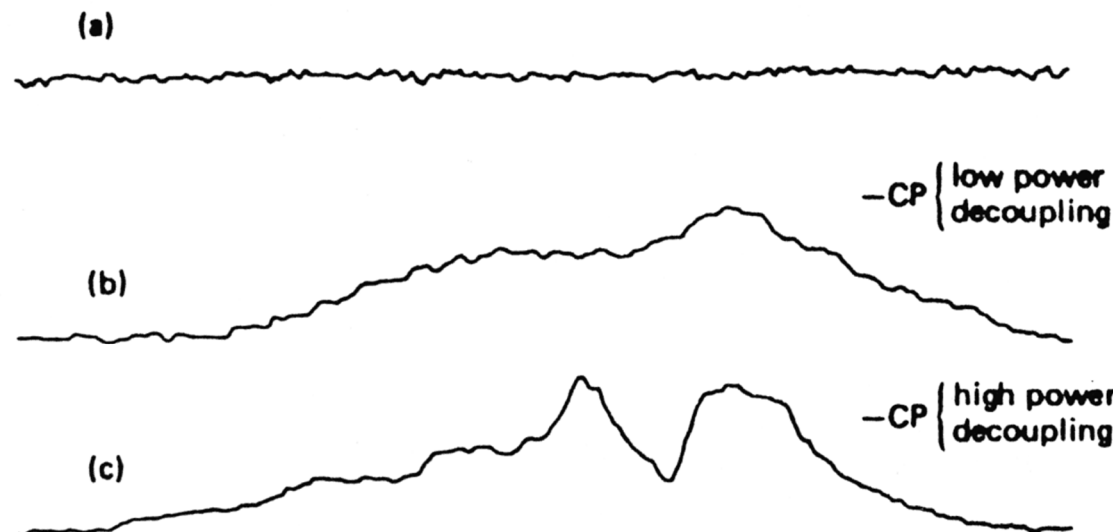
➤ 交差分極(CP)法を用いた

➤ マジック角試料回転(MAS)法

溶液のNMR測定条件

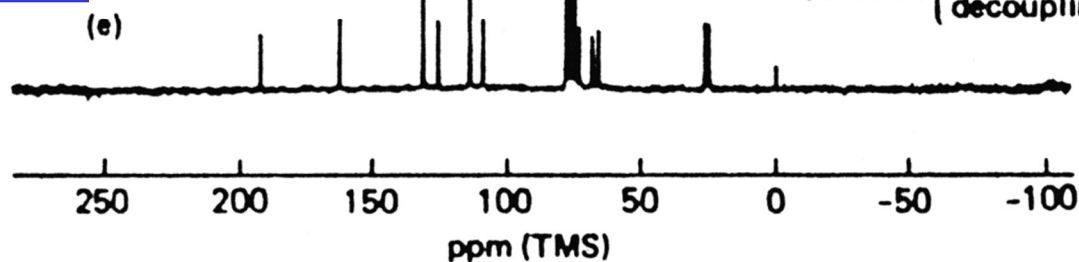
✓  $^1\text{H}$  decoupling/パワーは数 kHz程度

✓ 試料回転は数 + Hz程度



溶液

Solution { low power decoupling



# 測定に必要な原子数

**NMR**

$\sim 10^{15}$

**IR**

$\sim 10^9 \sim 12$

**ESR**

$\sim 10^4$

**MASS**

$\sim 10^5$

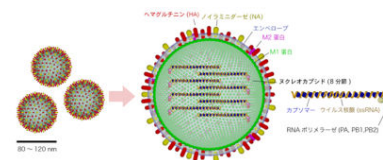


300 kg



$\sim 300\text{mg}$

ウィルス

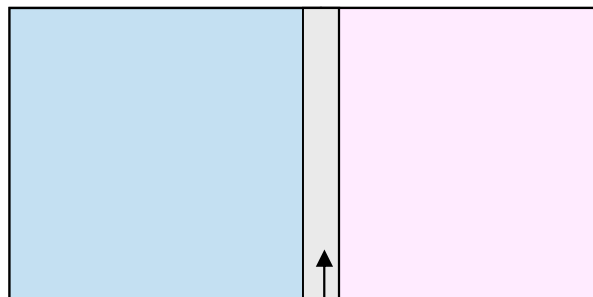


$\sim 60\text{ nm}$



36,000 t

634 m



interface (inter-phase)

Advantage  
高選択性



# Topics

1. 高分子／粘土鉱物複合体—粘土鉱物界面の有機改質剤
2. 結晶相／非晶相を隔てる界面（中間相）
3. ポリマーブレンド界面の相互作用
4. 無機鉱物界面の新規信号取得法



# Topics

## 1. 高分子／粘土鉱物複合体—粘土鉱物界面の有機改質剤

D.L. VanderHart, **Atsushi Asano**, J.W. Gilman,

*Macromolecules*, 2001, **34**(12), 3819-3822.

*Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10), 3781-3795.

*Chemistry of Materials*, 2001, **13**(10), 3796-3809.

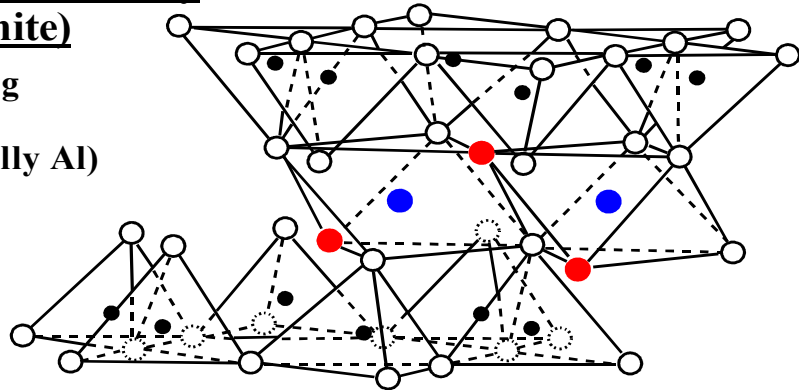
## 4. 無機鉱物界面の新規信号取得法



# Nylon6/Montmorillonite

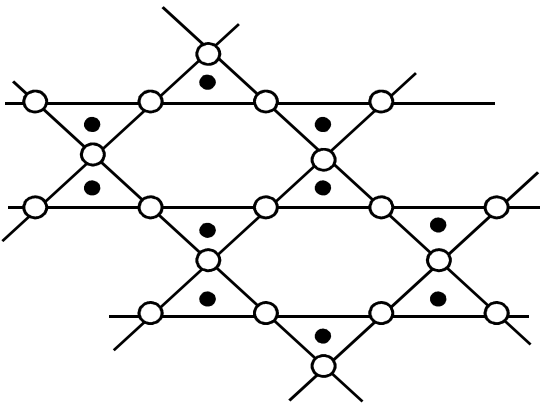
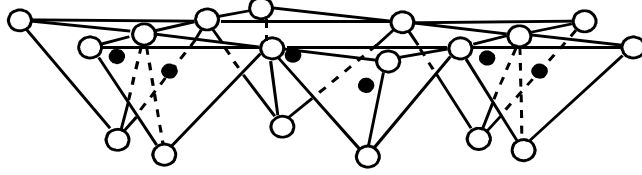
## Crystal Structure of Clay (Montmorillonite)

- : Al, Fe, Mg
- : OH
- : Si (partially Al)
- : O

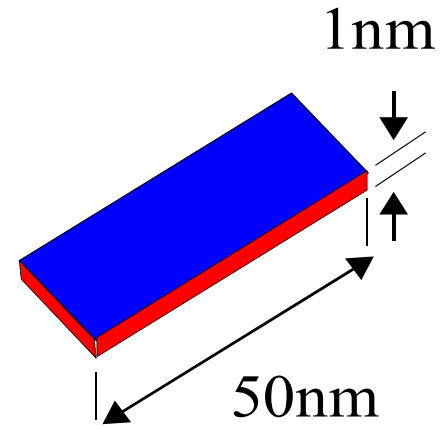


Side View

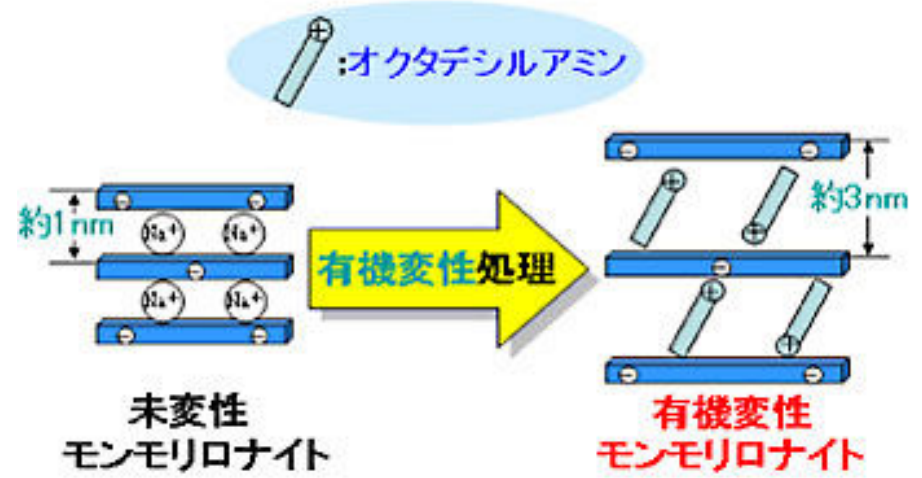
Exchangeable cations



Bottom View



天然に産出されるモンモリロナイト中のAlやMg位置には、数%ほどのFe<sup>3+</sup> イオン (核スピン 5/2)が、陽イオンと置換して混入している。



<http://www.chem.iwate-u.ac.jp/labo/inorganic/inorg-material-chem.html>

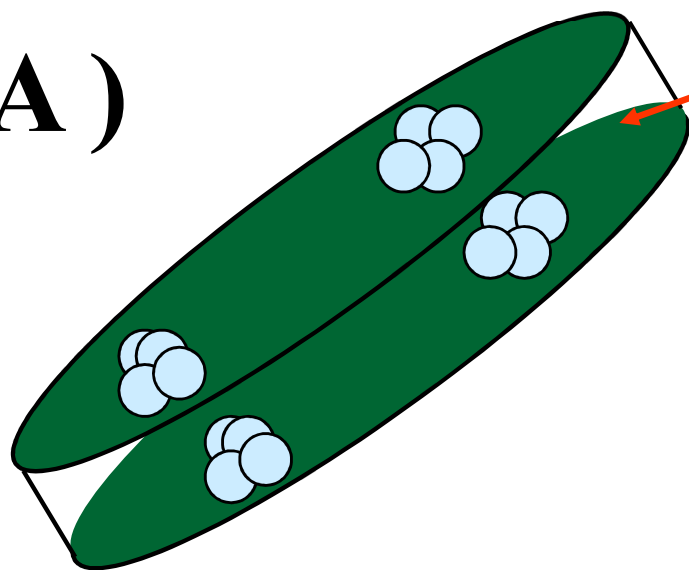
- ### 高分子と混練
- 分散性
  - 有機改質剤の役割 (高分子 / 粘土界面)
  - モルフォロジー



# 高分子中での粘土の分散度

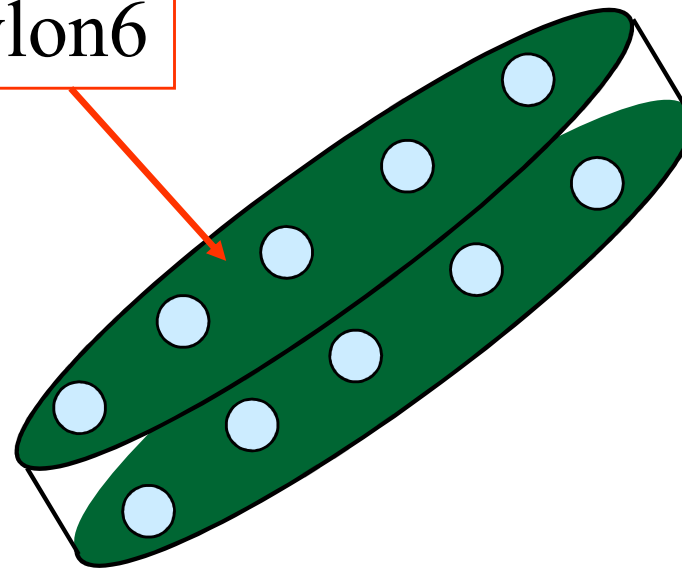
○ 粘土内の  $\text{Fe}^{3+}$

A)



Nylon6

B)



クレイの分散度: **悪い**

クレイの分散度: **Good!**

$$1/T_1^{\text{H}}(\text{obs}) = 1/T_1^{\text{para}} + 1/T_1^{\text{H}}(\text{nylon6})$$

$\text{Fe}^{3+}$  の緩和時間:  $T_{1(\text{Fe}^{3+})}$ ; 数マイクロ秒以下

$$\frac{1}{T_1^{\text{para}}}$$

ナイロン6の緩和時間:  $T_{1(\text{nylon6})}^{\text{H}}$ ; 数秒



B

A  
 $t$

# スピン拡散

緩和時間を観測している間に、速やかにエネルギー交換がおこると、AとBとの間に存在する、緩和時間の差が平均化される。

概ね、緩和速度(時間の逆数)の10倍以上速いと、平均化されてAとBの両者の磁化は同じ緩和時間となります。

$T_{1(Fe^{3+})}$

$1/T_1^{para}$

ナイロン6中の $^1H$ スピン拡散

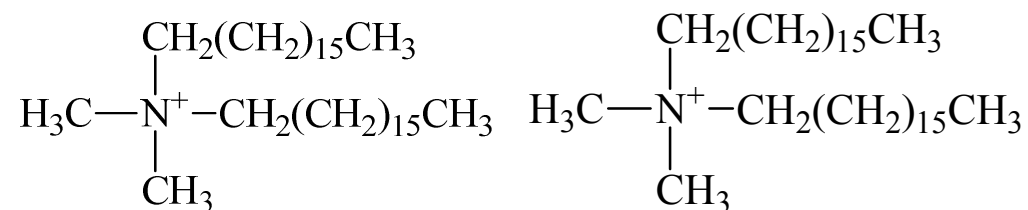
$1/T_1^H (obs)$



300MHz	nylon6		B-M1-a	B-M1-b	B-M1-c
$T_1^H$ (obs) / sec	1.63		0.60	0.88	0.94
$1/T_1^{\text{para}}$	—	➔	1.05	0.52	0.45
<hr/>					
100MHz					
$T_1^H$ (obs) / sec	0.52		0.33	0.40	0.42
$1/T_1^{\text{para}}$	—	➔	1.11	0.58	0.46
<hr/>					
Tensile yield strength (Mpa)	64		85	80	69
% Elongation (5cm/min)	40		17	60	50
分散度 (TEM)			Good	Fair	Not Good

$$1/T_1^{\text{para}} = 1/T_1^H(\text{obs}) - 1/T_1^H(\text{nylon6})$$

#### Montmorillonite



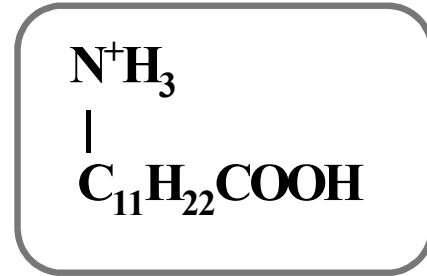
ナイロン6



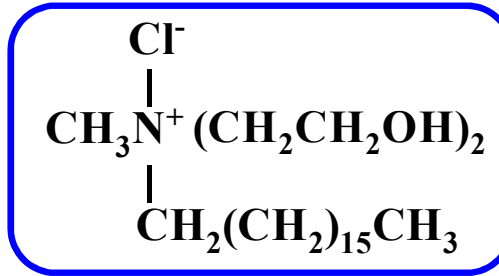
# クレイ表面上の有機改質材 (OM) の安定性

$^1\text{H}$  スペクトル

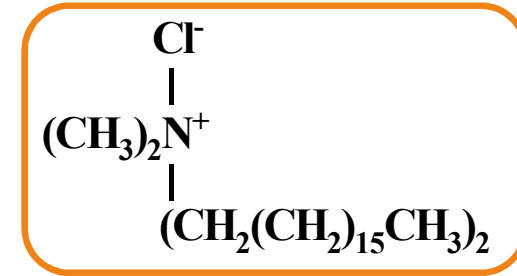
溶液内重合 (In-situ)



機械ブレンド



機械ブレンド



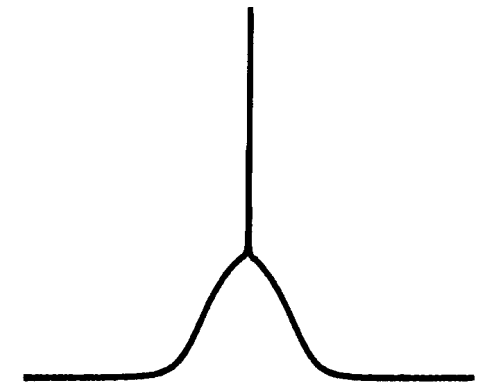
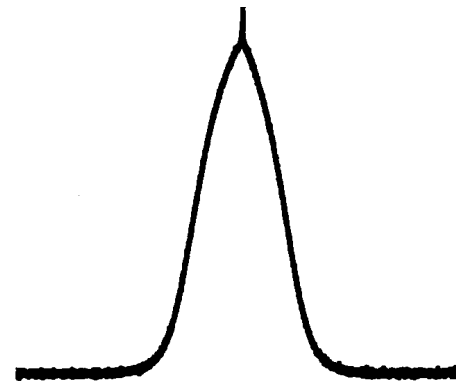
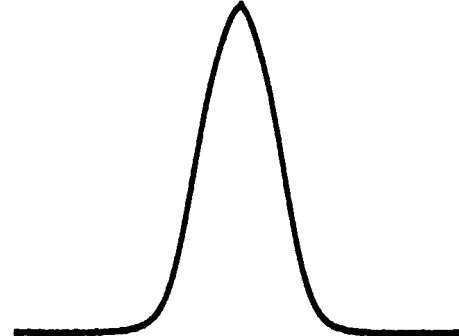
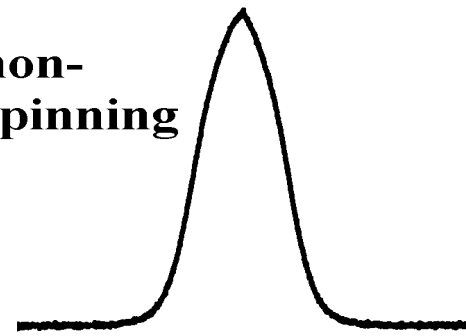
nylon6

IS-M3

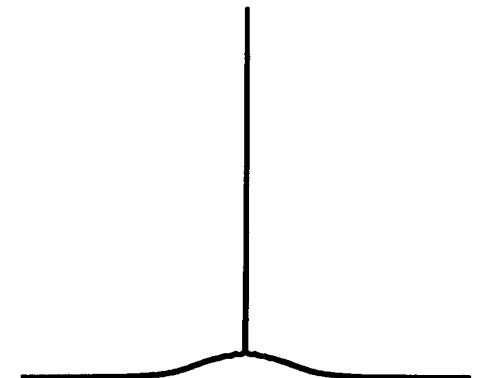
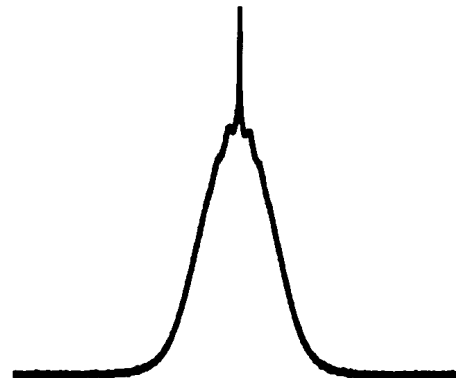
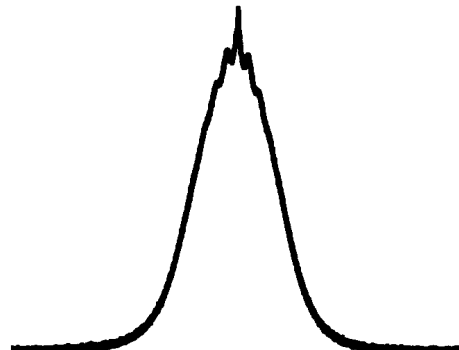
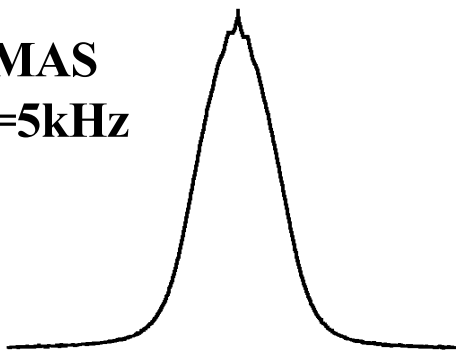
B-L2

B-M1-a

non-spinning



MAS  
=5kHz



240kHz

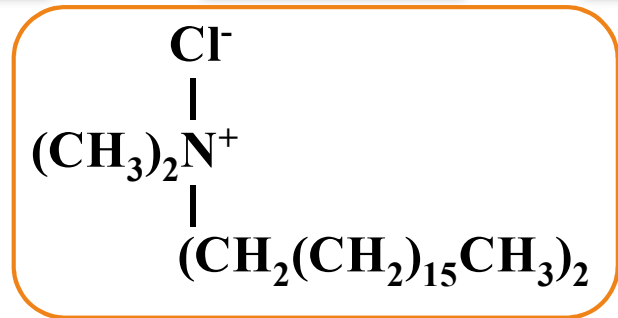
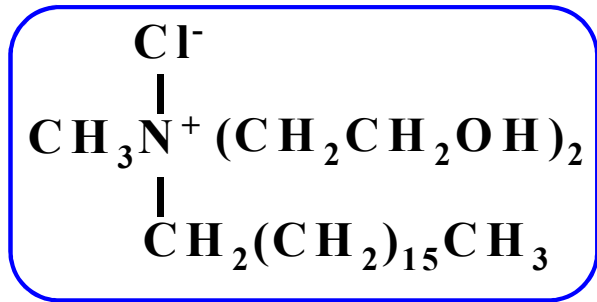
B-L2

B-M2

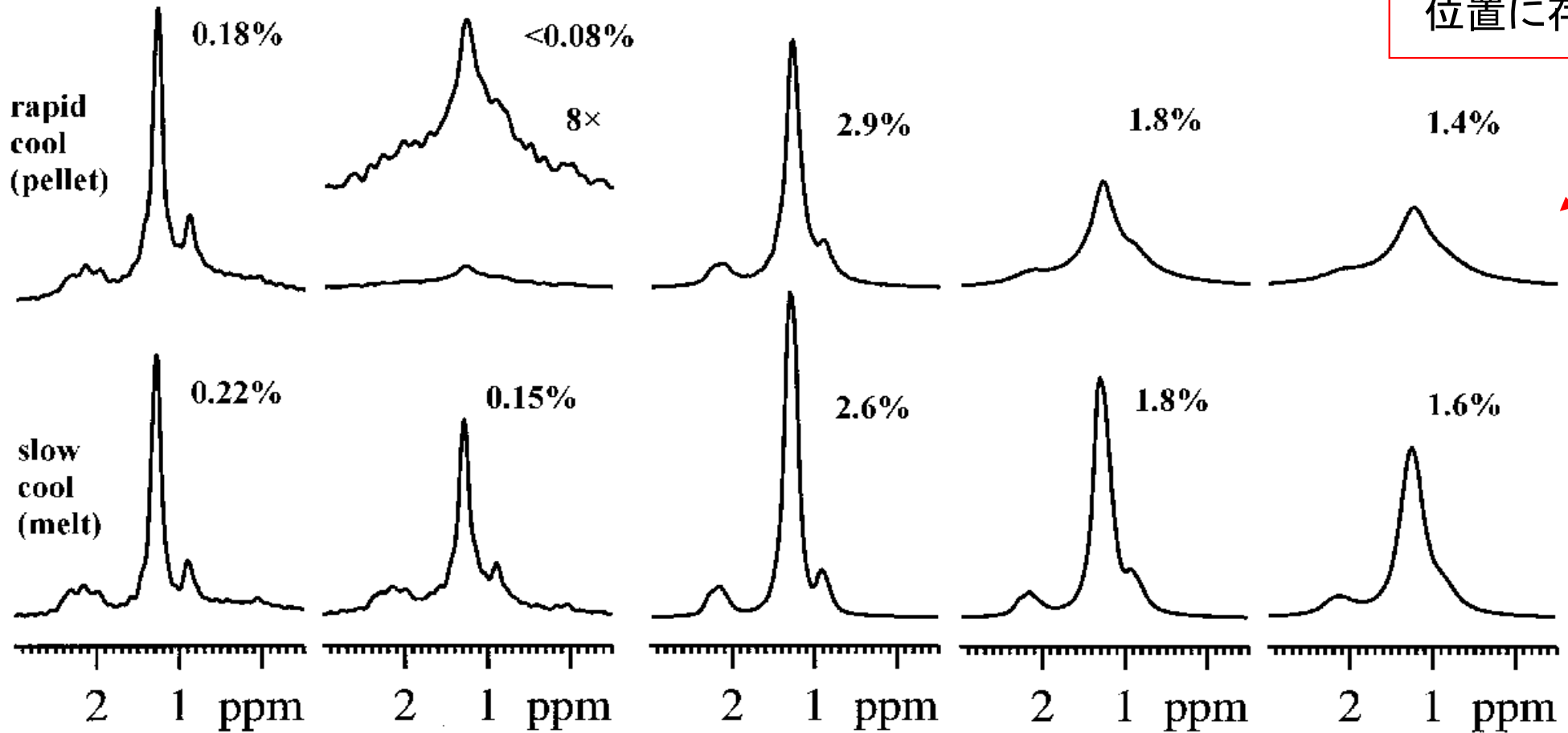
B-M1-a

B-M1-b

B-M1-c



粘土に近い  
位置に存在



クレイの分散度 **良い**

**まあまあ**

**悪い**

# ナイロン6の<sup>1</sup>Hスペクトル上に観測されたシャープなピークの帰属

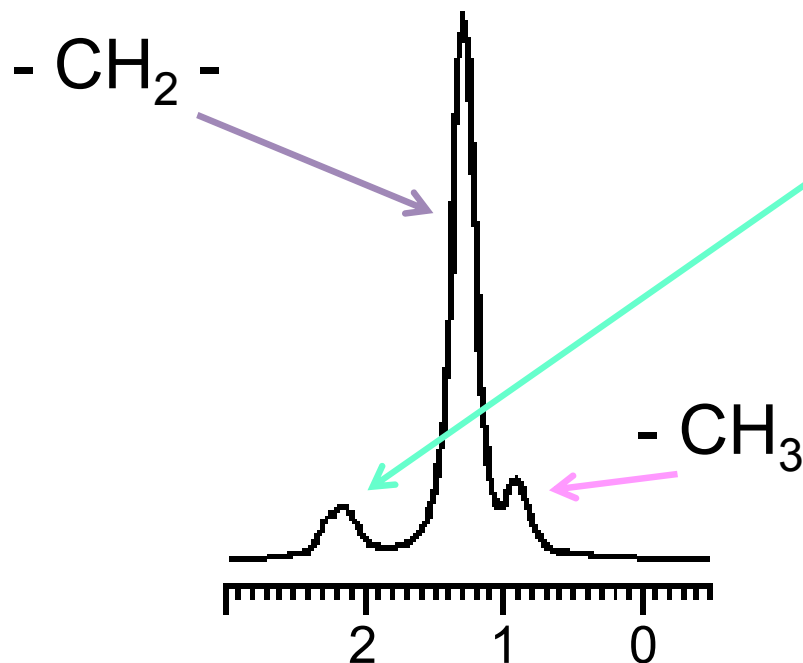
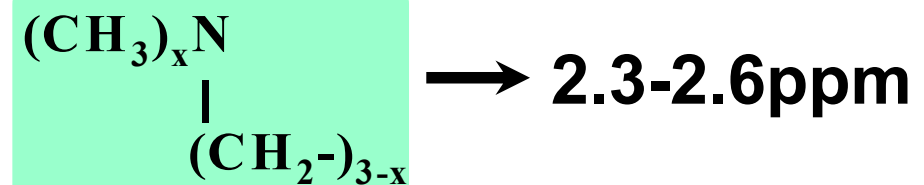
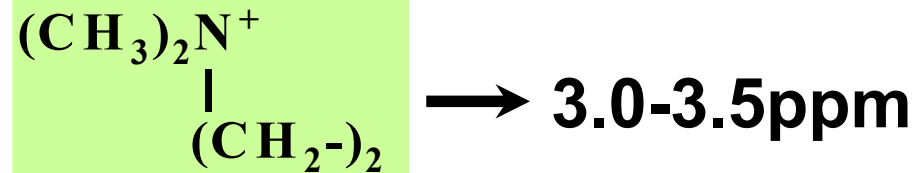
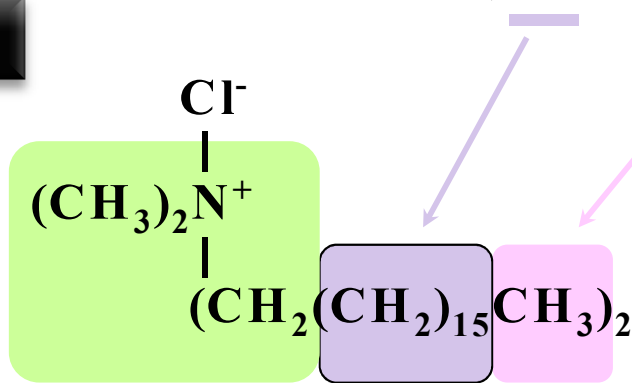
## 化学シフト値と相対<sup>1</sup>Hピーク強度

(Aldrich library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT NMR spectra, Aldrich Chemical Co., 1993.)

観測されたピーク位置:

2.2, 1.3 and 0.9ppm

B-M1

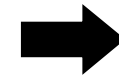
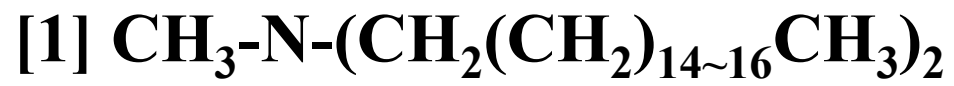


化学シフト値の考察から、

✓ N<sup>+</sup> が N になっている！

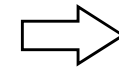
✓ Nになるためにアルキル基が  
1つ分離している！





10:90

or

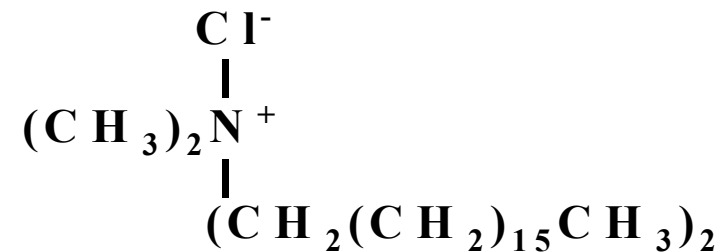
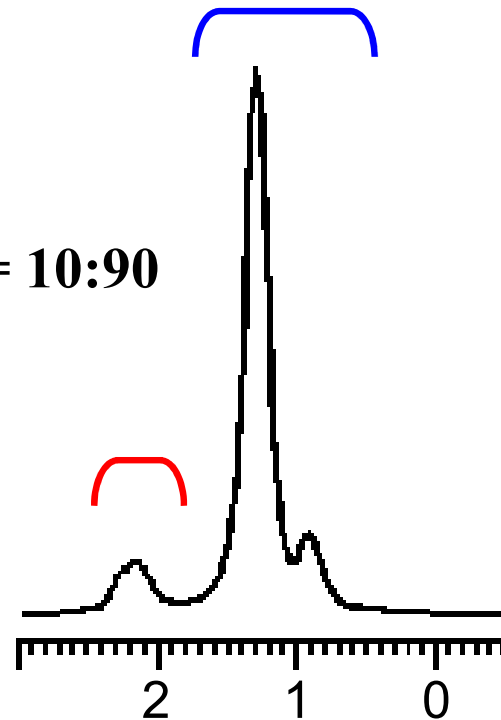


20:80

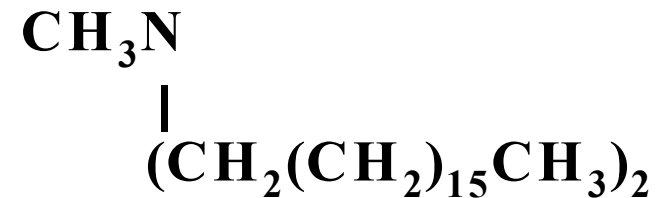
実際は <sup>1</sup>H nated tallow

観測されたピーク強度:

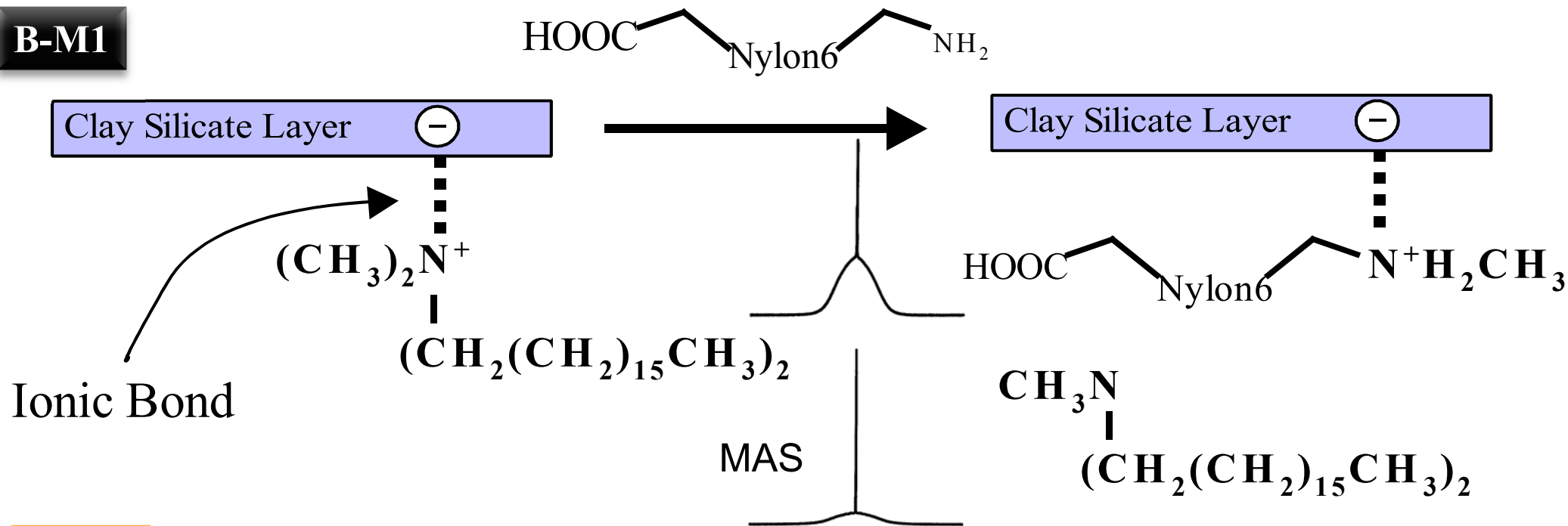
2.2ppm:(1.3+0.9ppm) = 10:90



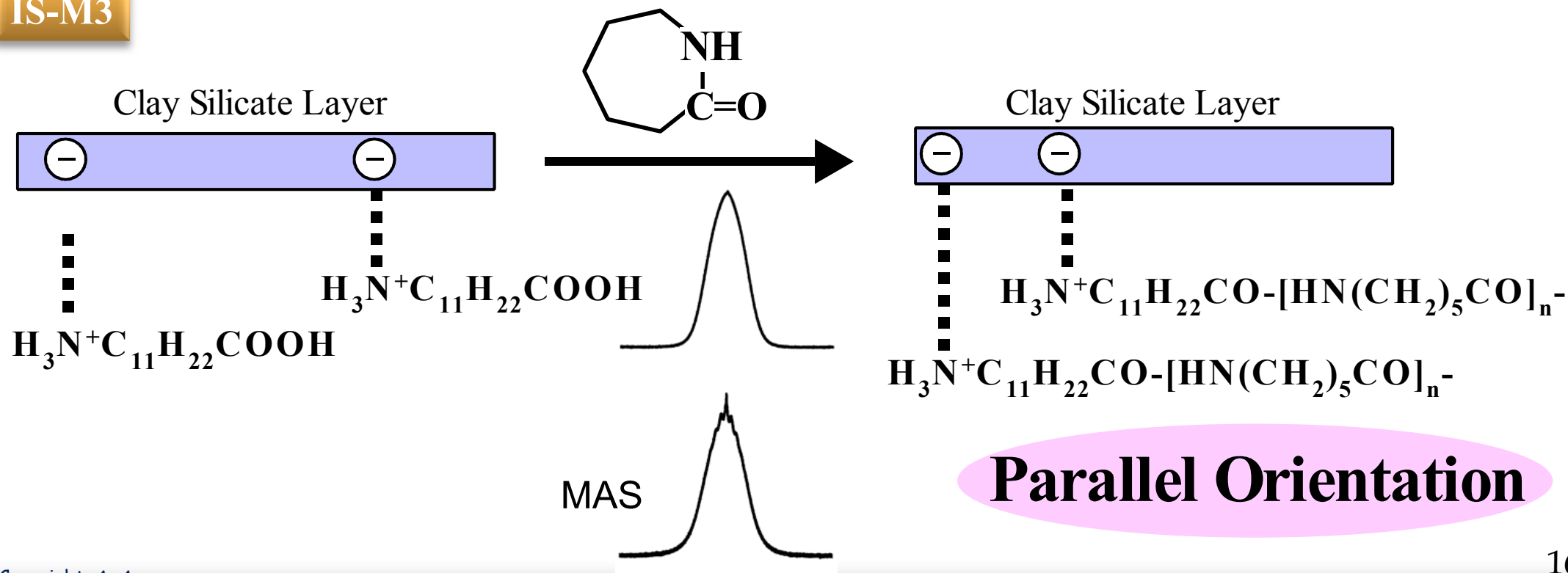
CH<sub>3</sub>基が1つ  
分離して分解!



**B-M1**



**IS-M3**



# Topics

1. 高分子／粘土鉱物複合体—粘土鉱物界面の有機改質剤

2. 結晶相／非晶相を隔てる界面（中間相）

3. ポ

**Atsushi Asano, et al.,**

*Polymer, 2007, 48(13), 3809-3816.*

4. 無機鉱物界面の新規信号取得法

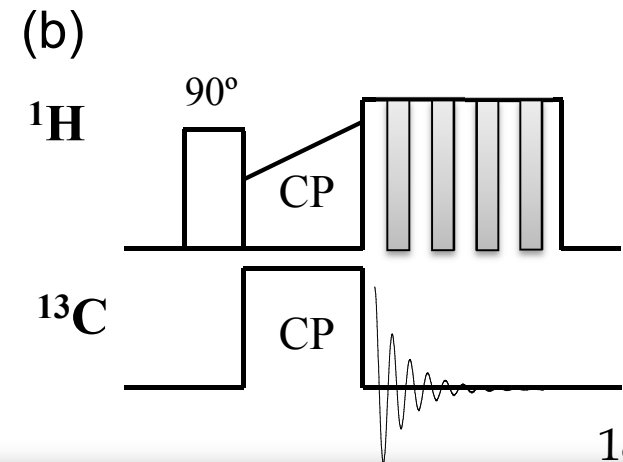
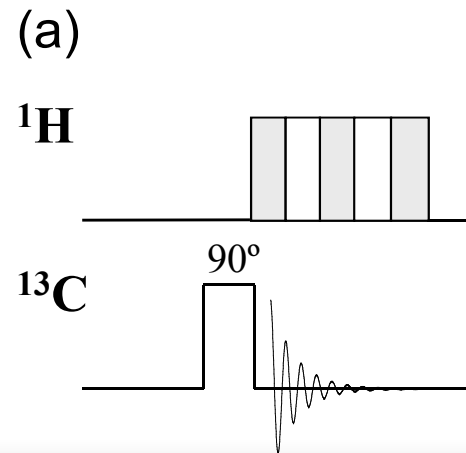
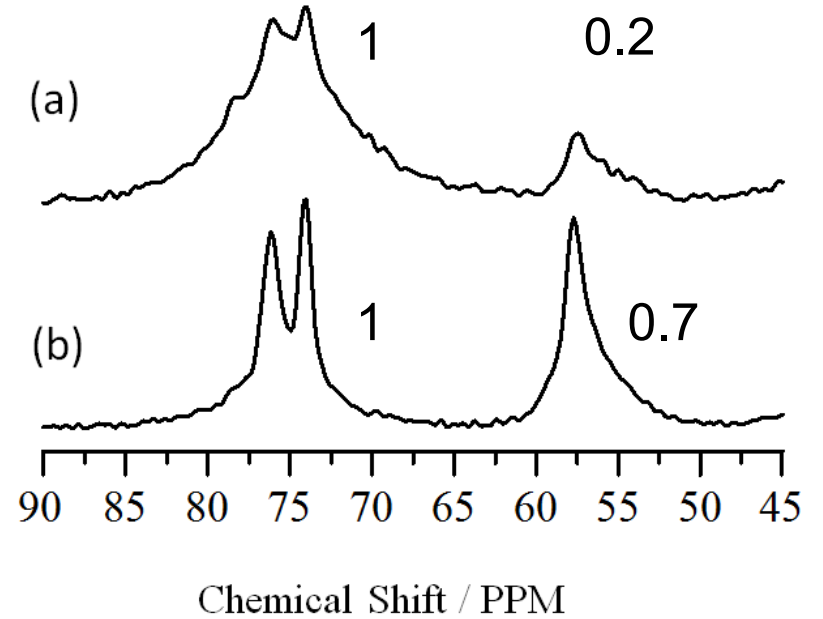


# 結晶相と非晶相の間に存在する相

中間相 or 界面相

結晶相  
Ordered  
Structure

非晶相  
Disordered  
Structure



## 固体ポリマー

$^1\text{H}$   $T_1$ : スピン拡散により**硬い**部分と**柔らかい**部分の差が無くなる。

$^{13}\text{C}$   $T_1$ : 運動の**速い**(**柔らかい**)成分と**遅い**(**硬い**)成分を区別できる。

{ ただし極端に運動が**速い**場合と極端に**遅い**場合では、緩和時間が同じ程度になってしまう。 }

---

$^1\text{H}$   $T_2$ : スピン拡散の影響を受けない。

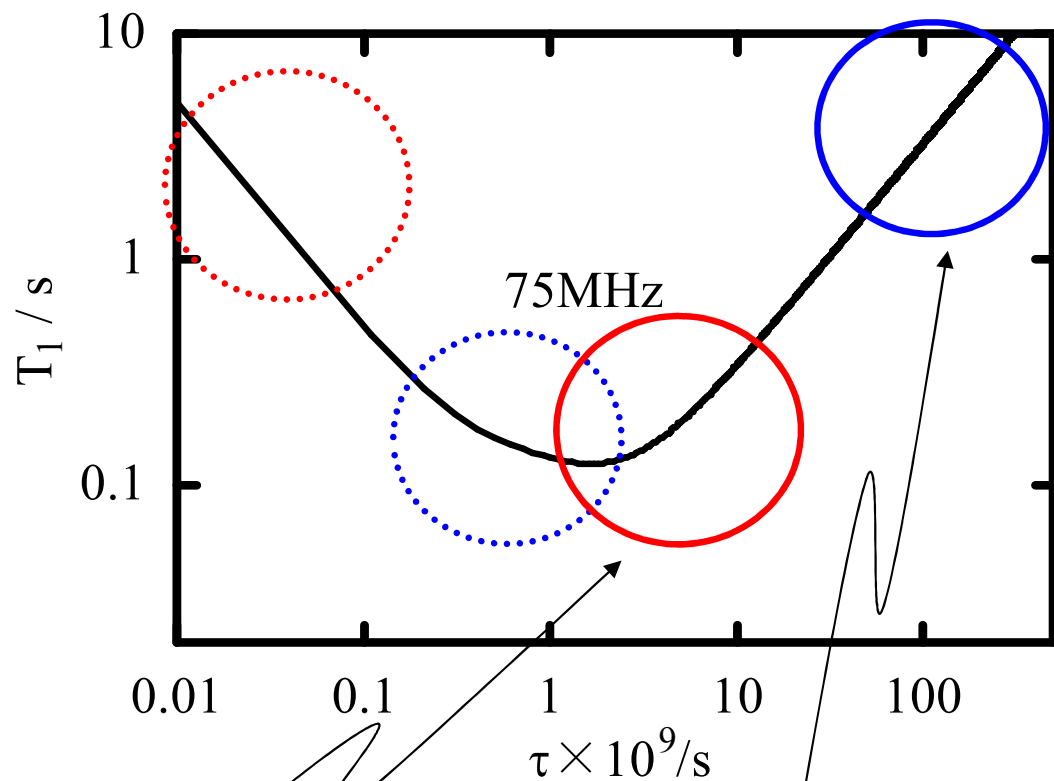
観測が比較的容易で早い。

**速い**成分と**遅い**成分の緩和時間の値は明確に異なる。

$^{13}\text{C}$ の場合にはS/Nの問題で観測困難。

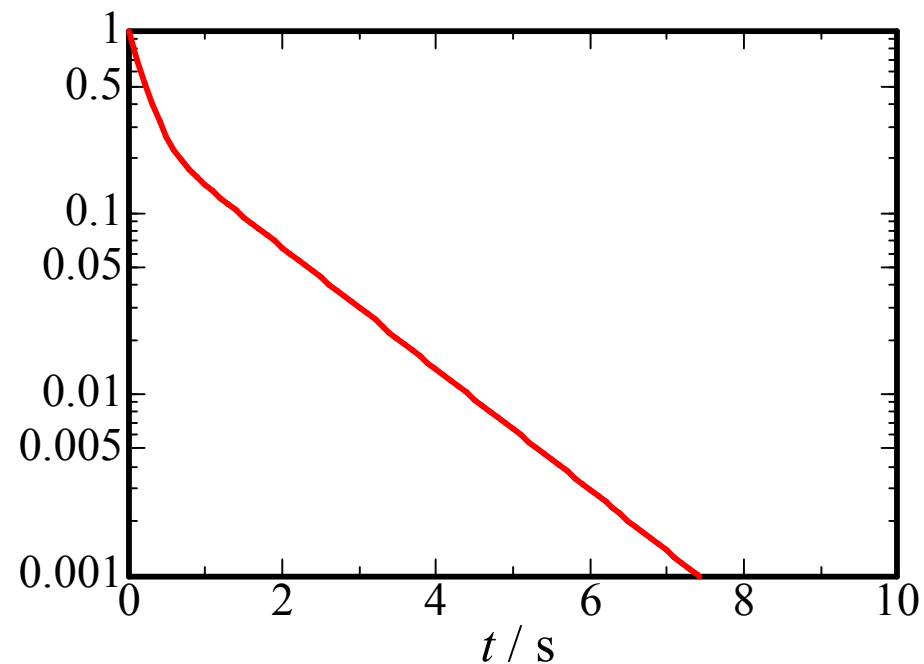
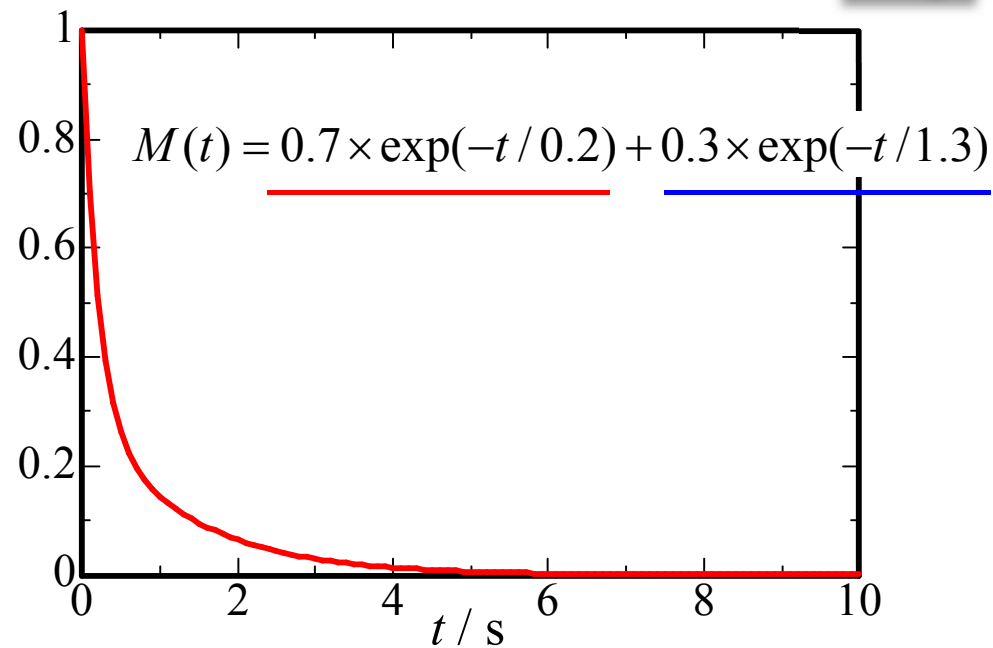
# 分子運動が遅い成分 + 速い成分の緩和曲線 ( $T_1$ )

$T_1$



分子運動が  
速い

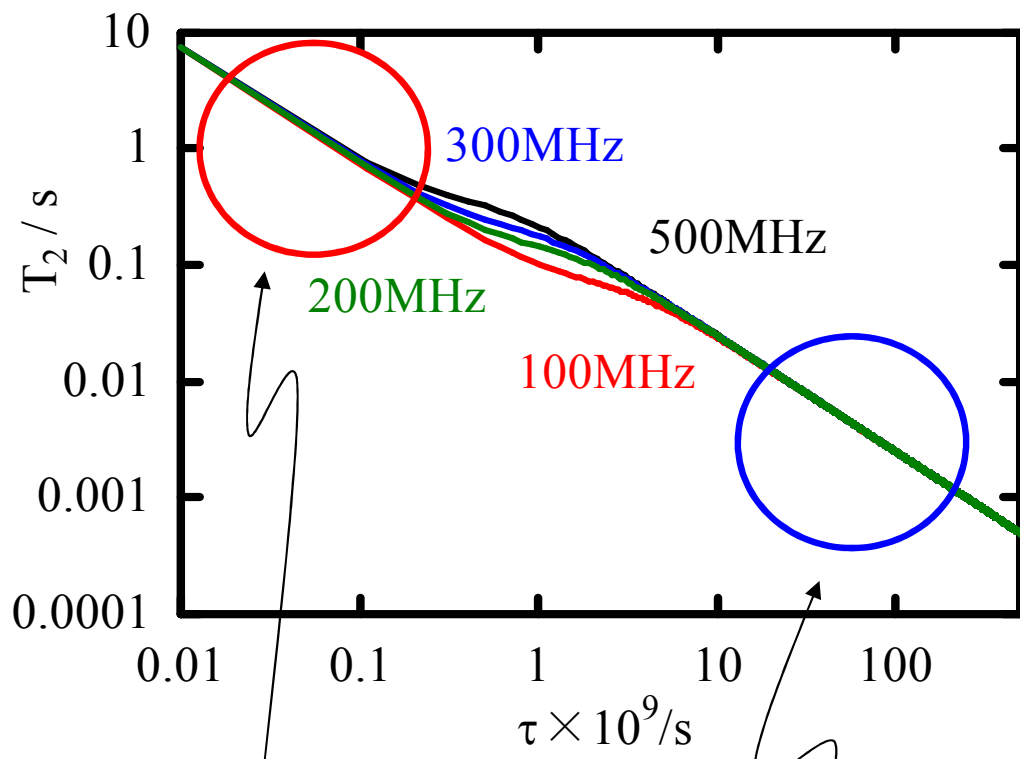
分子運動が  
遅い





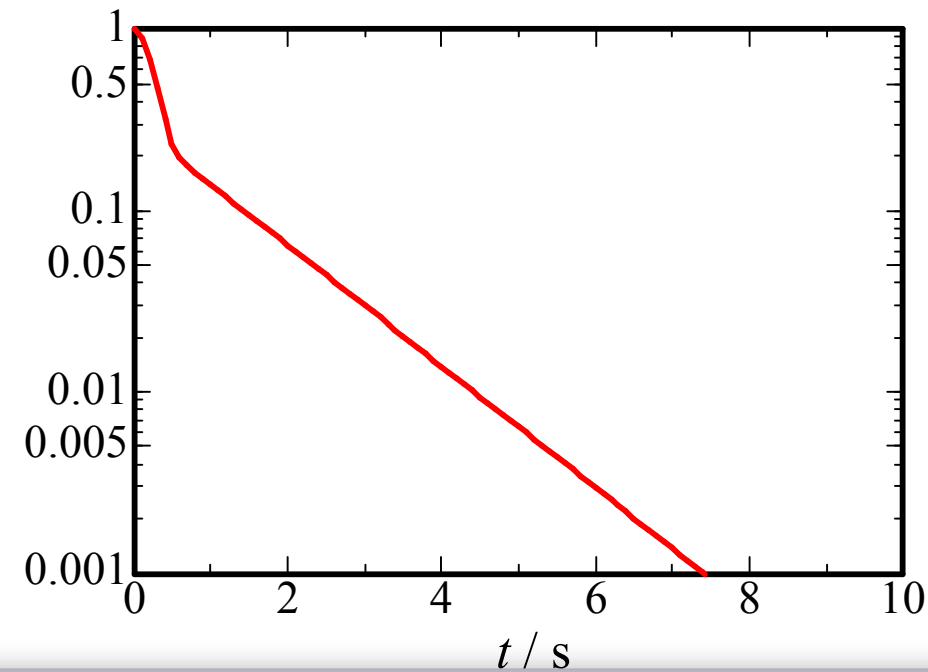
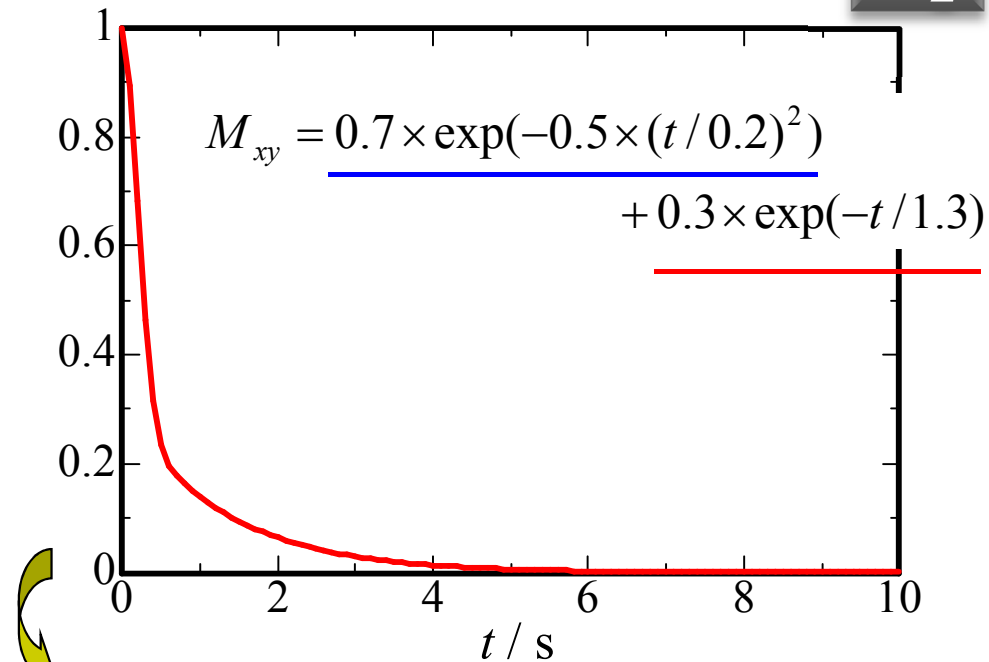
# 分子運動が遅い成分 + 速い成分の緩和曲線 ( $T_2$ )

$T_2$



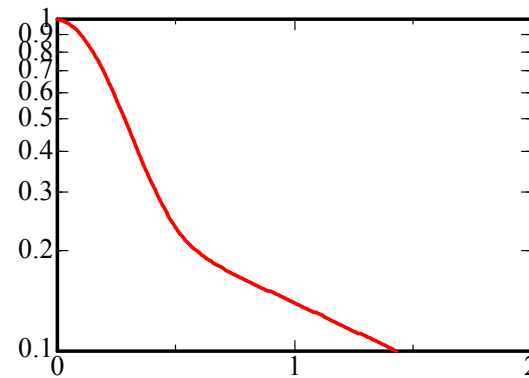
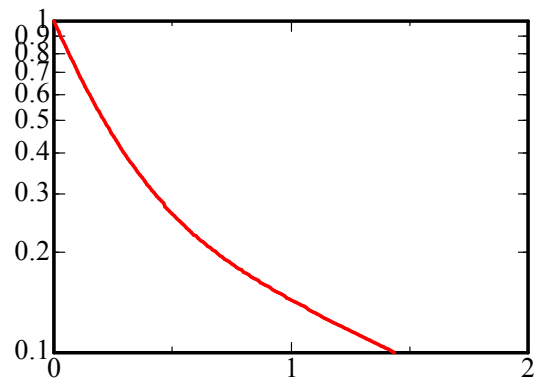
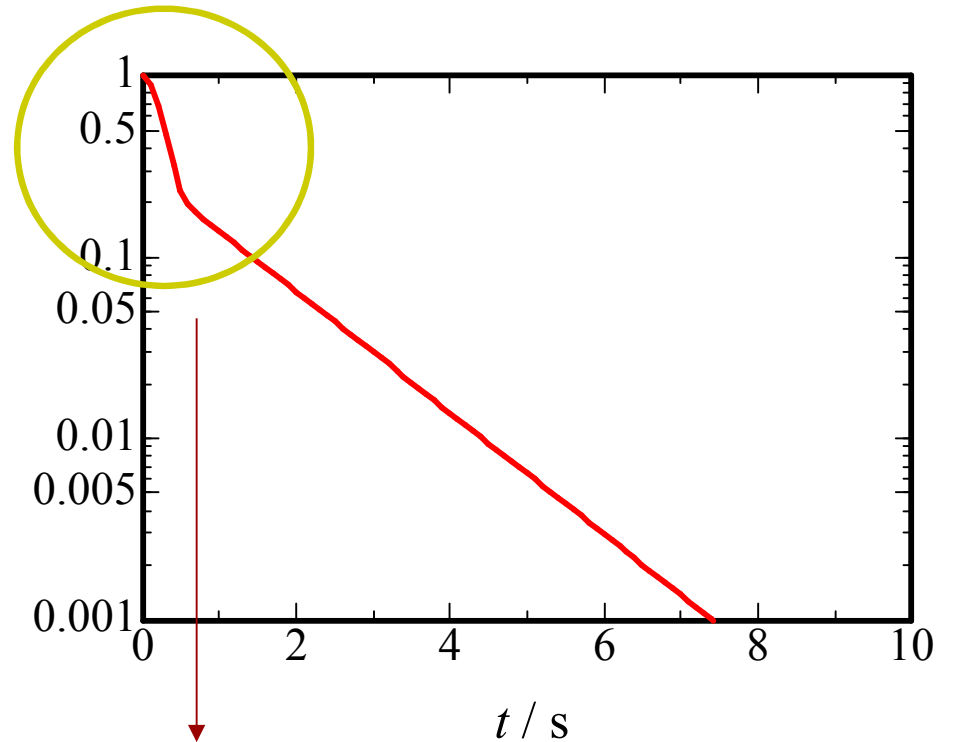
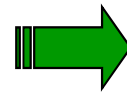
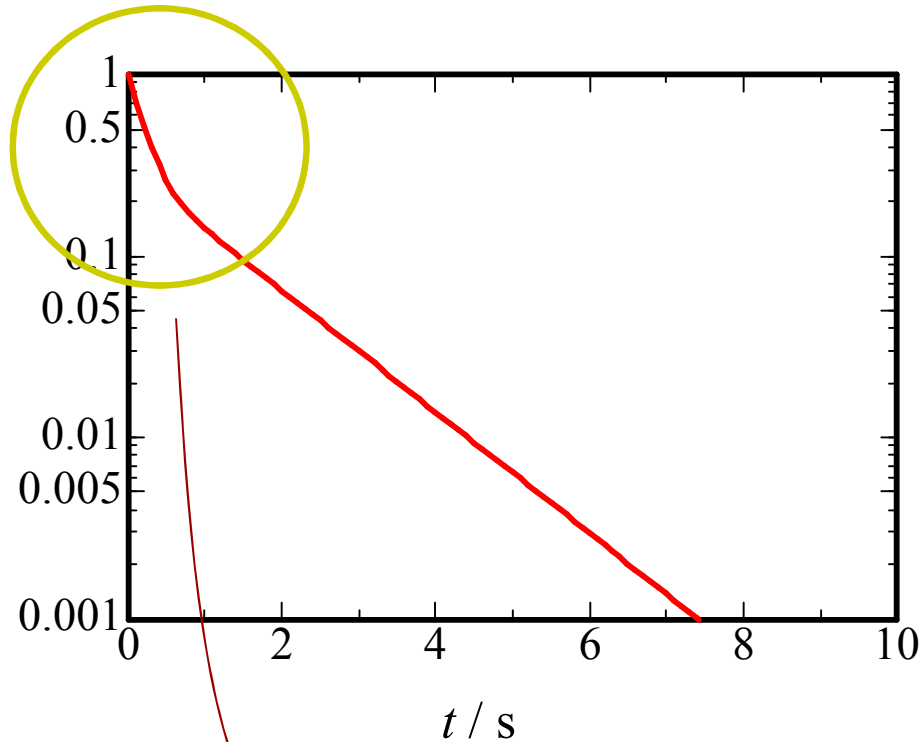
分子運動が  
速い

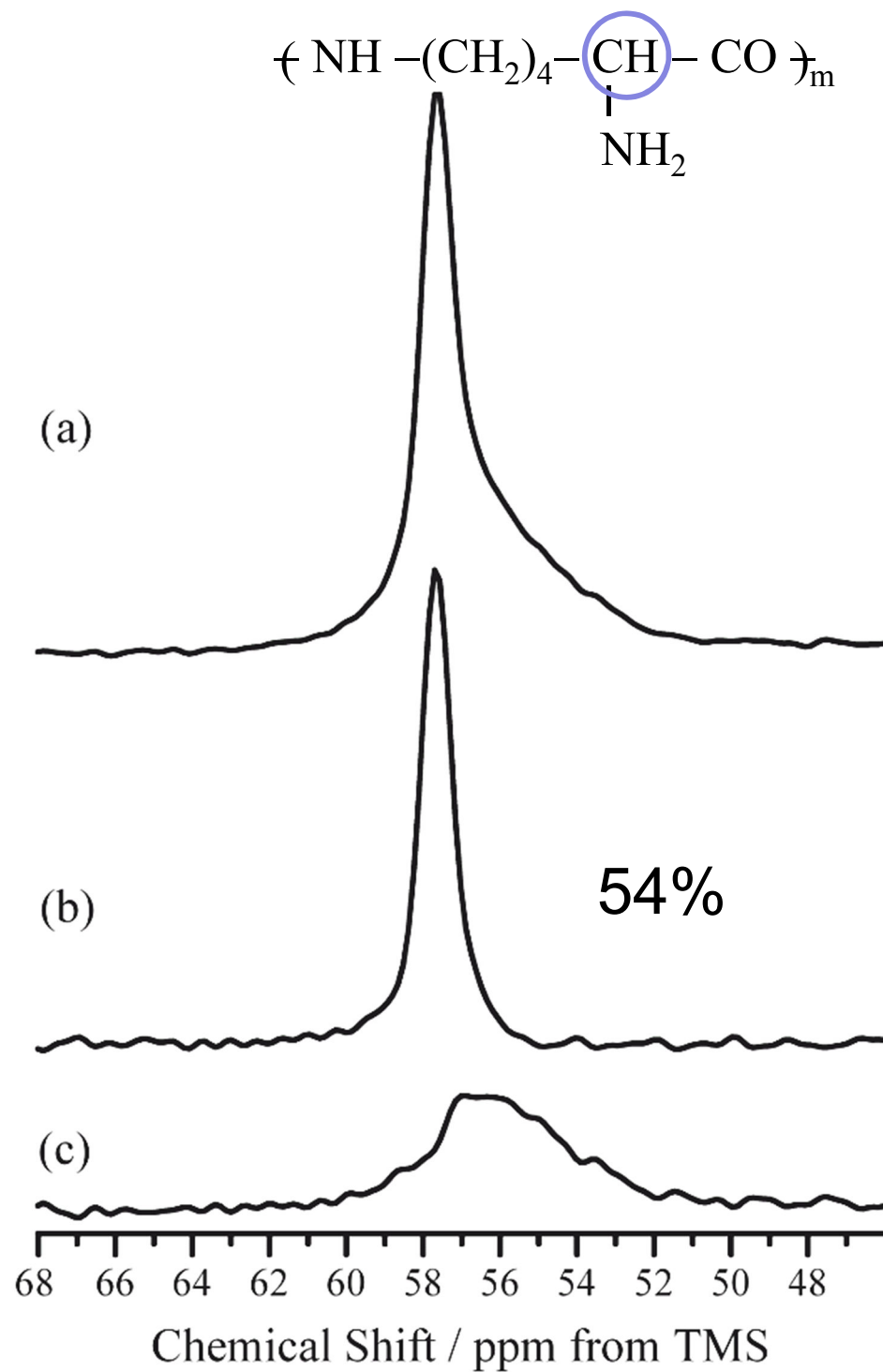
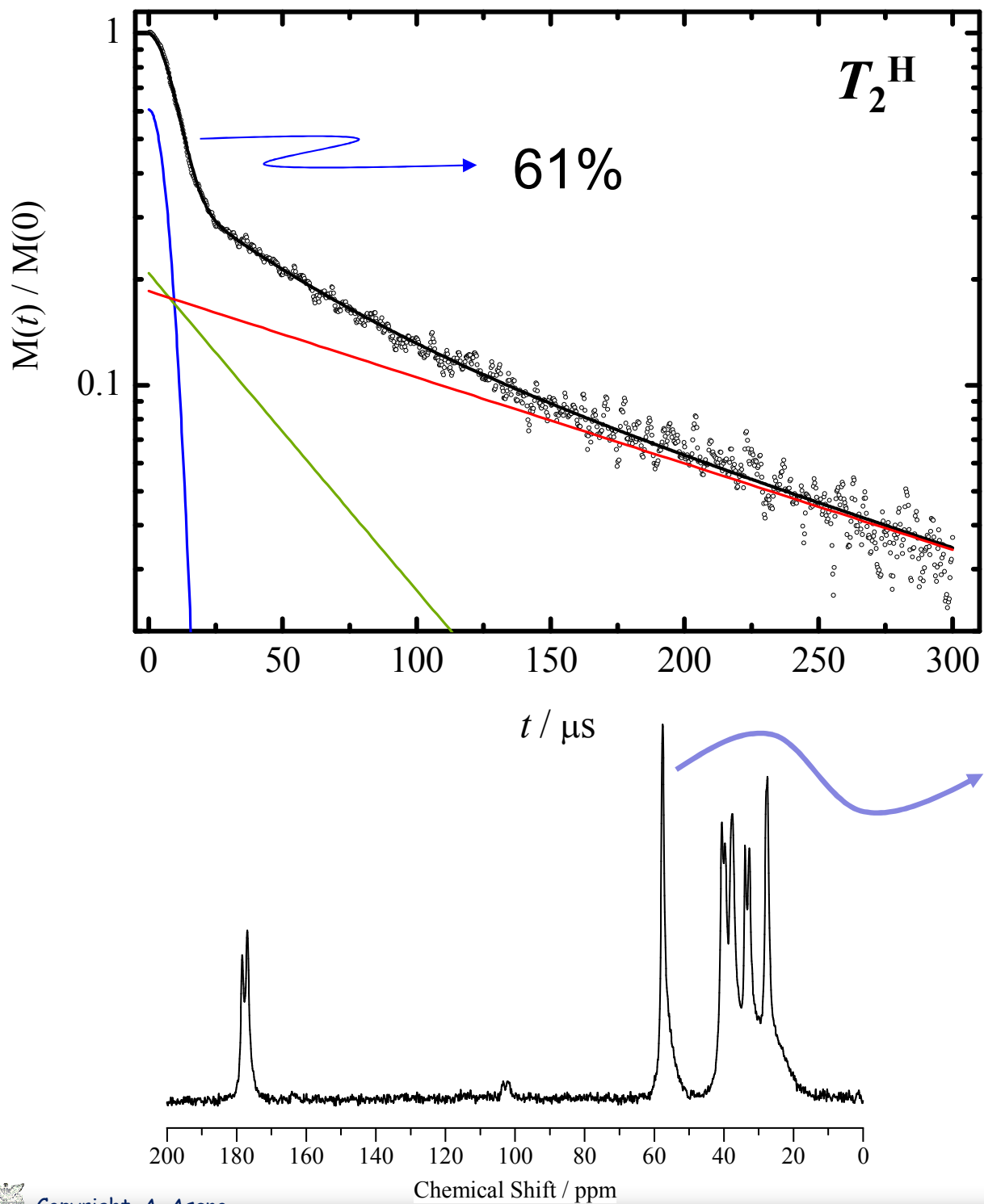
分子運動が  
遅い



固体中の遅い運動成分  $\longrightarrow \exp(-t/T_2)$  ローレンツ型ではなく  $\exp(-0.5 \times (t/T_2)^2)$  ガウス型

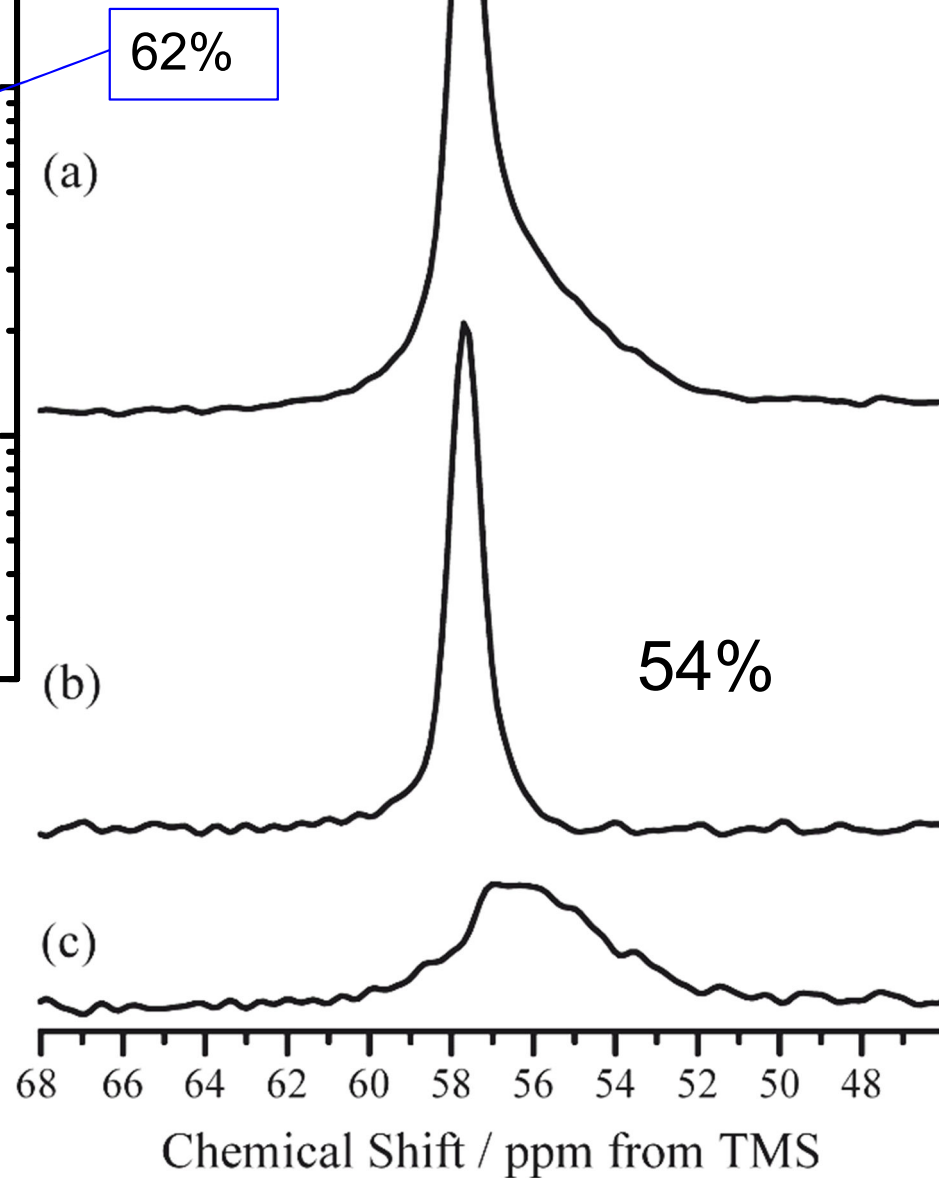
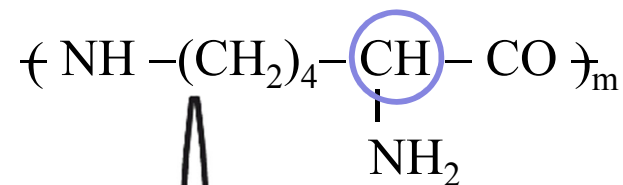
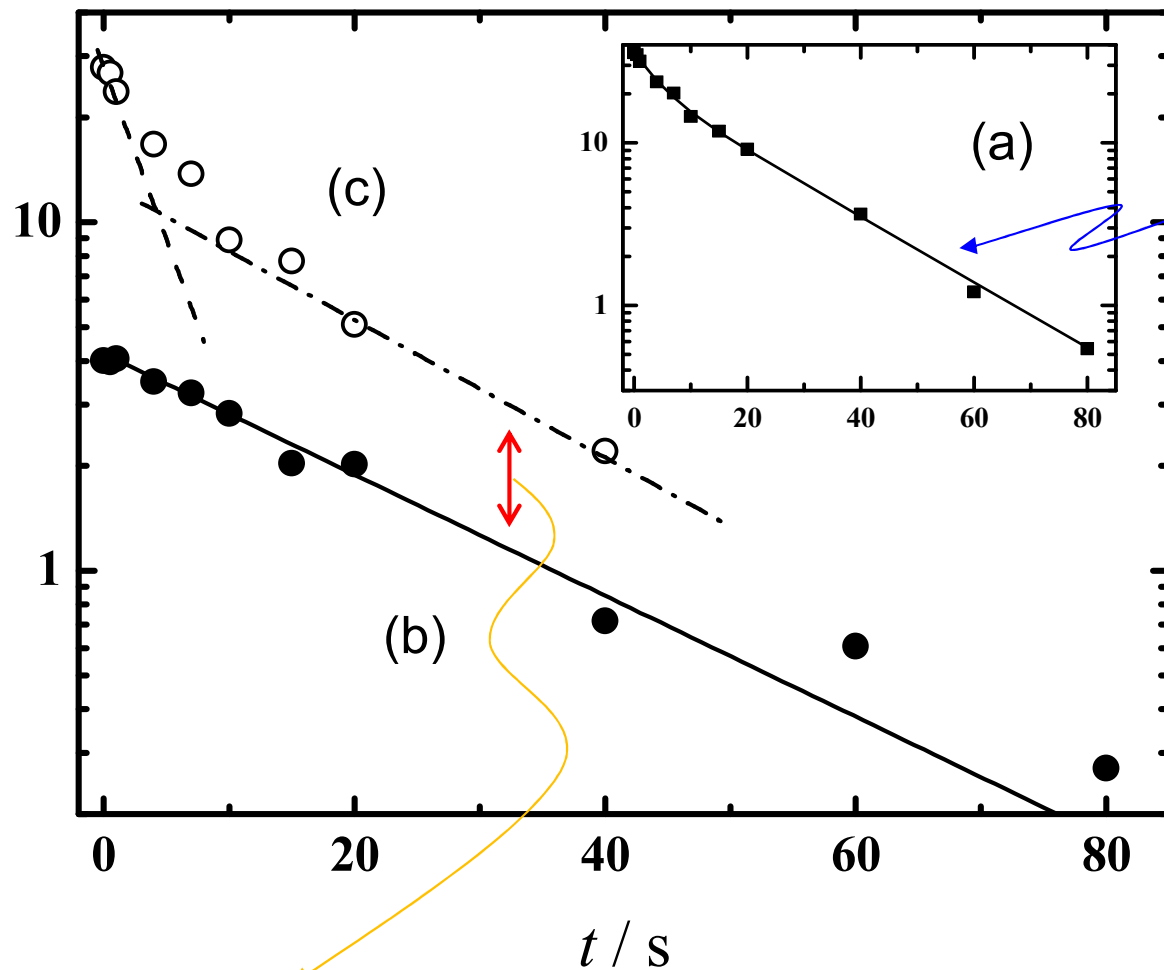
$T_2$





$T_1^C$

$M(t)/M(0)$



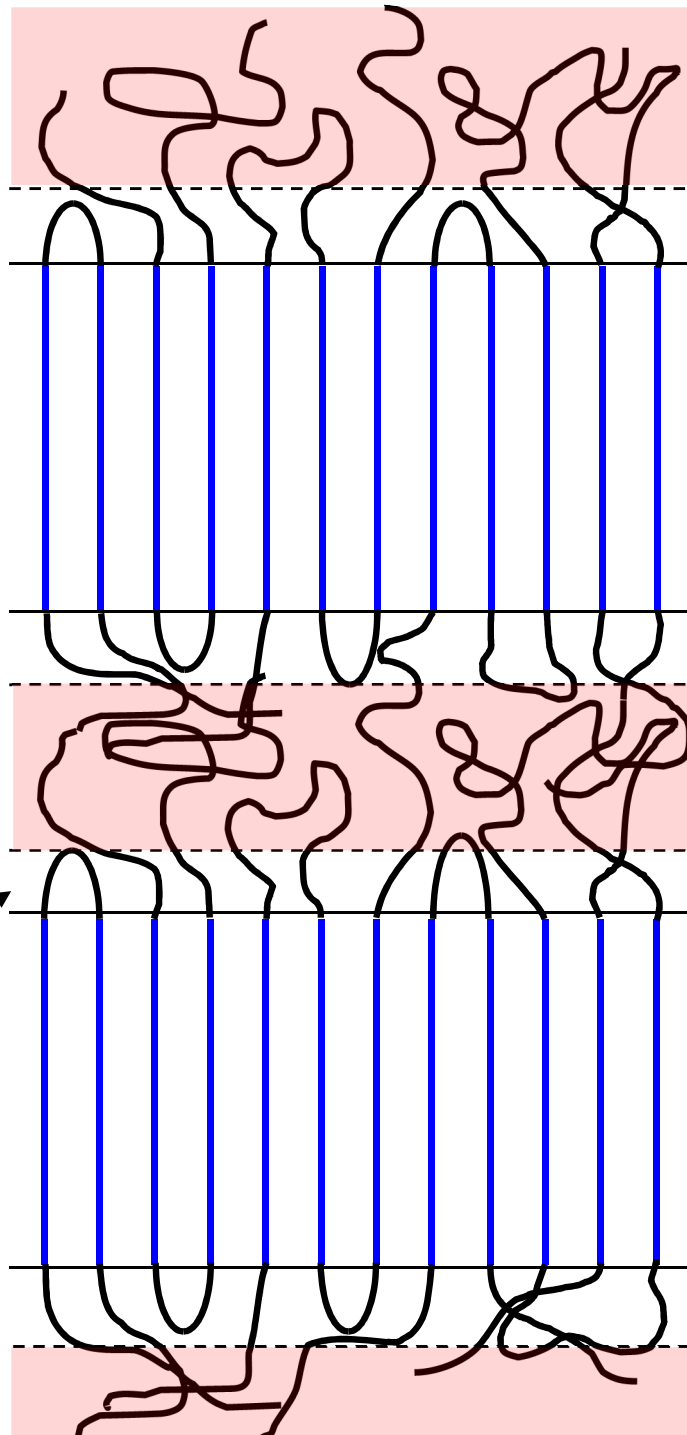
✓ 非晶領域に中間相が存在し,  
✓  $T_1^C$ の傾きが似ている.  
=> 62%の中に中間相の比率が混在.

signal separation

crystalline phase

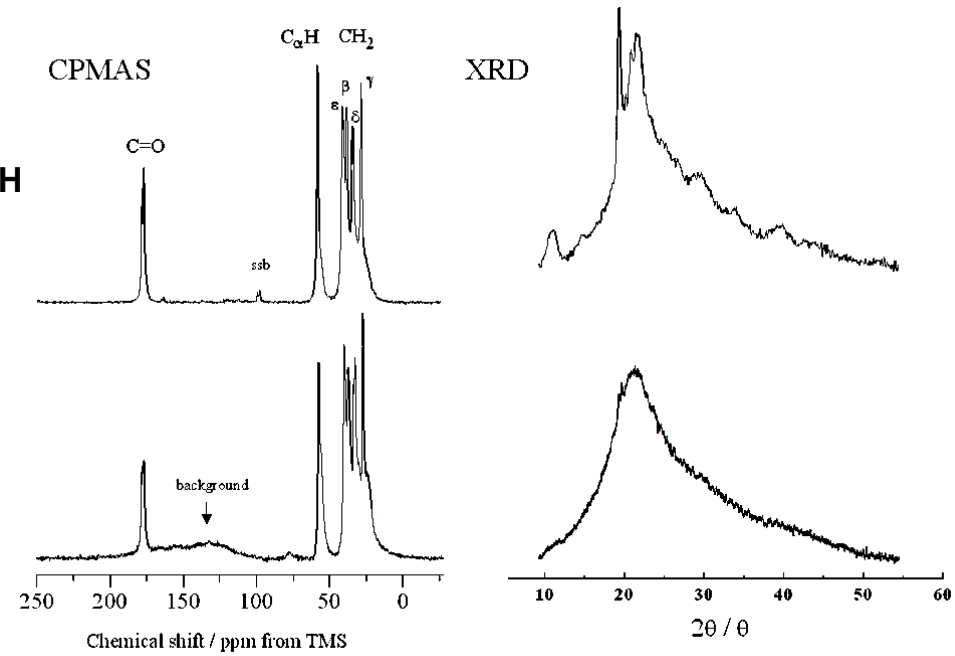
non-crystalline phase

Interphase



$T_1^C$

$T_2^H$

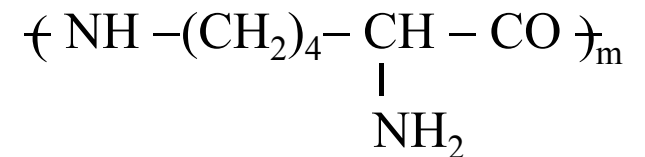
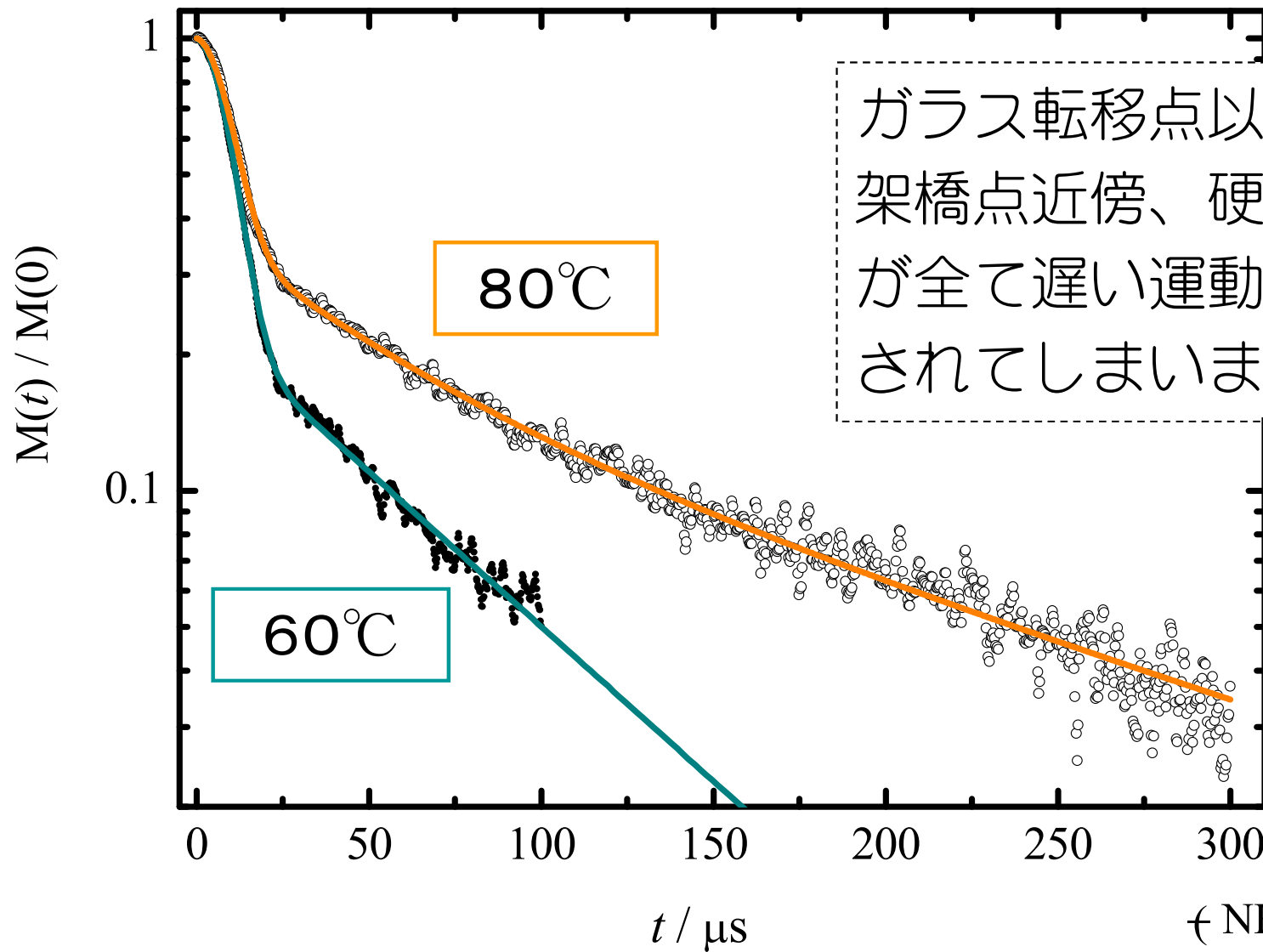


X線回折では観測されない微結晶もNMRでは観測されます

Amorphous phase

Crystalline phase : 54%  
Amorphous phase : 38%  
Interphase : 8%

## 緩和曲線（時間）の測定で注意しなければならない点





# Topics

1. 高分子／粘土鉱物複合体—粘土鉱物界面の有機改質剤
2. 結晶相／非晶相を隔てる界面（中間相）
3. ポリマーブレンド界面の相互作用

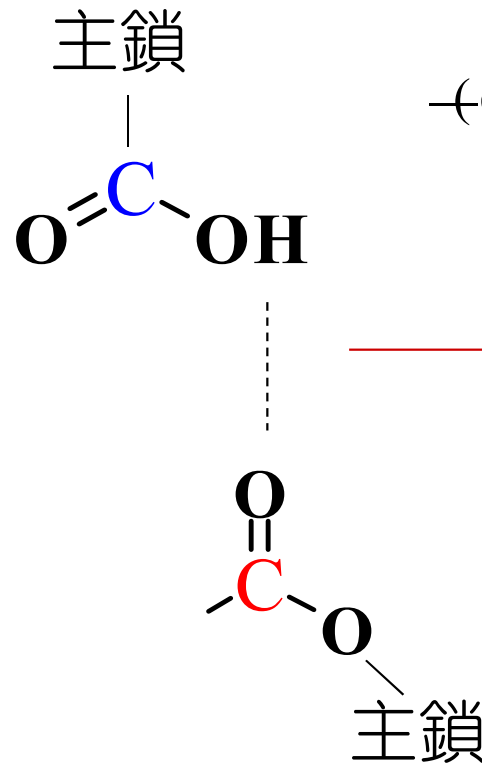
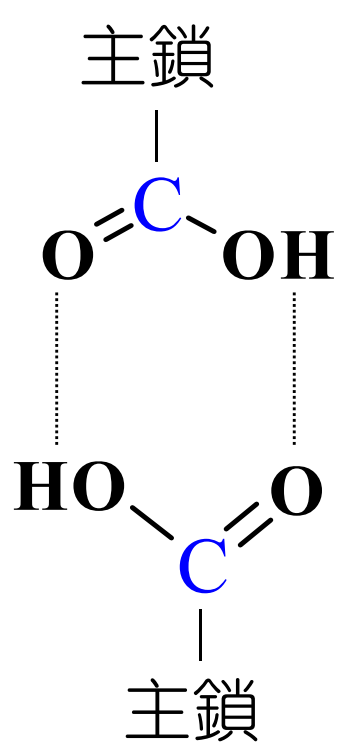
**Atsushi Asano, et al.,**

*Macromolecules*, 2002, **35**, 8819-8824.

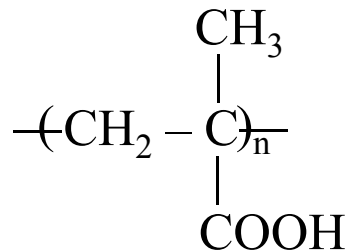
*Polym. J.*, 2004, **36**, 23-27.



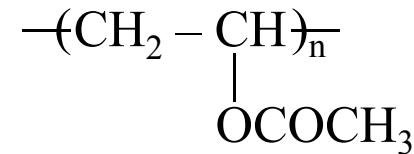
# PMAA/PVAcブレンド



**PMAA**

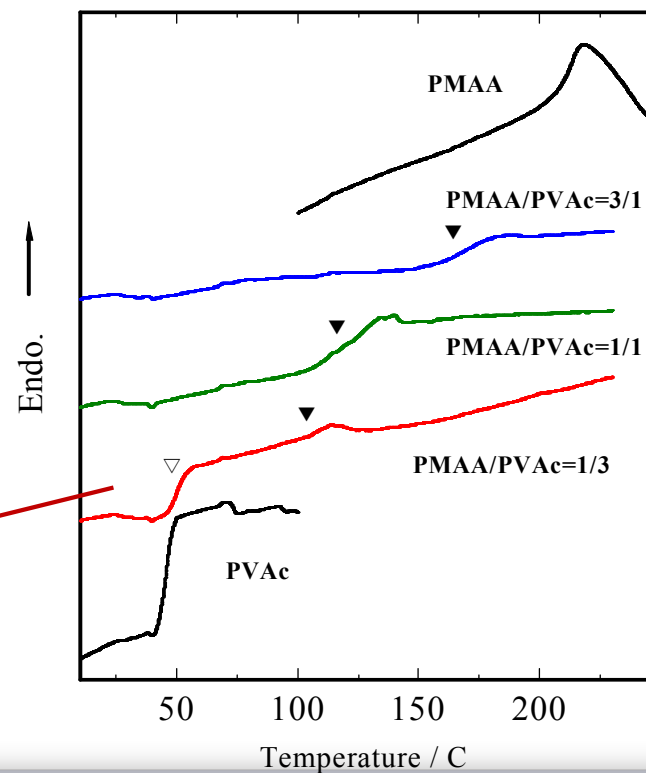


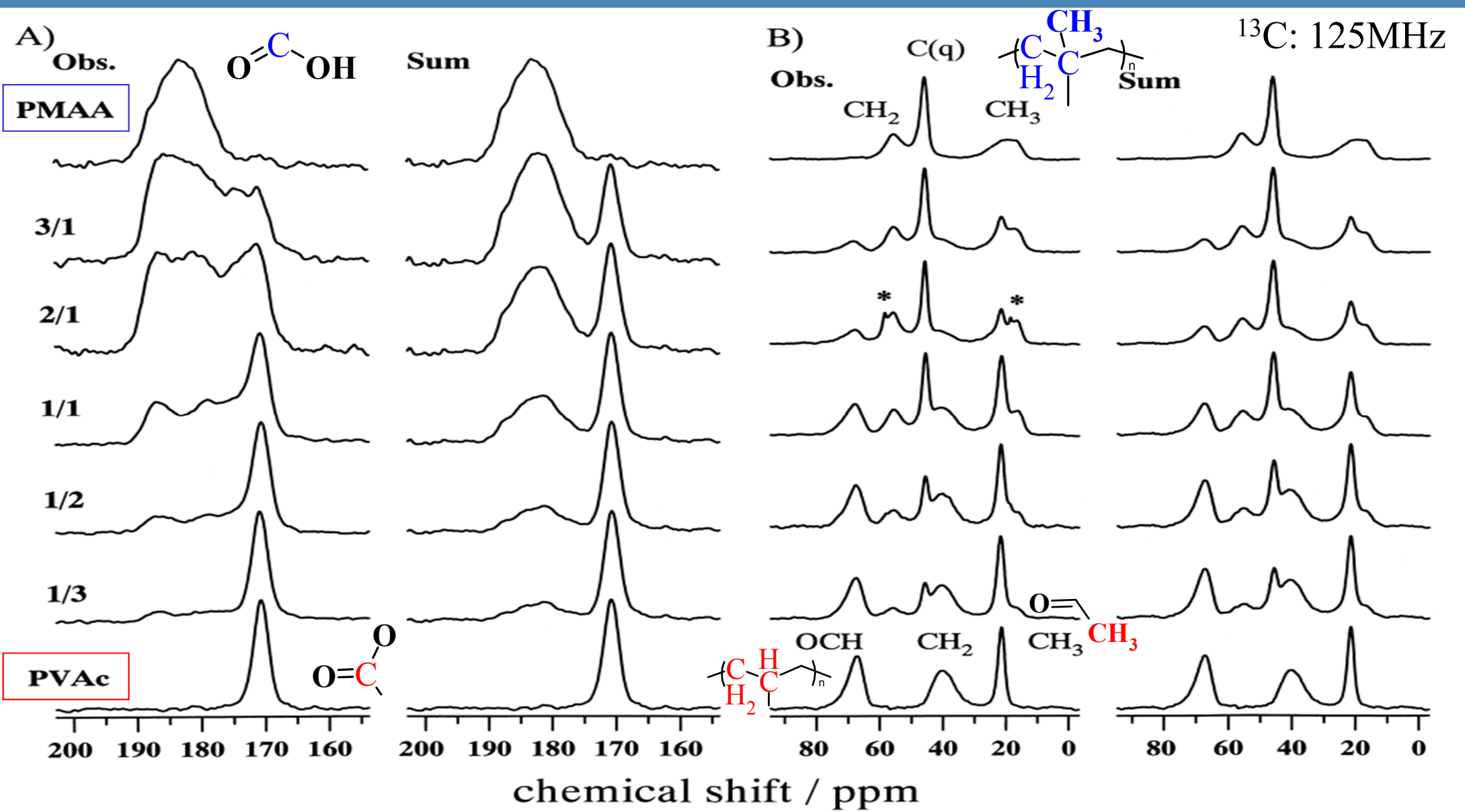
**PVAc**



相互作用している部分の分子運動は、ある程度互いに協同的な運動をするだろう。

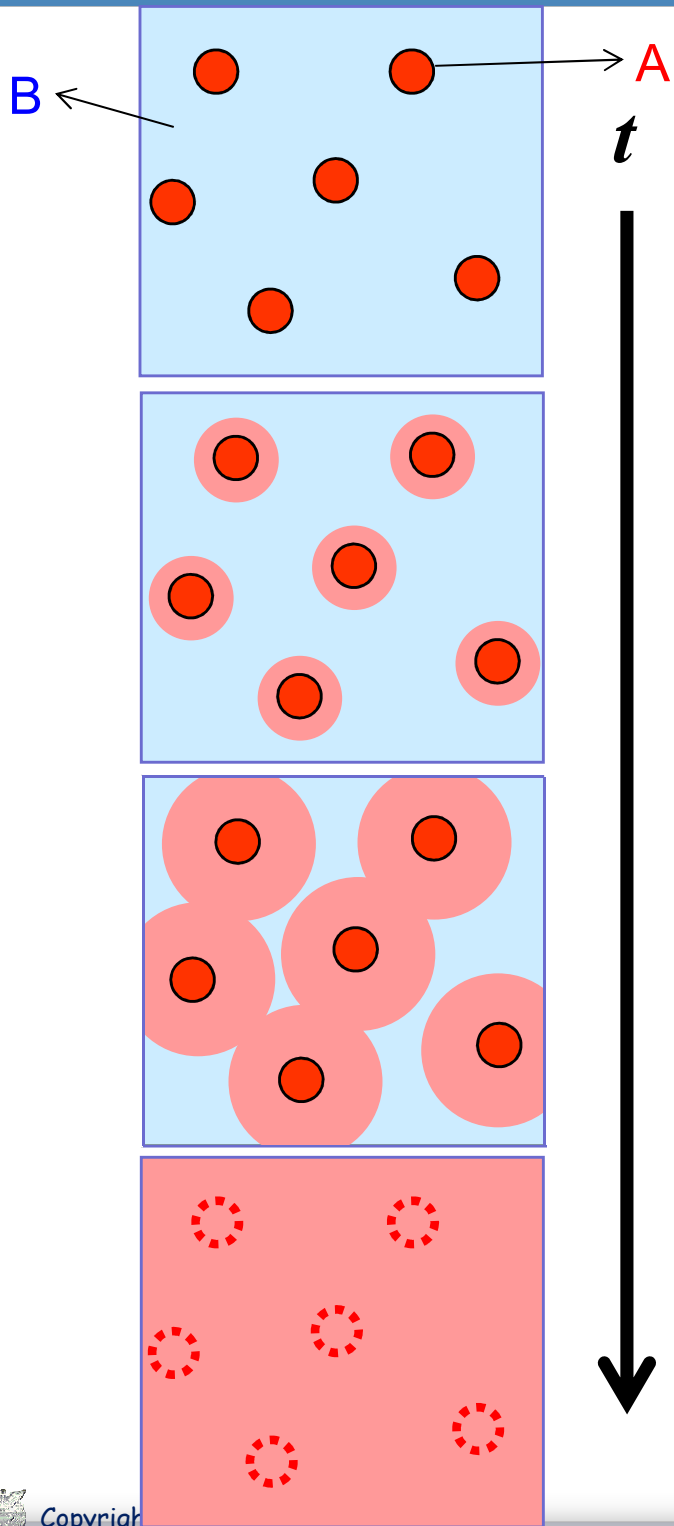
相溶部分のブレンドのガラス転移温度とともにPVAcの転移温度も観測される。





### PMAA/PVAcブレンドの $^{13}\text{C}$ CPMAS NMR スペクトル

Aliphatic領域の実測のスペクトルはシミュレーションと全く同じであるが、CO部のスペクトルは逆に全く違う。これは側鎖領域でポリマー間にスペクトルに影響を与える相互作用が存在することを示している。ブレンド中のPMAAの側鎖ピークは3本に分裂しPVAcのそれは2本に分裂する。



## スピン拡散

緩和時間を観測している間に、速やかにエネルギー交換がおこると、AとBとの間に存在する、緩和時間の差が平均化される。

概ね、緩和速度(時間の逆数)の10倍以上速いと、平均化されてAとBの両者の磁化は同じ緩和時間となります。

<sup>1</sup>Hの緩和時間が平均化される

$$\frac{1}{T_{1ave}} = f_A \frac{1}{T_{1A}} + (1 - f_A) \frac{1}{T_{1B}}$$

### 拡散距離

拡散方程式の3次元の解

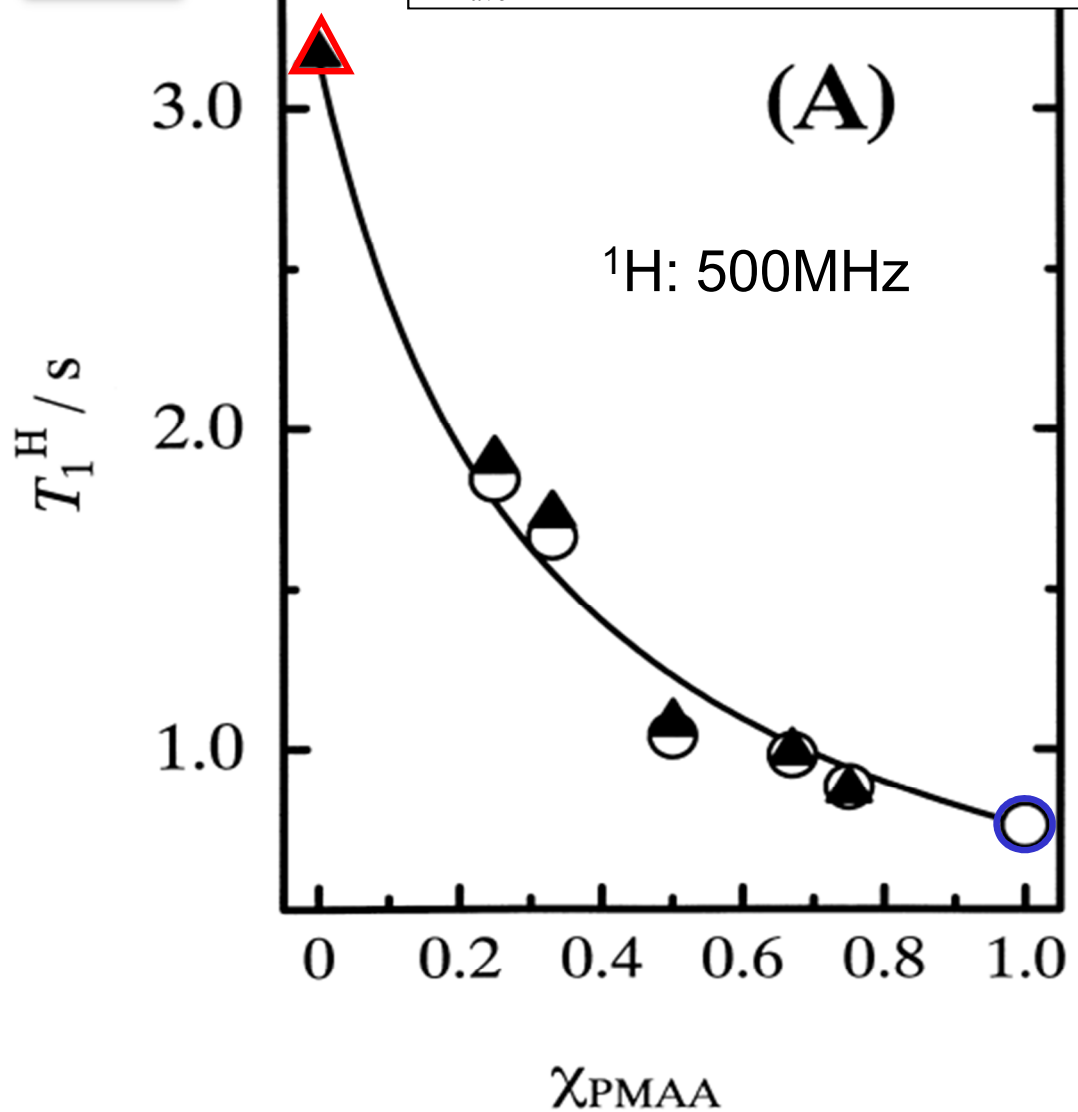
$$r = \sqrt{\langle r^2 \rangle}, \quad \langle r^2 \rangle = 6Dt \quad \Leftarrow \quad t \equiv T_1$$

ブレンドで異なる緩和時間が一致した時の、そのブレンドの各ポリマー間の最大距離

Polymer
$D \approx 10^2 - 10^3 \text{ nm}^2/\text{s}$
$T_1^H: 0.5-1\text{s}; \quad 20-50 \text{ nm}$
$T_{1\rho}^H: 1-50\text{ms}; \quad 2 - 5 \text{ nm}$

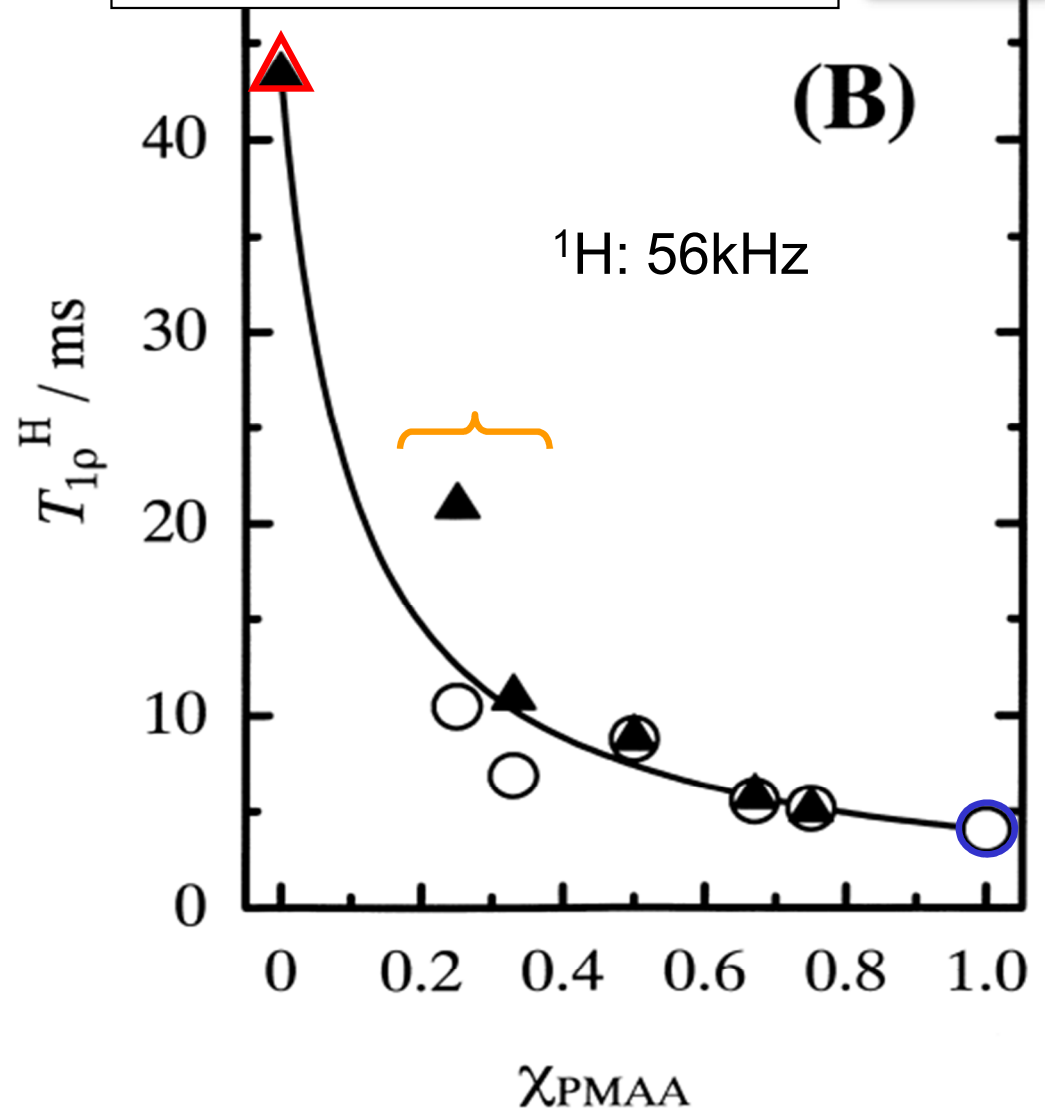
$T_1^H$

$$\frac{1}{T_{1\text{ave}}^H} = \chi_{\text{PMAA}} \frac{1}{0.76\text{s}} + (1 - \chi_{\text{PMAA}}) \frac{1}{3.17\text{s}}$$



$T_{1\rho}^H$

$$\frac{1}{T_{1\rho\text{ave}}^H} = \chi_{\text{PMAA}} \frac{1}{4.03\text{ms}} + (1 - \chi_{\text{PMAA}}) \frac{1}{43.3\text{ms}}$$



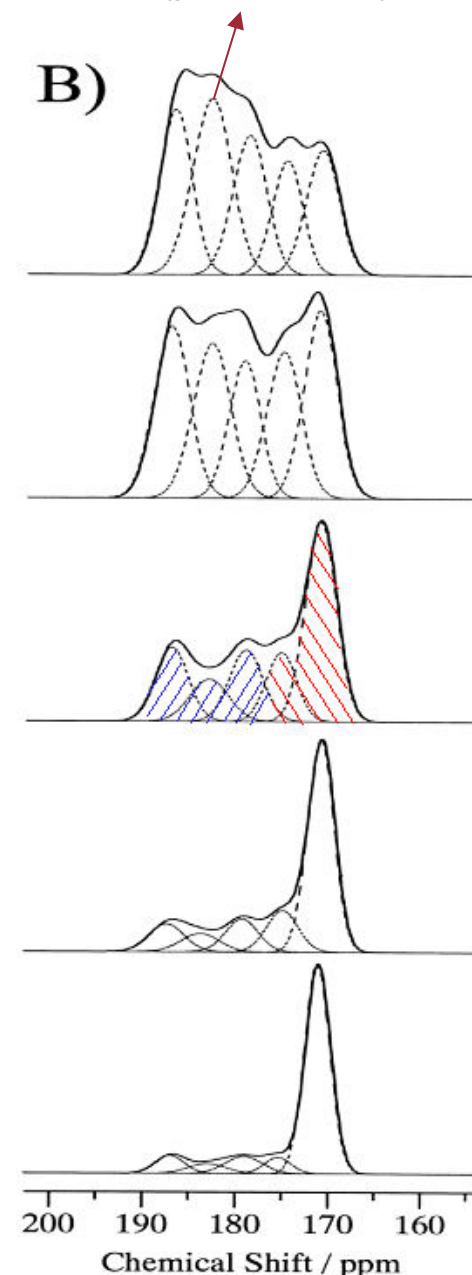
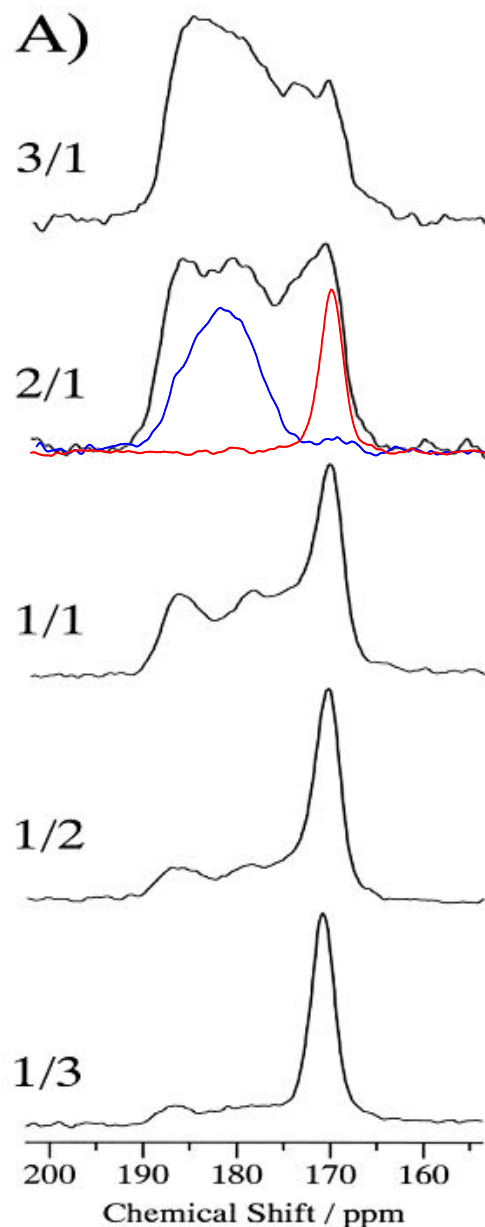
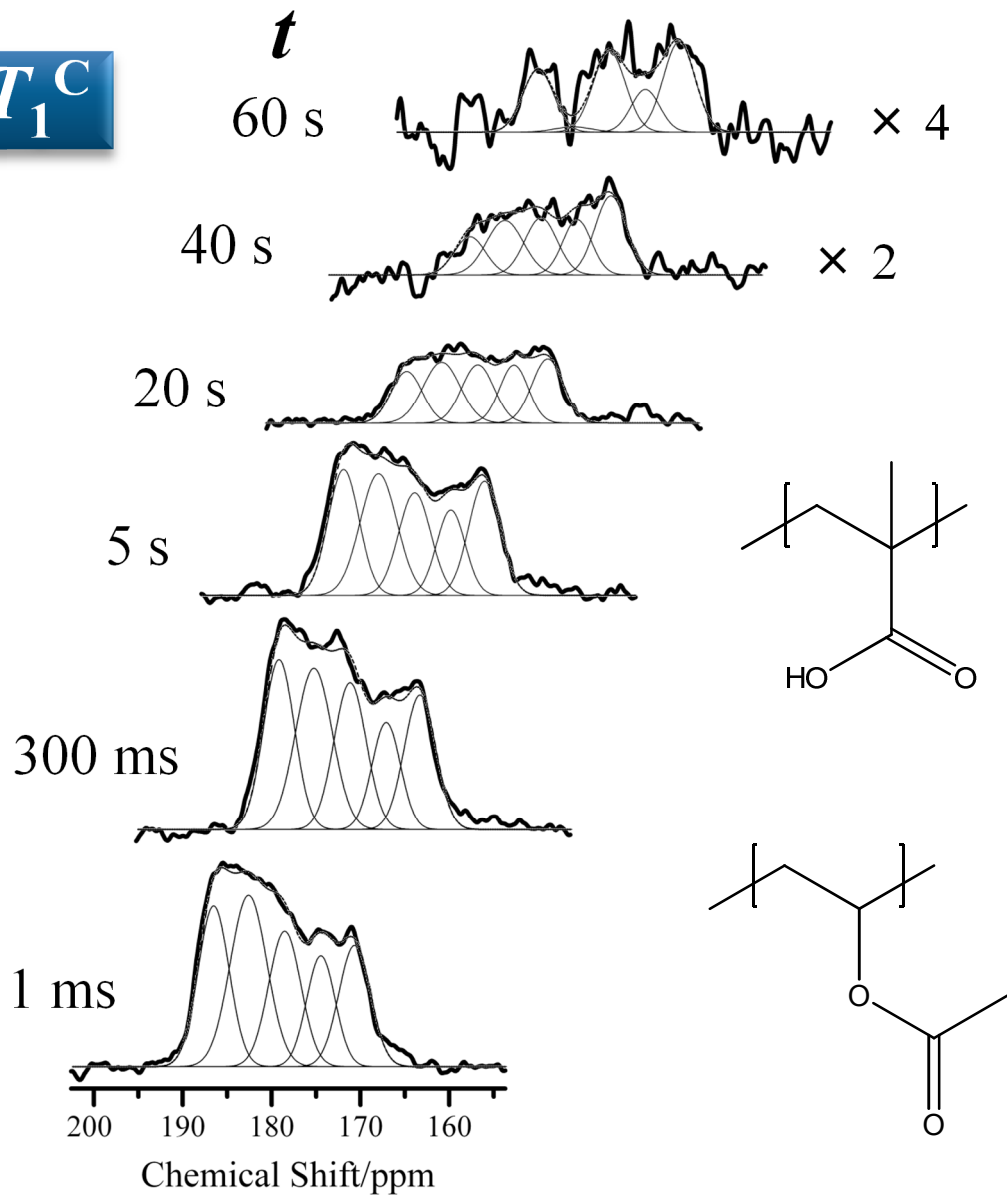
PMAA/PVAcブレンドの実験室系 (A) と回転系 (B) の $T_1$ の組成比依存 (実線は理論式)

全ての組成で20-50nmの領域で相溶、特にPMAAリッチブレンドは2-5nmの領域でも完全に相溶。

# 1-7. スペクトルならびに緩和曲線の解析法 (波形解析ならびに<sup>1</sup>Hスピン拡散)

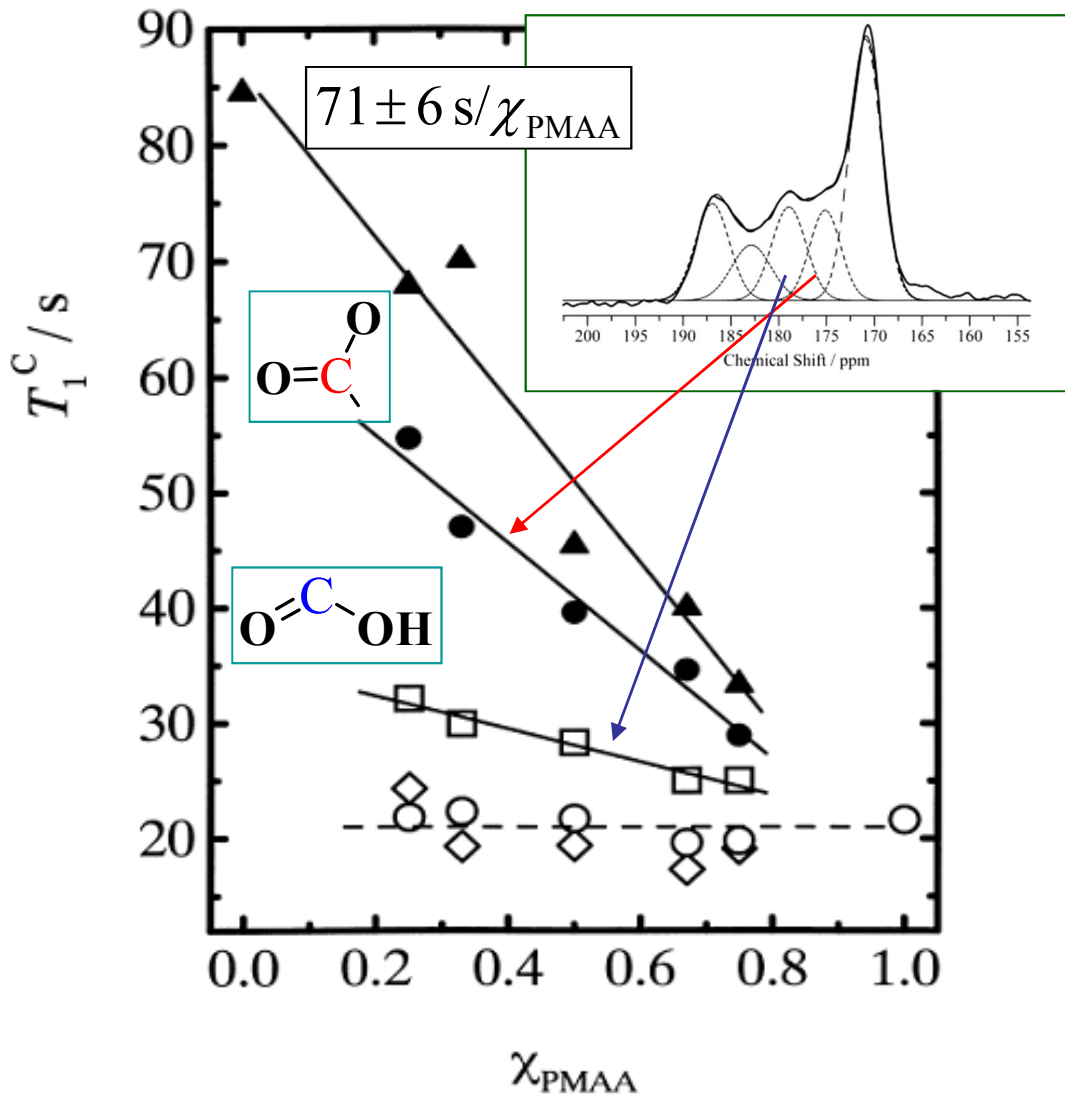
183ppm:  
disordered  
PMAA-COOH  
(pure PMAA)

$T_1^C$

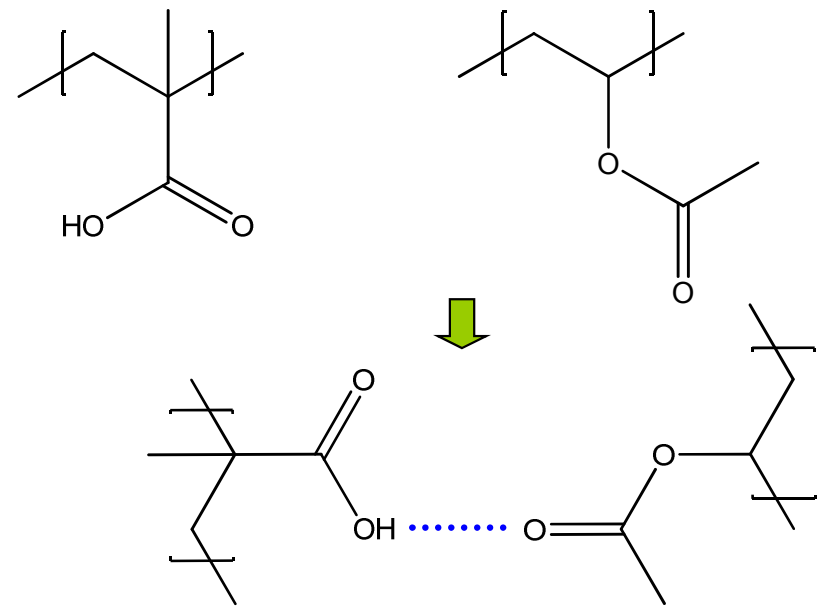




# 相互作用部位の化学量論比



● :  $47 \pm 5 s / \chi_{PMAA}$       □ :  $14 \pm 1 s / \chi_{PMAA}$



$\chi_{PMAA}$	ブレンド中	PMAA (179ppm)	PVAc (175ppm)
3/1	obs. 33%	27%	45%
	(12/4) cal. 31%	25%	50%
2/1	obs. 34%	27%	44%
	(10/5) cal. 33%	30%	40%
1/1	obs. 30%	36%	25%
	(8/8) cal. 31%	38%	25%
1/2	obs. 24%	39%	18%
	(7/14) cal. 24%	43%	14%
1/3	obs. 15%	43%	8%
	(7/21) cal. 18%	43%	9%

179ppmに観測されるPMAAのCOOH基

175ppmに観測されるPVAcのCOO基

}  $x:y$  の比率で相互作用すると仮定  
すれば  
↓  
全ての組成比で成り立つはず

$\chi_{\text{PMAA}}$	PMAA(183ppm)			PVAc(171ppm)		
	187ppm	183ppm	179ppm <sup>b</sup>	175ppm <sup>b</sup>	171ppm	179ppm + 175ppm
3/1	22	28	19 (27%)	14 (45%)	17	33
2/1	22	21	16 (27%)	18 (44%)	23	34
1/1	17	11	16 (36%)	14 (25%)	42	30
1/2	10	7	11 (39%)	13 (18%)	58	24
1/3	7	5	9 (43%)	6 ( 8%)	73	15



例：3 / 1 ブレンド

PMAAのユニットの内 27% が相互作用

PVAc のユニットの内 45% が相互作用

} 全体に占める割合は  
33% (19+14)

$x : y = 3 : 2$ だと仮定する

3/1 ブレンド = 12/4 ブレンドの16ユニットからなる

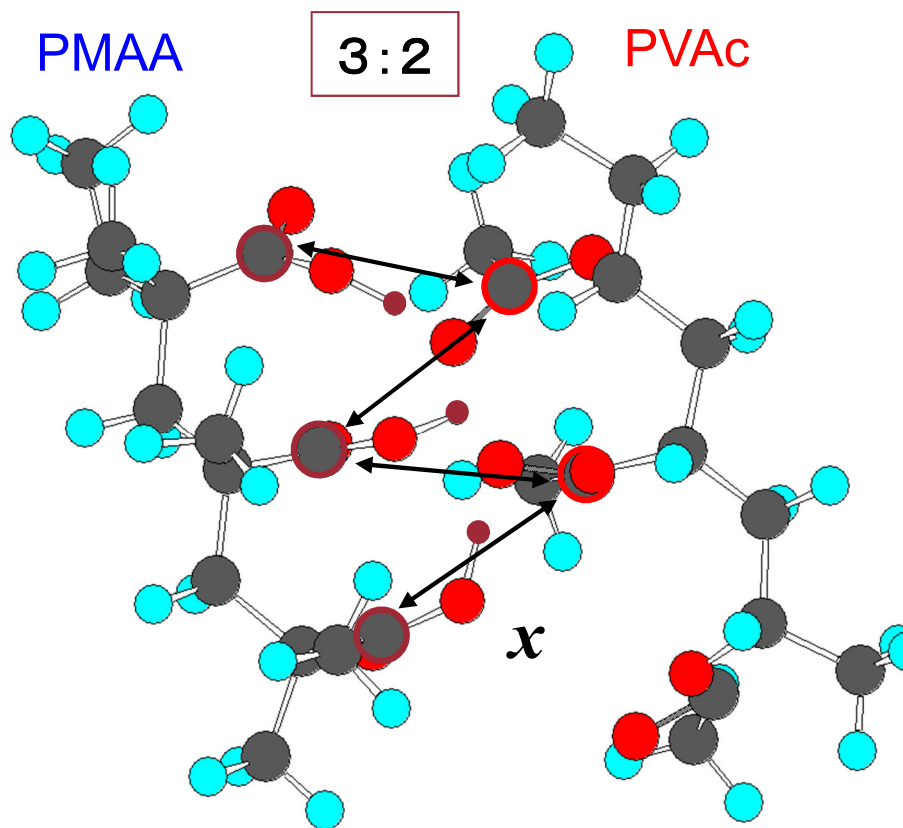
PMAA;  $3/12 = 25\%$

PVAc;  $2/4 = 50\%$

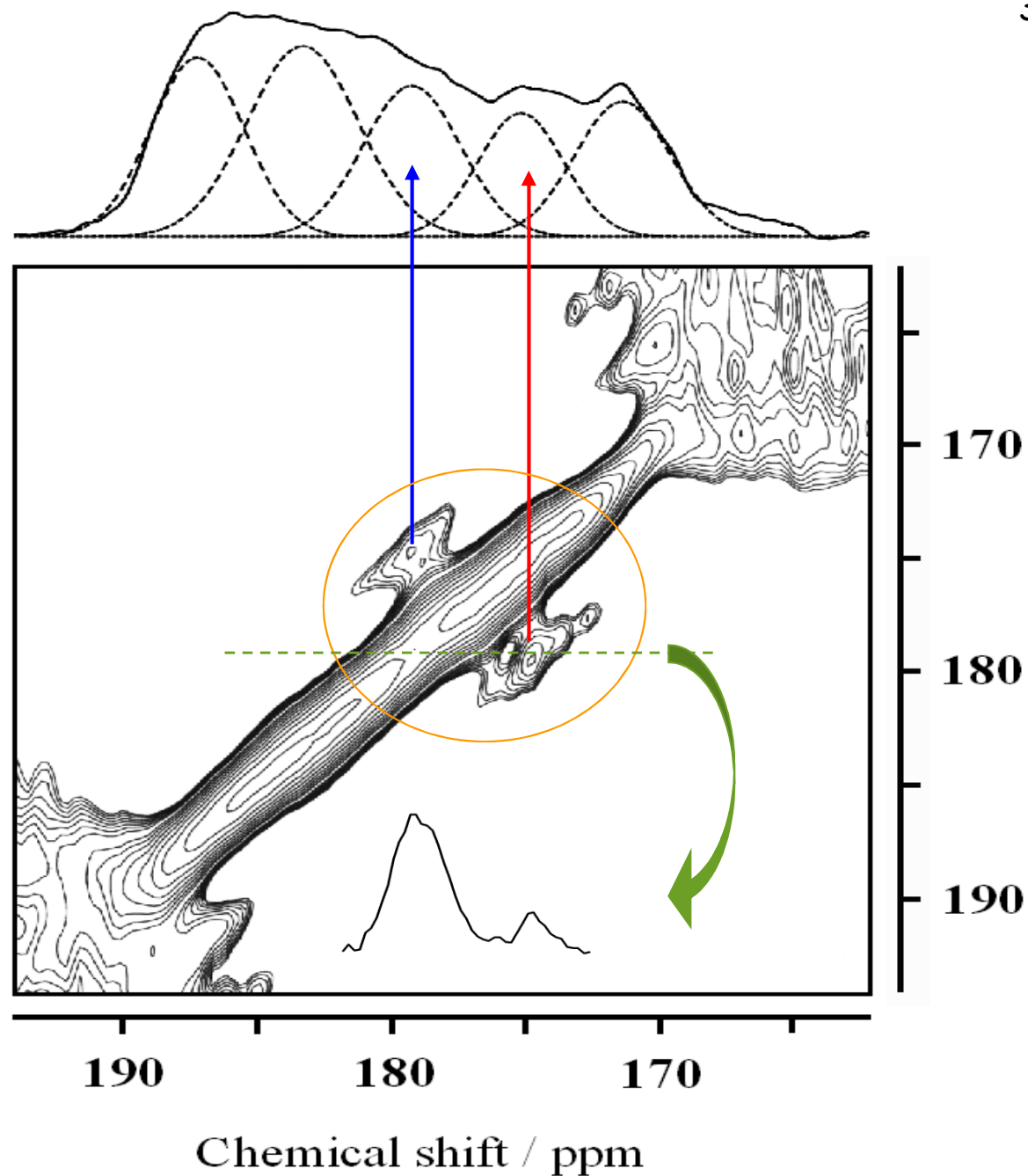
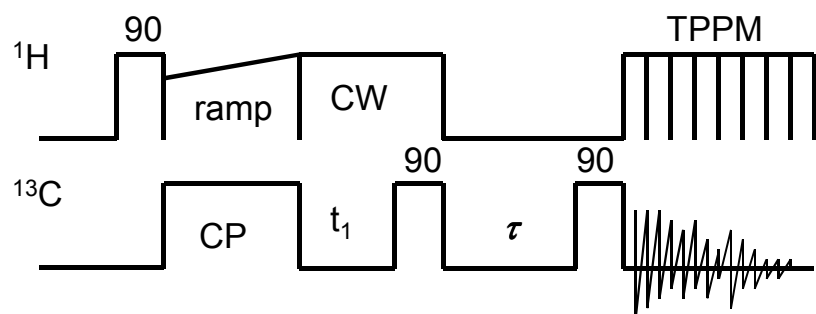
全体に占める相互作用部位の割合

$5/16 = 31\%$





$$x \approx 0.37 \pm 0.04 \text{ nm}$$



PMAA/PVAc=3/1ブレンドの  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$  2次元  
交換スペクトル(交換時間は7s)

# Topics

**A. J. Rossini, et al.,**

*Angewandte Chemie*, 2012, **51**, 123-127.

*J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16899-16908.

**M. Lelli, et al.,**

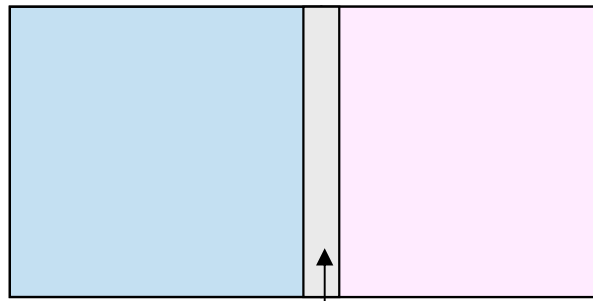
*J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2104-2107.

**A. Lesage, et al.,**

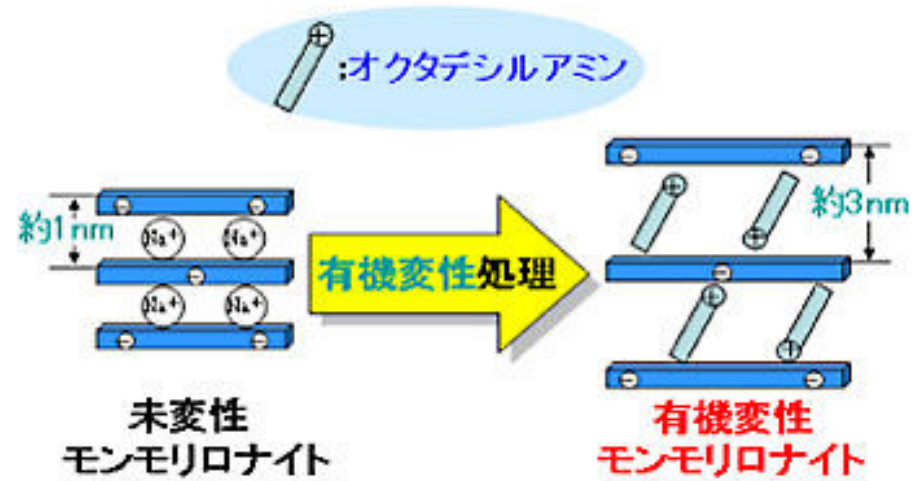
*J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15459-15461.

## 4. 無機鉍物界面の新規信号取得法



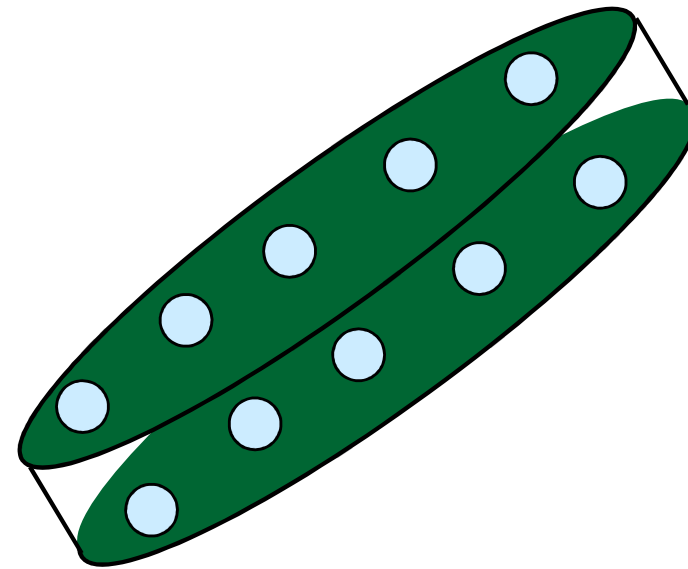


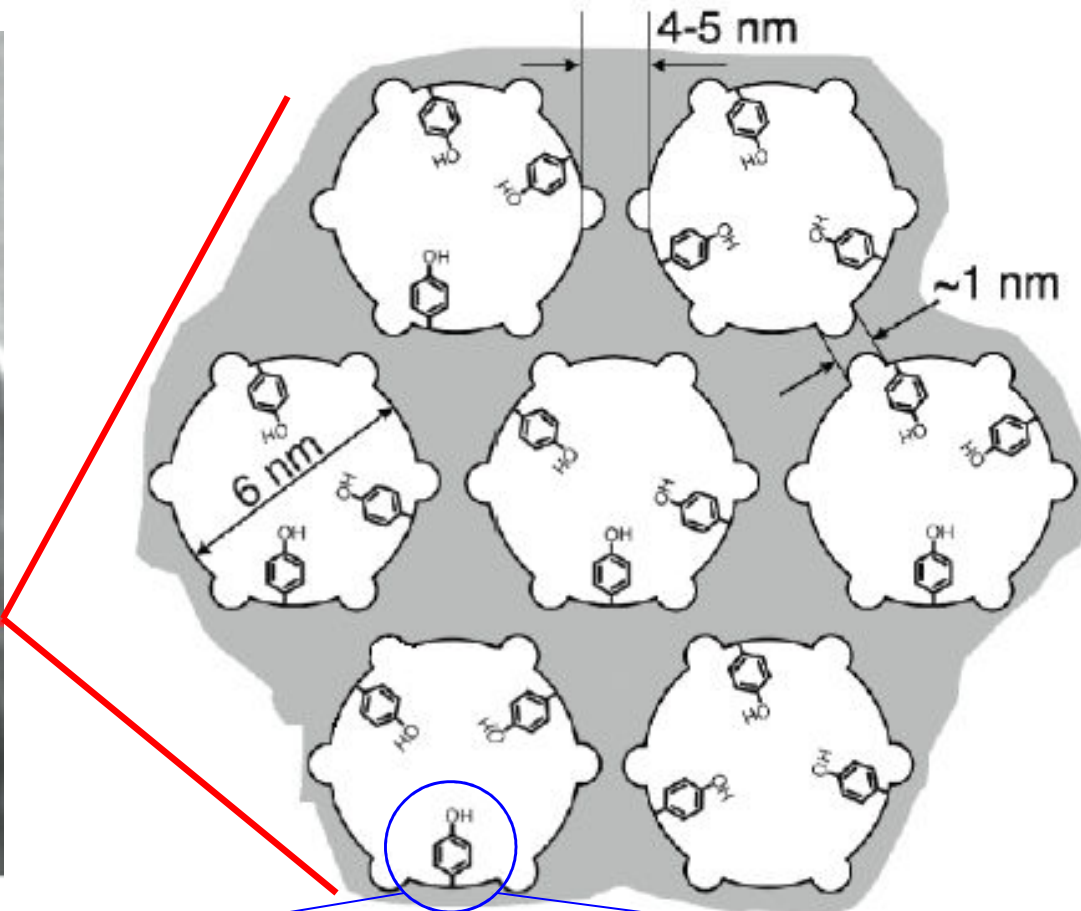
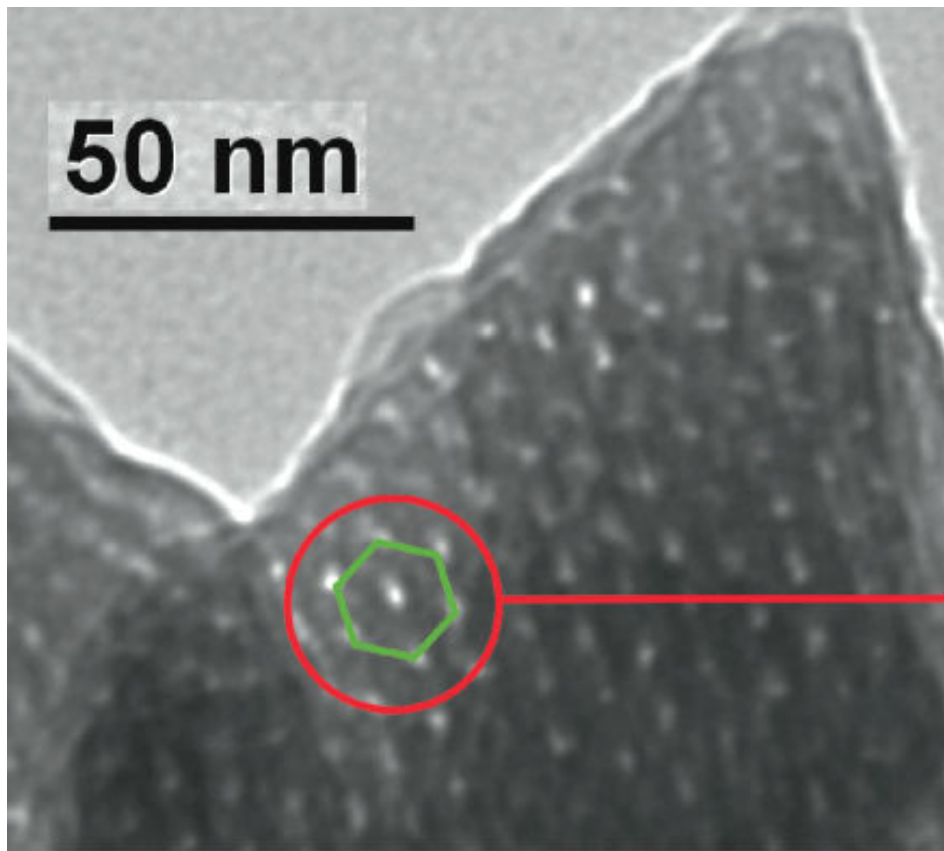
interface (inter-phase)



## Advantage 高選択性

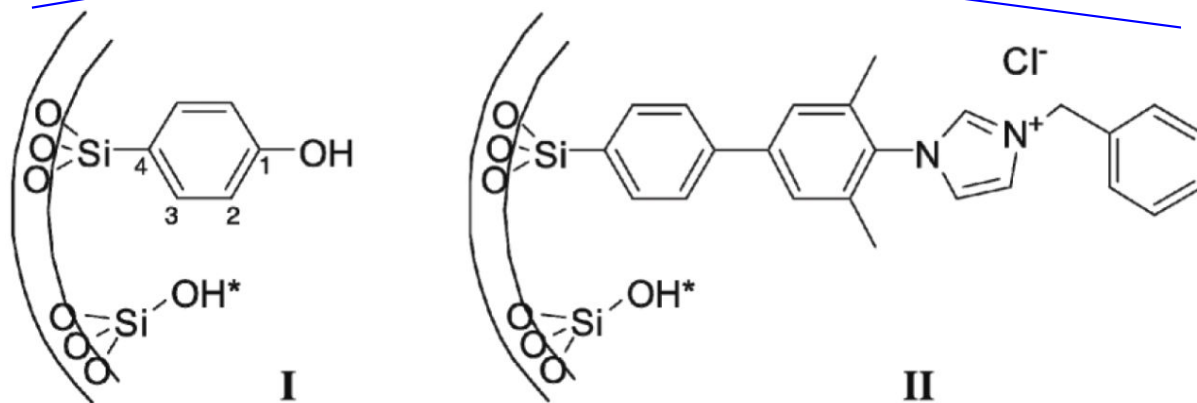
とは言っても、、、  
微小信号だけを観測するのは  
容易ではない。さらに、  
バルクの信号と界面の信号が  
区別できない場合もある。





TEM写真 (ナノポーラスシリカ)

*Centre de RMN à Très Hauts Champs, Université de Lyon (CNRS/ENS)の Anne Lesageら (L. Emsleyグループ) は、シリカに修飾した有機化合物の信号をDNP-NMR法を用いて取得することに成功。*



\* with traces of  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_3$ ,  $-OSi(CH_3)_3$



# DNP-NMR法 (Dynamic Nuclear Polarization – NMR法)

## 動的核分極

- NMR法：磁化と磁化のエネルギー交換が可能



溶液中：双極子－双極子相互作用により緩和が支配されている核同士はエネルギー交換可能 (NOE)



固体中：双極子相互作用している核同士は、同じ周波数成分を持たせることでエネルギー交換可能 (CP)

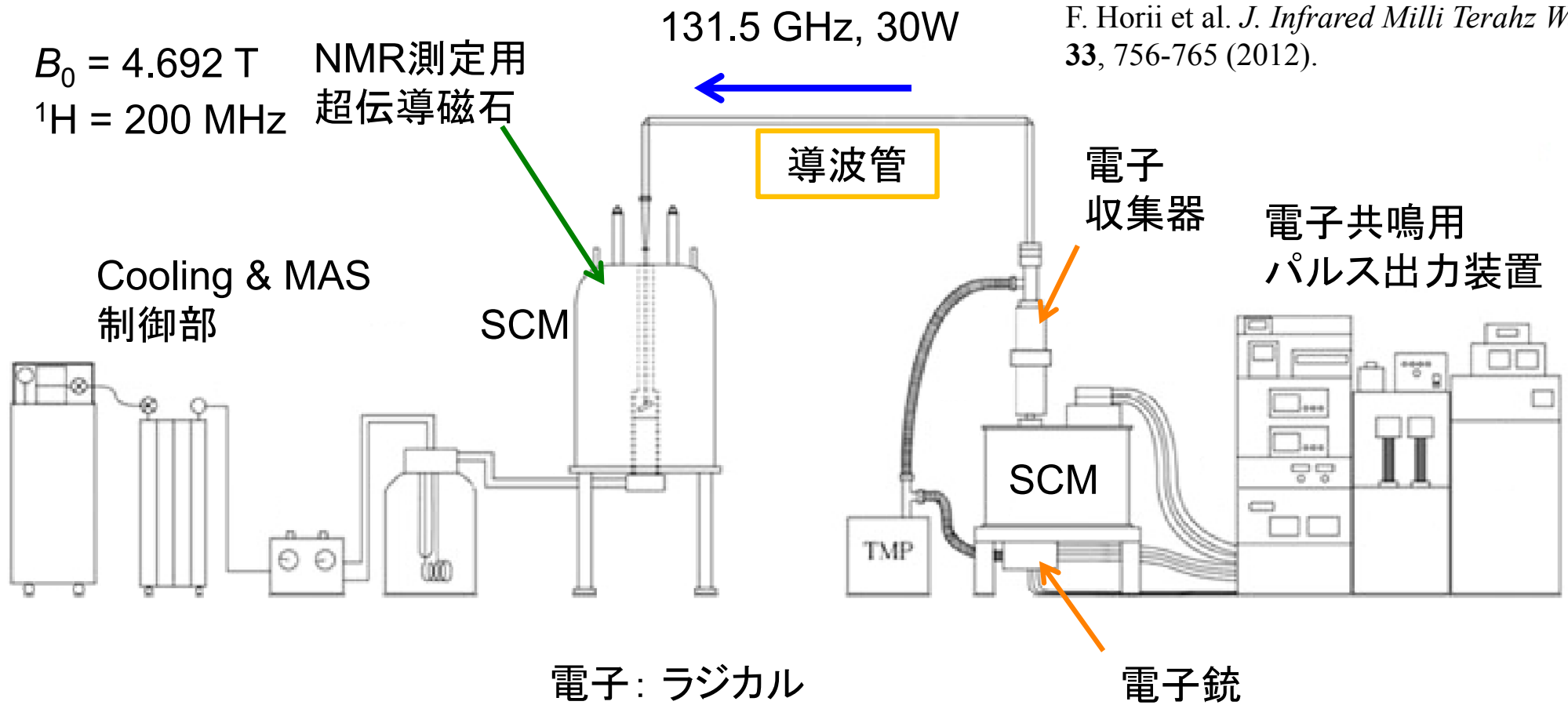
- DNP法：電子と磁化のエネルギー交換



溶液 & 固体中：電子双極子－磁気双極子相互作用によるエネルギー交換





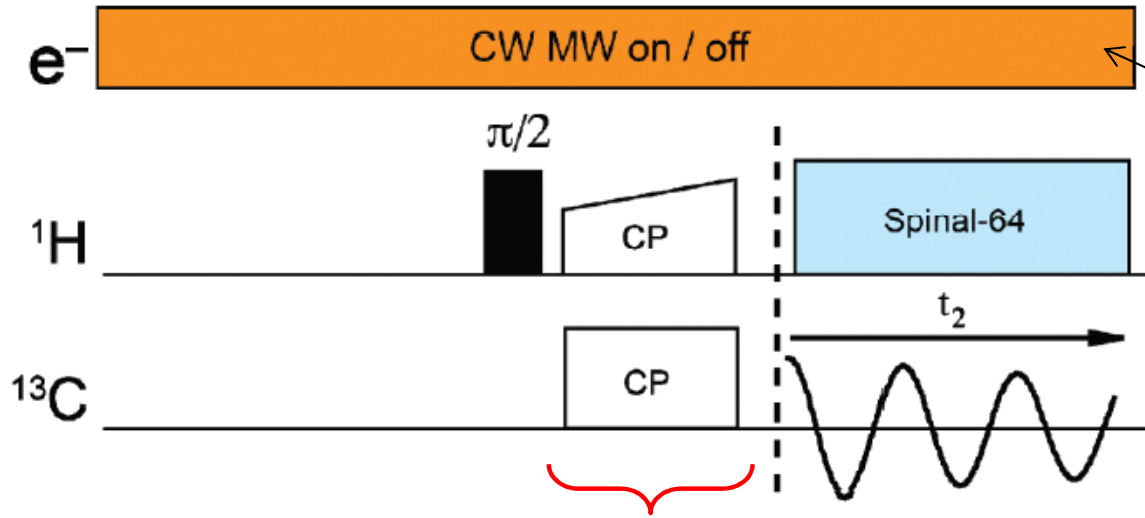


電子の分極:  $^1\text{H}$ の分極に比べて約660倍大きい

水素の分極:  $^{13}\text{C}$ の分極に比べて約4倍大きい

分極に対する温度の影響: 30Kで測定すると300Kで測定する場合に比べて約10倍大きい





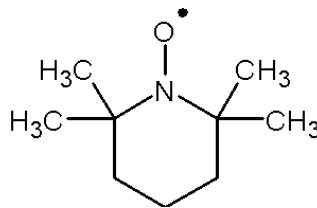
263 GHz / 9.4T

通常の固体高分解能  
NMR測定方法

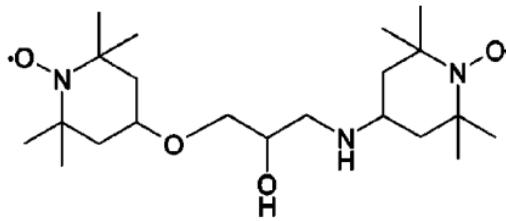
交差分極 ( $^1\text{H}$  から  $^{13}\text{C}$   
への磁化の受け渡し)

電子：ラジカル

TEMPO

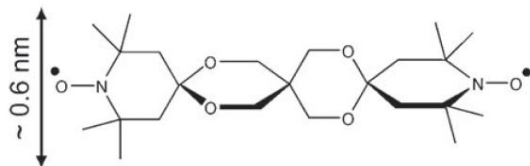


TOTAPOL



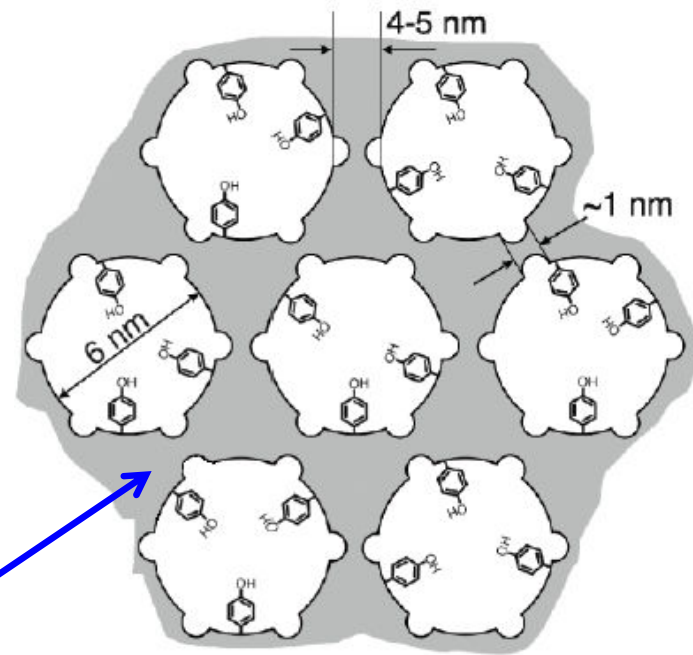
~ 1.5 nm

bTbK



~ 0.6 nm

e →  $^1\text{H}$  (氷)



水 or  
有機溶媒

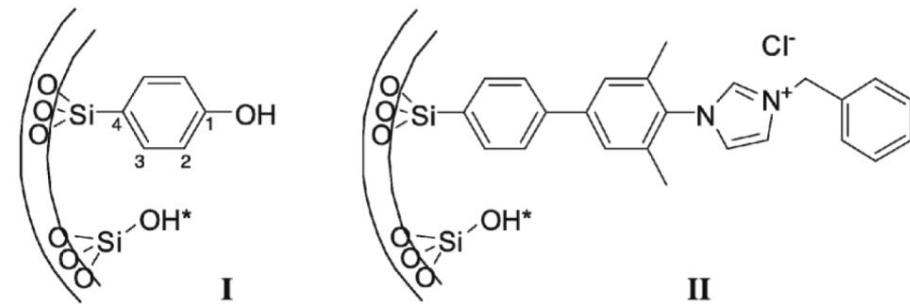
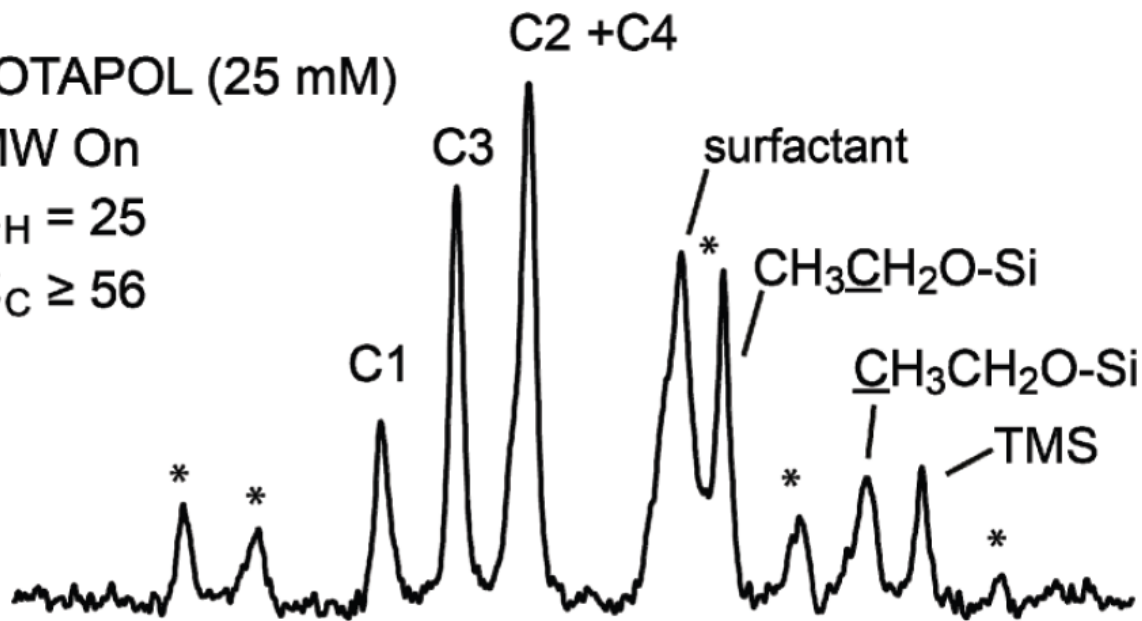


TOTAPOL (25 mM)

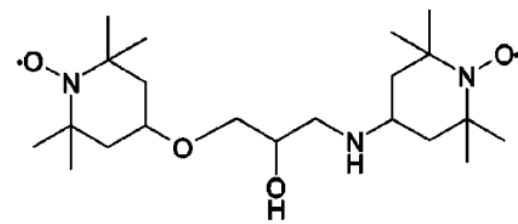
MW On

$\epsilon_H = 25$

$\epsilon_C \geq 56$



\* with traces of  $-OCH_3$ ,  $-OCH_2CH_3$ ,  $-OSi(CH_3)_3$



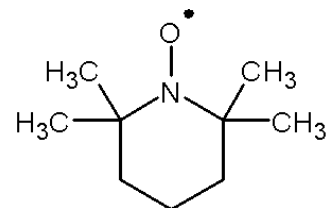
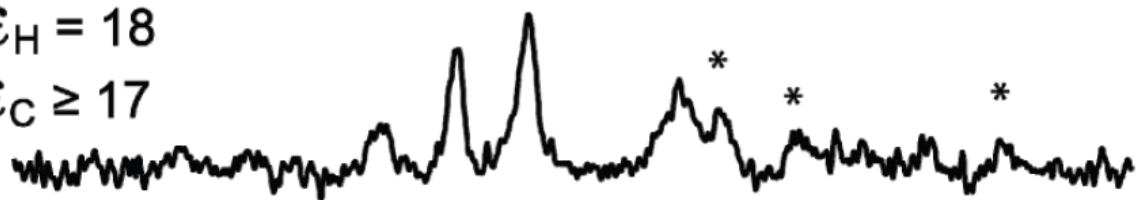
tolene-d8 /tolene (9/1)

TEMPO (30 mM)

MW On

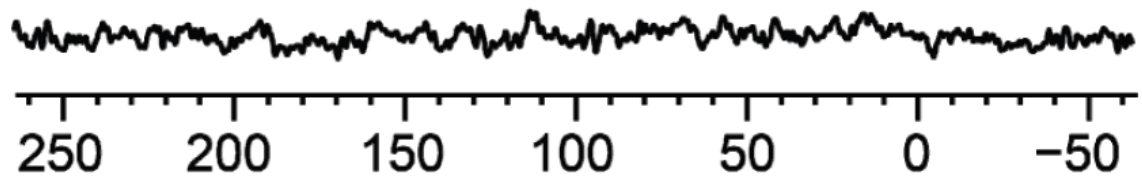
$\epsilon_H = 18$

$\epsilon_C \geq 17$



D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O (9/1)

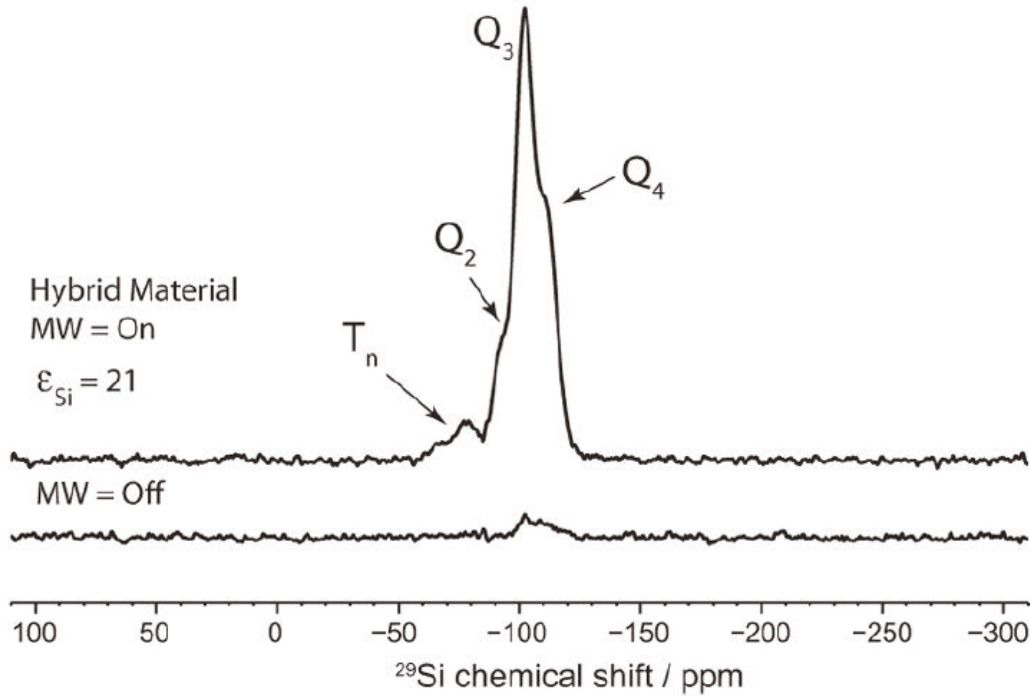
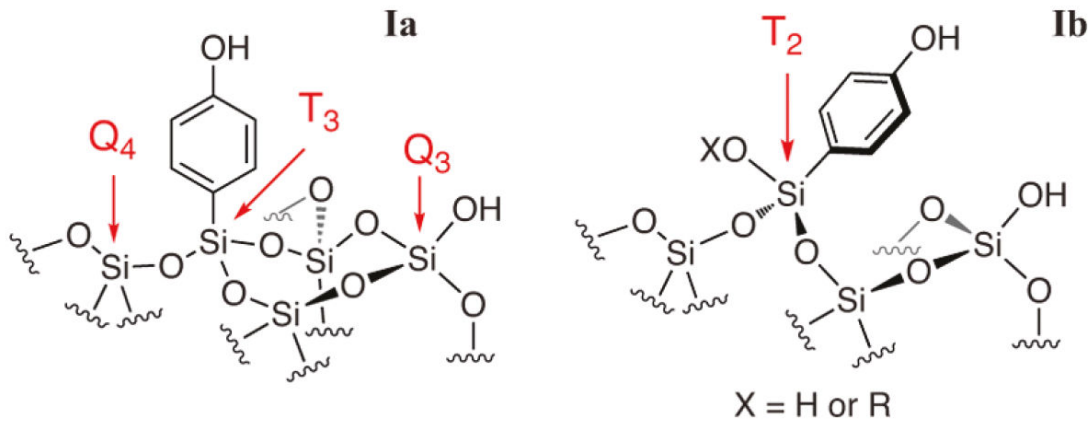
MW Off



carbon-13 chemical shift (ppm)

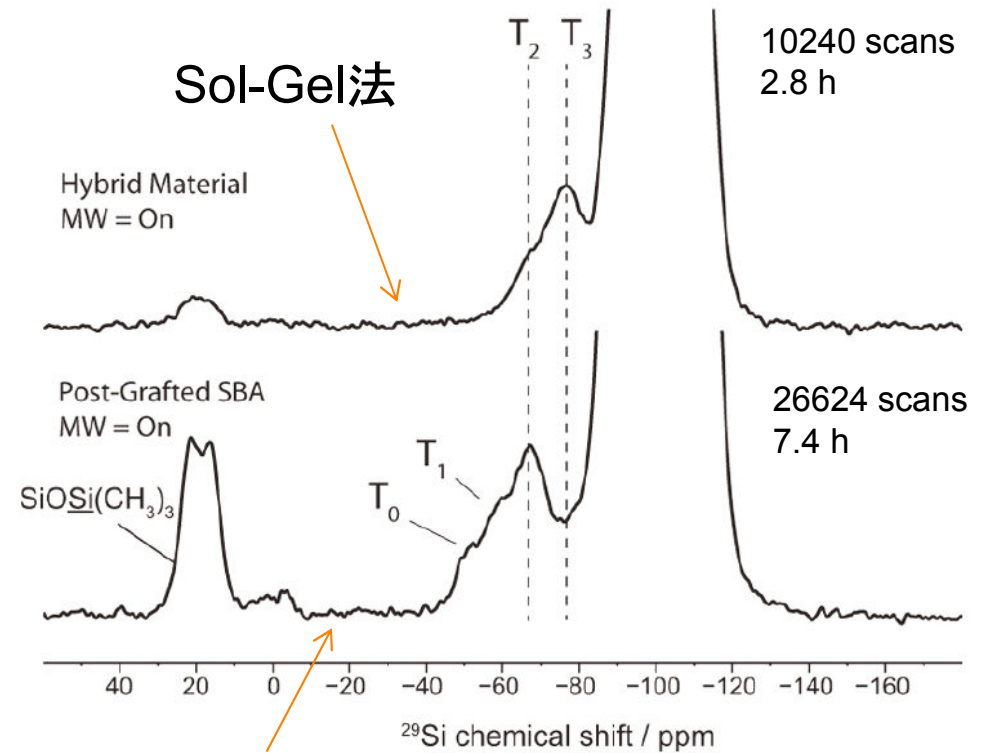
ラジカル濃度は30mM程度で  
20~50倍の信号強度の増大  
が観測され、シリカ表面の有  
機物の信号が観測されている。

2048回/1s 積算 = 35分 at 105 K



2048回/1s 積算 = 35分 at 105 K

TOTAPOL: D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O (9/1)



Post-graft法

Sol-Gel法による直接合成とPost-graft法によるシリカ本体にフェノール基を導入する方法では、Si-Phenolの結合状態が異なる。

- ✓  $^1\text{H}$  MAS NMR法により、粘土界面の有機物質信号の取得から高分子と無機粘土鉱物との界面情報を得た。粘度界面の有機物質が高分子との混和性に大きく関与していた。
- ✓ 結晶性高分子の界面相の情報を、 $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR法 および  $^1\text{H}$ - $T_2$  減衰曲線、 $^{13}\text{C}$ - $T_1$  緩和曲線から総合的に解析し、非晶相と結晶相の間に存在する界面相の比率を求めた。
- ✓ ポリメタクリル酸／ポリビニル酢酸ブレンドの界面で起きている相互作用とその比率を $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR法により解明できた。
- ✓ 物理的に量がすくない界面や表面の信号を、DNP-NMR法により観測する手法を紹介した。この方法により、実質信号増大率が $^{13}\text{C}$ の場合で約50倍、 $^{29}\text{Si}$ で約20倍となり、通常測定では観測できない界面情報を取得できる。