

PVIBEの結晶相成長と結晶化度に与える貧溶媒効果 — 固体NMR法とDSCの比較検討 —

(小島 敬和教授に捧ぐ)

浅野 敦志* 中澤 千香子** 北村成史*** 黒津 卓三****

(平成22年3月31日受付：平成22年8月27日受理)

Poor Solvent Effect on Growth of Crystalline Phase and Crystallinity of PVIBE
- Comparison between Solid-State NMR and DSC -
(Dedicated to Prof. Takakazu Kojima)

By Atsushi Asano*, Chikako Nakazawa**, Masashi Kitamura*** and Takuzo Kurotsu****

概要 : Influence of poor solvent on growth of crystalline phase and crystallinity of a poly(vinyl isobutyl ether) (PVIBE) thin film has been investigated by means of the solid-state ^{13}C NMR and DSC. A cast film of PVIBE was obtained from the mixed solvent of poor solvent (methanol) and good solvent (chloroform). The high-resolution solid-state ^{13}C NMR showed the initial growth of the micro and fine crystallite before becoming the phase size, although DSC did not detect it. Crystallinity was estimated from both NMR and DSC. The comparison between ^{13}C NMR and DSC showed good agreement with each other, except for the initial stage of growth of crystalline phase. The solid-state ^{13}C NMR provided information on the initial and fine crystallite growth and besides the late stage of crystalline phase growth. DSC measurements clarified the disorder of the crystalline phase growth at the late stage.

Keywords : PVIBE, Crystallinity, Solid-State ^{13}C NMR, DSC

1. 緒言

高分子（ポリマー）の物性は、構成する各残基の性質と高分子鎖の高次構造によって特徴づけられる。特に結晶性ポリマーは、構造が規則正しく整列した結晶相と無秩序な非晶相からなるため、結晶相の大きさや分布、存在量により物性は大きく左右される。非晶領域が多いと衝撃に強くなり、適度な結晶相と非晶相の比率は粘弾性の向上に寄与する。一方、結晶領域が多すぎると硬くなり衝撃にはもろくなる。このような物性の変化は、結晶相の分布やサイズに影響される。したがって、結晶相成長過程や結晶化度を知ることは、高分子の特性を知る上で重要な指標の一つとなる。

我々は、結晶化度があまり高くない結晶性高分子のポリビニルイソブチルエーテル（PVIBE）のフィルムを、良溶媒／貧溶媒系から溶媒キャストにより作成した場合、その結晶化度が貧溶媒の比率に依存して変化することを見出した。さらにその結晶化度は、作成から時間が経過すると増加するが、良溶媒が多いと結晶化度の増加が遅く、貧溶媒が多い場合よりも小さくなることを見出した。

そこで本研究は、PVIBEの薄いフィルムを、良溶媒であるクロロホルム（ CHCl_3 ）と貧溶媒であるメタノール（ CH_3OH ）からなる混合溶媒から溶媒キャスト法で作成し、結晶化度を熱分析測定（DSC）と核磁気共鳴法（NMR）を用いて詳細に検討し、PVIBEの結晶化度に与える貧溶媒効果について議論した。NMR法を用いることでDSCの検出限界よりも微小な結晶の結晶化度を求められることを示し、さらにDSCの結晶の融解ピークから結晶形成の秩序形成における溶媒効果を議論した。

* 防衛大学校 応用化学科 准教授
** 防衛大学校 応用化学科 助教（旧姓 田中）
*** 防衛大学校 応用化学科 理工学研究科 前期課程（48期）
**** 防衛大学校 応用化学科 教授

2. 実験

2.1 試料の作成

用いたPoly(vinyl isobutyl ether) (PVIBE)は、Aldrich Chemical Company, Inc.から購入した。平均分子量は60万である。PVIBE 500 mgを種々の体積比率で調整した $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶媒10 mlに溶解し、溶媒キャスト法によりPVIBEフィルムを作成した。用いた $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 混合溶媒は体積混合比で10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5.5/4.5, 5/5の7種である。それぞれの混合溶液から作成したPVIBEフィルムをPVIBE10/0, PVIBE9/1などと略す。溶媒キャスト法にて得られたフィルムを40°Cで24時間真空乾燥して試料とした。

2.2 DSC測定および固体高分解能 ^{13}C NMR測定

示差走査熱量分析 (DSC) はPerkin-Elmer 7seriesを用いて行った。乾燥後5日以内、1ヵ月後 (30日後)、3ヵ月後 (90日後) のキャストフィルムを、5°C/minの昇温速度にて-40°Cから100°Cまで測定した。結晶相の融解ピーク面積 (融解エンタルピー) より結晶化度を求めた。

固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルは、Bruker AVANCE DMX 500分光計を用い、 ^1H 核の磁化を ^{13}C 核に分極して感度を上げる交差分極 (CP) 法と固体中の強い化学シフト異方性を除去する高速マジック角回転 (MAS) 法を併用して測定した^{1,2)}。 ^{13}C 核と ^1H 核の共鳴周波数はそれぞれ125.76 MHzと500.13 MHzである。用いたパルスシーケンス (ラジオ周波数の矩形パルスを試料に照射する手順を時系列で記したスキーム図; 図1中の90°の区切りは、磁化を静磁場方向から90°倒す強さの矩形パルス波を照射することを意味する。) を図1に示す。MAS速度は5 kHzに設定した。固体中の強い ^{13}C - ^1H 双極子相互作用を効率よく除去するため高出力 ^1H デカップリング (Dec.) にTPPM法を用いた³⁾。ラジオ波強度は55.6 kHzに設定し、CPコンタクト時間を800 μs とした。 ^{13}C の化学シフトは、固体アダマンタンのメチンピークをテトラメチルシラン (TMS) からの外部基準として29.47 ppmに設定した。結晶化度の測定のためスピンロック時間 (SL, τ) を0.1 μs と1 msに設定した2種類の ^{13}C CPMAS NMRスペクトルを観測した。それらのスペクトルの差スペクトルから結晶相由来のピークと非晶相由来のピークを分離し、積分値から結晶化度を求めた。乾燥後5日以内と3ヵ月後 (90日後) のキャストフィルムを測定した。

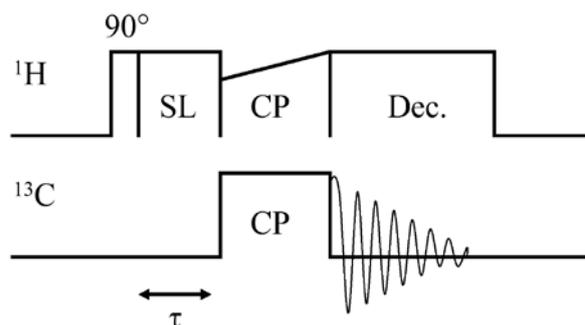


図1 固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルを観測するためのパルスシーケンス (CPMAS法) に、非晶相の減衰を促すスピンロックパルス (SL) を追加した修正パルスシーケンス。

Fig. 1 The pulse sequence for the solid-state CPMAS ^{13}C NMR measurements with the spin-locking (SL) pulse prior to CP.

3. 結果と考察

3.1 DSC測定 (結晶相の成長)

図2に、それぞれの混合溶液から溶媒キャスト法により得られたPVIBEフィルムのDSC曲線を示した。図2Aに乾燥後5日以内、Bに30日後、Cには90日後のDSC曲線を示してある。-20°C付近にはPVIBEの非晶相由来のガラス転移 (T_g) に起因する吸熱エンタルピー変化が観測される。また40°C付近の吸熱ピークはPVIBEの結晶相の融解 (融解温度、 T_m) を示している。

5日以内のDSC曲線を見ると、PVIBE5/5以外では T_m ピークが明確には観測されない。PVIBE5/5においても T_m ピークは非常に小さい。このことは、結晶成長は5日ではほとんど進行していないことを示している。また貧溶媒のメタノール (CH_3OH) が増えると、40°C付近のDSC曲線が盛り上がりを見せていることから (図2A)、貧溶媒が結晶相形成を促進する効果があることが示唆される。30日後、90日後のDSC曲線を見ると、結晶相の融解に起因する T_m ピークが明確に観測されている。同じ混合溶媒の30日後と90日後の T_m ピーク面積強度を比較すると、90日後の方が若干大きい。このことから、時間が経過すると結晶相の大きさが、さらに成長することがわかる。

この T_m ピーク的面積と完全結晶の融解エンタルピーとの比率から結晶化度を求めることが可能である⁴⁾。しかし、PVIBEの完全結晶の融解エンタルピー値は、PVIBEの結晶化度が非常に小さいために結

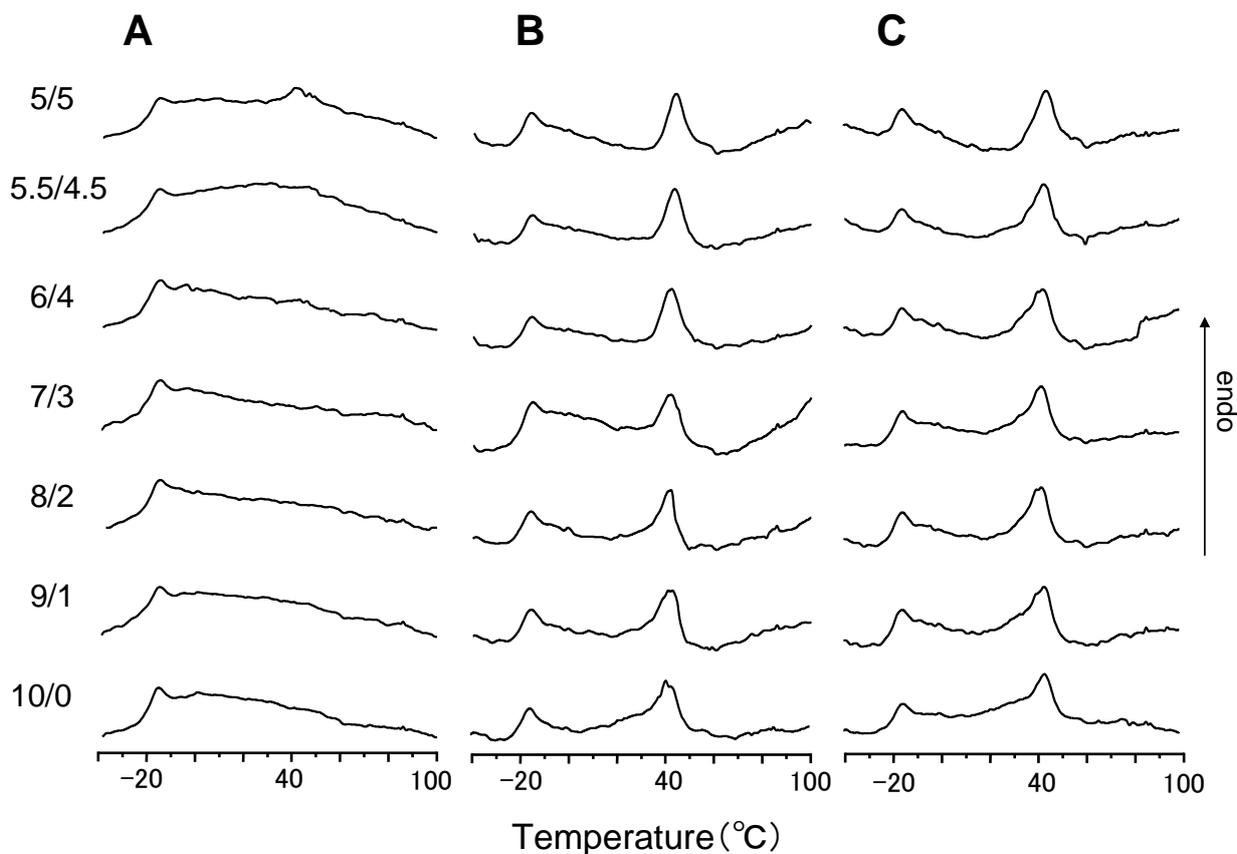


図2 PVIBEフィルムのDSC曲線。A：溶媒キャスト後5日以内、B：30日経過後、C：90日経過後。-20°C付近はPVIBEのガラス転移 (T_g) に起因する吸熱エンタルピー変化。40°C付近のピークは結晶相の融解エンタルピーをあらわす。左横の数値は混合溶媒の比率 ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$)。

Fig. 2 DSC curves of PVIBE; A: 5 days after solvent cast, B: 30 days, and C: 90 days. The enthalpy change at around -20°C represents the glass transition (T_g) and that at around 40°C the melting temperature (T_m) of PVIBE. Each mixed solvent ratio ($\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$) is written at the left-hand side.

晶化度の高い試料を得ることが困難であり、正確に測定することは容易ではない。一方、固体NMR法では結晶化度の直接測定が可能である⁵⁾。そこで、90日後のPVIBEの固体NMRスペクトルから結晶化度を求め、その時の融解エンタルピーとNMRから求めた結晶化度が等価であるとして、それぞれの結晶化度を求めることとした。

3.2 結晶化度の決定

図3に図1のパルスシーケンスでSL = 0.1 μs 、CP = 800 μs に設定して測定した固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルを示した。SL=0.1 μs の場合には、SL時間が非常に短いため、SLパルスを図1から省いたパルスシーケンスの、通常の固体高分解能 ^{13}C CPMAS NMRスペクトルと同等である。図3Aに乾燥後5日以内に

測定したスペクトル、図3Bに90日経過後のスペクトルを示した。

固体高分解能 ^{13}C CPMAS NMRスペクトルでは通常、非晶相由来のピークは構造が無秩序であるため、幅広なピークとして観測される。一方、結晶相は秩序構造を維持しているため、非常にシャープなピークとして観測される。図3をみると、75 ppm付近のエーテル基 (CHOCH_2) 由来と40 ppm付近の主鎖メチレン基 (CH_2) のピークが幅広いブロードなピークにシャープなピークが重なっていることがわかる。これは、非晶相と結晶相が観測されていることを示す。実際、図3Aのこれらシャープなピークは、図3Bではより明確に観察されている。図2のDSCの結果と比較すると、DSCでは5日後から30日後、90日後と T_m ピークが明確に観測され、結晶相の成長が

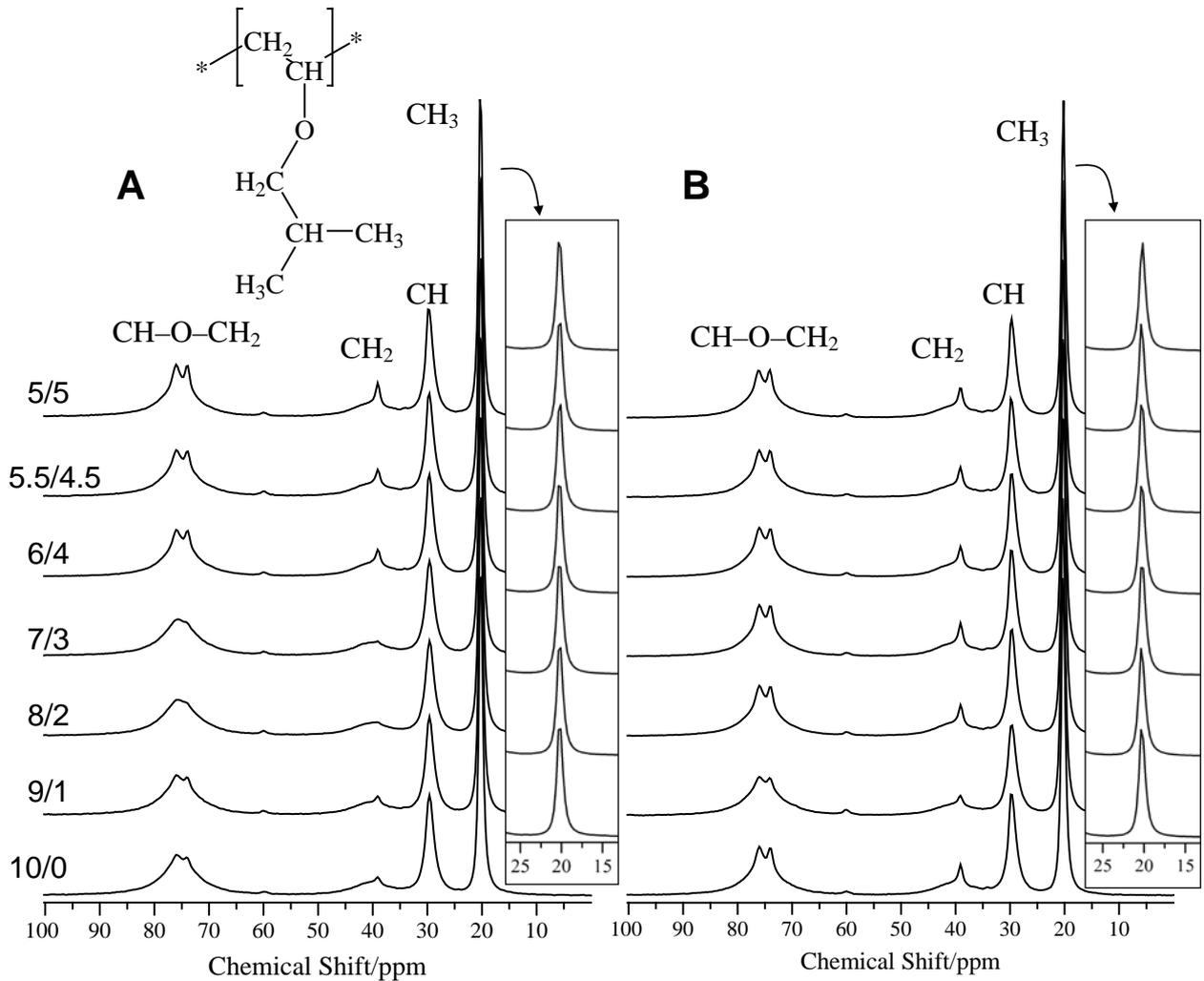


図3 PVIBEフィルムの固体高分解能¹³C NMRスペクトル。左側に混合溶媒の比率 (CHCl₃/CH₃OH) を示した。Aは乾燥後5日、Bは90日経過した時点のスペクトルである。PVIBEの単位ユニットとスペクトルの帰属も示してある。CH₃基領域のスペクトルを拡大して別途示してある。

Fig. 3 Solid-state ¹³C CPMAS NMR spectra of PVIBE dried after 5 days: A and 90 days: B. Each mixed solvent ratio (CHCl₃/CH₃OH) is written at the left-hand side. Expanded spectra of CH₃ region are also shown and assignments are also depicted.

示唆されたが、NMRの測定においても、シャープなピークが5日後のスペクトルよりも90日後のスペクトルにおいて明瞭に測定される。したがって、これらシャープなピークが結晶相由来であることは明らかである。他の残基の側鎖メチン基 (CH、30 ppm 付近) とメチル基 (CH₃、20 ppm 付近) は非晶相と結晶相のピークが明確には区別できないが、これらのピークもブロードなピークとシャープなピークで構成されている (図4で後述)。

図3Aから、乾燥後5日程度では、貧溶媒の比率が高いCHCl₃/CH₃OH = 6/4 - 5/5で、75 ppm付近のピーク

に2本のシャープなピークが明確に観測されている。同様に40 ppm付近のピークにもシャープなピークが観測される。このことは、結晶相がすでに5日程度で形成されていることを示す。図2のDSCの結果からも、PVIBE 5/5の時にはT_mピークが観測されており、貧溶媒が入ると結晶相の形成が促進されるというDSCの結論と一致する。しかしながら、NMRの測定では貧溶媒の比率が低いCHCl₃/CH₃OH = 7/3 - 10/0においても、強度は小さいながらシャープなピークが観測されている。このことは、固体高分解能¹³C CPMAS NMRスペクトルでは、結晶が相を形成し

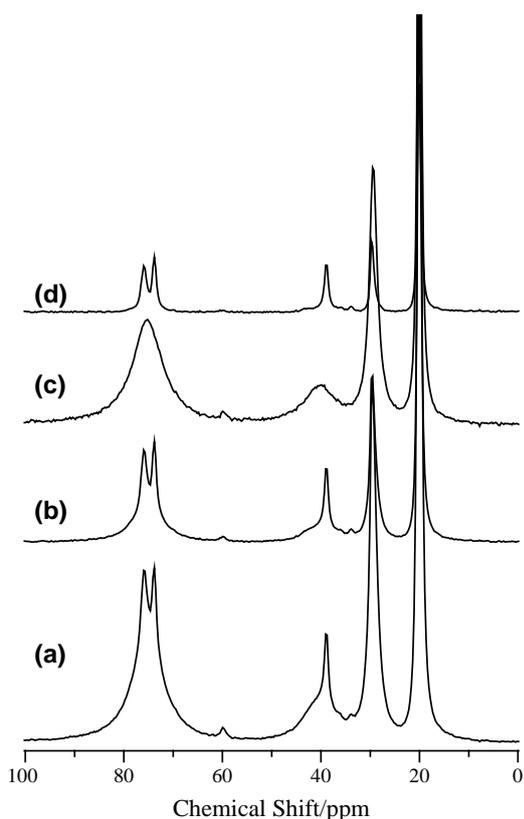


図4 混合溶媒比率 (CHCl₃/CH₃OH) が5/5の溶液から得られたPVIBEフィルムの90日経過した後の固体高分解能¹³C NMRスペクトル。(a): SL = 0.1 μsと(b): SL = 1 msに設定した場合、(c)と(d)は、(a)と(b)の差スペクトルにより得られた非晶相由来のスペクトル(c)と結晶相由来のスペクトル(d)である。

Fig. 4 Solid-state ¹³C CPMAS NMR spectra of PVIBE obtained from the CHCl₃/CH₃OH=5/5 solvent cast method. (a) is measured at SL = 0.1 μs and (b) at SL = 1 ms. (c) is obtained from (a) subtracted by (b) and (d) is from (a) subtracted by (c). (c) represents the non-crystalline (amorphous) phase and (d) the crystalline phase.

ていないような微結晶状態においても観測できることを示しており、DSCでは捕らえることができない微結晶状態のPVIBE鎖を観測できていることを表している。

このブロードなピークとシャープなピークの積分値の比率は結晶化度を示す。結晶化度を求めるために、図1で示されるパルスシーケンスでSL=1 msと設

定して、SLパルス中の緩和時間が短い非晶相を優先的に減衰させた固体高分解能¹³C CPMAS NMRスペクトルを観測した^{6,7)}。

図4(a)にSL = 0.1 μsに設定したとき、(b)にSL = 1 msに設定したときの固体高分解能¹³C CPMAS NMRスペクトルを示した。75 ppm付近と40 ppm付近を強調するため、縦方向を拡大して表示してある。(b)のスペクトルを見ると、シャープな成分はほとんど減衰しないが、ブロードな成分がシャープな成分に比べてより多く減衰していることがわかる。これは、SLパルス中の非晶成分の¹Hスピン-格子緩和時間(回転系の¹Hスピン-格子緩和時間、 $T_{1\rho}^H$)が結晶成分の値よりも非常に短いため、SLパルス中により早く減衰するからである。したがって、(a)のスペクトルと(b)のスペクトルの差スペクトルから結晶相由来成分と非晶相由来成分に分離することが可能である。差スペクトルから得られた非晶相由来のブロードなピーク成分を(c)に、結晶相由来のシャープなピーク成分を(d)にそれぞれ示した。(c)と(d)のスペクトルの和は(a)となる。

結晶化度は、例えば図4(c)と(d)の75 ppm付近のピークの積分値の比率から求めることが可能である。しかしながら、結晶相と非晶相のCP効率が異なるため、積分値を直接比較すると間違った値となる^{5,7)}。そこで、CP時間の両者の依存性を別途測定し、CP = 800 μsのときのCP効率を求めたところ、結晶相が0.725、非晶相が0.371となった。CP法は¹H核から¹³C核へ磁化を受け渡す手法であるが、CP時間中に $T_{1\rho}^H$ の影響があるため、実際にはCP時間中も本来のピーク強度が減衰してしまう。つまり、これらCP依存性の値は、例えば結晶相の場合、CP = 800 μsで強度1であるピークが0.725になって観測されているということを示している。したがって、結晶化度を求める際には、実測の積分値をこれらCP依存性の値で除算して求めた値を用いた。求めた値を表1に示してある。

一方、DSCで観測した融解エンタルピーの値から結晶化度を求めるためには、完全結晶の融解エンタルピーの値を知る必要があることはすでに述べた。しかし、完全結晶の融解エンタルピーの値は知ることはできないため、本研究では、NMR法から求めた結晶化度で最も高い値を示した、PVIBE5/5の90日後の結晶化度13%と、そのときのDSCから得られた融解エンタルピーの値が等価であると仮定し、DSCから結晶化度を求めた。そのようにして求めた結晶化度の値も表1に示した。このようにして求めた場合、

表1 CHCl₃/CH₃OH混合溶媒からキャストして得られたPVIBEフィルムの結晶化度[†]

Table 1. Estimated degree of crystallinity[†] for the PVIBE film cast from the various CHCl₃/CH₃OH solutions

CHCl ₃ /CH ₃ OH	10/0	8/2	7/3	6/4	5.5/4.5	5/5
5 days (DSC)	0	0	0	0	2	5
5 days (NMR)	4	2	2	8	9	12
30 days (DSC)	7	9	9	12	12	12
90 days (DSC)	9	11	13	13	13	13 ^{††}
90 days (NMR)	9	10	11	12	13	13 ^{††}

[†]: The crystallinity obtained from DSC is estimated from $\Delta H_m/\Delta H_m^{100} \times 100$.

^{††}: The enthalpy value of the complete crystallite (ΔH_m^{100}) is calculated on the assumption of which the crystallinity obtained from NMR after 90 days is comparable to the enthalpy measured by DSC after 90 days.

PVIBEの完全結晶における平衡融解エンタルピーは 22.5 Jg⁻¹ (2.25 kJmol⁻¹) となる。この値は、一般のポリマーの融解エンタルピーの値としては合理的な値であるが、ポリエチレン (4.1 kJmol⁻¹) などと比べると若干低い⁴⁾。

ここで、結晶相と非晶相を T_{1p}^H の違いで分離できたことから、微結晶の大きさを推定可能である。 T_{1p}^H の観測中にスピン拡散が働けるぐらいのドメインの大きさは、2 – 5 nm以内と推定される⁸⁾。結晶相と非晶相で異なる値として観測されていることから、結晶相は5 nm以上の大きさを持つと言える。また、実験系の¹Hスピン-格子緩和時間 (T_1^H) では、結晶相と非晶相に値の違いが観測されなかった。このことは、20 – 50 nmより各相が小さいことを示している。したがって微結晶の大きさは、10 nm程度の相溶性を認識できるDSCの観測にかからないという事実とあわせて考えれば、少なくとも10 nmより小さいドメインを形成しており、5 – 10 nm程度の大きさと考えるのが妥当といえる。

表1から、90日後のNMRから求めた結晶化度とDSCから求めた結晶化度が、ほぼ一致していることがわかる。また、貧溶媒のメタノールが増加するにつれて9%から13%へ徐々に結晶化度が増加することも一致する。これらのことから、良溶媒から得られたフィルムの場合、微結晶が生成するまで時間がかかることがわかる。貧溶媒が多い場合には、溶液中において溶けた状態に見えても、分子レベルでは

完全な無秩序状態となりえず、フィルムにキャストした時点である程度の微結晶になりやすい秩序構造が保たれていることが示唆される。このことは、5日後のDSCでは同じく結晶化度0%と算出されたPVIBE10/0からPVIBE6/4を比べてみてもわかる。30日後では7%と12%となり、5%もの差が生じている。このことから、貧溶媒が微結晶を早期に作成する秩序構造の保持に役立っていることが支持される。

また、5日後のデータでは、DSCでは結晶相由来の T_m ピークが観測されないため、PVIBE10/0からPVIBE6/4の試料では、結晶化度が算出できないが、NMR法からPVIBE10/0においても4%の結晶を検出できていることがわかる。CHCl₃/CH₃OH = 10/0 – 6/4の混合溶媒比率の範囲では、DSCで T_m ピークが観測されていないことから、相として検出されるドメインの大きさに満たない微結晶状態で存在していることが示唆される。さらにCHCl₃/CH₃OH = 5/5では、DSCで5%、NMRで12%の結晶化度として算出されている。これは、実際のDSCでも観測可能な結晶相が5%であり、それ以外の微結晶成分が7%存在し、この7%が時間をかけて成長して最終的に12~13%の結晶相となると考えられる。

3.3 結晶成長の後期過程の溶媒効果

表1のDSCから得られた乾燥後30日から90日が経過した結晶化度のデータを見ると、貧溶媒が多い混合溶媒から得られたPVIBEの結晶化度の増加はほと

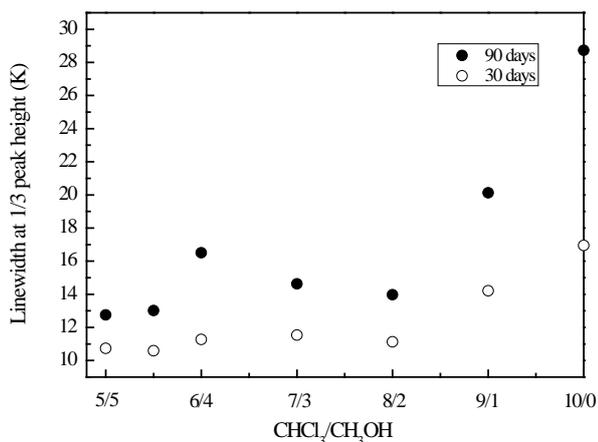


図5 T_m ピークの1/3の高さの線幅と混合溶媒の比率の関係。○：30日後、●：90日後。

Fig. 5 Linewidth at 1/3 height of T_m peak vs. mixed solvent ratio. ○: 30 days and ●: 90 days.

んどないが、良溶媒が多いPVIBE10/0からPVIBE7/3では2%程度増加している。わずか2%ではあるが、図2をみると、 T_m ピークの線幅が若干広がっている。そこで、 T_m ピークの線幅と混合溶媒との関連を調べるため、図5に T_m ピークの高さ1/3の線幅を混合溶媒比に対してプロットした。30日後の線幅は、 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10/0 - 8/2$ の範囲まではほぼ同じであるが、9/1、10/0となると広がるのがわかる。また、90日後の線幅は、すべての混合溶媒比において広がるが、 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 10/0 - 8/2$ では、その幅は約2 Kと狭く、9/1や10/0と貧溶媒が極端に少なくなると、6~10 Kと大幅に増加している。 T_m ピークの強度は結晶相が増加すれば増加するが、線幅は、微結晶の量や秩序性の欠如により増加する⁴⁾。結晶相は時間をかけて成長するが、図5の結果は、良溶媒のみで得られたPVIBEの結晶成長は必ずしも秩序だっているわけではなく、時間が経過して微結晶が多量にできて成長したため、無秩序な状態であらゆる方向に成長していることが予想される。このような無秩序構造は、通常の1次元の固体NMRスペクトルでは観測されない。結晶相の秩序性の欠如は熱的なゆらぎとして捕らえられるため、DSCで顕著に観測されたものと考えられる。貧溶媒が多く存在する状態では、溶液中においても秩序構造がある程度保持され、溶媒キャストした時点でその秩序構造を中心に結晶が成長することから、線幅の増大は顕著に観測されず、ピーク強度の増加のみ観測されたものと考えられる。

4. まとめ

PVIBEの結晶相成長の貧溶媒効果を固体高分解能¹³C CPMAS NMR法とDSC法を用いて検討した。貧溶媒が多く存在すると初期の秩序構造形成が促進され、その結果、結晶成長が速くなることが示された。良溶媒が多く存在する溶媒から得られたPVIBEフィルムでは、初期の秩序構造が欠如しており、その結果、結晶の成長が遅いと考えられる。つまり、同じ結晶化度でも結晶の秩序性に違いが生じることが示唆された。また、DSC法のみでは結晶化度を求めることが困難な場合が多いが、固体NMR法と組み合わせることで完全結晶（平衡）の融解エンタルピーを求めることができることを示した。

参考文献

- 1) A. Pines, M.G. Gibby, and J.S. Waugh, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**[2], 569.
- 2) J. Schaefer, E.O. Stejskal and R. Buchdahl, *Macromolecules*, 1975, **8**[3], 291.
- 3) A.E. Bennet, C.M. Rienstra, M. Auger, and K.V. Lakshmi, R.G. Griffin, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**[16], 6951.
- 4) 高分子学会編, 「高分子実験学17 高分子の固体構造2」, 共立出版(1984), Chapter 6, pp. 303-329.
- 5) A. Asano, C. Tanaka, and Y. Murata, *Polymer*, 2007, **48**[13], 3809-3816.
- 6) D.L. VanderHart, A. Asano, and J.W. Gilman, *Macromolecules*, 2001, **34**[12], 3819-3822.
- 7) D.L. VanderHart, A. Asano, and J.W. Gilman, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**[10], 3781-3795.
- 8) Asano, A.; Takegoshi, K. In *Solid State NMR of Polymers*; Ando, I., Asakura, T., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam, The Netherlands, 1998; Chapter 10, pp 351-414.