「新しい繊維の測定技術とその応用」特集

高分解能 NMR による繊維のキャラクタリゼーション

堀 井 文 敬

1. はじめに

近年、繊維をはじめ高分子材料の高性能化、高機能化の研究の進展に伴って、これらの材料のキャラクタリゼーションについても従来の単純分析のレベルからより高度の解析的レベルへの飛躍が期待されている。Schaeferら¹⁾により開発された cross polarization / magic angle spinning (CP/MAS) 法を中心とする固体高分解能 NMR 法は今や X 線法、電子顕微鏡法などとともに固体研究の標準的手法となっているが、従来の方法に比べて非晶領域の構造や $10^2 \sim 10^{12}$ Hz のオーダーの分子運動の研究に特に有力である。本稿では、まず固体高分解能 NMR 法について概説したのち、超延伸ポリエチレンフィルム、高強力ポリビニルアルコール (PVA) 繊維、天然セルロースの構造解析の結果を中心に述べる。

2. 固体高分解能 NMR

スピン I をもつ原子核を静磁場 B_0 下においた場合、NMR に関与する主な相互作用は次式で表わされる。

$$H = H_Z + H_Q + H_D + H_S \quad (1)$$

ここで、 H_Z は核スピンと B_0 との相互作用で共鳴線の中心周波数を決定する。 H_Q 、 H_D はそれぞれ $I \geq 1$ の核の四極子相互作用及び $I = 1/2$ の核の双極子相互作用で、一般の試料ではいずれも共鳴線の著しい広がりの原因となる。また、 H_S は核の周りの電子による遮閉磁場と核スピンとの相互作用で、共鳴周波数のシフトいわゆる化学シフトを引き起こす。溶液状態では、速い分子運動により H_Q 、 H_D はそれぞれ 0 となり、 H_S の反映したスペクトルすなわち高分解能スペクトルが得られる。固体状態では、高分解能スペクトルを得るためには H_Q 、 H_D を消去しなければならないが、核種に応じて三つの方法が実

用化されている。すなわち、 ^{13}C などの $I = 1/2$ の希スピンの場合 (A)、共存する ^1H の関与する H_D を高出力の ^1H の共鳴高周波を照射 (dipolar decoupling, DD) することにより消去する。また、 ^1H などの天然存在比の高いスピンの場合 (B) は、一連の多重パルス照射することにより H_D を消去する。一方、 $I \geq 1$ の核の場合 (C) は、試料を充填したロータを高速で回転しながらその回転軸と静磁場とのなす角 θ を 37.38° 及び 79.19° と変えて測定を行い、その平均として H_Q を 0 にする (dynamic angle spinning, DAS)²⁾。ところで、(A) 及び (B) の場合は H_D を 0 にしてもなお化学シフトの異方性のため、共鳴線はかなりブロードである。この平均化のために用いられるのが MAS であり、 $\theta = 54.44^\circ$ で試料の高速回転を行う。さらに、希スピン系では CP 法により共存する ^1H スピン系とエネルギー交換を行い、希スピンを著しく分極させることにより S/N 比の高いスペクトルを得る。このように (C) の場合を除き、(A) 及び (B) の場合はいくつかの技術が併用され、それぞれ CP/MAS 法及び CRAMPS (combined rotation and multiple pulse spectroscopy)³⁾ と略称される。

固体状態で得られる化学シフトも化学構造の解析に利用できるが、コンホメーション、水素結合、分子の充填状態などについての情報も化学シフトから得られる⁴⁾。また、スピン-格子緩和時間 T_1 、回転座標系の $T_{1\rho}$ 、スピン-スピン緩和時間 T_2 などにより、分子鎖を構成する個々の原子核の $10^4 \sim 10^{12}$ Hz の分子運動を解析できる⁴⁾。一方、化学シフトの異方性、 ^{13}C - ^1H 双極子相互作用、 ^2H の H_Q などを反映した共鳴線の形状を解析することにより、 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz の局所運動に関する情報が得られる。

Characterization of Fibers by High-Resolution NMR

筆者紹介 FUMITAKA HORII

Institute for Chemical Research, Kyoto University

京都大学化学研究所 助教授 工学博士

筆者は、高分子材料物性、高分子の核磁気共鳴を専門とされ、「セルロースおよび関連多糖類の固体構造に関する高分解能 ^{13}C NMR 研究」で平成元年度の繊維学会賞を受賞された。本稿では、繊維を始めとする高分子材料の構造解析に対する固体高分解能 NMR の寄与を紹介して頂いた。

図1 乾燥ゲル皮膜(a)及びその熱処理物(b)の DD/MAS ^{13}C NMR スペクトル

3. 超延伸ポリエチレン

分子量数百万の直鎖ポリエチレンの比較的希薄な溶液を急冷・ゲル化させ、溶媒を蒸発させたフィルムを適当な温度で一軸延伸すれば、100~400倍の超延伸が可能である⁵⁾。得られた試料の引張り弾性率は200GPa以上となり、ポリエチレンの結晶弾性率にほぼ相当する。したがって、分子鎖はかなり引き伸ばされた状態にあると考えられるが、その詳細な構造特に非晶領域の構造については不明確ではない。ここでは、次の2つの方法で作製した超延伸試料の構造について述べる。

3.1 一軸超延伸試料⁶⁾

図1には、直鎖ポリエチレン($\overline{M}_v=3 \times 10^6$)の0.4g/dl デカリン溶液から作製した乾燥ゲル皮膜(UHMG)及びその145°Cにおける熱処理物(UHM1)の室温における DD/MAS ^{13}C NMR スペクトル及び line shape 解析の結果を示す。UHMG には、単斜晶系および斜方晶系結晶成分とともに界面成分が存在するが、ゴム状無定形成分は全く存在しない。このスペクトルはポリエチレン単結晶のそれとほぼ同一であり、微結晶表面相(界面相)は比較的短いループ状非晶鎖からなると考えられる。

このような UHMG の構造は145°C、4 分間の熱処理で著しく変化する。すなわち両結晶成分および界面成分の分率が低下するに伴って約40%のゴム状無定形成分が出現する。このことは、熱処理によりラメラの厚化が起こり、これに伴ってループ状非晶鎖が長大化し、その中央部分にゴム状無定形成分が出現するものと考えられる。したがって、145°C では延伸に先立って分子鎖の再配列がかなり起こると考えられる。実際145°Cで一軸延伸を

行ったところ、150倍までの延伸が限度であった。また、100倍及び150倍延伸物にはいずれも約13%の無定形成分が残存しており、延伸が効率良く行なわれていないことが判明した。

3.2 固相共押し出し—一軸超延伸⁷⁾

金元ら⁸⁾の方法を参考にして乾燥ゲル皮膜の固相共押し出しを約110°Cで行い、さらに約135°Cで一軸延伸した。図2には、固相共押し出し物(PUM5)及びその超延伸試料の室温における DD/MAS ^{13}C NMR スペクトルを示す。PUM5 ($\lambda=5$)のスペクトルは乾燥ゲル皮膜の

図2 固相共押し出し物($\lambda=5$)及びその超延伸試料の DD/MAS ^{13}C NMR スペクトル

C_0 : 斜方晶系結晶, C_m : 単斜晶系結晶, I : 界面成分

それとはほぼ一致し、この条件下ではゴム状無定形成分は出現しない。PUM 5 を 50 倍に延伸すると、斜方晶系結晶成分は 95% に達し、非晶成分はわずか数% のみになる。ただし、この試料の引張り弾性率はなお 63 GPa にすぎない。一方、 $\lambda \geq 155$ の引張り弾性率は 190 GPa に達するが、 λ の増大とともに非晶成分及び単斜晶系結晶成分が増大する。したがって、 $\lambda \geq 155$ ではかなり無理な延伸が行われていると考えられる。このように ^{13}C NMR 法により試料の延伸過程における構造変化を明瞭に検出・解析できる。

4. 高強力 PVA 繊維

PVA はポリエチレンよりも高い結晶弾性率をもち、その融点も高いことからより高性能の繊維が得られるものと期待される。しかし、PVA には分子内及び分子間水素結合が形成されることから、これらの制御が極めて重要である。我々は CP/MAS ^{13}C NMR 法がこれらの水素結合の情報を得る上で極めて有力であることに注目し、種々の PVA 試料の構造解析を行っているが、ここではその一部を紹介する。

図3 立体規則性の異なる PVA フィルムの CP/MAS ^{13}C NMR スペクトル

図4 PVA の分子内水素結合

図3には、立体規則性の異なる乾燥 PVA フィルムの室温における CP/MAS ^{13}C NMR スペクトルを示す⁹⁾。ここで、S-、A- 及び I-PVA はそれぞれシンジオタクチックリッチ、アタクチック、アイソタクチックリッチ PVA である。いずれの試料においても CH 共鳴線は 3 本に分裂する。低磁場側からピーク I, II, III と名付けられ、これらはそれぞれ図4に示した炭素 I, II, III に帰属される¹⁰⁾。すなわち、mm, mr, rr シークエンスにおいてそれぞれ両側の OH 基と分子内水素結合する OH 基に結合した CH(I)、片側の OH 基とのみ分子内水素結合する OH 基に結合した CH(II)、及び分子内水素結合に関与しない CH(III) である。しかし、A-PVA においても共鳴線 I, II, III の相対強度比は mm, mr, rr の相対比 1:2:1 とは著しく異なる。このことは、結晶及び非晶いずれの領域においても m 部分ではほぼ等確率で分子内及び分子間水素結合が生成すること、したがってたとえば mm シークエンスの CH でも共鳴線 II, III に寄与する部分が生じるためであることが明らかになった⁹⁾。なお、この場合分子間水素結合が生成してもその酸素間距離は 2.7 Å 以上で、分子内水素結合の値 2.5 Å に比べてか

図5 PVA 繊維の CH 炭素の結晶成分の ^{13}C NMR スペクトル

なり大きく、共鳴線のシフトはほとんど起こらないと仮定した。

図5には、重合度4700のA-PVAのジメチルスルホキシド溶液をメタノールを凝固浴としてゲル紡糸した原糸及びこれを225°Cで4, 8, 16倍に延伸した繊維の結晶成分のCH炭素のスペクトルを示す¹¹⁾。図3と同様分子内水素結合生成に基づくI, II, IIIの分裂が認められる。また、共鳴線IIIには延伸に伴って高磁場側に副ピークが出現し、延伸倍率の増大とともにその強度が増大する。この副ピークは最も高磁場側に出現することから水素結合フリーの成分と考えられる。したがって、延伸により結晶化度、結晶サイズは増大するものの、結晶内部は分子間水素結合がかなり切断された乱れた状態にあるものと考えられる。結晶成分の $T_{1\rho}$ も延伸倍率の増大とともに減少することから、結晶領域がかなり乱れた状態にあることが裏付けられる。

一方、非晶成分のCH共鳴線も明瞭にI, II, IIIの3本に分裂するが、その相対強度比は延伸倍率の増大に伴って1:2:1に近づく。このことは先に述べたフィルムと同様、原糸ではm部分において分子内及び分子間水素結合がほぼ等確率で生成するが、延伸倍率の増大とともに分子内水素結合の割合が増大することを意味する。したがって、非晶領域においても延伸により分子間水素結合はかなり切断するが、この場合は切断したOH基はすべて分子内水素結合に関与すると考えられる。

5. 天然セルロース

天然セルロースの結晶構造についてはこれまでに数多くの研究が行われてきたが、なおその詳細な構造は明らかにされていない。しかし、最近 Atalla と Vander-Hart¹²⁾が固体高分解能 ^{13}C NMR法による研究結果に基づき、天然セルロースの結晶は二種の結晶 cellulose I $_{\alpha}$ 及びI $_{\beta}$ の混合物であるというモデル(複合結晶モデル)を提出して以来、急速に研究が進展している。ここでは、我々が最近行った複合結晶の各結晶形の同定について述べる。

各結晶形の同定を行うには純粋の結晶からなる試料を得ることは重要である。我々は結晶転移を利用して複合結晶の混合比を変えることを試みた。その結果、次の4つの方法を見出した。すなわち、(1)飽和水蒸気による高温熱処理¹³⁾、(2)アルカリ水溶液中での高温熱処理¹⁴⁾、(3)三酢酸セルロースIからの再生¹⁵⁾、(4)セルロースIIIからの再生¹⁶⁾である。このうち(3)、(4)では結晶化度が著しく低下するとともにマイクロフィブリルの構造もかなり変化する。また、(1)の場合はセルロースの分解を抑制するために特殊な条件下で熱処理を行

う必要がある。これに対して、(2)では分子量低下やマイクロフィブリルの形状変化はほとんど起こらない。したがって、以下(2)の結果について述べる。

図6には、0.1N NaOH水溶液中で種々の温度で熱処理したバロニアセルロースの室温におけるCP/MAS ^{13}C NMRスペクトルを示す¹⁴⁾。各共鳴線の帰属は図に示したとおりであり、C4およびC6炭素の低磁場側のシャープな共鳴線は結晶成分、高磁場側のブロードな共鳴線は非晶成分である。天然セルロースのスペクトルは木綿-ラミー型とバクテリア-バロニア型に大別されるが¹⁷⁾、原試料のC1及びC4共鳴線は後者に特徴的なtripletである。しかし、熱処理温度の増大とともに各tripletの相対強度は著しく変化し、280°Cではdoubletに近いtripletとなる。これらの共鳴線は、木綿-ラミー型のそれらに類似しているが、完全には一致しない。

図6に示した各試料のC1及びC4共鳴線の微細な分裂の原因は現在のところ明らかではない。しかし、各炭素について磁気的環境の異なる状態が少なくとも3種類存在することは明らかで、セルロースが単一の結晶からなるとすれば各tripletの相対強度比は簡単な整数比で表わされるべきである。ところが、実際の試料ではこのこ

図6 バロニアセルロース及びその熱処理試料のCP/MAS ^{13}C NMRスペクトル

とは成立せず、複合結晶モデル提出の直接の原因となった。Atalla と VanderHart¹²⁾によれば、C1及びC4 共鳴線は図7に示したスペクトル I_α 及び I_β の一次結合で表わされる。このモデルに基づいて図6に示したC1及びC4 共鳴線の line shape 解析を行った。その結果、各試料について複合結晶モデルが妥当であること、原試料には I_α が64%、 I_β が36%含有されること、熱処理温度の増大とともに I_α は減少するが、280°Cの熱処理によってもなお I_α が12%残存していることなどが明らかになった。

各試料のマイクロフィブリルの一軸配向試料の電子線回折を測定した¹⁸⁾。熱処理温度の増大とともに回折図は著しく変化する。図8には、1例として第3層線のデンストメータによるトレースを示す。原試料では子午線に対して非対称な回折図が得られ、三斜晶系結晶の特徴が認められる。熱処理温度の増大とともにこの非対称性は消失し、280°Cでは対称な回折図が得られる。また、この図の各回折点は Sarko ら¹⁹⁾の単斜晶系結晶により完全に指数付けできる。これに対して、原試料や低温での熱処理物では異常な回折点がいくつか存在し、これらは Sarko ら²⁰⁾が提出した三斜晶系結晶により指数付けできる。したがって、天然セルロースは三斜晶系及び単斜晶系結晶からなる複合結晶をもつと結論される。このモデルに従い、回折強度の解析を行った結果、三斜晶系結晶は I_α 、単斜晶系結晶は I_β に帰属することができた。また、上記、熱処理により三斜晶系から単斜晶系への結晶転移が起こること、したがって後者の方が熱力学的に安定な結晶であるといえる。

図7 複合結晶モデルの各成分スペクトル

図8 バロニアセルロースのマイクロフィブリルの電子線回折図における第3層線のデンストメータトレース。a: 原試料; 熱処理温度 b: 220°C, c: 240°C, d: 260°C

天然物でもホヤの外皮セルロースはほぼ純粋な単斜晶系結晶からなることが見い出された¹³⁾。ホヤセルロースは結晶化度も極めて高いことから、今後高品質のセルロース源として利用されるものと考えられる。一方、純粋な三斜晶系結晶はまだ発見されていない、今後の発展を期待したい。

6. まとめ

以上、ポリエチレン、PVA、セルロースの研究結果を中心に述べた。絹²¹⁾、ケブラー²²⁾などその他の繊維については紙面の関係上文献を記載するのみにさせていただいた。

参考文献

- 1) J. Schaefer et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 103 (1976)
- 2) K. T. Mueller et al., *J. Magn. Reson.*, **86**, 470 (1990)
- 3) S. F. Dec et al., *J. Magn. Reson.*, **82**, 454 (1989)
- 4) 堀井文敬, 「高分子測定法入門」, 高分子学会編, 印刷中
- 5) 例えば, 松生 勝, 日本レオロジー学会誌, **13**, 4 (1985)
- 6) 朱 清仁ら, 日本レオロジー学会誌, **17**, 35 (1989)
- 7) 住谷龍明ら, *Polym. Prepr., Japan*, **38**, 4383 (1989)
- 8) T. Kanamoto et al., *Polym. J.*, **15**, 327 (1983)
- 9) 堀井文敬ら, *Polym. Prepr., Japan*, **37**, 2606 (1988)
- 10) T. Terao et al., *Macromolecules*, **16**, 1535 (1983)
- 11) 胡 紹華ら, *Polym. Prepr., Japan*, **39**, 1098 (1990)

- 12) D. L. VanderHart et al., *Macromolecules*, **17**, 145 (1984)
13) F. Horii et al., *Macromolecules*, **20**, 2946 (1987)
14) H. Yamamoto et al., *Macromolecules*, **22**, 4130 (1989)
15) A. Hirai et al., *Macromolecules*, **20**, 1440 (1987)
16) H. Chanzy et al., *Carbohydr. Res.*, **160**, 1 (1987)
17) F. Horii et al., *Macromolecules*, **20**, 2117 (1987)
18) J. Sugiyama et al., *Macromolecules*, **23**, 3196 (1990)
19) C. Woodcock et al., *Macromolecules*, **13**, 1183 (1980)
20) A. Sarko et al., *Macromolecules*, **7**, 486 (1974)
21) 平林 潔, 朝倉哲郎, 繊維と工業, **45**, P-463 (1989)
22) M. Fukuda et al., *Polym. Comm.*, **29**, 97 (1988)
(平成2年8月6日受理)

第29回機能紙研究発表・講演会

—主題「変革期における機能紙」—

主 催：機能紙研究会

協 賛：社団法人繊維学会

I. 第29回機能紙研究発表・講演会

日 時：平成2年10月4日(木) 9:00~17:00

会 場：幕張メッセ 2F, コンベンションホール

〒260 千葉市中瀬 2-1 ☎0472-96-0001

参加費：一 般 会 員 10,000円

賛 助 会 社 8,000円

官公庁・大学 7,000円

(但し, 後日発送の会誌代金を含む。)

II. 新製品展示会

日 時：平成2年10月4日(木) 9:00~16:00

会 場：幕張メッセ 2F, 中会議室 201

III. 懇 親 会

日 時：平成2年10月4日(木) 18:00~21:00

会 場：幕張メッセ 2F, コンベンションホール

参加費：10,000円

IV. 見 学 会

鉄鋼, 化学, 新素材等ハイテク技術の研究開発では, 世界の最先端をゆく川崎製鉄㈱技術本部を見学し, 海のロマンチックハイウェイを東京ブルーラインクルーズにてご案内後, 東京駅及び羽田空港へ夫々お送りします。

日 時：平成2年10月5日(金) 9:00~17:00

参加費：10,000円

《参加申込方法》

1. 申込先：〒799-01 愛媛県川之江市川之江町4084番1

(社)愛媛県紙パルプ工業会内

機能紙研究会事務局(担当-藤原・高橋)

TEL 0896-58-2055 FAX 0896-58-6240

・申込書(事務局に御請求ください)に必要事項をご記入の上, 上記まで御送付下さい。

2. 送金方法：参加費は銀行振込(手数料自己負担)

伊予銀行 川之江支店

普通預金口座 1393506

口座名 機能紙研究会

3. 申込締切日：平成2年9月14日(金)