

核磁気共鳴法を用いた高分子材料の構造解析

キーワード：核磁気共鳴装置、組成比、分子量、異種構造

はじめに

核磁気共鳴(NMR)現象が約 50 年前に発見されて以来、NMR は有機材料開発の研究を行う上で重要な機器となっています。高分子材料の物性を決定する構造を解析するのにも NMR は必要不可欠な機器といえます。同じ原理を利用した核磁気共鳴画像(MRI)法は医療の現場で日常的に用いられています。

本テクニカルシートでは NMR を用いた高分子材料の構造解析において得られる様々な情報について紹介します。

高分子材料の組成比解析

図 1 にメタクリル酸メチル (MMA) の組成比が異なる PEG-PMMA ブロック共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける拡大図を示します。PEG のエチレン単位(a)ユニットと PMMA のメチル基(b)との積分比を比較することにより、測定した PEG-PMMA ブロック共重合体の組成比 (n:m) は図 1(A)から 1:41、図 1(B)から 1:12 と決定することができます。

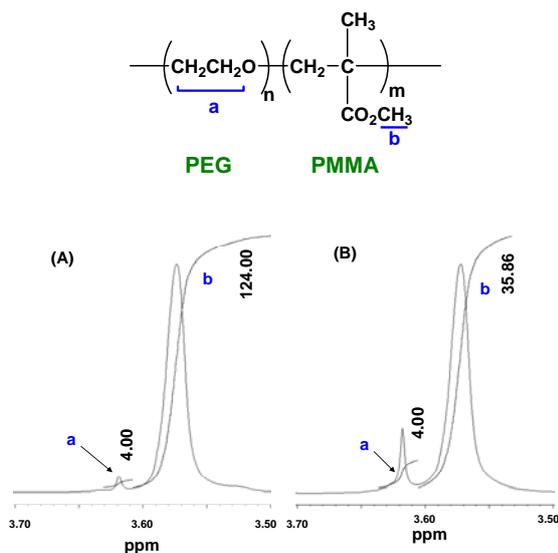


図 1 PEG-PMMA ブロック共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3 , 20°C)

分子量の算出

高分子材料の分子量を測定する場合、通常 GPC 法や粘度法などで測定を行います。末端基を観測できる場合、末端基と主鎖との積分比から分子量を求めることが可能です。図 2 に両末端を N-(プロピル)マレイミド基で封止したポリシロキサン の $^1\text{H-NMR}$ チャートを示します。主鎖のジメチルシロキサン ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$) 単位のメチル基 (d) の積分比は 409.53 です。単位 1 つにつき 6 個の水素を持っていますので 409.53 を 6 で割ることにより、このシロキサンはジメチルシロキサンユニットを平均 68 個持っていることがわかります。N-(プロピル)マレイミド基部分の分子量は 138 であることから、このシロキサンの平均分子量は約 5330 と算出できます。

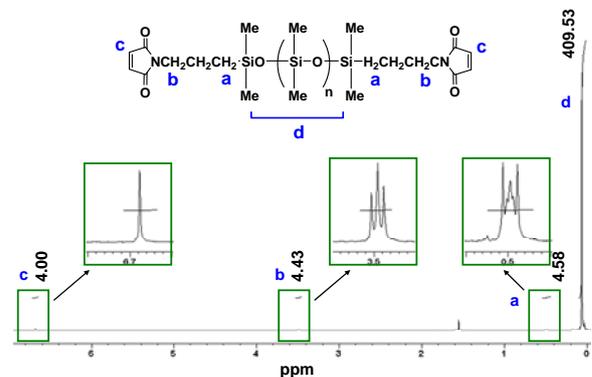


図 2 両末端 3-(N-マレイミド)プロピルポリシロキサンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3 , 20°C)

高分子材料中の異種構造の解析

高分子材料にはモノマーの繰り返し構造単位としての主構造の他にごくわずかですが異種構造 (異種結合・分岐・劣化によるポリエン構造など) が含まれています。異種構造のわずかな差により、同じ種類の高分子材料であっても物性に大きな差が現れてきます。微量

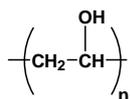


図3 ポリビニルアルコール(PVA)の構造

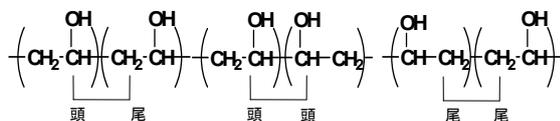


図4 ビニルモノマー単位の結合様式

な異種構造の解析については、NMR がもっとも信頼できるデータを得ることができます。次にポリビニルアルコール (PVA) を例に述べます。

PVA のようなビニルポリマーの場合、一般的に図3のように表されますが、モノマーの結合様式として図4のように三種類のパターン(頭-尾、頭-頭、尾-尾)があります。図5にDMSO-d₆中におけるPVAの¹H-NMRのチャートを示します。頭-尾結合した主構造

のピークのそばに小さなピークがあり(b~f)、これらは異種結合である頭-頭結合に由来します。また、0.9ppm付近にはPVAの末端メチル基(a)も観測することができます。積分比から異種構造の量がわかります。

おわりに

この他にも、高分子材料の物質特性を支配する要因である、結晶形態や結晶化度などを決定する立体規則性の評価を行うことができます。また、共重合体とブレンドポリマーの判別や、共重合体におけるランダム性かブロック性の評価をすることもできます。NMRは少量のサンプル(数mgから数十mg)で様々な情報を得ることが可能な装置であり、高分子材料の構造解析にとって極めて有効で汎用的な分析装置です。当研究所のNMRは依頼試験および開放機器としてご利用いただけます。皆様のご利用をお待ちしております。

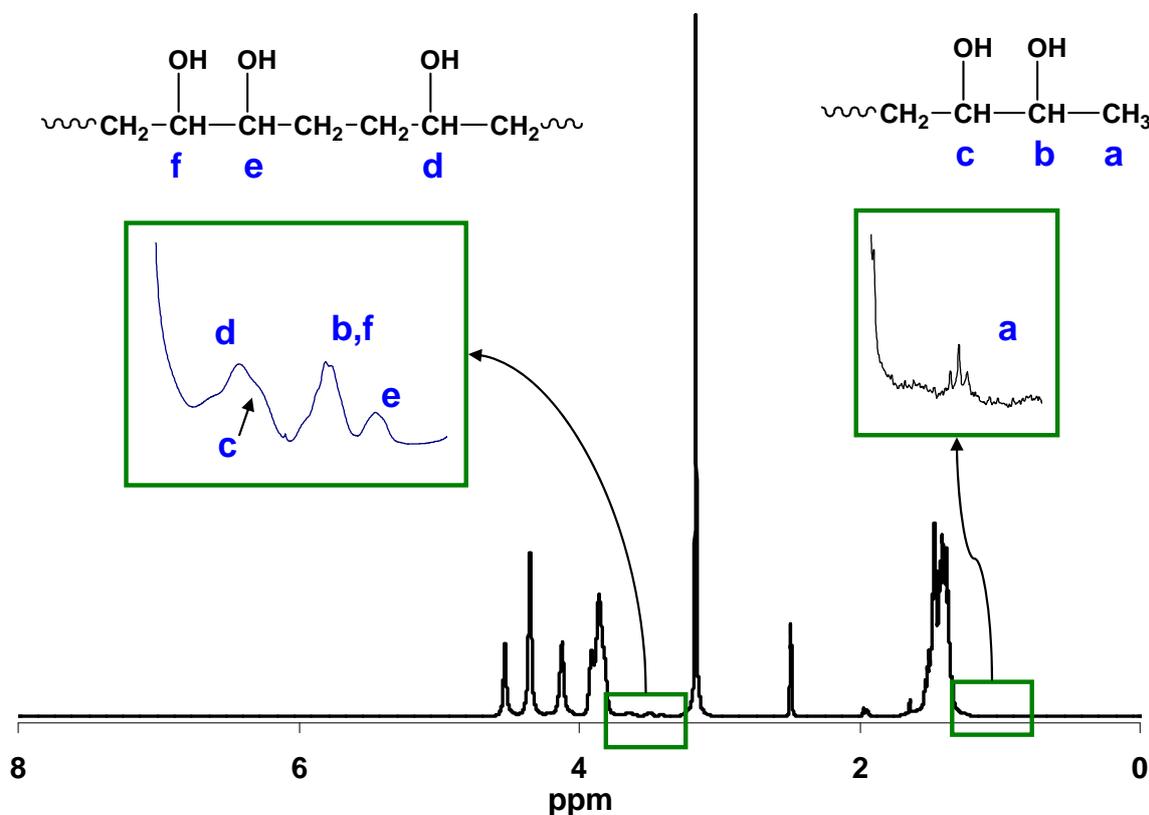


図5 ポリビニルアルコール (PVA) の¹H-NMR (DMSO-d₆、80°C)