総説

固体高分解能 ^{13}C NMRによる ポリエチレンの構造解析

安藤 勲^{*1}・山延 健^{*2}

1. はじめに

最近、固体高分解能 NMR の開発により固体における高分子の NMR スペクトルを溶液中で測定したときと同じような微細な構造をもった高分解能スペクトルが得られるようになった¹⁾。長らく溶液または液体のみで行われてきた高分解能 NMR が固体でも可能になったことは固体における構造などの有益な情報が得られ意義深い。本総説の目的は固体高分解能 ^{13}C NMR の原理を簡単に述べ、ポリエチレンの構造解析に応用した最近の成果を展望することである。

2. 固体高分解能 ^{13}C NMR の原理

固体 NMR 自身は NMR そのものの歴史であり、古いものであるが、液体及び溶液における高分解能 NMR と異なり、異なった化学的環境にある核種の挙動が識別できないことから適用範囲が限られていた。これは固体におけるスペクトル線幅(～数 10 kHz)が液体及び溶液の線幅(～数 Hz)に比べて著しく広いためである。この線幅の広がり(起因は、i) 固体では核の運動が極端に制限されているために核同志の磁気双極子-双極子相互作用による局所磁場(～数 10 kHz)が平均されてゼロにならないこと、ii) 化学シフト異方性(^{13}C の場合: 数 kHz～数 10 kHz)による²⁾)。もし、技術的に磁気双極子-双極子相互作用による局所磁場と化学シフト異方性を消去できれば固体のスペクトルは液体または溶液のスペクトルのように高分解能の状態を観測できることになる。このように固体でも高分解能スペクトルを観測できるように開発された技術が交差分極-マジック角回転法(Cross Polarization-Magic Angle Spinning Tech-

nique: CP-MAS 法と略)である。本章ではこの技術の原理を簡単に述べる。

磁気モーメントをもった核は微少な磁石として振舞い周囲の核に局所磁場を生ずる。いま注目している核を ^{13}C (天然存在比: 1.1%)とすると、希薄な ^{13}C の周囲は主として ^{12}C 、 ^1H のような核種によって占められることになる。 ^{12}C は磁気モーメントをもっていないので局所磁場を誘起しない。しかし、 ^1H は磁気モーメントをもっているために注目している ^{13}C に対して局所磁場を誘起し、 ^{13}C の線幅の広がり(起因となる。この局所磁場を除去するためには ^{13}C - ^1H 磁気双極子-双極子相互作用を消去すればよい。これは強い高周波磁場を ^1H スピンの系に照射(^1H デカップリング)すれば実現される。すなわち、 ^1H スピンを高周波磁場により高速回転させて ^{13}C 核における局所磁場をゼロに平均する。しかし、 ^{13}C の天然存在比が低いために信号対雑音(S/N)比が小さく、また固体中の ^{13}C のスピングリッド緩和時間が極めて長い場合が多いので通常の測定法ではスペクトルを得るのに多大な時間を要し、実際上問題が生ずる。この問題は CP 法によって解決された。すなわち、 ^{13}C - ^1H 磁気双極子-双極子相互作用を通じて両スピン間においてエネルギー交換が可能になるように条件を設定し、 ^1H デカップリングを行うことにより ^{13}C - ^1H 磁気双極子-双極子相互作用を消去し、かつ S/N 比を向上させるのが CP 法である。この CP 法を用いても、スペクトルの線幅はまだ広い。これは化学シフト異方性によるもので、次に述べる MAS 法によって除去できる。

本来、化学シフト(σ)は 2 階テンソル量で、核に印加されている磁場の方向に依存する³⁾。このテンソルは三つの主値 σ_{11} 、 σ_{22} 、 σ_{33} で特徴づけられる。多結晶及び無定形固体では分子軸と磁場方向の間の角度はあらゆる値をとるので図 1(a)に示したような粉末スペクトルを与える。この粉末スペクトルの中に主値 σ_{11} 、 σ_{22} 、 σ_{33} の情報が含まれている。しかし、分子中に化学シフトの異なるいくつかの核が存在しているときは、これらの核のシグナルが重なり、特徴のない線幅の広いスペクトルとなって詳細な情報を得ることがしばしば困難となる。

Structural Analysis of Polyethylene by Solid State High Resolution ^{13}C NMR

ISAO ANDO and TAKESHI YAMANOBE
Department of Polymer Chemistry, Tokyo
Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku,
Tokyo

東京工業大学高分子工学科 助教授(工博)^{*1}、大学院
博士課程^{*2}

図1 粉末スペクトル(a)及びCP/MAS
スペクトル

化学シフト異方性による線幅の広がりには磁場方向と試料の回転軸となす角 β の関数 $3\cos^2\beta-1$ に比例している⁴⁾。したがって、 $3\cos^2\beta-1=0$ となる角度 $\beta=54.7^\circ$ (マジック角)を選び、試料を3~4 kHzの速さで回転させることによって図1 (b)に示したように化学シフト異方性を消去できる。

3. ポリエチレンの構造解析

ポリエチレンは単純な CH_2 の繰り返し単位からなる高分子鎖で、C-C結合のまわりにトランス(T)及びゴーシュ(GとG')コンホメーションをとるために種々の形態をとることが可能である。このために、結晶化する条件によってしばしば複雑な構造をとる。このような試料の構造について、古くからX線回折、電子線回折、IR、中性子回折などによって研究されてきた。しかし、単結晶ポリエチレンの構造一つとりあげてもまだ未解決の問題が多い。最近、新しい研究手段となった固体高分解能NMRにより、ポリエチレンの構造をどこまで解明してきたかを紹介する^{8~10)}。

ポリエチレンの固体構造を巨視的及び微視的に分けて考えることは便利である。まず、巨視的構造について述べる。ポリエチレンの構造は結晶領域と非晶領域に分けることができる。図2に単結晶(SC)ポリエチレン及び融液から結晶化した(MQ)ポリエチレンの ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを示した。SCポリエチレンのスペクトル(c)には33 ppm 付近に1本の鋭

いピークのみが現われているが、MQポリエチレンのスペクトル(b)には33 ppm 付近の主ピーク(I)と高磁場側の小ピーク(A)が現われている⁹⁾。MQポリエチレンには磁気的環境の異なる2種類の炭素が存在していることがわかる。VanderHart^{5,6)}らは、ピークAに寄与する炭素はピークIに寄与する炭素より著しく運動性がよいことを見出し、ピークI及びピークAはそれぞれ結晶領域及び非晶領域に存在する炭素に帰属した。したがって、ピークの面積比は結晶領域と非晶領域の存在比になる。しかし、厳密にはCPによる強度の向上が運動性によって変化するので定量的な議論には注意が必要である。VanderHart⁶⁾はポリエチレンについてCPによる強度の向上の割合を調べたのちに結晶領域と非晶領域の存在比を評価し、この値が密度測定法から求めた値とよい一致を得ている。

次に、微視的構造について議論を進めよう。結晶領域及び非晶領域の構造についての情報は ^{13}C 化学シフトの解析から得ることができる。有力な方法として、 ^{13}C 化学シフトを評価するのに簡便なGrant-Paul経験則^{11,22)}がある。この経験則を簡単に説明すると、注目する炭素に対して r 位の原子がゴーシュにあるとき、その炭素の化学シフトはトランスにあるときより約5.3 ppm 高磁場シフトするということが飽和炭化水素で見い出されている(r 効果)。さて、この経験則を用いてポリエチレン

図2 環状パラフィン $\text{C}_{64}\text{H}_{128}$ (a, a'), 融液から結晶化させたポリエチレン(b, b', b'')及び単結晶ポリエチレン(c, c')の50MHz ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

の微視的構造を解析した例を述べる。X線回折などの研究からポリエチレンの結晶領域はトランス・ジグザグ構造、また非晶領域はゴーシュ・コンホメーションを部分的に含む構造であることが知られている。このことから、MQ ポリエチレンの主ピークはトランス・ジグザグ構造の炭素に起因することがわかる。また、トランス・ジグザグ構造をとる n -パラフィンの化学シフトの比較からこの帰属が妥当であることがわかる(表 1)。高磁場側の小ピークの出現はゴーシュ・コンホメーションに関連した炭素に由来することが Grant-Paul 経験則によりわかる。Grant-Paul 経験則は、ゴーシュ・コンホメーションをとる炭素がトランス・コンホメーションをとる炭素より 5.3 ppm 高磁場シフトすることを予測しているが、実測では 2.3 ppm しか高磁場シフトしていない。この差は次のようなことを考えることにより説明できる。小ピークに関連している炭素は運動性がよいためにトランスとゴーシュ間を移動していると、観測される化学シフトは両者のコンホメーションの平均値となる。トランスとゴーシュのコンホメーション・エネルギー差は 500~600 cal/mol¹⁸⁾であることが知られており、この値を用いて小ピークの ^{13}C 化学シフトを計算してみると主ピークから約 2.3 ppm 高磁場シフトすることになり上記の実測値とよく一致している。しかし、運動が凍結されているとゴーシュ・コンホメーションの炭素はトランス・コンホメーションの炭素に比べて 5.3 ppm 高磁場に現われる。このことに基づいて単結晶ポリエチレンの fold 構造について解析してみよう。

表 1 固体環状パラフィン、 n -パラフィン及びポリエチレンの ^{13}C NMR 化学シフト及び結晶構造^{b)}

試 料	結晶構造	^{13}C 化学シフト ^{a)} δ / ppm
環状パラフィン		
$\text{C}_{90}\text{H}_{72}$	三斜晶系	34.0
$\text{C}_{40}\text{H}_{80}$	三斜晶系	33.5
$\text{C}_{48}\text{H}_{96}$	三斜晶系	33.7
$\text{C}_{84}\text{H}_{128}$	三斜晶系	33.8
$\text{C}_{80}\text{H}_{160}$	三斜晶系	34.0
	平均値	33.8
$\text{C}_{160}\text{H}_{320}$	斜方晶系	32.9
n -パラフィン		
$n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$	斜方晶系	33.0
$n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$	斜方晶系	33.0
$n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$	斜方晶系	32.8
ポリエチレン	斜方晶系	32.9
	平均値	32.9

a) TMS 基準

b) Ref. 12

単結晶ポリエチレンの fold 構造については三つのモデルが提出されている。すなわち、図 3 に示した a) sharp fold¹⁴⁾, b) switch board¹⁶⁾ 及び c) loose loop¹⁶⁾ である。これらのモデルのどれが実際のポリエチレンの fold 構造を表わしているか現在でもまだ決定的な結論が得られていない。この問題に対して ^{13}C CP-MAS NMR によりどのようにアプローチできるか述べる。SC ポリエチレン及び MQ ポリエチレンのスペクトル(図 2 (b), (c))を拡大したものを図 2 (b', b''), (c') に示した⁹⁾。主ピークの約 5 ppm 及び約 10 ppm 付近に 2 本の小さなピーク(Ⅱ, Ⅲ)が出現していることがわかる。後で述べるように、これらの小ピークは fold 構造について有益な情報を与える。これらのことを詳細に解析するための有力なアプローチとして環状パラフィンを用いることが著者ら⁹⁾ 及び Cantow ら¹⁰⁾ によって行われた。炭素数の大きな環状パラフィンの構造は図 4 に示すようにトランス・ジグザグ構造と fold 構造の部分から成っている¹⁷⁾。したがって、環状パラフィンは sharp fold のモデルになる。図 4 に示した構造からわかるように fold 構造は GGTGG コンホメーションをとり、 C_1 と C_4 , C_1 と C_8 ,

図 3 単結晶ポリエチレンの fold 構造のモデル
(a) sharp fold, (b) switch board, (c) loose loop

図 4 環状パラフィンの構造, Ref. 17

C'_1 と C'_4 , C'_1 と C_3 は互いにゴーシュ位にある。したがって、 C_3 , C'_3 , C_4 , C'_4 は r 効果を受け、また C_1 , C'_1 は 2 倍の r 効果を受ける。このことから、 C_3 , C'_3 , C_4 , C'_4 はトランス・ジグザグ鎖の炭素より 5.3 ppm 高磁場に現われ、また C_1 , C'_1 は 10.6 ppm 高磁場に現われることが予想される。さらに、これらの 2 本のピークの強度比は 2 : 1 になることが予想される。炭素数 64 本の環状パラフィンの ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを図 2 (a, a') に示した^{8,9)}。実測のピーク I, II, III の化学シフト及び強度は上記で予測した値とよく一致している (ピーク II は僅かに 2 本に分裂している。これは (C_3 , C'_3) と (C_4 , C'_4) の受ける r 効果の値が異なることによる)。ピーク II, III の存在が SC ポリエチレン及び MQ ポリエチレンのスペクトルに観測されれば sharp fold 構造の存在が立証できる。単結晶ポリエチレン及び MQ ポリエチレンのこの部分に注目して注意深く測定したのが図 2 (b', b'') 及び (c') のスペクトルである。環状パラフィンにおいて観測されたピーク II, III の位置にピークが出現している。このことから SC ポリエチレン及び MQ ポリエチレンに sharp fold 構造が存在することが確認された。ピーク I, II, III の強度から SC ポリエチレンのラメラの厚さが 125 Å であることが見積られた^{9,18)}。MQ ポリエチレンの構造は、ピーク I, II, III, A の存在に基いて推論すると図 5 のようになる。

次に、化学シフトによりポリエチレンの結晶構造の情報がどのように得られるかを述べよう。表 1 にポリエチレン、 n -パラフィン及び環状パラフィンのトランス・ジグザグ構造の炭素の化学シフト値と X 線回折から得られた結

晶構造を示した¹²⁾。環状パラフィン ($\text{C}_{160}\text{H}_{320}$ を除く) は三斜晶系をとり、ポリエチレン、 n -パラフィン及び環状パラフィン $\text{C}_{160}\text{H}_{320}$ は斜方晶系をとる¹⁹⁾。三斜晶系をとるものの化学シフトの平均値は約 34 ppm である。一方、斜方晶系をとるものの化学シフトの平均値は約 33 ppm である。結晶構造の違いが化学シフトにおいて約 1 ppm の差として現われている。三斜晶系と斜方晶系の大きな違いは単位格子に含まれるポリエチレン鎖の C-C-C 面の向きが互いに平行¹⁷⁾ であるか垂直²⁰⁾ であるかという点である。VanderHart ら²¹⁾ は超高分子量ポリエチレンの延伸試料について ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルを測定し、C-C-C 面が互いに平行な単斜晶系ポリエチレンの化学シフトが C-C-C 面が互いに垂直な斜方晶系ポリエチレンの化学シフトに比べて約 1.4 ppm 低磁場に現われることを報告しており、上記の結果と一致している。このように、結晶構造についての情報を ^{13}C 化学シフトを解析することにより得ることができる。また、固体物理でよく知られているバンド理論を用いて理論面から化学シフトの結晶構造依存性の研究も進められている¹⁹⁾。

以上、ポリエチレンの固体構造解析に固体高分解能 NMR が有力な手段であることを述べた。従来の固体高分解能 NMR の測定は室温のみしか行うことができなかったが、最近温度可変できる技術が開発され^{1d)}、今後ポリエチレンのみならず種々の高分子に応用されて数多くの成果が期待できる。

文 献

- 1) a) M. Mehring, 'High Resolution NMR Spectroscopy in Solid', Springer-Verlag, Berlin, 1976
- b) U. Haeblerlen, 'High Resolution NMR in Solids - Selective Averaging', Academic Press, New York, 1976
- c) J. Schaefer and E. O. Stejskal, 'Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy Vol. 3', Ed. G. C. Levy, Wiley-Interscience, New York, 1979
- d) C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 201 (1982)
- e) 斎藤 肇, 油化学, **32**, 57 (1983)
- 2) C. P. Slichter, 'Principle of Magnetic Resonance', Springer-Verlag, Berlin, 1980
- 3) I. Ando and G. A. Webb, 'Theory of NMR Parameters', Academic Press, London, 1983
- 4) E. R. Andrew, 'Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Vol. 8 Part 1', Pergamon Press, Oxford, 1971
- 5) W. L. Earl and D. L. VanderHart, *Macromolecules*, **12**, 762 (1979)

図 5 ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル解析に基づいて提案された、融液から結晶化したポリエチレンの構造, Ref. 19

a (トランス・ジグザグ) はピーク I, b (sharp fold) はピーク II+III, c (loose loop) はピーク A に寄与している。

- 6) D. L. VanderHart, *J. Magn. Res.*, **44**, 117 (1981)
- 7) R. Kitamaru, F. Horii and K. Murayama, *Polym. Bull.*, **7**, 583 (1982)
- 8) I. Ando, T. Yamanobe, T. Sorita, T. Komoto, H. Saito, K. Deguchi and M. Imanari, *Macromolecules*, **17**, 1955 (1984)
- 9) I. Ando, T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, H. Sato, K. Deguchi and M. Imanari, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, (1985) 印刷中
- 10) H.-J. Cantow, D. Emeis, W. Gronski, A. Hasenhindl, D. Lansberg, M. Möller and Y. Shahab, *Makromol. Chem., Suppl.*, **7**, 63 (1984)
- 11) I. Ando and T. Asakura, *Ann. Rept. NMR Spectroscopy*, **10A**, 81 (1980)
- 12) T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, I. Ando, H. Sato, K. Deguchi and M. Imanari, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **5**, 657 (1984)
- 13) P. J. Flory, 'Statistical Mechanics of Chain Molecules', Interscience, New York, 1969
- 14) A. Keller, *Phil. Mag.*, **2**, 1171 (1959)
- 15) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2857 (1962)
- 16) E. W. Fischer and R. Lorenz, *Kolloid Z. & Z.*, **189** (1963)
- 17) B. A. Newman and H. F. Kay, *Acta Cryst.*, **24**, 615 (1968)
- 18) I. Ando, T. Sorita, T. Yamanobe, T. Komoto, H. Sato, K. Deguchi and M. Imanari, *Polymer*, 印刷中
- 19) T. Yamanobe, I. Ando, T. Sorita, T. Komoto and H. Sato, *J. Mol. Structure*, 印刷中
- 20) C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 482 (1939)
- 21) D. L. VanderHart and F. Khoury, *Polymer*, **25**, 1589 (1984)
- 22) A. E. Tonelli and F. C. Schilling, *Acc. Chem. Res.*, **14**, 233 (1981)

(昭和60年3月26日受理)

繊維学会 支部紹介 (60年度)

関東支部	〒152	東京都目黒区大岡山 2-12-1
東京工業大学工学部内
支部長 飯島俊郎	(電話 03-726-1111 内2128)
東海支部	〒501-11	岐阜市柳戸 1-1
岐阜大学工学部内
支部長 黒崎新也	(電話 0582-30-1111 内4310)
北陸支部	〒910	福井市文京 3-9-1
福井大学工学部内
支部長 清水融	(電話 0776-23-0500 内665)
関西支部	〒611	京都府宇治市五ヶ庄
京都大学化学研究所・稲垣研究室内
支部長 物延一男	(電話 0774-32-3111 内2135)