ソフトマテリアル解析における核磁気共鳴 (NMR) スペクトル

(5) 固体NMR法による高分子構造と ダイナミクスの精密解析

三 好 利 一

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for the Analysis of Soft Materials (5) Precise Characterization of Structure and Dynamics of Polymers by Solid-state NMR

Toshikazu MIYOSHI (The University of Akron, Department of Polymer Science, Akron OH, 44320-3909.)
miyoshi@uakron.edu

Solid-state NMR (SS) spectroscopy is one of very powerful characterization techniques for elucidations of conformation, packing, chain folding structures, spatial heterogeneity, and molecular dynamics of polymers. Here, we review several good application of SS-NMR in polymer science.

(Received on January 15, 2015)

Key Words : Solid-state NMR, Dipole Interaction, Chemical Shift Anisotropy, Double Quantum, Structure, Molecular Dynamics

1. は じ め に

1951年にArnoldらはエタノールを用いて異なる ^1H 原子団が異なる周波数に観測されることを、はじめて報告した¹⁾。等方的な化学シフトの発見である。この発見は核磁気共鳴法 (NMR) の研究の中心が物理から化学へ移行する先駆けとなる研究である。その後の、超電導磁石の発展、様々なパルス技術、フーリエ変換、ハードウェアの高度な発展に伴い、スペクトル分解能の飛躍的な向上とともに、得られる構造情報の質と量も向上し、構造解析の域は化学の分野にとどまらず、巨大なタンパク質などの生体物質の三次元構造解析まで、幅広く展開されている。

一方、固体状態のNMRは後述する複数の磁気的な相互作用に基づくスペクトルの広幅化のため、スペクトル分解能が溶液NMRに比して、劣るといった欠点を有している。しかし、個々の磁気異方性は構造やダイナミクスに関して非常に詳細な情報を含んでおり、パルス技術や同位体ラベ

ル法の発展により、固体状態における局所構造やダイナミクスが詳細に検討できるようになってきている。本稿では、固体NMR法を用いた固体高分子の構造とダイナミクスに焦点をあて、幾つかの興味深い研究事例を紹介する。

2. 磁 気 異 方 性

溶液中では非常に早い等方的な分子運動のため、磁気相互作用は平均化されている。しかし、固体中では分子運動の周波数が磁気異方性の大きさ (周波数) より小さくなる場合が多く見受けられる。例えば、ガラス状態や結晶領域における高分子などである。まず、幾つかの磁気異方性に

三好 利一; The University of Akron, Department of Polymer Science (Akron OH 44325-3909 United States) PhD, Associate Professor. 平成9年, 京都大学理学研究科化学専攻博士取得。平成21年より現職。専門は, 固体NMR, 高分子構造。

について説明する。

有機高分子を取り扱う上で重要な磁氣的相互作用には二つある。一つは原子核をとりまく電子雲と静止磁場との相互作用である化学シフト相互作用である。電子雲の広がり、一様ではなく、各原子団に応じて、異なる広がりを示す。そのため、化学シフト相互作用の度合いも、固有の原子核に応じて異なり、空間に応じた異方性 (CSA) を示す。ある原子が静磁場に対して特定の角度を有して配向していれば、化学シフトテンソルの主軸方向と磁場とのなす角度によって化学シフトの値が変化する。CSA を上手に利用することにより、原子や分子の配向に関する情報が得られることは容易に想像がつくと思う。

多スピが存在する場合は、これらのスピンは距離の三乗に逆比例する形で相互作用する。この相互作用は双極子相互作用と呼ばれる。例えば、空間に孤立した2スピンの場合、一定の距離をもって存在する場合はNMRのスペクトルパターンは原子核間距離と核間ベクトルと静磁場とのなす角度によってきまる。図1はスペクトルは等方的な広がりをしめすときに観測される孤立した2スピン系の双極子相互作用に基づく特徴的なNMRスペクトルであり、Pake Patternと呼ばれている。二つの角の分列幅より原子核間距離が決定できる。

核スピンの空間配置を変化させる分子運動が存在すると、異方的な相互作用に基づく磁氣的相互作用はダイナミクスの影響を受けて変化する。具体的には、運動の周波数と幾何学的な変化 (例えば、等方的な回転拡散、一軸周りのnサイトジャンプなど)、更には、それらの分布などが、スペクトルの強度や線形に影響を及ぼす。そのため、スペクトルや信号強度の解析に基づいて、ダイナミクスの周波数やジオメトリーが決定できる。このような理由で、固体NMR法が高分子の分子運動や詳細な構造解析に利用されてきたのである。以下に、固体NMR装置を用いた高分子の様々な状態におけるダイナミクスや構造の解析事例を紹介する。

図1 孤立した2スピン系の双極子相互作用スペクトル

3. 局 所 構 造

高分子固体を「構造の乱れ」という観点から眺めると、“結晶”、“中間相”、そして“非晶”に大別することができる。高分子の結晶化過程は速度論に支配されているために、結晶構造といえど、低分子やタンパク質が形成するような完全な規則性をもった三次元の長距離秩序をもつ結晶は稀である。一本の分子鎖の慣性半径 (R_g) が結晶単位格子のサイズよりも、はるかに大きい事実から、高分子鎖の一部が結晶化していることは容易におわかりだろう。そのため、多くの高分子結晶は何らかの乱れを含んでいる。初期の結晶構造解析は、三次元的な規則性を評価することに趣がおかれたが、最近では、乱れた構造を精緻に解析することに趣が置かれている。以下、高分子の“乱れた構造”に関するNMR構造解析の幾つかの例を紹介する。

3.1 パッキング構造

最初の例は希薄スピン系の固体高分解能 ^{13}C -NMRスペクトルを用いた研究の紹介である。上述のとおり、希薄スピン系の固体スペクトルはCSAと ^1H - ^{13}C の双極子相互作用に支配されている。異方性により支配された幅広のスペクトルからは局所的な高分子構造を引き出すことは困難である。試料を静磁場に対して 54.7° の角度で傾けて高速で一軸回転させるマジック角試料回転 (MAS) 法とシグナル検出時の高出力デカップリング (DD) 法を組み合わせることにより、高分解能スペクトルが取得できる。近年、より効率的に双極子相互作用を消去するデカップリング法²⁾が開発され、希薄スピン系の固体高分解能スペクトルの分解能が飛躍的に向上している。それらの応用先として、アイソタクチックポリプロピレン (iPP) のパッキング構造解析例を挙げる^{3,4)}。iPPはメルト状態から結晶化させると、安定な α 型が結晶化する。 α 型の分子鎖は 3_1 ヘリックスを形成し、廻旋方向の選択と側鎖のメチル基の方向により上向き、下向きの何れかの一つをとることができる。X線回折実験により、摂氏150度以上で結晶化した場合は、側鎖の上下方向の乱れを含まない完全秩序構造が、それ以下では温度の低下に伴い乱れた構造が増加することが知られている。図2の上段に完全秩序な構造である α_2 と完全無秩序な α_1 構造を示す^{5,6)}。

図2の下段は結晶化温度の異なるiPP試料の固体高分解能 ^{13}C -NMRスペクトルである。溶融状態から急冷した試料 (MQ) では、 α_1 構造に対応する幅広な線形が観測されている。結晶化温度の上昇に伴い、ガウス線形で記述できる α_2 構造に帰属される先鋭化したダブルレット信号の強度がそれぞれの炭素信号で、増大していくのが明瞭に観測されている。150度以上でさえ、完全な α_2 信号のみは観測されず、 α_2 と α_1 構造が共存していることが分かる。線形解析の結果、 α_2 の分率は約60%程度であることが示されて

図2 エックス線回折により提案されているiPP結晶の α_2 と α_1 のパッキング構造とiPPの固体高分解能 ^{13}C NMRスペクトルの結晶化温度依存性

いる。NMRの結果はエックス線より得られた構造情報とは大きく異なる。最近の研究では、立体規則性の僅かな低下に応じて、パッキングの秩序構造の分率が低下することも明らかになり、化学構造と結晶構造の密接な関係が示されている。

3.2 コンフォメーション解析

炭素繊維の前駆体であるアタクチックポリアクリロニトリルは(aPAN)は、立体規則性が低い結晶構造に大きな乱れが生じる。X線回折測定を用いても子午線方向には散漫な散乱しか得られず、コンホメーションに関して議論が分かれていた。文献7では主鎖を選択的に同位体標識したaPAN試料を合成し、CSAとその二量子の相関を観測する二次元二量子固体NMR法(2D DOQSY法)を用いてaPANの主鎖が $\text{trans} : \text{gauche} = 9 : 1$ であることを明らかにしている。atactic高分子の二連子を考えると、*meso*, *racemo* dyadsが一本の高分子鎖に混ざり合っている。それらの二連子は側鎖間の立体障害や静電的相互作用の違いにより、異なるコンホメーション(ねじれ角)をとると予想される。文献8, 9では、側鎖の $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基に対する ^{13}C 2D DOQSY測定、および新たに開発した二次元固体 ^2H - ^{13}C heteronuclear multiple-quantum correlation (HMQC) NMR測定により、*meso*, *racemo*それぞれのねじれ角を選択的に決定している。図3(a)に ^2H - ^{13}C HMQCの*meso*, *racemo* dyadsのねじれ角を変化させたときのシミュレーションスペクトルを示す。二連子構造やねじれ角の変化に伴い、二次元パターンが鋭敏に変化する。図3(b)に実測のスペクトルと最適化したシミュレーションの結果を示す。これらの解析より、*racemo* dyadsでは trans conformerのみが存在し、平均ねじれ角が 180° である一方、*meso* dyadsでは理想的な trans 状態から $10 - 20^\circ$ ずれた状態と、

図3 (a) *racemo trans-trans* および *meso trans-trans* dyads に対する ^2H - ^{13}C HMQCシミュレーションスペクトル。主鎖コンホメーションが同じであっても、*meso*, *racemo*を明確に区別できる。また、わずかなねじれ角の違いによってスペクトルが大きく異なり、ねじれ角を精度よく決定できる (b) 実験および最適フィットスペクトル

*gauche*状態とが混在していることが明らかとなった。また、これらのねじれ角には分布があり、*racemo trans-trans* および *meso trans-gauche* dyads に対しては標準偏差 $\sigma = 10^\circ$ のガウス分布をしているのに対し、*meso trans-trans* dyadsでは $\sigma = 20^\circ$ とより広く分布をしていることが示されている。

上述の2D DOQSY法は非晶状態の構造解析にも利用されている。文献10では、 ^{13}C 同位体ラベルしたPETの非晶状態での主鎖 $\text{OCH}_2 - \text{CH}_2\text{O}$ コンホメーションが $\text{trans} : \text{gauche} = 14 : 86 (\pm 5\%)$ であることを、また、*gauche*のねじれ角が $70^\circ (\pm 9^\circ)$ であることを明らかにしている。文献11では、MAS下においてCSAを復活させることにより精密なコンホメーション解析を可能にするゼロ量子固体MAS NMR法(ZQ-CSA dephasing法)を開発している。この手法により、結晶化PETの非晶領域の $\text{OCH}_2 - \text{CH}_2\text{O}$ コンホメーションが $\text{trans} : \text{gauche} = 26 : 74 (\pm 5\%)$ であることが示された。非晶PETの結果とあわせて考えると、結晶化PET中の非晶領域には、非晶PETよりはるかに多いトランスコンフォメーションが存在していることがわかる。すなわち、結晶化PETの非晶領域の構造と非晶PETの構造は明確に異なり、結晶化に伴い非晶領域の構造が秩序化していくことがわかる。

3.3 分子鎖の折り畳み構造

非常に長い高分子鎖が結晶化過程の中で、いつ、どこで、どのように折り畳まれ、結晶化するのか?といった基本的な問題は、様々な分析技術が高度に発展した現在でも、十分な回答が得られているわけではない。初期の中性子

(NS) 散乱を用いた研究によれば、ポリエチレン (PE) の希薄溶液と熔融状態からの結晶化後の高分子鎖の慣性半径 (R_g) は、前者では溶液状態の R_g に比べ小さくなり、分子量に依存しないこと、後者では熔融状態の R_g と同程度であることが示されている¹²⁾。

最近、Hongらは選択的にメチル炭素のみを ^{13}C で同位体ラベルしたアイソタクチックポリ (1-ブテン) (iPB1) 試料を合成し、同一分子内の隣接ステム間の ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用に基づく DQ 信号の観測により、単結晶の隣接サイトへ折り畳まれる adjacent re-entry 構造の定量に成功している^{13,14)}。図4は摂氏60度で、希薄溶液から結晶化させた単結晶の電顕画像とフォールド構造の模式図である。非常にフラットな結晶表面の構造から、結晶成長面に平行な二種類のモデルが提案され、それらのモデルに基づく同位体ラベル位置の原子座標から、二量子信号強度を計算し、実験結果と対比させることにより、90%の分率で高密度にフォールドしたCFII構造を形成していることが実証されている。

同様の実験が急冷試料でも行われている。急冷試料では、

図4 (a) 摂氏60度で等温結晶化させたiPB1単結晶の電顕画像と高分子鎖の折り畳みモデル構造 (b) iPB1のDQ信号の励起時間依存性とCFIとCFIIにおいて、高分子鎖が完全にadjacent re-entry構造を形成したときのDQ信号の計算結果 (c) CFIIモデルを用いて計算されたDQ信号のadjacent re-entry構造の分率依存性

図5 摂氏0度にて急冷したiPB1の電顕画像と高分子鎖の折り畳み構造の模式図と摂氏60度 (●) と0度 (○) にて結晶化したiPB1のDQ信号強度の励起時間依存性と最適化した計算結果

晶癖が大きく変化した円形の結晶が得られている (図5)。急冷に伴う晶癖の変化はkinetic roughnessと呼ばれ、結晶化速度に支配された溶液中の結晶成長において観察される。急冷した試料の二量子効率、高温での結果と完全に一致することが示されている。この結果は、希薄溶液からの結晶化の場合は、高分子鎖の折り畳み構造は過冷却温度の影響を受けないことを明示している。従来、二次核形成理論によれば、結晶表面での折り畳み過程はキネティクスに支配され、分子鎖レベルの構造が大きく変化することが予想されるが、固体NMRと電顕による結果は、結晶表面での二次核形成を否定し、寧ろ、結晶のプレ段階で折り畳み構造 (ナノブロック) が既に形成され、このナノブロック構造は過冷却温度に依存せず、ナノブロック構造の結晶成長面に付着する過程がキネティクスに支配されていることを示唆している。近年のモレキュラーダイナミクス (MD) シミュレーションでも、同様の結果が得られているのは興味深い¹⁵⁾。

選択的に同位体ラベル標識した試料を用いた固体NMRによる実験は、試料の結晶化条件、モルフォロジー、分子量分布などの影響を受けないため、熔融状態からの結晶化や、分子量、化学構造を変えたときの結晶構造形成などを分子レベルで詳細に検討することが可能である。現在、分子レベルでの構造形成の理解は、上述のシミュレーションに大きく依存している。分子レベルの構造にアクセスできる固体NMR法による構造解析は、結晶化理論やシミュレーションの結果を精査する上で、重要な役割を担うと期待される。

4. ダイナミクス

高分子の分子間パッキングの秩序は、大雑把には結晶→中間相→非晶の順で低下していくと考えられるが、分子間パッキングのつくる「場」が分子鎖全体あるいは局所的なダイナミクスにどのように影響するのか？といった問題は大変興味深い。異なる相において特徴的なダイナミクスの存在が明らかになっている¹⁶⁾。

4.1 結晶性高分子

ポリエチレン (PE) 結晶のダイナミクスは多くの測定方法により研究されているが、結晶内部のダイナミクスを詳細に分析できる手法は限られてくる。PEでは、非晶と結晶領域のコンフォメーションが異なるため、結晶と非晶に由来した二本の高分解能 ^{13}C 信号が観測される¹⁷⁾。図6は等方的な化学シフトの差を利用した二次元交換NMRスペクトルの応用結果である。二次元結晶と非晶高間部の信号間において明瞭なクロスピークが観測されている。この信号は混合時間の間に、高分子鎖が二相間を拡散していることに由来する。混合時間依存性を調べることで、分子鎖の拡散運動が自由拡散ではなく、制限された拡散であ

図6 摂氏90度、混合時間1秒にて測定されたPEの二次元交換NMRスペクトル

ることが示され、非晶領域の絡み合いが拡散運動を制限していることが示唆されている。

文献18では、 ^{13}C で二重同位体標識したポリエチレン試料を合成して、結晶内部のPE鎖の詳細なダイナミクスが検討されている。実験と詳細なシミュレーションの比較により、分子鎖軸周りに180度の回転ジャンプ運動が存在していることが確認されている。隣接分子間の立体障害を考慮することにより、PE鎖は並進運動を伴った回転運動により、結晶内部をスライドし、その結果、異なる相間で分子鎖の拡散を引き起こしていると同定された。同様の分子鎖の運動は*i*PP^{3, 4)}、イソタクチックポリ4メチル1ペンテン (*i*P4M1P)¹⁹⁾、ポリエチレンオキシド (PEO)²⁰⁾などの結晶などでも観測され、これらの結晶は *a_c* mobile crystals と呼ばれている。

先の折り畳み構造で紹介した*i*PB1を熔融状態から結晶化すると、まず、準安定なII型 (II型のダイナミクスは後述する。) が結晶化する。その後、最安定なI型へと固相状態で転移する。I型は三斜晶構造を形成し、右巻きの3₁ヘリックスは三つの左巻きヘリックスに囲まれ、理想的なパッキング構造 (高密度 0.92 g/cm³) を形成する。上述したように、単純なヘリックスを形成するポリオレフィン結晶は結晶内部で分子鎖のヘリックスジャンプ運動を示す。

文献21では、Center-band of Only detection of Exchange (CODEX) 法を用いて、結晶内部の*i*PB1鎖の低速ダイナミクスを調べられている。融点以下では、分子鎖のダイナミクスが存在しないことが確認されている。ミクロな分子鎖のダイナミクスは材料の特性に大きく関与している。*i*PB1は類似のPEや*i*PPなどのオレフィン材料に比べて融点が高い ($T_m = 130^\circ\text{C}$) にもかかわらず、結晶領域の分子鎖のダイナミクスが存在しないため、力学強度を融点近傍まで保つことができる希なオレフィン材料である。そのようなユニークな力学特性を有する*i*PB1は熱水パイプとして利用されている。詳細なダイナミクスの解析と比較を通して、*i*PB1のダイナミクスが非常に特徴的である

ことがお分かり頂けたと思う。

4.2 中間相

上述した*i*PB1の準安定なII型結晶のダイナミクスも非常に興味深い。II型結晶の密度は0.818 g/cm³と非常に低いことが知られている。文献22では、側鎖のダイナミクスが高分解能スペクトルにより、調べられている。側鎖のメチル基は主鎖の二つのメチレン炭素に対して *trans-gauche* と *gauche-gauche* の二つのコンフォメーションを78:22の比で取り、動的交換していることが明らかになった。Wunderlichにより提唱された動的なコンフォメーション遷移を示す (CONDIS) 結晶の一例である²³⁾。興味深い点は、結晶内部の側鎖ダイナミクスが非晶内の運動とほぼ同じ温度領域で起きていること、側鎖の二つのコンフォメーションの比率が極めて類似していることである。また、安定なI型では、そのような側鎖のダイナミクスは存在しない。

更に、文献24では二次元 ^1H - ^{13}C 相関NMR法により、 ^1H - ^1H 双極子相互作用を用いて、主鎖と側鎖のダイナミクスが詳細に検討されている。図7は実験により得られた主鎖と側鎖のCH₂炭素信号を介して得られたそれぞれの ^1H の線形と計算スペクトルである。この解析により、II型の主鎖はヘリックス軸周りに高速 (10^{-6} 秒以下の相関時間) で一軸回転していること、更に、上述の側鎖の付加的なコンフォメーション遷移のジャンプ角度が180度と決定されている。分子鎖全体の高速なダイナミクスはII型結晶のラメラ厚化や結晶化過程に大きな影響を及ぼすことが示唆されている。

上述の*a*PANの低速ダイナミクスが、一次元 ^{15}N CSA測定、二次元 ^{15}N CSA交換測定、二次元 ^{15}N pure-exchange (PUREX) 測定により詳細に検討されている²⁵⁾。これらの実験より、*a*PANはいくつかの論文で提案されていたクランクシャフト型の運動ではなく、分子鎖軸まわりの回転拡散運動をしていることが明らかとなった。また、一軸配向*a*PAN試料において、側鎖の-C≡N基と繊維軸とのなす角 (β_{CN}) が90°を中心に標準偏差17°でガウ

図7 摂氏90度における*i*PB1 form IIの ^1H - ^{13}C 相関スペクトルの主鎖と側鎖のCH₂炭素信号より得られた ^1H スペクトルと最適化された計算スペクトル

ス分布していることもこの文献で明らかにされているが、高温域では、 β_{CN} が平均化される運動を伴っていることも示されている。この運動も、分子鎖軸方向に沿った構造の乱れに起因している。

中間相のダイナミクスとして二例を示した。いずれの系においても、共通のダイナミクスとして、分子鎖軸周りの連続的な高周波のダイナミクスが特徴的である。これは分子自身のコンフォメーションと分子間のパッキングが規則正しい結晶に比較して、僅かではあるが、乱れていること、更には、同一結晶内において、乱れた高分子鎖が共通の分子鎖軸方向を有していることに由来する。そのため、乱れた結晶中の高分子鎖のダイナミクスは結晶と後述する非晶のダイナミクスの中間となる一軸周りの連続的なダイナミクスとなるのである。

4.3 非晶

非晶性高分子のダイナミクスに関しては、誘電緩和、力学緩和など、数多くの分析手法が適用可能である。そのため、周波数のみを調べるのであれば、時間と解析に労力をかけるNMRを測定する必要はないだろう。それでは、上記の方法に比してNMRの有意性を意識してガラス転移温度に由来するダイナミクスを解析した研究例をいくつか紹介する。Zemkeらはアタクチックポリプロピレン (aPP) コンホメーション遷移と回転拡散運動を、それぞれ二次元交換MAS NMR法と二次元CSA交換NMR法により区別して観測することに成功している²⁶⁾。図8に示すように、前者は異なるコンフォメーション間の遷移を等方的な化学シフトの交換ピークとして観測し、後者は等方的な回転拡散運動に基づく異方性の変化をスピニングサイドバンドを介して検出している。このような比較的単純なビニルポリマーに対してはこれらの運動が同じ時間スケールで起こり、両者がガラス転移に対応するセグメント運動の起源であることが明らかになっている。

また、ガラス転移に伴うセグメント運動の相関時間は非常に幅の広い分布を示す。分布の起源が固体NMRにより調べられている。文献27では、四次元NMR法を用いて、ポリビニルアセテート (PVAc) のセグメント運動の相関時間のメモリー効果が調べられている³³⁾。相関時間のメ

図9 摂氏47度、混合時間10 msにて測定されたPVAcの二次元交換スペクトル (左) と待ち時間10 ms (中央) と一秒 (右) にて測定された四次元交換スペクトル

モリー効果とは、分子運動の相関時間がどの程度の間、持続するか? ということを意味する。

図9のリファレンス実験は混合時間が10 msの二次元交換NMRスペクトルである。PVAcのセグメントが分子運動を示すことによるクロスピーク成分 ($\omega_1 \neq \omega_2$) と動いていないことを示すダイアゴナル成分 ($\omega_1 = \omega_2$) が観測されている。図9中央のスペクトルは四次元実験に展開した実験結果である。この実験では、まず、最初の二次元を用いて、動いていないPVAcセグメントのみを選択的に取り出し (励起、待ち時間を10 msに設定し、後半の二次元を利用して、先の二次元で取りだした動いていない成分のダイナミクスを再度調べている。クロスピークが観測されていないことから、運動の遅い成分は10 msという待ち時間の間では、運動の相関時間が変化しないことが示された。更に、待ち時間を1秒に設定した後、二次元交換スペクトルを測定した結果、交換ピークが観測された。この結果は、より長い待ち時間の間にセグメント運動の相関時間が短くなることを示している。上述の四次元NMRの待ち時間をスピン拡散時間に置き換えることにより、分子運動の遅い成分と早い成分の相関長が3 nm程度であることが示されている²⁸⁾。これらの二つの実験により、時空間におけるダイナミクスの揺らぎがガラス転移温度におけるセグメント運動の幅広い相関時間の起源であることが明示された。

4.4 変形過程中的ダイナミクス

高分子の変形過程における構造変化の追尾は重要である。近年、Nylon-6の応力変形プロセスにおけるダイナミクスを ^2H NMRにより研究した例が報告されている²⁹⁾。非晶領域のみを選択的に観測するため、Nylon-6を重水に二日間浸させて非晶領域のみのNH水素を重水素化した試料を調製し、さらに、30 MPaまで応力を加えることが可能な特殊 ^2H NMRプローブを開発することにより、Nylon-6の変形過程中的非晶領域のダイナミクスを調べている。ガラス転移温度 ($T_g = 342$ K) 近傍で実験を行った結果、200 kHz以上の周波数で分子運動している成分が応

図8 摂氏-3度、混合時間500 msにて測定されたaPPの化学シフトの等方値と異方性に基づく二次元交換スペクトル

力の印加とともに降伏点の直前まで増大し、ネッキングの発生とともにひずみ硬化が起こるまで減少していくことが示された。この溶液的な高運動性成分の増加は高々1%程度であるため他の手法で観測することは困難であるが、このわずかな成分がそのレオロジー挙動に大きな影響を与えていることをこの実験は示している。高分子材料の変形過程中的構造やダイナミクスの変化は非常に興味深い。今後、高分子材料中の変形過程におけるダイナミクスの詳細な解析が期待される。

4.5 薄膜のダイナミクス

近年、薄膜中のガラス転移温度研究が高分子物理学者の興味を引いている。NMRは非常に感度の低い分析手法であり、薄膜におけるダイナミクス研究への適用は困難と思われてきた。

Blumらは、直径が数 μm 程度のシリカ微粒子の表面に重水素ラベルしたポリメチルメタクリレート（膜厚、10–20 nm程度）を吸着させ、薄膜のダイナミクスを詳細に検討することに成功している³⁰⁾。バルクと同程度の周波数をもつ成分の他に、分子運動が制限された成分と、促進された成分の二成分が観測されている。前者を界面でシリカ表面と相互作用しているセグメント、後者をポリマー表面のセグメントに由来する分子運動と帰属した。三成分のダイナミクスの周波数やその分布が詳細に検討されている。

5. お わ り に

以上のように、ソフトウェアおよびハードウェアの最近の進展や、目的にあった同位体標識試料の作製が比較的安価にできるようになったのに伴い、固体NMRは、様々な凝集状態における高分子鎖のコンフォメーション、パッキング、折り畳み構造や短距離、中、長距離のダイナミクスに関して質の高い情報を供給できるようになってきた。紙面の都合上割愛させて頂いたが、高分子の溶融状態での秩序構造とダイナミクス³¹⁾、絡み合いが及ぼす高分子ダイナミクスへの影響、表面構造³²⁾、プロトン伝導体の相構造と伝導性の解明³³⁾などの興味ある研究に対しても、固体NMR法は有用であることが示されている。今回、紹介した研究報告例には、これまで回折法では手の届かなかった情報がふんだんに含まれている。今後、更に詳細な高分子の構造・ダイナミクスが明らかにされることにより、高分子の機能・物性発現の原因を明らかにするとともに、さらなる高分子科学、高分子材料設計への展望が開かれることを期待している。本編では、感度への挑戦として、薄膜への応用例を紹介したが、表面積を大きくして、感度をかせぐアプローチでは微小な界面領域への応用研究は困難である。近年、Dynamic Nuclear Polarization (DNP) 法³⁴⁾を用いて、飛躍的にNMR信号強度を上昇させることが可

能となり、微小な表面や界面や分子鎖末端の解析実材料で可能となってきた。従来、難しいと考えられてきた高分子材料の異種界面の構造解析も進むと期待される。

References

- 1) Arnold, J. T.; Dharmath, S. S.; Packard, M. E.: *J. Chem. Phys.*, **19**, 507 (1951)
- 2) Bennett, A. E.; Rienstra, C. M.; Auger, M.; Lakshmi, K. V.; Griffin, R. G.: *J. Chem. Phys.*, **103**, 6951 (1995)
- 3) Miyoshi, T.; Mamun, A.; Hu, W.: *J. Phys. Chem. B.*, **114**, 92 (2010)
- 4) Zhen, L.; Miyoshi, T.; Mani, S.; Koga, T.; Otsubo, A.; Kamimura, A.: *Macromolecules*, **46**, 6507 (2013)
- 5) Hikosaka, M.; Seto, T.: *Polym. J.*, **5**, 111 (1973)
- 6) Gu, F.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Ghosh, S. K.; Yamazaki, S.; Arakaki, M.; Yamada, K.: *Polymer*, **43**, 1473 (2002)
- 7) Kaji, H.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **33**, 5169 (2000)
- 8) Kaji, H.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **34**, 7368 (2001)
- 9) Kaji, H.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **34**, 7382 (2001)
- 10) Schmidt-Rohr, K.; Hu, W.; Zumbulyadis, N.: *Science*, **280**, 714 (1998)
- 11) Kaji, H.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **35**, 7993 (2002)
- 12) Sadler, D. M.; Keller, A.: *Science*, **203**, 263 (1979)
- 13) Hong, Y.-I.; Miyoshi, T.: *ACS Macro Lett.*, **2**, 501 (2013)
- 14) Hong, Y.-I.; Miyoshi, T.: *ACS Macro Lett.*, **3**, 556 (2014)
- 15) Luo, C.; Sommer, J.-U.: *Macromolecules*, **44**, 1523 (2011)
- 16) deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Reichert, D.: *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spec.*, **47**, 137 (2005)
- 17) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W.: *Macromolecules*, **24**, 5288 (1991)
- 18) Hu, W.-G.; Boeffel, C.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **32**, 1611 (1999)
- 19) Miyoshi, T.; Pascui, O.; Reichert, D.: *Macromolecules*, **37**, 6460 (2004)
- 20) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W.: "Multidimensional solid-state NMR and polymers", Academic Press, London, Chapter 7 (1994)
- 21) Miyoshi, T.; Mamun, A.: *Polym. J.*, **44**, 65 (2012)
- 22) Miyoshi, T.; Hayashi, S.; Imashiro, F.; Kaito, A.: *Macromolecules*, **35**, 6060 (2002)
- 23) Wunderlich, B.; Möller, M.; Grebowicz, J.; Baur, H.: "Conformational Motion and Disorder in Low and High Molecular Mass Crystals (Advances in Polymer Science, Vol. 87)", Springer Verlag, Berlin, p.1 (1988)
- 24) Miyoshi, T.; Mamun, A.; Reichert, D.: *Macromolecules*, **43**, 3986 (2010)
- 25) Kaji, H.; Schmidt-Rohr, K.: *Macromolecules*, **36**, 6100 (2003)
- 26) Zhemke, K.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W.: *Acta. Polym.*, **3**, 148 (1994)
- 27) Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W.: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 3020 (1991)
- 28) Tracht, U.; Wilhelm, M.; Heuer, A.; Feng, H.; Schmidt-Rohr, K.; Spiess, H. W.: *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2727 (1998)
- 29) Loo, L. S.; Cohen, R. E.; Gleason, K. K.: *Science*, **288**, 116 (2000)
- 30) Metin, B.; Blum, F. D.: *J. Chem. Phys.*, **125**, 054707 (2006)
- 31) Chavez, F. V.; Saalwachter, K.: *Macromolecules*, **44**, 1549 (2011)
- 32) Primak, S. V.; Jin, T.; Dagger, A. C.; Finotello, D.; Mann, E. K.: *Phys. Rev. E*, **65**, 031804 (2002)
- 33) Goward, R. G.; Schuster, M. F. H.; Sebastiani, D.; Schnell, I.; Spiess, H. W.: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9322 (2002)
- 34) Mollica, G.; Le, D.; Ziarelli, F.; Casan, G.; Ouari, O.; Phan, T. N. T.; Aussenac, F.; Thureau, P.; Gigmers, D.; Tordo, P.; Viel, S.: *ACS Macro Lett.*, **3**, 922 (2014)