多次元固体 NMR からみた高分子の配向状態

堀井文敬 京都大学化学研究所
Fumitaka HORII

固体 NMR で観測されるパラメータの多くは、静磁場に対する観測核の配置に著しく依存するため、このことを利用すれば、原子レベルでの高分子の配向状態の情報が得られる。たとえば、 ^{13}C 化学シフトは原子核のまわりの電子の遮蔽の強さに依存するが、核自身の静磁場に対する配置にも大きく依存する。したがって、ある炭素種の配置状態に分布が存在する場合、その化学シフトに分布（化学シフトの異方性、CSA と略記）が生じ、共鳴線はその分布に応じた特異な形状となる。本稿では、この ^{13}C CSA を利用した高分子の配向状態に関する新しい多次元固体 NMR 解析法を中心に紹介する。

Spiess ら^{1),2)}は、最近回転同期 MAS (ROSMAS) 法を開発した。この方法では、一軸配向試料をその配向軸をローターの回転軸に対して平行または垂直に充てんする。1000 Hz 程度の比較的低速の MAS を行いながら、回転同期 2 次元法により NMR 測定を行い、得られるスペクトルのサイドバンドの強度を解析することにより配向状態の情報を得た。ナイロン 6 延伸繊維やポリメタクリル酸メチル延伸フィルムの解析にこの方法を適用した結果、カルボニル炭素あるいは脂肪族炭素の配向パラメータが精度良く求められることが明らかになった。

Spiess ら³⁾はまた、より直接的に各原子の配向状態を決定するために、DECODER と名付けられた方法を開発した。この方法は配向試料の配向軸と静磁場のなす角度を測定中に短時間で 2 箇所交互に切替える 2 次元 NMR 法である。図 1(a) は、二軸配向 PET フィルムのフィルム面に垂直な軸を静磁場に垂直にセットし、この軸のまわりで 40° だけ配向軸を交互に切替えて測定した DECODER 図である。MAS を行っていないため、各構成炭素の CSA が 2 次元表示されている。図 1(b) は、延伸方向に対する各炭素の配向角に分布を仮定してシミュレーションを行った結果である。両図の一致は良く、この方法により各構成炭素の配向分布をかなり精度良く解析できることが明らかになった。

一方、より多くの炭素種を含む高分子では CSA の重なりが著しく、詳細な解析は不可能になる。このような場合は、高分解能法も併用して、3 次元法により各炭素種それぞれについて DECODER 図を得ることができる⁴⁾。

以上の方法は、試料の配向軸に対する構成炭素原子の

図 1 二軸配向 PET フィルムの ^{13}C DECODER 図
(a) 測定結果, (b) 計算結果

配向状態を解析する方法である。精度の高い解析を行うには試料内の局所的な配向状態、すなわちコンホメーションの情報を得ることが極めて重要となる。最近 Yoon ら⁵⁾は、主鎖型液晶高分子のネマチック相の ^2H NMR の研究により、スパーサー部分のメチレン鎖は交互に *trans* のコンホメーションをとり、残りの結合では高速の *trans-gauche* 遷移が起こっていることを明らかにした。また、石田ら⁶⁾は、主鎖型液晶性ポリウレタンを液晶相を経て結晶化させた場合、液晶状態が凍結された成分が存在すること、この成分のメチレン鎖は上記と同様な特異なコンホメーションをとることを CP/MAS ^{13}C NMR により明らかにした。これらの研究はいずれも等方試料で行われたが、NMR は局所的な高分子の配向の解析にも有力であることがわかる。

文 献

- 1) D. L. Tzou, H. W. Spiess, *et al.*: *J. Polym. Sci., Phys.*, **32**, 1521 (1994)
- 2) A. S. Kulik, H. W. Spiess, *et al.*: *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1755 (1994)
- 3) B. F. Chmelka, H. W. Spiess, *et al.*: *Macromolecules*, **26**, 2282 (1993)
- 4) R. H. Lewis, H. W. Spiess, *et al.*: *J. Magn. Reson. A*, **115**, 26 (1995)
- 5) M. H. Sherwood, D. Y. Yoon, *et al.*: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **254**, 455 (1994)
- 6) H. Ishida, *et al.*: *Polym. Prepr., Japan*, **45**, 799 (1996)

(京都大学化学研究所・教授、専門＝高分子物理化学、分子運動、核磁気共鳴)