「キャラクタリゼーションの新しい展開」特集

 ^1H パルスNMR

佐藤 和夫

1. はじめに

^1H パルスNMRは固体状態にある物質の ^1H 核を対象とした広幅の高出力NMR法である。高分子や多くの化合物が水素原子を含んでおり、 ^1H 核の検出感度が高いため適用範囲は広い。情報は静磁場および回転磁場系でのスピン格子緩和時間 T_1 、 $T_{1\rho}$ 、スピン-スピン緩和時間 T_2 、線幅等の緩和現象の時定数というデジタルの形で得られる。緩和を生ずるスピン間の相互作用は系の分子運動や凝集構造の変化によって変調を受ける。緩和時間の測定から系の状態の情報を引き出すのが解析の主な手法である。本法は歴史も古く測定も簡便であるにもかかわらず、高分解能NMRほど普及しない原因はデジタル情報のためではないかと考えられる。後述するように最近ではFree Induction Decay (FID)のフーリエ変換によりFTスペクトルがアナログ情報として容易に得られるようになった。

パルスNMRの原理や測定法等は紙面の都合上省略し、成書¹⁾にゆずる。分子運動、側鎖や主鎖の緩和、高分子のからみ合いや運動性の異なる相の分離に関する研究等多くの応用が行われているが、これらについては成書や他の解説²⁾を参照されたい。ここではスピン拡散とFTスペクトルの応用について述べたい。前者は従来緩和時間の物理的内容をあいまいにすると敬遠されてきたが、最近この現象を積極的に利用しブレンドの相溶性や多相高分子の相構造の定量化を行おうという研究が多く見られる。FTスペクトルは単にアナログ的というだけでなく、緩和時間やFIDでは得られない(見逃してしまう)情報を与えてくれる。双極子分裂が生ずる高分子液晶系を例にその有用性について述べる。

2. スピン拡散現象の応用

2.1 スピン拡散

隣接した核のエネルギー状態の交互反転によってスピンエネルギーが空間的に流れる現象である。核の双極子相互作用によって誘起されるため、核間の距離依存性がきわめて大きい。したがって注目している分子のごく近傍の知見が得られる。また拡散速度、拡散モードの解析からドメインの大きさ、形状に関する情報を引き出す事も可能である。図1に示すようなA、B成分の複合系を考える。両スピン間に相互作用がなければ(バルブが閉じている)、それぞれのエネルギーは固有の時定数 T_{1A} 、 T_{1B} で格子へ流れる。一方両者が空間的に接近し、相互作用があれば、スピン拡散が起き緩和時間は変調を受ける。相互作用が強くスピン拡散が十分に生じ、かつAからの放出が支配的($T_{1A}^{-1} \gg T_{1B}^{-1}$)であれば、複合系の緩和時間は平均化され単一となる。相互作用が弱い場合はすべての部分で流れが生じ、緩和時間は変調を受けるが二つ存在する。なお拡散は T_2 過程であるため固体では T_1 過程よりずっと速い。拡散モードは後述するGoldman-Shenの三重パルス法で観測できる。

2.2 相溶性の評価

図2はs-ポリメチルメタクリレート(PMMA)とポリ塩化ビニル(PVC)の60/40のMEKキャストブレンド

図1 スピンエネルギーの流れ

^1H Pulsed NMR

筆者紹介 KAZUO SATO, IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD., 出光石油化学(株)樹脂研究所 主任研究員

筆者は、核磁気共鳴NMR、特にパルスNMRを用いて、多くの高分子、繊維の構造ならびに物性を、主として分子運動の観点から精力的に研究されておられる。

本稿では、 ^1H パルスNMR法の高分子、繊維への応用に関する最近の話題について、研究例をもとに紹介していただいた。

図2 s-PMMA/PVC (60/40)の T_1 挙動³⁾
(40 MHz, 0°C)

○: 混合物, 長時間側がPVCに対応
●: ○から直線部分を引いたプロット, s-PMMA
□: キャストブレンドの T_1

ドと小片の混合物のスピ格子緩和挙動である³⁾。混合物ではs-PMMAとPVCに固有な緩和時間 T_{1S} , T_{1L} が観測されたが、キャストブレンドでは T_1 は単一となり両者間にスピ格子拡散が生じている事が分かる。時間 τ 内の拡散距離 r は、 $\langle r^2 \rangle^{1/2} = (6D\tau)^{1/2}$ で表わされる。 D は拡散係数で 10^{-12} cm² s⁻¹程度である。 T_1 の時間スケール内で平均化が起ることから τ として T_1 の実測値を代入し、 $r \approx 120$ Åと大まかな見積りができる。キャストフィルムは相溶状態にあり相構造が存在しても約120 Å以下であると言えよう。ところが同一試料の $T_{1\rho}$ を測定すると二つの $T_{1\rho}$ が観測された。このことは、上式の τ に $T_{1\rho}$ の値約 10^{-2} sを代入し $r \approx 25$ Åを得るが、25 Å程度のスケールから見るとブレンドは不均一である事を意味している。PMMAとスチレン-アクリロニトリル共重合体でも同様な結果が得られた⁴⁾。我々は⁶⁾ポリカーボネート(PC)とポリエチレンテレフタレート(PET)のブレンドの T_1 を測定し、この系が部分相溶系であり相溶状態がPETの結晶化やブレンドの成形条件によって変化する事を見出した。

以上の例は異種高分子間のスピ格子拡散を間接的かつ全体としてとらえており、鎖のどの部分が接近し、相互作

用しているかの間には無力である。Ernstら⁶⁾は2次元NMRとMAS法を併用したMREV-8パルス法を組み合せ、トルエンキャストしたポリスチレン(PS)とポリビニルメチルエーテル(PVME)ブレンドの測定を行った。PSのフェニル基とPVMEのメチン、メトキシ基間にスピ格子拡散が起っており、両グループが立体的に近接した状態にある事が分かった。その後彼等⁷⁾はMAS併用MREV-8パルス法を基本とした選択的反転回復法、選択的飽和回復法を開発した。この方法により芳香族プロトンとメチン、メトキシプロトン間のスピ格子拡散が定量化でき、両プロトングループ間の飽和移動の結果から相溶状態をより詳細に記述することができた。すなわちトルエンキャストブレンド(50/50 wt%)は三相(ホモポリマー相, 混合相)を仮定すると実験結果を説明できた。各相の割合は、PS相-8.5%, PVME相-12.5%, 混合相-79%, 混合相中のPS-64%, PVME-36%であった。

Ernst等の結果は非常にエレガントであるが、技術的に困難な点が多く市販の装置では簡単に測定できない。異種高分子間の相互作用する部分等の細かい点に眼をつむれば、測定が容易な T_1 , $T_{1\rho}$ の測定で充分相溶性が判断できるし、緩和速度の増加率等によって定量化も可能である。この方法の欠点はそれぞれの高分子の緩和時間が少なくとも2~3倍程度以上異なる事が必要で、室温でこの条件が満たされない時は、ブレンドの状態が変わらない温度域で緩和時間の測定を行い条件を満たす温度をさがす必要がある。

2.3 相構造の評価

スピ格子拡散を観測するパルス法は次の三重パルス法⁸⁾が基本である。

$$90_x(1) - t_0 - 90_x(2) - \tau - 90_x(3)$$

この方法は成書にもあまり記述されていないので簡単に説明する。A, Bスピンの複合系で $T_{2A} > T_{2B}$ の場合を考える。第1パルスですべての磁化をx-y面内に倒す。 t_0 はpreparation timeでA磁化は残っているが、B磁化は速い横緩和によりほぼ消失するように選択する。第2パルスで残ったA磁化をz方向にもどす。mixing time τ 内でAからBへ磁化が流れるが、回復した磁化を τ の関数として第3パルスで観測すれば磁化の回復の様子、スピ格子拡散の挙動が分かる。図3に急冷および徐冷した直鎖状低密度ポリエチレンの結晶相の磁化の回復を例に示した⁹⁾。 $t_0 = 30$ μsでmobile相から磁化が流れて行く。 t_0 を変える事により種々のエネルギーの流れを観測することもできる。相構造の知見を得る原理は、拡散のモードすなわち種々の相の磁化の時間変化を観測し、相構造を仮定して拡散方程式によるシミュレーションを

図3 LLDPEの結晶相の磁化の回復挙動

A: 熱処理, Q: 急冷試料
($t_0 = 30 \mu s$, $30^\circ C$, $90 MHz$)

行うことである。

Havens ら¹⁰⁾はMREV-8パルス法を組み合わせた改良法によりPET繊維のスピン拡散実験を行った。相構造については図4に示した3つのモデルを仮定した。ここでA:運動相, B:束縛された非晶相, C:結晶相で破線は境界条件を適用した部分である。それぞれの相の磁化の時間変化を拡散方程式でシミュレートし、実験結果と比較したところ、モデル3が最も良い一致を示す事が明らかとなった。またAとCの二相モデルでは実験結果の説明は不可能であった。熱処理による構造の変化についても詳細な検討を行っている。その他ポリオレフィン等結晶性高分子への応用が行われているが¹¹⁾、ポリウレタン¹²⁾、SBS¹³⁾に対する試みも見られ、相構造について分子運動という観点から見たNMR独特の情報が得られている。

図4 PET繊維の構造モデル¹⁰⁾

3. FTスペクトルの高分子液晶への応用

液晶等の配向ドメインを形成する系では双極子相互作用は平均化されず、スペクトルは双極子分裂を生ずる。分裂幅、スペクトルの変化から液晶の重要な物理量である秩序度、配向性、転移に関する知見を得ることができる。Yoon ら¹⁴⁾はスペーサーの部分为重水素化したサー

モトロビックポリエステル ($C_{10}D_{20}OC_6H_4COOC_6H_4OC_{10}D_{20}OC_6H_4OOC_6H_4$)_x の¹H, ²H核のスペクトルを測定した。¹Hの結果を図5に示す。¹Hスペクトルは2, 3の興味ある点を指摘している。分裂幅は温度と共に減少する。つまり秩序度sは低下する。温度上昇により分裂シグナルの強度が低下し、中央の等方性成分のシグナル強度が増大する。液晶-等方相の転移が定量化できることになる。これらの結果は²Hスペクトルから得られるものと同じであり、¹Hスペクトルが簡便かつ有用である事を示している。¹H, ²Hスペクトルから得られたsの値は一致し、0.75~0.8の範囲であった。なお²Hスペクトルの解析からスペーサーの部分も高度に配向している事が分かった。スペクトルの解析によるsの測定¹⁵⁾、sの分子量依存性¹⁶⁾に関する報告がある。最近Stupp ら¹⁷⁾は磁場中における配向の動力学を分裂幅の時間変化から検討している。

図5 ポリエステル液晶の¹H NMRスペクトル (90 MHz)¹⁴⁾

我々はPETとp-ヒドロキシ安息香酸(PHB)の共重合ポリエステル繊維中のメソゲンの配向を検討した¹⁸⁾。繊維軸と磁場との角 θ を変えてFTスペクトルを得た。図6に θ によるスペクトルの変化を示す。さらに分裂幅 $\Delta\nu$ 、スペクトルの半値幅の θ 依存性を図7に示した。magic angle にほぼ等しい 55° で $\Delta\nu \approx 0$ となった。これは繊維軸とメソゲンの軸(フェニル基のビナルプロトンをつなぐ軸, C_1-C_4 軸)とが一致することを示している。メソゲンの配向性がきわめて高い事が分かった。図中の実線は以下の式において、ビナルプロトン間の距離 r に文献値を用い、 $s=0.56$ とした場合の結果である。

$$\Delta\nu = 3\pi/4 \cdot \gamma^2 \hbar^2 / r^3 (3 \cos \theta - 1) \cdot s$$

実験との一致は良好と言えよう。

液晶のsや配向性を定量化する場合、部分的に¹H核でラベルし、²Hスペクトルを解析する手法が用いられてきた。もちろん重要な方法であるが、ラベル化が困難な

図6 PET/PHBポリエステルの ^1H NMR スペクトル (θ : 繊維軸と磁場との角, 90 MHz, 90°C)

物質や工業的に生産される高分子液晶の研究に ^1H スペクトルが今後とも大いに役立つものと考えられる。

文 献

- 1) 高分子学会編, “高分子の磁気共鳴”, 共立出版 (1974)
- 2) 西 敏夫, 高分子, **31**, 993 (1982)
- 3) B. Albert, R. Jerome, P. Teyssie, G. Smyth, N. G. Boyle and V. J. McBrierty, *Macromolecules*, **18**, 388 (1985)
- 4) V. J. McBrierty, D. C. Douglass and T. K. Kwei, *Macromolecules*, **11**, 1265 (1978)
- 5) T. Sumitomo and K. Sato, *Polym. Prep. Japan*, **34**, 2805 (1985)
- 6) P. Caravatti, P. Neuenschwander and R. R. Ernst, *Macromolecules*, **18**, 119 (1985)
- 7) P. Caravatti, P. Neuenschwander and R. R. Ernst, *Macromolecules*, **19**, 1889 (1986)
- 8) M. Goldman and L. Shen, *Phys. Rev.*, **144**, 321 (1966)
- 9) 佐藤和夫, 高分子学会ミクロシンポジウム要旨集, “異種高分子間相互作用における高分子性”, (1986)
- 10) J. R. Havens and D. L. VanderHart, *Macromolecules*, **18**, 1663 (1985)
- 11) 例えば, K. J. Packer, J. M. Pope, R. R. Yeung and M. E. A. Cudby, *J. Polym. Sci. phys. ed.*, **22**, 589 (1984)
- 12) R. A. Assink, *Macromolecules*, **11**, 1233 (1978)
- 13) H. Tanaka and T. Nishi, *Phys. Rev.*, **B33**, 32 (1986)
- 14) S. Bruckner, J. Campbell, D. Y. Yoon and A. C. Griffin, *Macromolecules*, **18**, 2709 (1985)
- 15) A. F. Martins, J. B. Ferreira, F. Volino, A. Blumstein and R. B. Blumstein, *Macromolecules*, **16**, 279 (1983)
- 16) R. B. Blumstein, E. M. Stickles, M. M. Gauthier and A. Blumstein, *Macromolecules*, **17**, 177 (1984)
- 17) J. S. Moore and S. I. Stupp, *Macromolecules*, **20**, 282 (1987)
- 18) K. Sato, N. Inaba, H. Murai and S. Suzuki, *Polym. Prep. Japan*, **35**, 2898 (1986)

(昭和63年2月27日受理)

図7 $\Delta\nu$, 半値幅の θ 依存性 (90 MHz, 90°C)