

連載 高分子科学最近の進歩

難溶・不溶高分子材料の キャラクタリゼーション 固体高分解能 NMR

田嶋 一郎

Ichiro Tajima, (株)豊田中央研究所

1. はじめに

固体材料として使用される高分子は、その機能性および耐久性を向上させるために、高度に橋かけした分子構造を有することが多い。また、フェノール、エポキシ、ポリエステル、ポリイミド、あるいはシリコンなどの樹脂は、そのまま使用される以外に、他の樹脂や繊維などとの複合部材に加工されたり、製膜されて利用されている。このような通常の溶媒に対して難溶または不溶な高分子材料の物性を把握するうえで、ありのままの姿、つまり固体状態における分子構造を調べることは、材料開発の上で必要不可欠な情報を得ることにつながる。

固体材料の化学組成や分子構造を解析する方法としては元素分析をはじめ MS, XRD, IR, XPS および NMR などがよく知られている。このうち、本稿では特に固体 NMR 手法に焦点をあわせ、その最近の進歩について概観し、難溶・不溶高分子材料への応用例について紹介する。

2. 固体 NMR 測定上の進歩

$I=1/2$ の核スピンにおいては、双極子-双極子相互作用と化学シフトの異方性が固体試料の NMR スペクトルの線幅の広がり大きく影響する。これらの相互作用による線幅の広がりを消去するため、固体試料を静磁場とマジック角度傾いた軸のまわりに高速回転させるマジック角度回転 (MAS: Magic Angle Spinning) 法がとられる。このときの回転数は通常 3~5 千回転/秒であるが、2 万回転/秒に対応できるブロー

ブも開発されている。また化学シフトや双極子相互作用などの異方量を測定することができる SASS (Switching-Angle Sample-Spinning) 法も新しい方法である。

一方、天然存在比の小さい ^{13}C 核のような希薄スピンの近隣に磁気回転比の大きい核、例えば ^1H 核のような多数スピが存在する場合には、感度を向上させ積算効率を改善することができる。この希薄スピンの磁化を増幅する方法がいわゆる CP (Cross Polarization) 法である。近年では、スピニングサイドバンドを消去する方法、およびスピン-スピン相互作用の観察に有効な双極子デカップリング法をはじめ、非プロトン化炭素の信号を小さくする選択磁化トランスファー法やポリマーブレンドの相溶性などが把握できる固体 2 次元法などさまざまな新しいパルス法が検討されている。

CP/MAS 法を基本的な測定手法とする固体高分解能 NMR の高分子への応用に関しては既に多くの成書・総説などりがでていたが、このうち高分子膜および不溶性高分子への応用例について次に紹介する。

3. 高分子膜への応用

触媒、光、プラズマあるいは電界などによる重合法により新しい機能を有する高分子膜の合成が行われている。例えば、気相系でプラズマ反応により生成する重合膜は高度に橋かけ構造を有する高分子膜になる。一般にこのようなプラズマ重合膜は、通常の溶媒に溶けにくい。そこでこのような難溶性高分子膜の炭素結合あるいはケイ素結合に注目した基本的化学構造の解析に固体高分解能 NMR の手法は有効となる。

エタン、エチレン、アセチレンのプラズマ重合膜の ^{13}C 核固体高分解能 NMR 解析が報告されている²⁾。



田嶋一郎 (株)豊田中央研究所
(480-11 愛知県愛知郡長久手町
長湊横道 41-1) 研究員・農博
昭和 56 年名大農学研究科修了
56 年 (株)豊田中央研究所入社。
専門は固体材料の表面・界面制御
および物性解析。〈趣味〉雑学

Characterization of Insoluble Polymers.
High-Resolution Solid-State NMR.

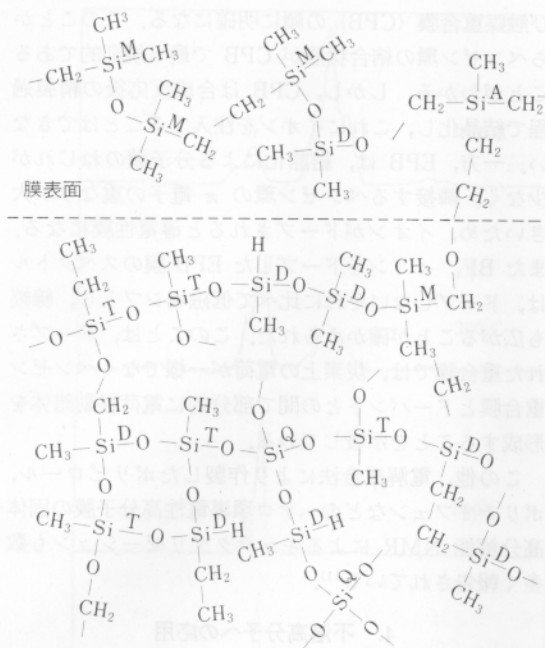


図1 ポリシロキサン-プラズマ重合膜の構造モデル

これらの重合膜は、CP/MAS法とCPDD/MAS法により測定を行っている。CPDD法とはCP法においてCPとシグナル取り込みとの間に30~70 μ sほどの遅延時間を挿入する方法である。この方法によると、非プロトン化炭素の検出が容易になる。両測定法によるスペクトルの解析を総合すると、5種類の炭素結合の帰属が可能になる。その結果、膜中の不飽和炭素結合は、エタン、エチレン、アセチレンの順に多く、また飽和炭素結合のうちメチンおよびメチレン炭素原子が多く生成することが明らかになった。さらに、 ^{13}C 核で特定の部位をラベル化したトルエンのプラズマ重合膜の ^{13}C -CP/MAS-NMRを測定し、そのプラズマ反応機構についても検討がなされている³⁾。

一方、著者らは、種々の有機ケイ素化合物のプラズマ重合膜を作製し、その酸素分離・透過性と化学構造との関連について調べた⁴⁾。この場合には、 ^{13}C 核だけでなく、 ^{29}Si 核の固体高分解能NMRスペクトルの測定も必要になる。ヘキサメチルジシロキサンのプラズマ重合膜の ^{29}Si -CP/MAS-NMRスペクトルの測定を行った結果、ケイ素原子の化学結合状態が $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ [A単位]、 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{-O})$ [M単位]、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{-O})_2$ [D単位]、 $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{-O})_3$ [T単位]、および $\text{Si}(\text{-O})_4$ [Q単位]と考えられるシグナルが観察できた。プラズマ重合条件によっては、このようにモノマーのケイ素原子の化学結合状態 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}$

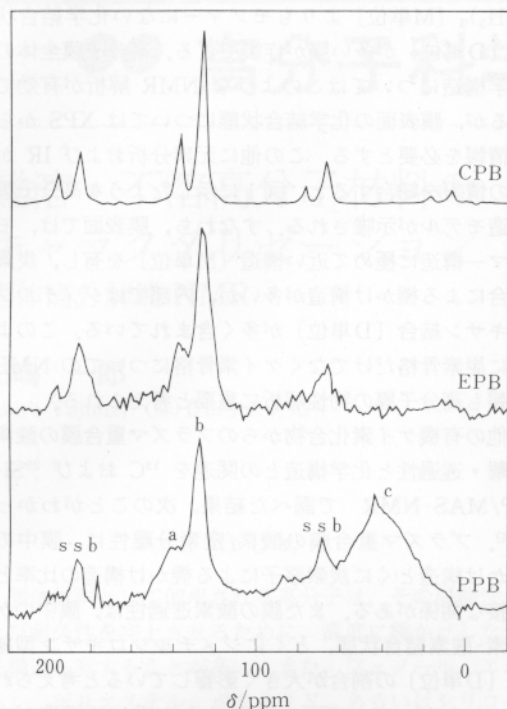
$(\text{CH}_3)_3$ [M単位] よりもモノマーにない化学結合状態 [D単位] が多い膜が作製できる。高分子膜全体の化学構造についてはこのようなNMR解析が有効であるが、膜表面の化学結合状態についてはXPSからの情報を必要とする。この他に元素分析およびIRからの情報を総合すると、図1に示したような高分子膜構造モデルが示唆される。すなわち、膜表面では、モノマー構造に極めて近い構造 [M単位] を有し、炭素結合による橋かけ構造が多いが、内部ではジメチルシロキサン結合 [D単位] が多く含まれている。このように炭素骨格だけでなくケイ素骨格についてのNMR情報も高分子膜の物性解析に重要と考えられる。

他の有機ケイ素化合物からのプラズマ重合膜の酸素分離・透過性と化学構造との関連を ^{13}C および ^{29}Si -CP/MAS-NMRで調べた結果、次のことがわかった⁵⁾。プラズマ重合膜の酸素/窒素分離性は、膜中の橋かけ構造とくに炭素原子による橋かけ構造の比率と密接な関係がある。また膜の酸素透過性は、膜中のケイ素-酸素結合状態、とくにジメチルシロキサン型結合 [D単位] の割合が大きく影響していると考えられる。したがって、表面に炭素による橋かけ構造があり、内部にジメチルシロキサン型結合が多いヘキサメチルジシロキサンのプラズマ重合膜は、酸素分離性・透過性ともに高いと推定される。ただし、プラズマ重合条件により、膜の化学構造は著しく変化し、ヘキサメチルジシロキサンのプラズマ重合膜でもモノマー類似の構造 [M単位] が多い膜になることもある。

プラズマ重合においては、モノマーの種類の他に、反応容器、共存ガス、ガス圧力、入力、モノマー流量、基板温度、あるいは重合時間などにより膜の化学組成・構造は大きく変化する。例えばアクリロニトリルのプラズマ重合膜は、親水性表面を有するが、窒素ガスを共存ガスとして重合させた場合、より親水性な高分子膜が作製される。これは、窒素原子がアクリロニトリルと反応し、プラズマ重合膜中に取り込まれたためと考えられる。このことは、 ^{15}N 核の固体高分解能NMRによっても確認することができた⁶⁾。

高分子膜の物性として、絶縁・導電性は、エレクトロニクス薄膜材料の開発において重要である。これまで絶縁体と考えられた有機化合物を規則的に配置したり、あるいは電子ドナーやアクセプターをドーブしたりして導電体としての新しい機能を発現させる試みは注目されている。このような導電性高分子膜のキャラクタリゼーションにも固体NMR法は有効である⁷⁾。

導電性高分子としてよく研究されたものに、まずポリアセチレンがあげられる。 ^{13}C でラベルしたポリアセチレンを試料として、 ^1H 核による双極子相互作用



CPB: 触媒重合膜 EPB: 電解重合膜
PPB: プラズマ重合膜
ssb: スピニングサイドバンド

図2 ポリフェニレン膜の ^{13}C -CP/MAS-NMR スペクトル

をデカップリングしながら ^{13}C - ^{13}C による双極子相互作用をパウダーパターン中に観測する方法が検討されている⁹⁾。一方、ドーパントを入れたポリアセチレンについて測定が行われ、 AsF_6^- をドーブした場合のNMRスペクトルの重心位置は、ドーブしないアセチレンのそれに比べ10 ppmほど低磁場シフトすることが知られている⁹⁾。

ベンゼンの触媒重合により合成されたポリパラフェニレンは耐熱性高分子として知られるが、これにイオンをドーブすると高い導電度を示すから導電性高分子として注目されるようになった。図2には、触媒重合、電解重合、およびプラズマ重合により作製したポリフェニレン膜の ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトルを示す¹⁰⁾。いずれのポリフェニレン膜のスペクトルにも非プロトン化炭素(a)およびその他の炭素(b)による2本の共鳴線が観測される。プラズマ重合膜(PPB)では、さらに環の分解による sp^3 炭素(c)の存在が認められる。これは、プラズマ重合中でベンゼン環の分解反応が起こることを示唆している。シグナルaとbの分離性は、PPB、電界重合膜(EPB)およ

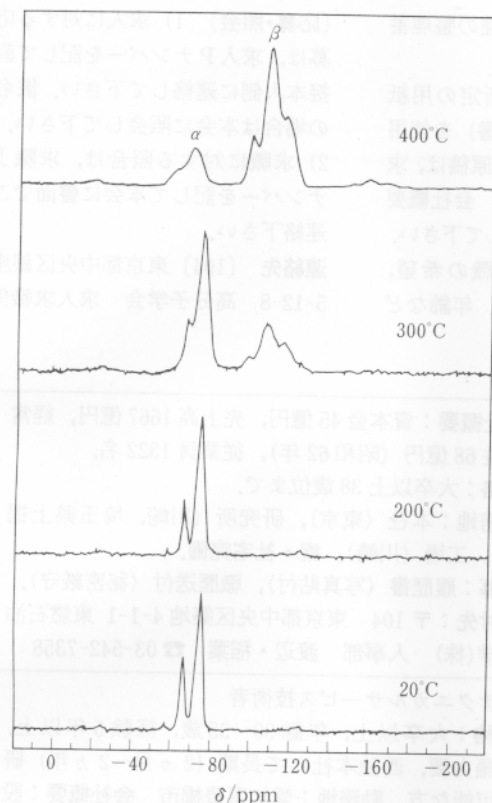
び触媒重合膜(CPB)の順に明確になる。このことからベンゼン環の結合状態がCPBで最も規則的であることがわかる。しかし、CPBは合成反応後の精製過程で結晶化し、これにイオンを注入することはできない。一方、EPBは、結晶化による分子鎖のねじれが少なく、隣接するベンゼン環の π 電子の重なりが大きい。そのため、イオンがドーブされると導電性膜になる。また BF_4^- イオンをドーブしたEPB膜のスペクトルは、ドーブしないそれに比べて低磁場シフトし、線幅も広がることが確かめられた。このことは、ドーブされた重合膜では、炭素上の電荷が一様でなくベンゼン重合膜とドーパントとの間で部分的に電荷移動錯体を形成することを示唆している。

その他、電解重合法により作製したポリピロール、ポリチオフェンなどのヘテロ環導電性高分子膜の固体高分解能NMRによるキャラクタリゼーションも多く報告されている¹¹⁾。

4. 不溶高分子への応用

フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の多くは不溶性高分子である。酸性触媒下で橋かけ化したノボラック樹脂および塩基性触媒下で橋かけ化したレゾール樹脂の固体高分解能NMRによる構造解析が報告されている¹²⁾。ノボラック樹脂では熱橋かけしても酸素原子による芳香族環の橋かけ化はみられない。一方、レゾール樹脂では CH_2OCH_2 または $\phi\text{-OCH}_2\text{-}\phi$ のメチレン炭素に帰属されるシグナルが観察され、合成条件の相違により橋かけ構造が異なることがわかっている。また種々の温度で ^{13}C ラベルしたヘキサメチレンテトラミンにより橋かけ化したフェノール樹脂の構造解析についての報告もある¹³⁾。その他にポリイミド、芳香族ポリエステル、フルフラール樹脂などの橋かけ構造解析およびその反応機構についての考察も ^{13}C -CP/MAS-NMRスペクトルから行われている。

著者らは高分子材料の表面改質・複合化に有用な材料、例えばシランカップリング剤などのキュアリング構造について解析している¹⁴⁾。その一例として、図3には種々の温度で熱処理固化したアミノシランの ^{29}Si -CP/MAS-NMRスペクトルを示す。詳細な解析についてはここでは省略するが、300~400°Cの熱処理では $\text{CSi}(\text{-O})_3$ 結合(α)が減少し、 $\text{Si}(\text{-O})_4$ 結合を主とする構造(β)が増加することがわかる。また、 ^{13}C -NMRの解析では200°Cの熱処理でメトキシ基による橋かけ化が始まり、300°C以上の熱処理で窒素隣接炭素による橋かけ化も起こることが確認された。有機ケイ素樹脂は溶融紡糸したり、製膜したり、あるいは他の樹脂と複合化したりすることにより、セラミック前



熱処理温度: 20°C, 200°C, 300°C, 400°C

図3 熱硬化ポリアミノシランの ^{29}Si -CP/MAS-NMR スペクトル

駆体やエレクトロニクス材料などに広く応用が期待できる。このような樹脂はその熱処理温度などにより橋かけ構造が異なっているためその構造解析には、固体高分解能 NMR 法が極めて有効な手段と考えられる。

5. おわりに

ここでは、高分子膜および不溶性高分子（熱硬化性樹脂）のキャラクタリゼーションに限定して述べた。しかしその一方で高分子（熱可塑性樹脂）、セラミックス、鉱物、あるいは無機化合物などの複合材料の研究開発が進み、ここで示した固体 NMR の応用分野も大きく広がっている¹⁵⁾。このような新素材の開発においては、できた物がどんな物で何に使えそうか、またどんな物を作ればよいのかを考えることが大事であり、そういう意味で固体材料のキャラクタリゼーションの必要性も今後さらに増加すると思われる。

文 献

- 1) 例えば, C.A. Fyfe: *Solid-State NMR for Chemists*, C.F.C. Press (1983); R.A. Komoroski: *High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk*, VCH Publishers (1986); 高分子・固体 NMR 研究会報告集 No.1~No.3 (1988)
- 2) A. Dilks, S. Kaplan, A.V. Laeken: *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **19**, 2987 (1981)
- 3) S. Kaplan, A.Dilks: *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 105 (1984)
- 4) I. Tajima, M. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **23**, 615 (1985)
- 5) I. Tajima, M. Yamamoto: *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **25**, 1737 (1987)
- 6) I. Tajima, T. Suda, M. Yamamoto, K. Satta, H. Morimoto: *The 25th NMR Symposium*, **44**, (1986)
- 7) 田嶋一郎: 第15回有機エレクトロニクス材料研究会講演要旨集, 14 (1986)
- 8) C.S. Yannoni, T.C. Clarke: *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1191 (1983)
- 9) T. Terao, S. Maeda, T. Yamabe, K. Akagi, H. Shirakawa: *Solid State Commun.*, **49**, 829 (1984)
- 10) M. Murase, A. Usuki, T. Kurauchi, I. Tajima: *Polym. Prep. Jpn.*, **36**, 897 (1987)
- 11) 例えば, T.C. Clarke, J.C. Scott, G.B. Street: *IBM J. Res. Develop.*, **27**, 313 (1983); F. Devreux, G. Bidan, A.A. Syed, C. Tsintavis: *J. Physique*, **46**, 1595 (1985); I. Tajima, M. Yamamoto: *Polym. Prep. Jpn.*, **35**, 790 (1986)
- 12) G.E. Maciel, I-S. Chuang, I.Gollab: *Macromolecules*, **17**, 1081 (1984)
- 13) G.R. Hatfield, G.E. Maciel: *Macromolecules*, **20**, 608 (1987)
- 14) 田嶋一郎, 山本 豊: 日本化学会講演予稿集, II, 515 (1987)
- 15) 田嶋一郎: 豊田中央研究所 R&D レビュー, **21**, 2 (1986)