固体高分子の高分解能 NMR と物性

井上義夫 Yoshio Inoue, 東京工業大学工学部

1. はじめに

合成高分子の多くは通常の条件（常温，常圧）で固体であり，また固体状態で使用される．立体規則性，共重合体の連鎖構造などは別として，固体高分子の物性は固体状態で研究するのが言うまでもなく正攻法である．しかし，高分解能 NMR 法による高分子物性の研究についてみると，固体に対する同法の適用はごく一部の情况（後述）を除いて，つい最近まで，すなわち固体高分解能 NMR が実用化されるまでは不可能であり，したがって物性研究は固体を溶液状態にして測定するという補助的手段を取るか，あるいは低分解能の広幅 NMR やスピネコー NMR に頼らざるを得なかった．高分解能 NMR の特徴はスペクトル的に分離されたすべての信号について，原子レベルでの種々の情報が得られることにある．高分子材料の物性は分子あるいは分子を構成する原子のレベルでの種々の因子に依存するので，固体高分子の物性研究における高分解能 NMR の役割は非常に大きいと言える．固体高分解能 NMR が実用化の段階に入って約 10 年が経過したが，現在も新しい測定技術がつつぎと開発されつつあり，応用分野も目ざましく拡大している．ここでは最も実用化が進んでおり，しかも高分子科学の研究に対して汎用性の高い ^{13}C 固体高分解能 NMR について基本原理を概説し，さらに固体高分子物性の研究に同法を適用した最近の二，三の例を紹介する．なお，普通の高分子で重要なもう一つの核種である ^1H の固体高分解能 NMR は一般に現在でも測定が困難で，しかも分解能の向上は必ずしも良いとはいえない．

2. 固体高分解能 NMR の測定法

固体高分解能 NMR スペクトルの線形あるいは信号

強度は測定条件に強く依存し，また測定条件の選択により種々の情報を選択的に取り出すことができる．紙幅の関係で測定原理と測定法は詳述できないので，それらは他の総説¹⁾や成書²⁾に譲ることにし，ここでは必要最小限の基本原則を簡単に説明する．

一般の固体高分子の NMR スペクトルでは線幅が著しく広いために微細な構造が隠蔽されてしまう（図 1 a 参照）．固体高分子の線幅の広がりやの主要な原因として同種および異種の核スピンの間の双極子相互作用と化学シフトの異方性（CSA）という高分子に限らない一般的原因と，立体規則構造あるいはコンホメーションの違いによる化学シフトの分散という高分子に固有な原因を指摘できよう．後者に比べ，前者に起因する線幅の広がりにはけた違いに大きい．しかし前者は以下に述べる方法により技術的にその広幅化効果をほぼ完全に除去できるが，後者は除去できないので高分子，特に非晶性高分子は一般に高分解能スペクトルでもなおかなりの線幅の広がりを残している．

さて液体試料の NMR スペクトルではランダムな速い分子運動により双極子相互作用と CSA が消去，平均化され，結果として高分解能が達成され，一方，固体の場合には分子運動が凍結あるいは非常に制限されるために両者は平均化されずに残る．そこで液体の場合の速い分子運動に相当する効果を人工的に試料に加えてやれば，固体でも高分解能が達成される．人工の方法はいくつか可能であるが， ^{13}C -NMR において最も

井上義夫 東京工業大学工学部
高分子工学科（152 東京都目黒
区大岡山 2-12-1）助手・工博
昭和 48 年東京工業大学大学院
博士課程修了．48 年より東工
大高分子工学科助手，現在に至
る．専門は高分子物理化学，磁
気共鳴．
＜趣味＞音楽，スキー

Applications of High-Resolution NMR to Solid Polymers

一般的に使用されている方法は、双極子幅に対してはハイパワー双極子デカップリング (DD) 法, CSA 幅に対しては試料セルのマジック角高速回転 (Magic Angle Sample Spinning; MAS) 法である。 ^{13}C -NMR の場合、一般に数 10 kHz にもなる双極子幅の大部分は ^1H - ^{13}C 双極子相互作用に起因しているため、 ^1H に強い高周波磁場をかけて ^1H 双極子能率を高速回転させれば、 ^1H が ^{13}C の位置に作る局所磁場は時間平均されて消失し、結果として双極子幅は狭くなる (図 1 b 参照)。一方 CSA は核を取りまく電子状態に異方性があることに起因し、脂肪族炭素の数 10 ppm から芳香族炭素などの約 180 ppm 程度までの幅を生じる。CSA の大きさは静磁場方向に対する角度に依存し、静磁場方向と 54.7° (マジック角) をなす軸のまわりで試料を高速回転させると CSA は消失し、液体 NMR の場合とほぼ等しい等方的化学シフト値より成る高分解能スペクトルが得られる (図 1 c 参照)。

ところで、 ^{13}C の同位体存在比は約 1% にすぎないので、 ^{13}C エンリッチ試料を使用する場合³⁾ を別として、 ^{13}C - ^{13}C 双極子相互作用による線幅の広がりは無視できるという利点がある反面、測定感度がきわめて低いという欠点を持つ。また、一般に固体での ^{13}C のスピン-格子緩和時間 T_1 は非常に長いので、積算を常用する ^{13}C フーリエ変換 NMR 測定での積算効率が悪い。これらの欠点は交差分極法 (Cross Polarization; CP) により克服される。CP 法では Hartmann-Hahn 条件と呼ばれる条件下で ^1H スピン系と ^{13}C スピン系を接触させて、 ^1H 系の大きな分極を ^{13}C 系に移して ^{13}C スピンを磁化する。これにより最大で 4 倍まで強度の増加した ^{13}C -NMR 信号が得られ、しかも ^{13}C 磁化は短い ^1H の T_1 で回復するので積算効率を大幅に向上できる。一般に固体高分解能 ^{13}C -NMR スペクトルは DD, MAS および CP の 3 方法を組み合わせて測定され、DD は CP と同時に行なわれるので単に ^{13}C -CP/MAS NMR と略称される。図 1 には加硫エポキシ樹脂 (ビスフェノール A ジグリシジルエーテル/ビペリジン系) の ^{13}C スペクトルを示した⁴⁾。a は通常の測定により、b は ^1H デカップリング、c は b にさらに MAS を加えて得られたスペクトルである。

3. 固体高分解能 NMR と高分子の動的性質

NMR からの高分子物性に関する情報は、溶液であれ、固体であれ分子運動性を反映するスペクトル線形と各種の核磁気緩和時間の測定により得られる。線形についてみると、固体 NMR の線幅が広がる原因についての前節の説明により理解できるように NMR 線

図 1 加硫エポキシの (a) 低-, (b) 中-および (c) 高分解能 ^{13}C -NMR スペクトル⁴⁾ (本文参照)

形は本質的に分子の物性についての情報を含むものである。緩和時間にはスピン-格子緩和時間 T_1 , 回転系でのスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho}$, CP 速度の時定数 T_{CH} などがあるが、高分子物性の研究に実質的に利用できるのは T_1 と $T_{1\rho}$ であろう。 T_1 は直接的に分子運動と関係づけられるので非常に有効な量であるが、特に MHz 領域の速い運動に敏感であるため、速度の異なる種々の分子運動モードを含む系、あるいは遅い運動が主となる系の研究には適さない。これに対して $T_{1\rho}$ で記述される緩和はスピン-ロッキングパワー (数 10 kHz 程度) 付近の運動により効率良く起こり、したがって特に固体物性の研究で重要になる遅い運動に敏感である。なお核磁気緩和の基礎理論と高分子の分子運動および物性の研究への応用についての一般的な解説は最近の総説⁵⁾を参照していただきたい。

4. 固体高分解能 NMR の高分子物性研究への応用

高分解能 NMR の大きな特徴の一つはスペクトル上で分離されたすべての信号について分子運動に関係した核磁気緩和量を測定できることであり、したがってきわめて微視的あるいは局所的な物性研究が可能になる。

実例を示す。図 2 はアイソタクチックポリプロピレンの ^{13}C -CP/MAS スペクトルの温度変化を示す⁶⁾。高温側で各炭素の信号が良く分離されている。興味あることに温度の低下に伴ない、メチル基の信号が著しく広幅化し、約 110 K で信号は事実上消失し、さらに低温になると再び狭幅化して識別できるようになる。この現象は ^1H -DD 下のスピン-スピン緩和時間 T_2 (線幅の逆数) の理論⁷⁾により説明される。すなわち高温

ポリプロピレン

図2 ポリプロピレンの ^{13}C -CP/MAS NMR スペクトルの温度変化⁶⁾

側では ^1H デカップリング周波数 (ω_1) に比べて速い内部回転運動 (相関時間を τ とすると $\omega_1\tau \ll 1$) により信号は狭幅化しているが、温度低下により回転速度が ω_1 に近づくと ^1H デカップリングの効率が低下して広幅化が起こり、 $\omega_1\tau \approx 1$ にて最大の広幅化を示す (約 110K)。さらに温度が低下して回転が遅くなるにつれてデカップリング効率は向上して、信号は狭幅化する。図2にて最大広幅化を示す温度でのメチル基内部回転の τ は約 10^{-5} 秒と評価される。一方、メチンおよびメチレン、すなわち主鎖炭素の線形は温度に対して見かけ上ほぼ不変と見てよい。つまり測定した温度範囲での半結晶性ポリプロピレンにおける支配的な分子運動は側鎖メチル基の内部回転であり、主鎖の運動は著しく制限されていることがわかる。この結果は各炭素について T_1 と $T_{1\rho}$ の温度依存性を測定した結果からも確認された⁶⁾。このような知見は他の分析法でも得られるが高分解能 NMR からはいより直接的で、きわめて微視的なレベルの情報を得られることが図2から理解できよう。

さて、液体では速い分子運動が存在し、NMR 線の狭幅化が起こり、高分解能スペクトルが観測できるという事実からも明かなように、固体でも速い分子運動が存在すれば液体用の装置により狭幅の高分解能スペクトルを観測できる。たとえばポリブタジエンのような弾性体は液体と同じ測定法により ^1H および ^{13}C 高分解能 NMR スペクトルが得られ、線幅から分子運動の速さあるいはその異方性がわかる⁸⁾。多くの非晶性高分子の ^{13}C -NMR スペクトルを液体用の装置で測定すると、ガラス転移点 T_g よりも十分に高温側では

鮮明な高分解能スペクトルが得られ、冷却に伴ない広幅化し、 T_g よりも少し高い温度で信号が事実上消失することは良く知られている。この温度変化過程からガラス形成の動的機構^{9), 10)}、 T_g 以上の温度で起こる liquid-liquid 転移¹¹⁾などが検討されている。

ところで ^{13}C -CP/MAS NMR の場合、信号強度は CP により生じており、一般に ^{13}C - ^1H 双極子結合が強いほど、すなわち分子が剛直なほど CP 効率が高く、したがって短い CP 接触時間で強い信号が得られる。一方、速い分子運動が存在すると液体用の測定では先鋭化するのとは対照的に、固体ではスペクトルが消失するということが起こり得る。この現象を利用して、適当に測定条件を設定すれば分子内の

動的性質の異なる部分を選択的に観測できる。同様の選択的測定は緩和時間の違いを利用しても可能である。これらの選択的測定は動的性質の異なる成分がまったく同じ、あるいはほとんど同じ化学シフトを持ち、したがって通常の測定では分離できないような試料のそれぞれの成分のキャラクタリゼーション、あるいは動的性質の解析に特に有効である。図3はセグメント化ポリウレタンのスペクトルを示す¹²⁾。aはジフェニルメタン 4, 4'-ジイソシアナートとブタンジオールより成る硬セグメントが、またbはポリ (テトラメチレンアジペート) 軟セグメントがそれぞれ強調される条件で測定したものである。組成の異なる共重合体について同様のスペクトルを測定すれば、ドメイン間の相分離あるいはドメイン境界での2相の混合状態についての知見が得られる¹³⁾。

次に固体の NMR スペクトルの広幅化の原因となっている CSA あるいは双極子相互作用を選択的に観測して、物性を研究した例を二つ紹介しよう。

X線回折法は高分子鎖の配向の研究にきわめて有効な手段ではあるが、半結晶性高分子の巨視的な力学的性質に大きな寄与を持つと考えられる非晶性セグメントについてはほとんど何の情報も与えてはくれない。VanderHart¹⁴⁾ は種々の条件で一軸延伸、ついで熱処理した半結晶性ポリエチレンの非晶セグメント成分の ^{13}C スペクトルを選択的に測定した。ここで MAS なしの測定により、CSA すなわち分子配向を反映したスペクトル線形の延伸/熱処理に伴う変化を調べ、熱処理により延伸方向に配向した非晶鎖のみが選択的に堅固化して結晶域に取り込まれることを認め

(a) 硬セグメント (b) 軟セグメント

図3 セグメント化ポリウレタンの ^{13}C -NMR スペクトル¹²⁾

た。この結果は熱処理による弾性率の低下と良く対応する。

CSA に比べて MAS の速度が不十分である場合にはスペクトル中にスピニングサイドバンドが出現する。直接結合した ^1H を持つ ^{13}C 核について双極子回転スピノエコー法と呼ばれる2次元 NMR スペクトル¹⁵⁾を測定すれば ^1H - ^{13}C 双極子結合の強さ(分子運動に依存する)を反映したサイドバンドパターンが得られ、これより分子運動を解析できる。この解析と緩和時間 T_1 , $T_{1\rho}$ の測定より, Schaefer ら¹⁶⁾は種々の置換ポリスチレンのガラス状態における分子運動を詳しく解析し、支配的な分子運動は側鎖芳香環の束縛回転であるが、高振動数の主鎖回転再配向運動と連動した高振動数(MHz 領域)の環フリップ運動も存在することを見出した。この研究で興味あることは NMR からの知見を力学的性質と具体的に結びつけたことである。すなわち環フリップ運動は力学的にも活性であり、ポリスチレンの力学損失スペクトルで認められる弱い $\tan \delta \gamma$ 転移は芳香環の協同的フリップ運動(10 MHz, 25°C)に、また広くて強い $\tan \delta \beta$ 転移は数 kHz 領域の協同的環および主鎖制限運動に帰属され、これらにより2個の副 T_g 転移を分子論的に説明できる。さらにポリスチレンの $10^4 \sim 10^7$ Hz 領域の運動はフィルムおよび膜中の気体(CO , H_2)透過性と直接相関があることが示された¹⁶⁾。

5. お わ り に

以上、最近長足の進歩を遂げている固体高分解能 NMR の基礎と高分子物性研究への応用を、特に ^{13}C 核に限定して解説した。紙数の都合で紹介した応用例はきわめて少ないが、本文中にいくつかの有用な総説

を引用したので参照していただければ幸いである。特に文献¹²⁾には高分子科学全般にわたる諸研究への ^{13}C 固体高分解能 NMR 法の応用が解説されているとともに、1983 年初頭頃までの重要な文献がほぼ網羅されていることを付言しておく。

文 献

- 1) たとえば C.S. Yannoni: *Acc. Chem. Res.*, **15**, 201 (1982); J.R. Lyerla, C.S. Yannoni: *ibid.*, **15**, 208 (1982); 寺尾武彦, 藤戸輝昭: 化学と工業, **33**, 531 (1980); 中條利一郎: 化学の領域, **35**, 166 (1981)
- 2) たとえば M. Mehring, *High-resolution NMR Spectroscopy in Solids*, Springer-Verlag (1976); J. Schaefer, E.O. Stejskal: *Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Ed. by G.C. Levy, Vol. 3, Wiley-Interscience (1979) chapter 4.; E.D. Becker (齊藤, 神藤訳): 高分解能 NMR, 東京化学同人 (1983) の訳者補遺
- 3) S.J. Opella ら: *J. Magn. Reson.*, **55**, 344 (1983); *J. Carbohydr. Chem.*, **3**, 197 (1984)
- 4) A.N. Garroway ら: *ACS Symposium Ser.*, **103**, 67 (1979)
- 5) 堤 耀広: 高分子, **29**, 134 (1980); 井上義夫: 高分子, **32**, 213 (1983); 北丸竜三: 高分子, **32**, 588 (1983)
- 6) W.W. Fleming ら: *ACS Symposium Ser.*, **247**, 83 (1984); *J. Magn. Reson.*, **52**, 450 (1983)
- 7) W.P. Rothwell, J.S. Waugh: *J. Chem. Phys.*, **74**, 2721 (1981)
- 8) A.D. English, C.R. Dybowski: *Macromolecules*, **17**, 446 (1984)
- 9) L. Mandelkern: *Pure & Apply. Chem.*, **54**, 611 (1982)
- 10) D.E. Axelson, L. Mandelkern: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **16**, 1135 (1978)
- 11) R.F. Boyer ら: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 13 (1981)
- 12) J.R. Havens, J.K. Koenig: *Appl. Spectroscop.*, **37**, 226 (1983)
- 13) L.W. Jelinski ら: *Macromolecules*, **14**, 581, 1341 (1981)
- 14) D.L. VanderHart: *Macromolecules*, **12**, 1232 (1979)
- 15) M.G. Munowitz ら: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2529 (1981)
- 16) J. Schaefer ら: *Macromolecules*, **17**, 1107 (1984)