

固体高分解能 ^{13}C NMR 法による高分子複合体の構造解析： PMAA/PVAc ブレンドと PVA/Clay コンポジットを中心として

防衛大学校 応用化学科 浅野 敦志

〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20; e-mail: asanoa@nda.ac.jp

【はじめに】 有機ポリマー／有機ポリマーブレンド材料や有機ポリマー／無機物ナノコンポジット材料に代表される高分子複合体は、比較的容易に物性の優れた材料を作成できる方法として研究が盛んに行われてきた。NMR 法に限定すれば、ポリマーブレンドの相溶性や相分離過程の研究は 1970 年代にパルス NMR 法により直接 ^1H 核の緩和時間を解析することで行われたが¹⁾、1980 年代に入ると Schaefer ら²⁾が ^{13}C CPMAS 法によりブレンド中の各残基の炭素核から間接的に測定した ^1H 緩和時間を解析することで、より詳細な議論ができることを示したことにより、固体高分解能 ^{13}C NMR 法を用いたポリマーブレンド、共重合体などの研究が、他核の利用ならびに HETCOR や WISE などの新規測定手法の開発と共に盛んに行われてきた³⁾。

有機ポリマー／無機物ナノコンポジット材料は、低比重のポリマーの特性を維持したまま高剛性で、耐熱性、耐燃焼性、優れたバリア特性を重ねもつ。この材料が注目されたのは、1990 年代に入ってトヨタ中央研究所の臼杵ら⁴⁾のポリマー／クレイハイブリットに関する一連の研究が発表されてからである。各種ポリマーと各種クレイの組み合わせについて力学特性やクレイの分散性などが詳細に研究されている⁵⁾。工業的な用途が先行したため、巨視的な物性についてはよく研究されている。固体 NMR 法を用いることで、分子構造的な見地から有機ポリマー／無機物系を研究することが可能であるが、このような研究例が報告されたのは、つい最近である。例えば 1999 年に Mathias ら⁶⁾は nylon6/clay の CPMAS ^{15}N NMR スペクトルを測定し、熱履歴による α 結晶と γ 結晶の違いから clay と nylon6 との相互作用などを議論した。また、Shmidt-Rohr らは PEO/clay 中の PEO の構造について ^{13}C - ^{13}C ダブルラベルした PEO の 2 量子相関 NMR スペクトルを測定して議論している^{7a)}。さらに PEO^{7b)}、PS^{7c)}、PS-PEO ブロックポリマー^{7d)}といった極性ポリマーと鉄イオンを含まないカオリナイトなどとの相互作用について ^1H - ^{29}Si HETCOR などから議論した。

本講演は、上記新規手法についても若干紹介するが、主にスピン拡散の定量解析からモルフォロジーを評価する手法について、これまでの我々の研究結果を中心に講演

する。ポリマーブレンドについては、PMAA/PVAc ブレンドの相溶性と両者ポリマー間の相互作用部位について考察した結果⁸⁾について解説する。さらに相分離過程についてはPS/PVME⁹⁾を例に解説する。ポリマー/粘土鉱物については、第28回の本研究会で講演した nylon6/clay¹⁰⁾について、解析方法をより詳細に解説することとし、また現在行っている PVA/clay の結果¹¹⁾についても研究途上であるが説明する。本要旨では PMAA/PVAc ブレンドと PVA/Clay コンポジットについて述べる。

【結果と考察】

1: PMAA/PVAc ブレンド⁸⁾

図1に PMAA/PVAc ブレンドの CPMAS ¹³C NMR スペクトルを示した。図1Aはカルボキシル/カルボ

ニル (CO) 基、図1Cにはアリファティック領域を拡大して示した。アリファティック領域のブレンドの実測スペクトルは、PMAA 単体の実測スペクトルと PVAc 単体の実測スペクトルとの単純な和と全く同じスペクトルを与えることがわかる。

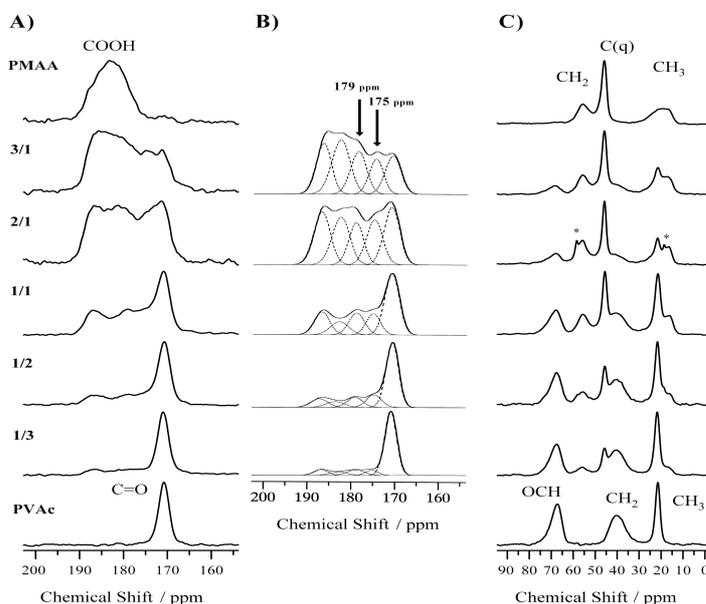


Figure 1. Observed CPMAS ¹³C NMR spectra (A and C) of PMAA, PVAc and the PMAA/PVAc blends. The decomposed CPMAS ¹³C NMR spectra at the carboxyl and carbonyl regions for the PMAA/PVAc blends are shown in (B).

PVAc 単体の実測スペクトルを足し合わせた単純なスペクトルにはなっていない。このことは、PMAA と PVAc との側鎖間で ¹³C NMR スペクトルに影響を与えるほどの相互作用が存在していることを示している。CO 基領域の実測スペクトルを5つの Gaussian 波形でシミュレーションした結果を図1Bに示した。このシミュレーションは実測のスペクトル(図1A)と非常によく一致していることがわかる。PMAA-COOH の 183ppm に観測されるブロードなピークは 187, 183, 179ppm の3本にわかれ、171ppm

に観測される PVAc-CO のピークが 175, 171ppm の 2 本に分裂していることがわかった。

さらに PMAA 由来の 179ppm と PVAc 由来の 175ppm のピークは T_1^C のブレンド組成依存の観測から、単独に存在しているというよりは、互いに協調的に運動していると結論づけられた。また、 ^1H 核の実験系と回転系のスピン格子緩和時間 (T_1^H と $T_{1\rho}^H$) の組成依存を観測したところ、図 2A、B のようになった。ブレンド中の PMAA、PVAc それぞれの T_1^H 値 (○、▲) は全ての組成比において、互いに非常に良く一致しており、PMAA/PVAc ブレンドが 20-50nm のドメイン以下で相溶していることを示した。また、同様に図 2B の $T_{1\rho}^H$ 値からは PMAA-rich/PVAc ブレンドが同様に良い一致を示しており、2-5nm 以下まで互いに近接して相溶できていることがわかる。一方、PMAA-poor/PVAc ブレンドでは PVAc の $T_{1\rho}^H$ 値が pure-PVAc の値よりは大きく減少しているが、ブレ

ンド中の PMAA の値とは一致していない。このことは、PMAA-poor/PVAc ブレンドでは 2-5nm 以上のドメインが形成されており、このレベル

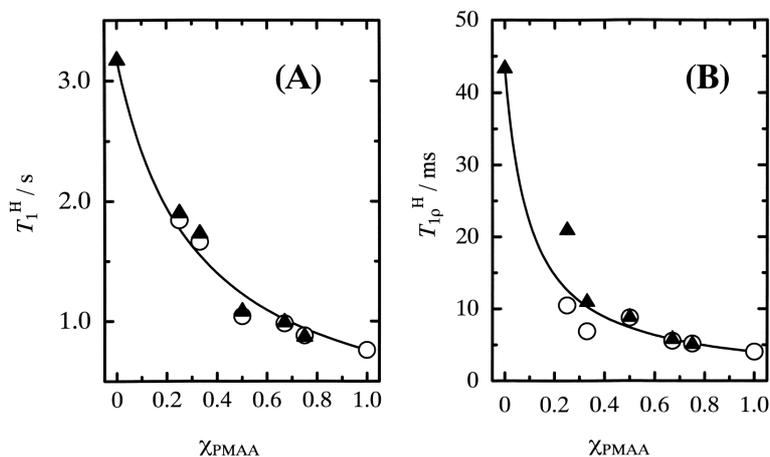


Figure 2. Observed ^1H spin-lattice relaxation times in the laboratory (T_1^H , A) and in the rotating ($T_{1\rho}^H$, B) frames against the molar unit ratio of PMAA/PVAc blends (χ_{PMAA}): ○; CH₂ carbon of PMAA, ▲; OCH carbon of PVAc, and each solid line represent the calculated curve from eq. 1.

ン拡散の影響を大きく受けていることから、5-20nm の範囲のドメインを形成していることがわかる。緩和時間がスピン拡散により完全に平均化されるときは、式(1)に従うことが知られている。ただし、この式にはブレンド中においても pure-PMAA、pure-PVAc の緩和時間の値が維持されているという仮定が入っている。ブレンド中では少なからず分子運動の変化が起きることが予想されるが、その分子運動の変化が数 100MHz (T_1^H に寄与) あるいは数 10kHz ($T_{1\rho}^H$ に寄与) の変化を伴わないならば、相溶なブレンドの緩和時間は式(1)に従うことになる。

$$1/T_1^{\text{Ave}} = f_{\text{PMAA}} \times 1/T_1^{\text{PMAA}} + (1 - f_{\text{PMAA}}) \times 1/T_1^{\text{PVAc}} \quad (1)$$

ここで f_{PMAA} は PMAA/PVAc ブレンド中の PMAA の ^1H モル比である。図 2 中の実線は式(1)から得られた値であり、 T_1^{H} では理論値と実測値が非常に良く一致していることがわかる。また T_{1p}^{H} でも同様のことが言える。

この良い相溶性が PMAA の側鎖と PVAc の側鎖との相互作用に起因していることは図 1 から推測されるが、この相互作用部位の全体に対する割合や化学量論比を Gaussian 波形でシミュレーションした面積比から求めることが可能である。相互作用が $[\text{MAA}]:[\text{VAc}]=3:2$ であると仮定すると、このシミュレーションから得られた面積比が全ての組成比で一致する。また、PMAA-rich/PVAc ブレンドではこの相互作用部位が約 30% 存在することも示された。PMAA/PVAc ブレンドが分子レベルで相溶になっているのは、PMAA 側鎖と PVAc 側鎖の相互作用が 3:2 で存在し、さらにその部位が 30% 以上存在しているからだと言える。この相互作用は側鎖の形態から水素結合であると考えられる。この相互作用の距離的近接は 2 次元交換 ^{13}C NMR 法からも確認した。

2: PVA/clay ナノコンポジット

ナノコンポジットのモルフォロジー解析は、これまで、XRD、TEM、SEM といった X 線解析が主体で行われてきた。この方法の特徴は粘土層の分散性を視覚的に捉えられることであり、現在も粘土鉱物の分散性の解析方法として主流となっている。しか

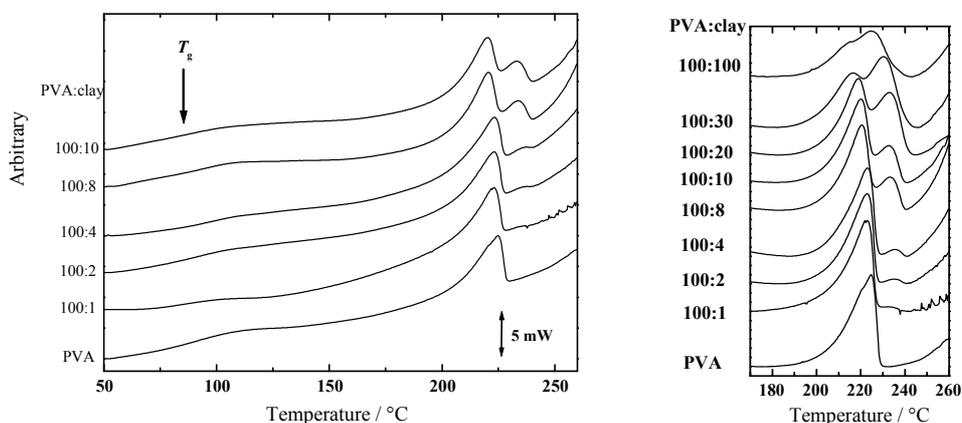


Figure 3 DSC curves of PVA/clay-1 composites: Left hand shows the whole DSC curves from 50 to 270°C for PVA/clay=100/0 to 100/10. Right hand is the expand DSC curves for the crystalline phase melting transition from 160 to 260°C. A new crystalline phase in the PVA/montmorillonite-clay composites appear at 10K higher than that of the bulk PVA.

し、ポリマーから観察したモルフォロジー解析という点においては固体 NMR 法が優れた特長を多く有しており、これからの発展が期待される。ここでは、天然粘土モンモリロナイト (montmorillonite) 中にわずかに自然に存在する鉄イオン (Fe^{3+}) を利用した解析方法について解説する。まず、 Fe^{3+} イオンの含有量の違うモンモリロナイトを用いて、固体 NMR 法から粘土層の分散性や Fe^{3+} イオンの含有量を解析する試みについて説明する。

Fe^{3+} イオンの含有量はモンモリロナイトの産地や産出後の処理の仕方 (製品) により異なる。そこで、このモンモリロナイト中の Fe^{3+} イオンの含有量を固体 NMR 法により非破壊的に定量することが可能となれば、非常に有用な分析手段となりうる。3 種類のモンモリロナイトを用いて、ほぼ完全分散したナノコンポジット系を作成し、 Fe^{3+} イオンが ^1H 緩和時間に

寄与する常磁性の影響を定量することを考えた。PVA/ montmorillonite ナノコンポジットは、水溶液系から容易に粘土層が分散したナノコンポジットを作成できることが知られている¹²⁾。さらに図 3 に示したように、DSC の測定から粘土鉱物が混入されることで新たな結晶相が高温側に現れる。この新たに出現する結晶相とバルク PVA の結晶相が、それぞれどのようなドメインの大きさで存在するのか、またそれらの位置的な情報にも興味を持たれるが、現段階では、このモルフォロジー解析に至っていない。

この材料の固体 CPMAS ^{13}C NMR スペクトルを $T_{1\rho}^{\text{H}}$ の違いにより結晶相と非晶相に分離して結晶化度を求めてみると、モンモリロナイトを混入する前後で共に約 60% となり、結晶化度に変化はない。この現象は nylon6/clay と同じである¹⁰⁾。

PVA の ^1H の緩和時間は Fe^{3+} イオンの常磁性緩和によりモンモリロナイトを分散させる前に比べると、劇的に減少する。図 4 には、PVA/clay=100/x とした時のコンポジット中の粘土比率 $\phi = x/100$ を横軸に、縦軸は観測した緩和時間 (T_1^{H}) をプロットした。横軸が通常の重量分率でないことに注意して欲しい。これは、粘土中の Fe^{3+} イオ

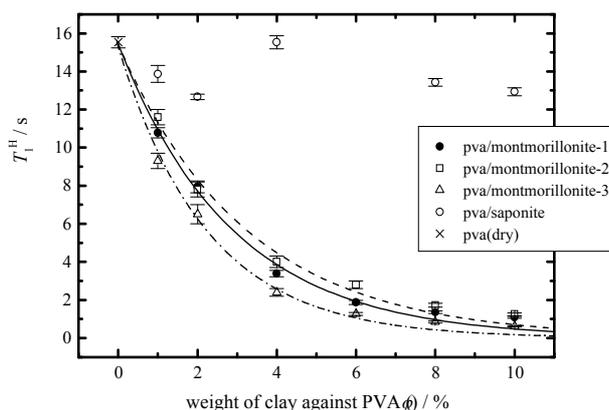


Figure 4 ^1H - T_1 (T_1^{H}) of PVA vs. weight (%) of clay against PVA: e.g., 10% means PVA/clay=100/10.

ンと元素分析から得られた Fe^{3+} イオン量 (Fe_2O_3 換算) を比較するためと、ポリマー100gあたり 1g の粘土鉱物を混入した場合の Fe^{3+} イオンが T_1^H 値に影響を与える緩和減少能力を検討するためである。3種類のモンモリロナイト中の Fe^{3+} イオンの含有量は Fe_2O_3 換算でモンモリロナイト-1 から順に 3.5% (●)、2.7% (□)、4.4% (△) である。図 4 から、 Fe^{3+} イオンを含まない合成粘土サポナイトで作成したコンポジットの T_1^H 時間 (○) は、元の PVA の値 (×) と大差無いが、天然粘土モンモリロナイトの場合、粘土混入量に比例して急激に T_1^H 時間が減少していることがわかる。このことは、モンモリロナイトが均一に分散し、系全体に鉄イオンによる常磁性効果が速やかに拡散していることを示している。また、モンモリロナイト中の鉄イオンの含有量に応じて減少量が増大していることも示されている。緩和時間の減少量が、コンポジット中の粘土混入量との間に単一の指数関係があると仮定して式(2)を用いて最小2乗フィットした。

$$T_1^H(\varphi) = T_1^H(0) \cdot \exp(-b \cdot \varphi) \quad \text{----- (2)}$$

ここで、 b ファクターは、PVA に対してモンモリロナイトを 1.0 wt% だけ混入した場合に、その混入したモンモリロナイトが T_1^H 時間を減少させる能力 (減少定数) であり、モンモリロナイトの種類に依存する、すなわち内在する鉄イオン量に比例する係数となる。モンモリロナイト-1 から順に実線、破線、1点破線が式(2)で最小2乗した結果を表している。実験値と理論曲線とはよく一致していることがわかる。求めた b

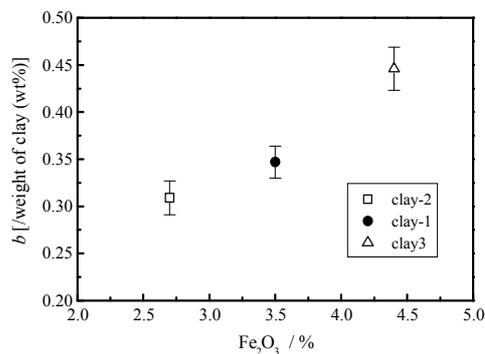


Figure 5 The b -factor vs. Fe_2O_3 conversion value for the present montmorillonites.

ファクターと Fe_2O_3 換算で求められた各モンモリロナイトの鉄イオン化学組成比とを比較してみると (図 5)、それらの間には良い相関関係が得られることがわかった。このことから、緩和時間の測定により粘土の種類、粘土の分散性、粘土の鉄含有量などを議論できることが示された。

【参考文献】

- 1: 例えば、D.D. Davis and W.P. Slichter, *Macromolecules*, 1973, 6(5),728-733.; T.K. Kwei, T.Nishi, and R.F. Roberts, *Macromolecules*, 1974, 7(5), 667-674.; T.Nishi, T.T. Wang, and

- T.K. Kwei, *Macromolecules*, 1975, 8(2), 227-234.; D.C. Douglass and V. J. McBrierty, *Macromolecules*, 1978, 11(4), 766-773.; V. J. McBrierty and D.C. Douglass, and T.K. Kwei, *Macromolecules*, 1978, 11(6), 1265-1978. など。
- 2: J. Schaefer, M.D. Sefcik, E.O. Stejskal, and R.A. McKay, *Macromolecules*, 1981, 14(1), 188-192.; E.O. Stejskal, J. Schaefer, M.D. Sefcik, and R.A. McKay, *Macromolecules*, 1981, 14(2), 275-279.
- 3: 例えば、K. Schmidt-Rohr and H.W. Spiess, "Domain Sizes and Internuclear Distances from Spin Diffusion and Dipolar Couplings", Ch.13 in "*Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*", Academic Press, 1994; K. Takegoshi, *Ann. Rep. on NMR Spec.*, 1995, 30, 97-130.; M. Guo, *Trends in Polymer Science*, 1996, 4, 238-244.; A. Asano and K. Takegoshi, "Polymer Blends and Miscibility", Ch.10 in "*Solid State NMR of Polymers*", I. Ando and T. Asakura Eds., Elsevier, 1998.
- 4: A. Okada et al., *United States Patent*, **4,739,007**, April 19, 1988; A. Usuki et al., *J. Mater. Res.*, **8:5** 1179-1184 (1993); A. Usuki et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 119-123 (1995) など。
- 5: T.J. Pinnavaia & G.W. Beall Eds., "*Polymer-Clay Nanocomposites*", Wiley, 2000.
- 6: L.J. Mathias, R.D. Davis, W.L. Jarrett, *Macromolecules*, 1999, 32(23), 7958-7960.
- 7: (a) D.J. Harris, T.J. Bonagamba, and K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, 1999, 32(20), 6718-6724.; (b) S.S. Hou, F.L. Beyer, and K. Schmidt-Rohr, *Solid State Nuc. Magn. Reson.*, 2002, 22, 110-127.; (c) S.S. hou and K. Schmidt-Rohr, *Chem. Mater.*, 2003, 15(10), 1938-1940.; (d) S.S. Hou, T.J. Bonagamba, F. L. Beyer, P.H. Madison, and K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, 2003, 36(8), 2769-2776.
- 8: A. Asano, et. al., *Macromolecules*, 2002, 35(23), 8819-8824.
- 9: A. Asano, K. Takegoshi, and K. Hikichi, *Polymer*, 1994, 35(26), 5630-5636.
- 10: A. Asano, *Proc. Soc. Solid-State NMR Mater.*, 2000, 28, 31-36.; D.L. VanderHart, A. Asano, and J.W. Gilman, *Chem. Mater.*, 2001, 13(10), 3781-3809.
- 11: M. Shimizu, A. Asano, and T. Kurotsu, *Polymer Preprints, Japan*, 2003, 52(9), 1791-1792.
(第 52 回高分子討論会予稿集)
- 12: (a) N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, 66, 573-581.; (b) K.E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, 2000, 12(10), 2943-2949 & *Macromolecules*, 2001, 34(24), 8475-8482.