

— 固体 NMR 法を用いた高分子複合系のキャラクタリゼーション —

防衛大学校 応用化学科 浅野 敏志

e-mail: asanoa@nda.ac.jp

日本分析化学会 高分子分析研究懇談会 第 309 回例会 - 夏季合宿 -

(秋保温泉郷 ホテル・クレセント、2001/7/6-7)

【はじめに】

固体高分解能 NMR 法が、不均一系固体である高分子複合系の構造解析に対して、有用な方法であるということは、一般に知られている。しかしながら、その測定方法の多様性や、操作が簡略化されていないこともあり、専門家の道具という認識があるのも事実である。さらに、低感度であることや平均化された情報のみを与えるということから、一番見たい界面などのローカルな情報は、他の巨大なバルク情報に埋もれることが多く、現段階では試料側の細工なしでローカルな情報を観測することは困難である。このような欠点も少なからず存在するが、他の測定装置では得られない、多くの有用な情報を得ることができるのも事実である。今回は、固体 NMR 法から得られる情報を整理し、解析する手法について解説する。まず、緩和時間の測定からポリマーブレンドの相溶性、相分離初期過程の解析方法を紹介し、ブレンド内の個々のポリマーの分子運動性の解析方法について説明する。ついで 2 次元 NMR 法から、相分離後期過程を追跡する方法を紹介し、最後に最近話題のナノコンポジットに対して固体 NMR 法を適用した結果について解説する。筆者がここで解説する手法については、参考文献として載せた総説類に書かれているので参考にさせていただきたい。

【相溶性, PMAA/PVAc, PMLG/PVP】

固体 NMR 法を用いて、2 種類以上のポリマーから構成されるポリマーアロイ系の相溶性を議論する場合、一般にポリマー間で起こりうる ^1H スピン拡散の度合いを見積もるとよい。実際には、各ポリマーの混合前と後での ^1H の緩和時間を求め、比較することで相溶性を議論できる。図 1 には、PMAA/PVAc ブレンドの ^1H の緩和時間を混合比に対してプロットしたものを示した。固体の ^1H シグナルは線幅が広く、各ポリマーを区別して観測することは、ほぼ不可能であるが、 ^{13}C シグナルは各ポリマーを区別できる場合が多い。固体 NMR 法では ^{13}C を測定して間接的に各ポリマーの ^1H の緩和時間を観測することが可能である。図 1 は、PMAA の CH_2 基 (○) と PVAc の OCH 基 (▲) の ^1H 緩和時間を表している。各ポリマー内では、速やかにスピン拡散が起こるので、どのピークから求めても同じ ^1H 緩和時間を得る。しかし、ポリマー間では接近していないと (非相溶)、スピン拡散が十分に起こらないので、非相溶な場合には両者の緩和時間は一致せず、ブレンド前と同じ値となる。図 1 からわかるように、ブレンド前では PMAA と PVAc の ^1H 緩和時間は、約 0.8s と 3.2s で全く違う値であるが、ブレンドした後は互いに同じ値となる。このことは、PMAA/PVAc ブレンドが相溶であるということを示している。どのくらいの距離で

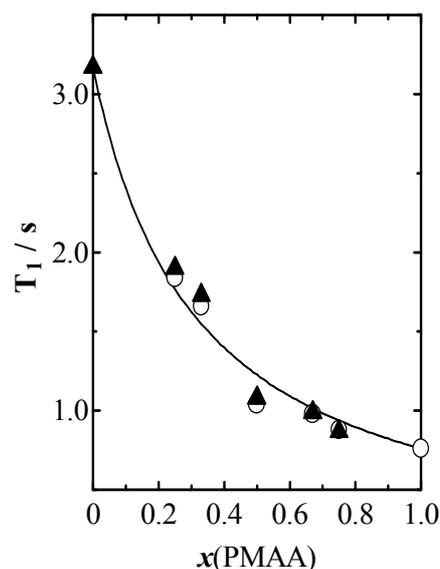


図 1 PMAA/PVAc の T_1^{H}

相溶となっているのか？という定量的な議論をする場合、NMR 法では2種類の ^1H 緩和時間、実験系 (T_1^{H}) と回転系 ($T_{1\rho}^{\text{H}}$) を観測できるので、どちらを測定しているかによる。前者の場合 20-50nm 以下、後者の場合で 2-5nm 以下の距離にポリマーが接近している場合に、図1のような緩和時間の一致が見られる。 $T_{1\rho}^{\text{H}}$ の観測から、PMAA が少ない割合で、値はブレンド前に比べて変化はするが、一致しないという結果が示される。したがって、PMAA/PVAc ブレンドは、20-50nm 以内では相溶であるが、2-5nm では部分的に非相溶であると結論づけられる。緩和時間からは 50nm を超えるドメインを評価することはできないが、 ^{129}Xe 核の NMR 測定では可能である。

【相分離過程, PC/PMMA, PS/PVME】

通常、相分離過程はドメインの拡大により進行するので、NMR 法では観測が困難である。しかし、相分離の初期では、ドメインの拡大の前に組成変化が起こる。この組成変化は緩和時間の変化を誘起するので、緩和曲線を解析することにより、相分離の初期過程の組成変化を観測することが可能である。相溶なポリマーXYブレンドでは、ポリマーXとポリマーYから得られた緩和時間は同じ値となるので、図2(a)に示したように緩和曲線は同じである。ところが、熱処理をして相分離させると、図2(b)のように大きく緩和曲線が変化し、互いに一致しない。相分離する前の緩和曲線は単一の指数関数で表すことができるが、相分離すると2つの指数関数の和となっている。この緩和曲線 $M_X(t)$ と $M_Y(t)$ は、相分離の簡単なモデルを考えると、

$$M_X(t) = \xi_X \exp(-t/T_{1X}) + (1 - \xi_X) \exp(-t/T_{1Y})$$

$$M_Y(t) = \xi_Y \exp(-t/T_{1X}) + (1 - \xi_Y) \exp(-t/T_{1Y})$$

$$\text{ただし、} \xi_X = \phi_X r / (\phi_X r + \psi_X (1-r))$$

のように表される。ここで、 T_{1X} と T_{1Y} はポリマーXリッチドメインとポリマーYリッチドメインの緩和時間を、 r はXリッチドメインの比率、 ϕ_X はXリッチドメインのポリマーXの組成比、 ψ_X はYリッチドメインのポリマーXの組成比を表す。2つの緩和曲線に対し、フィットするパラメータは4つとなる。このような解析から、相分離初期の組成変化を求めることができ、相図を作成することも可能である。

緩和曲線からは、組成変化の起きる初期過程を解析できるが、 ^{129}Xe ガスをポリマーに吸着して測定する ^{129}Xe NMR 法を利用すると、相分離の後期過程のドメインの拡大の様子も観測できる。

【分子運動, PS/PVME, PEO/PMAA】

^1H スピン拡散は固体中で起こる。すなわち、分子運動がある程度凍結された状態で有効であり、分子運動の存在は速やかな ^1H スピン拡散を阻害する。ガラス転移点以上の分子運動は十分に ^1H スピン拡散を阻害し、このため、相溶なポリマーブレンドにおいて緩和時間が互いに一致しないことがある。この現象は、測定温度がガラス転移点よりも高い場合に観測される。図3にその1例を示した。図3に示した緩和曲線は、図2(b)の緩和曲線とは違う。すなわち、図3の緩和曲線は相

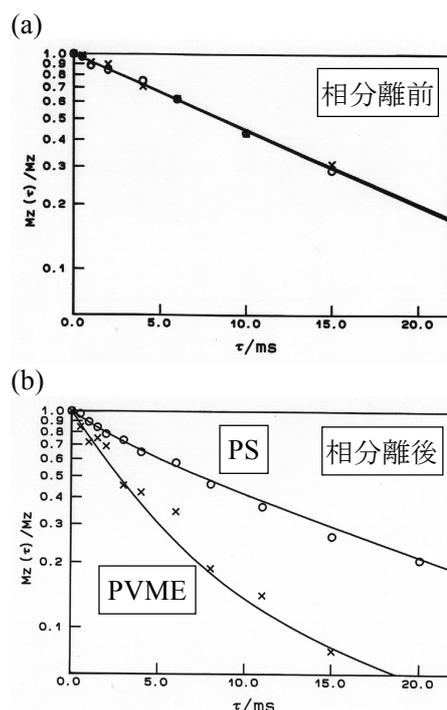


図2 -10°Cで測定したPS/PVMEブレンドの ^1H 緩和曲線 $T_{1\rho}^{\text{H}}$

分離しているわけではないことがわかる。図3は室温中で測定した PEO/PMAA ブレンドの ^1H 緩和曲線を示しているが、 -40°C で分子運動を凍結して緩和曲線を測定すると、一致する。つまり、室温中の緩和曲線の不一致は、分子運動により ^1H スピン拡散が阻害されたことによる。このような不十分な ^1H スピン拡散の速さを考慮にいて、緩和曲線の関数を求めると、以下に示す関数となる。

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} M_A \\ M_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi_A & f_A k_C \\ f_B k_C & -\xi_B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_A \\ M_B \end{pmatrix}$$

$$\text{ただし、} \xi_A = K_A + f_B k_C, \quad \xi_B = K_B + f_A k_C$$

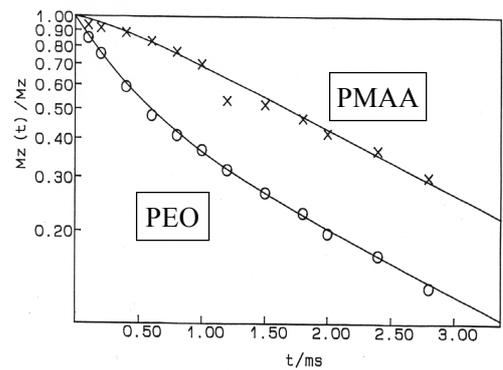


図3 PEO/PMAA ブレンドの $T_{1\rho}^H$ 曲線

ここで、 K_A 、 K_B はポリマーA、Bの初期緩和速度（緩和時間の逆数）であり、 k_C はポリマーA-B間の ^1H スピン拡散速度、 f_A 、 f_B はブレンド中のポリマーA、Bの ^1H モル比率である。この解析から、 $k_C = 1.4 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ という値が得られる。この値は PEO、PMAA の緩和速度 ($1.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ と $0.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) と大差ない。緩和時間が一致するためには、 ^1H スピン拡散速度が、それぞれのポリマーの緩和速度の10倍から100倍の速さになっている必要があるため、図3のような緩和曲線になったと言える。

この解析方法は、部分的に相溶している系にも適用可能である。5-20nm のドメインを形成している場合には、図3のような緩和曲線が得られる。この場合、 ^1H スピン拡散が遅いわけではなく、距離が遠いので拡散が十分行き渡っていないと解釈される。この時に求められる k_C の値と拡散定数を用いることにより、ポリマーA-B間の距離を見積もることが可能である。

【化学反応, PHEMA/PMAA】

熱処理することにより、相分離ではなくポリマー間で化学反応を起こすこともある。PHEMA は側鎖にOH基を持ち、PMAA は側鎖がカルボン酸であることから、接近して

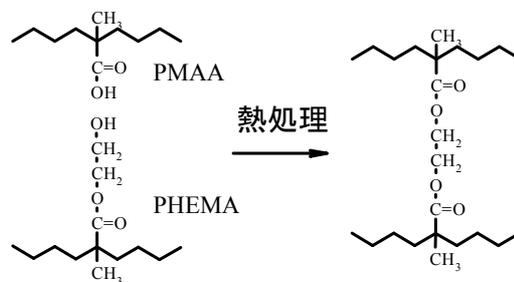


図4 PHEMA と PMAA の脱水反応モデル

いれば分子間で脱水反応を起こす可能性がある(図4)。図4の反応が起こるとすると、PHEMA の側鎖にある2つの CH_2 基の化学シフト値は一致するはずである。都合よく、PHEMA の2つの CH_2 基の観測される周波数には、PMAA のピークは存在しない。

この2つの CH_2 基の化学シフト値は、ブレンドした後でも変化しない。ブレンド前では、PHEMA は 300°C で10分熱処理してもスペクトルは変化しないが、PMAA は分子内脱水反応をして側鎖が6員環構造となるので、側鎖 $\text{C}=\text{O}$ 基の化学シフト値が高磁場シフトする。PHEMA/PMAA ブレンドを同様に熱処理すると、PMAA リッチの時には PMAA は分子内で6員環構造にもなるが、PHEMA と分子間で脱水反応も起こす(図4) ことが、 CH_2 基の化学シフト変化から明らかとなった(図5)。

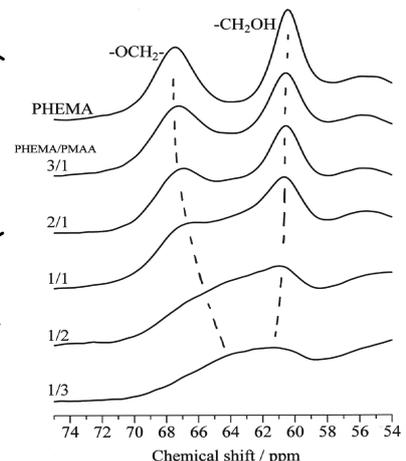


図5 熱処理した後の PHEMA の CH_2 基の化学シフト変化

[ナノコンポジット, Nylon-6/Clay]

最近のナノコンポジット(ナノハイブリット)の材料としての発達ならびに、それに伴う研究の増加は著しい。今日の研究の増加は、豊田中央研究所から最初に発表された Nylon-6/粘土鉱物 (clay) 系のナノコンポジットに端を発している。ここでは、Nylon-6/Montmorillonite (モンモリロナイト) ナノコンポジット中の Nylon-6 の結晶構造の解析とモルフォロジーについて、固体 NMR 法を用いて解析した結果について解説する。また、clay 表面を疎水性にするために、あらかじめ導入されている有機化合物 (有機改質材) のモルフォロジーについても解説する。

Nylon-6 は結晶性の高分子であり、純粋な状態では結晶相の 100%が α 型結晶 (2本の主鎖が逆平行になっている) となることは良く知られている。図6は、結晶相の $T_{1\rho}^H$ が非晶相に比べて非常に長いことを利用して、結晶相だけを分離したスペクトルを示している。図6の右側の最上部が Nylon-6 単体の α 結晶相の CH_2 基部分を表している。4本の CH_2 ピークは C=O 炭素を1番とし、NH 方向へ番号付けて表してある。図に示したように、clay とのブレンドは Nylon-6 結晶相に影響を与える。すなわち、 α 型結晶から γ 型結晶への転換である。Nylon-6 の γ 型結晶が、不純物によって誘起されることは、すでに良く知られているが、我々は熔融状態から $1^\circ C/min$ でゆっくりと冷却することにより、 α/γ 混合状態 (図2左) から、ほぼ100%の γ 型結晶に (図2右 B-L2、B-M1-a) 転換することを見出した。ここで記号 B と IS はそれぞれブレンドと溶液重合を表し、L と M は clay の種類 (ラポナイトとモンモリロナイト) を表している。また、IS-M3 の右側のスペクトルは rapid cooling (RC、作成時の状態) から $213^\circ C$ で16時間 annealing したものであるが、annealing による結晶の転換は $\alpha \rightarrow \gamma$ ではなく $\gamma \rightarrow \alpha$ であり、30%程度 α 結晶相が増加する。また、annealing により結晶化度は5%程度向上するが、それ以外では clay の存在ありなしに関わらず、結晶化度の変化は認められない。結晶相と非晶相のドメインサイズを評価するため、多重パルス下での緩和時間 T_{1xz}^H の違いを利用した。まず T_{1xz}^H の短い非晶成分を消去し、残った結晶相由来の磁化の非晶相への磁化移動を観測した。その結果、結晶相と非晶相の合計の長さ L は、一次元のラメラ構造を仮定すれば約 16nm となり、結晶化度を考慮すると、結晶相の厚さは約 6nm と見積もられた。長さ L は annealing 前後で変化がなく、さらに、この値は clay が存在していない Nylon-6 単体の値と同じであった。このことから、clay は結晶相と非晶相の間には入っていないということがわかる。もしも入っていたら、ナノコンポジットと Nylon-6 の磁化移動に変化が観測されなければならないが、実測結果と矛盾する。

α 型と γ 型の混在したナノコンポジットの α 、 γ のモルフォロジーを、 1H 緩和曲線を解析することにより評価した。モンモリロナイトは天然に存在するが、少量の鉄イオン (Fe^{3+}) を含んでいる。そのため、Nylon-6 とモンモリロナイトを混合したナノコンポジットの緩和時間は、 Fe^{3+} の常磁性により Nylon-6 単体の時に比べて短くなる。また、図6の結果から、clay が存在するときには、エネルギー的に α 結晶よりも不安定な γ 結晶が表れるので、 γ 結晶は clay 近

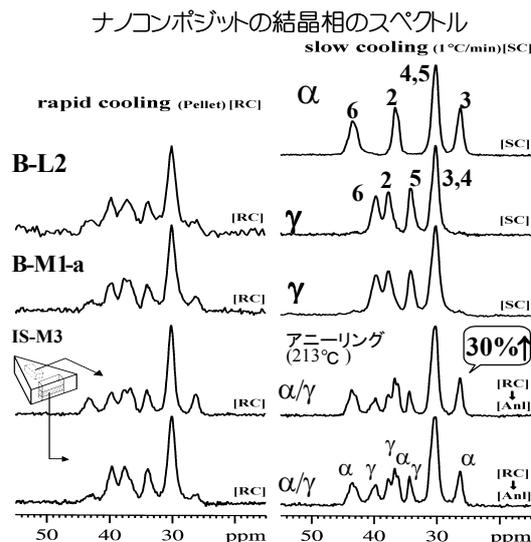


図6 Nylon-6/clay の結晶成分のみを抜き出した固体 ^{13}C CP/MAS NMR スペクトル

傍に存在し安定化していると考えるのが自然である。このことから、 γ 結晶の緩和時間は α 結晶に比べて短くなると予想することができる。

図7には、 α 型と γ 型結晶の緩和曲線を示している。○と△は annealing 前の、●と▲は annealing 後の α 結晶と γ 結晶の緩和曲線である。ここで注目したいのは、annealing 前では α 結晶と γ 結晶の緩和曲線は一致しているが、annealing 後では α 結晶と γ 結晶の緩和曲線が一致せず、変化したことである。annealing 前で α 結晶と γ 結晶の緩和時間が一致しているということは、 α 結晶と γ 結晶の clay 層に対する平均の位置関係がほぼ同じであることを示している。また、annealing 後において緩和時間に差が生じたことと、annealing すると α 結晶相の割合が増えるという結果

から、clay 層近傍にエネルギー的に不安定な γ 結晶が偏在していることを示している。さらに、clay 層から離れた位置に α 結晶が存在していることも示している。結晶相の緩和時間は、本来非常に長いですが、clay が存在しない時には、速い緩和時間をもつ非晶相からの速やかなスピン拡散で、結晶相も非晶相も同じ値となる。モンモリロナイト層が存在する時には、モンモリロナイトの Fe^{3+} イオンによる常磁性の寄与もあるので、緩和時間はさらに短くなる。緩和曲線を解析するには、この常磁性の寄与と非晶相からの両方の磁化のスピン拡散の効果を考える必要がある。ここで、clay 層が結晶相と非晶相に対し、垂直に存在しているモデルを仮定した（図7内のモデル図参照）。これは、結晶相と非晶相のドメインサイズが clay の存在によらないことに基づいている。シミュレーションは、モンモリロナイト層間の距離と、常磁性の寄与による速い緩和速度を未知のパラメータとして、固体 ^{13}C NMR スペクトルから得られた γ 結晶相の割合（26%、試料による）とスピン拡散定数（ 0.7nm/ms^2 ）を用いて行った。図7の破線はシミュレーションの結果を表している。実測点と非常によく一致していることがわかる。また、このシミュレーションから得られた clay 層間距離は約 50nm であるが、この値は clay の混合体積率から求められる長さ、50-70nm とよく一致しており、モデルが妥当であることを証明している。

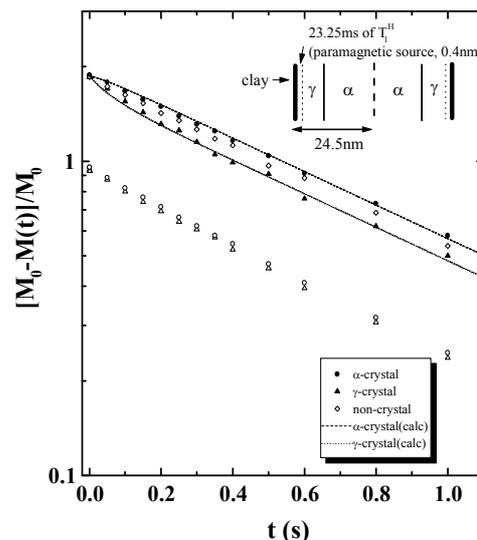


図7 Nylon-6/montmorillonite の α 結晶と γ 結晶の T_1^H 緩和曲線

[参考文献（総説）]

- (a) 浅野敦志, 引地邦男, “(社) 高分子学会 高分子 ABC 研究会編 ポリマーABC ハンドブック”, 基礎編第4章第4節 pp.204-215, NTS, (2001).
- (b) Atsushi Asano and K. Takegoshi, “Solid State NMR of Polymers”, Chapter 10 (pp.351-414), I. Ando and T. Asakura Eds., Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (1998).
- (c) K. Takegoshi: *Annu. Rep. NMR Spectroscopy*, **30**, pp.97-130 (1995).
- (d) 佐藤和夫[1], 浅野敦志, 引地邦男[2], ”高分子材料の分析・評価技術事例集”, 第II章第2節, pp.149-198, 技術情報協会, 東京 (1994).
- (e) 浅野敦志, 引地邦男, 竹腰清乃理, ”表面”, **31**(11), pp.835-846 (1993).