

合成高分子材料の構造解析

住友化学工業(株) 筑波研究所

岡 田 明 彦
 滝 川 宏 司
 岩 田 進 睦
 白 崎 美 佳
 藤 原 豊
 佐々木 俊 夫

Structure Analysis and Characterization of Synthetic Polymer Materials

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Tsukuba Research Laboratory

Akihiko OKADA
 Hiroshi TAKIGAWA
 Nobuchika IWATA
 Mika SHIRASAKI
 Yutaka FUJIWARA
 Toshio SASAKI

Several new preparation techniques for structure analysis and characterization of newly developed synthetic polymer materials which have high performance (i.e. (super) engineering plastics) were established. We report i) polymer degradation technique for polymer composition analysis by the use of supercritical fluid and ii) the application of accelerated solvent extraction (ASE) technique for efficient extraction of monomers and oligomers of engineering plastics. We also refer to the nuclear magnetic resonance (NMR) techniques to assign the NMR peaks of polymer terminal and the sequence-related NMR peak splitting.

はじめに

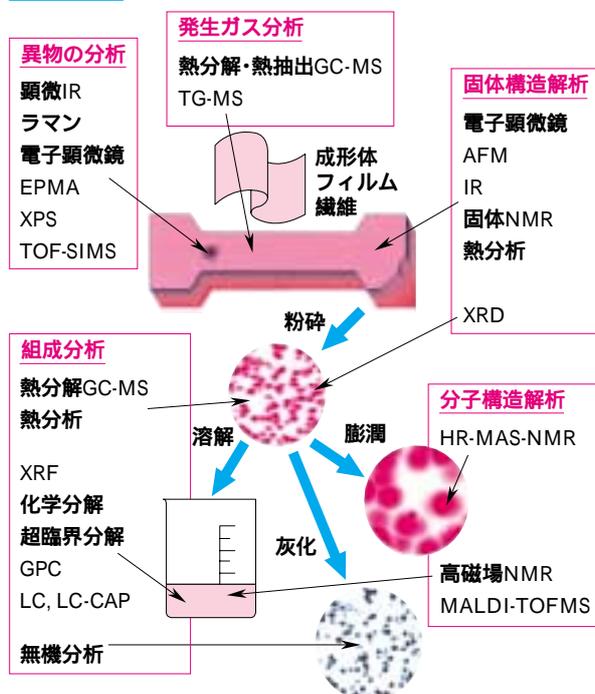
合成高分子(ポリマー)材料の利用分野は、高分子のもつ軽量性や成形加工の容易さを背景に年々拡大している。ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、現在、日常生活になくはないものになっている。ポリオレフィンよりさらに耐熱性が要求される分野では、エンジニアリングプラスチック(特に耐熱性の高いものを、スーパーエンジニアリングプラスチックと呼ぶことがある)と呼ばれる高分子材料が開発・市販され、すでに一部の用途で金属、陶器など従来の材料からの置き換えが実現している。一方、ポリアクリレート、ポリカーボネートのように非常に透明性の高い高分子材料が開発され、曲げに強く割れにくいというポリマーの特徴を生かして従来の透明材料であるガラスではできないような用途に用いられている。さらに、構造材料用途以外の分野でも、例えば現在光電子材料分野で盛んにポリマー材料が研究されており、この分野で有力なポリマーが開発されれば、現在無機系の半導体材料がほとんどを占めて

いる電子デバイスの領域に高分子材料が利用され始めるのも夢ではなくなっている。生体関連の分野でも、生体に適合するポリマーの開発が進み、現在は血管や水晶体など一部ではあるが、徐々に生体材料としての用途が広がっている。

住友化学は、ポリオレフィン系・アクリル系のポリマー材料に加えて、多方面にわたる種々の高機能性ポリマー材料を開発し市場に送り出している。なかでも、つくば市に位置する筑波研究所・情報電子化学品研究所では、光電子材料分野の明日を切り開く新規ポリマー材料の研究を精力的に行っている。

新規ポリマー材料の開発には、ポリマーの構造解析技術が不可欠であり、一口に構造解析といっても非常に多岐にわたっている。第1図にポリマーの構造解析として考えられる分析手法を示した。大まかにいえば、ポリマーの構造解析には、ポリマー材料の分子構造(ポリマー組成、配列規則性、末端構造、分子量とその分布)に関する分析・解析や、充填剤、添加剤の分析など、(1)ポリマー材料を物質として捉える構造解析法と、ポリマー材料の配向性、結晶性、

第1図 ポリマー材料の構造解析技術



相容性など、(2)ポリマー材料を物体(固体)として捉える構造解析法がある。さらに、本報告ではふれないが、(1) \ (2)に加えて、種々の劣化解析など、(3)時間を軸とした構造解析法がある。これらの手法を総合して開発に反映させることが最も望ましいが、新規のポリマー材料では文献等から構造解析例を見いだすことは少なく、構造解析法を開発するところから構造解析研究がスタートする場合が少なくない。本報告では、我々の研究グループが今まで携わってきたポリマーの構造解析手法の開発研究の中から、次の4点につき、例をあげながら紹介する。

コポリマーの組成分析

モノマー・オリゴマー成分の抽出・分析

ポリマー末端基の構造解析

コポリマーのシーケンス解析

コポリマーの組成分析

ほとんどのポリマーにおいては、ポリマーの力学的・化学的性能を高めるため2種類以上のモノマーが重合に用いられている。今や重合の形態を問わず、厳密に単一のモノマーにより作られているポリマーはポリマーのうちほんのわずかしかないといっても過言ではない。従って、ポリマーを構成する個々のモノマーの種類・割合はポリマーの分析・構造解析において最も基本的な情報の一つである。

コポリマーの組成分析を行う方法としては、従来よりいろいろな方法が確立されている。細かく見ればポリマーの重合様式により異なるが、おおまかには、

ポリマーを重合の単位ごとに切断して分析する方法

ポリマーを分解せずに分析する方法

の2つがある。前者の例としては、(1)ポリマーに熱を加えてモノマー単位ごとに分解する方法(熱分解法)、(2)酸やアルカリなどの試薬を反応させることによりモノマー単位ごとに分解する方法(化学分解法)、(3)その両方を用いる方法、などが知られている。後者の例としては、(4)溶液NMR法や、モノマー単位中に解離基を持つ場合等、応用範囲が限定されるが(5)滴定法、最近の手法では、(6)質量分析を用いる方法(MS法)などがある。それぞれの分析法には特徴があり、構成モノマー単位に未知のものが含まれていても解析できる手法、定量に優れた手法など様々である。

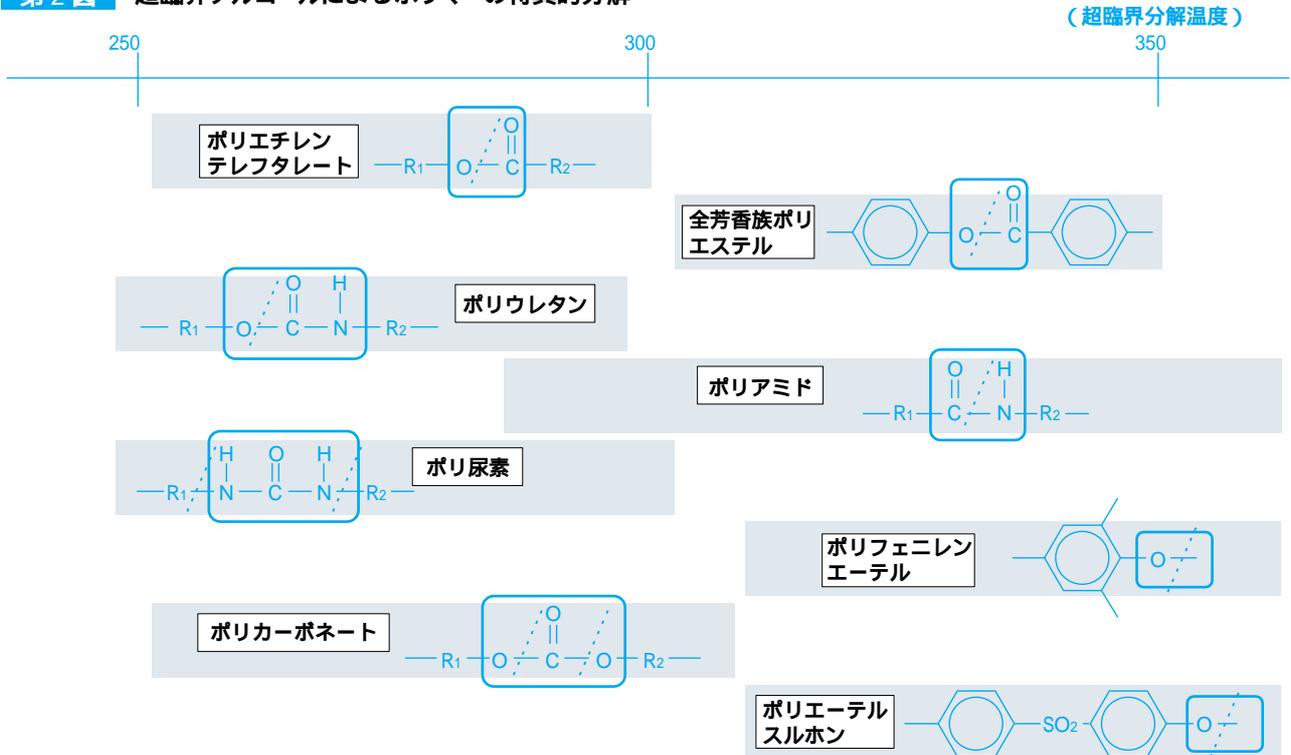
我々の研究グループでも、できるだけ汎用的で定量に優れ、ポリマー試料の形態(例えば、溶媒に可溶かどうか)によらず適用できる組成分析手法を鋭意検討してきた。中でも超臨界流体のもつ高い反応性とポリマーをよく溶解する特異な性質に注目し、種々のポリマーに対しモノマー単位に分解する方法として超臨界流体を用いることができないか検討してきた。

その結果、縮合系のポリマー(ポリエステル¹⁾、ポリウレタン²⁾、ポリアミド、ポリイミド)などでは、超臨界状態のメタノールで30分ないし60分処理することにより、それぞれエステル結合、ウレタン結合、アミド結合、イミド結合を切断できることがわかった。このとき、モノマー単位内部での結合の開裂はほとんど見られず、モノマー単位の構造を保持した低分子が得られ、これをガスクロマトグラフィーなどの方法で分離定量できることがわかった。それぞれのポリマーについての分解の最適温度を第2図に示す。

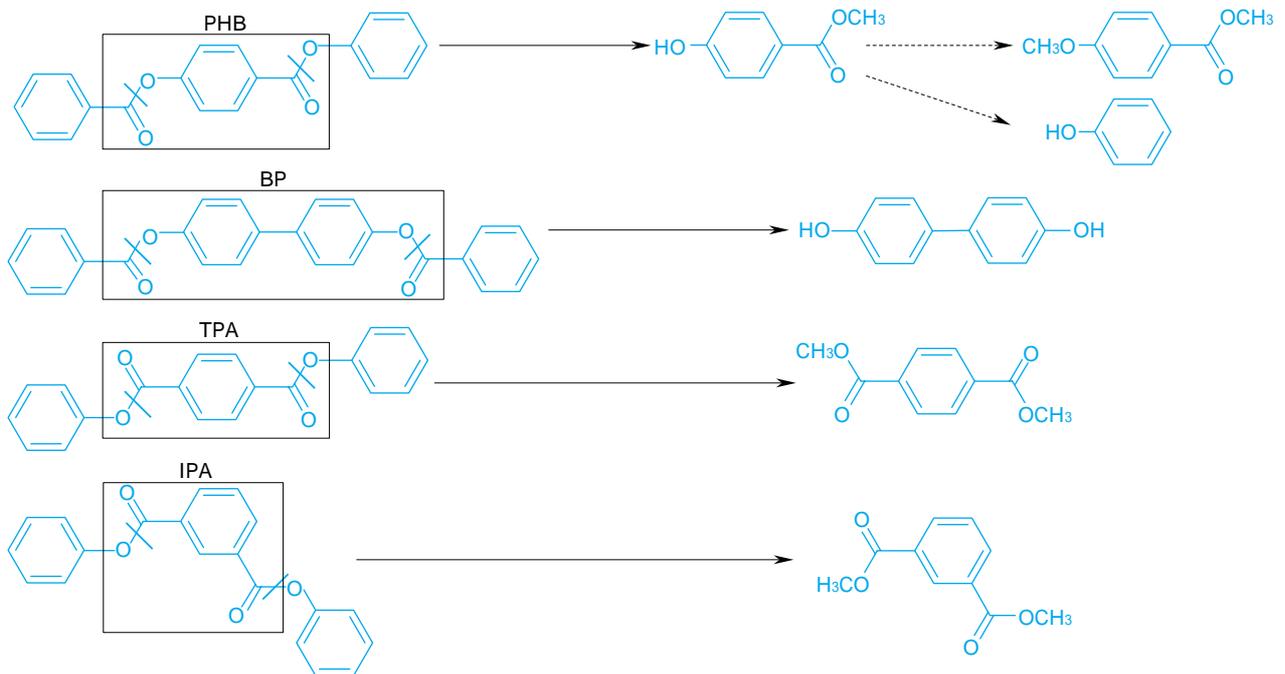
また、ポリアクリレート³⁾やポリオレフィンなど、重合系のポリマーでも超臨界状態のメタノール中で主鎖のC-C結合が選択的に切断され、オリゴマーとなる現象が認められている。これらのオリゴマーは、ガスクロマトグラフィー・質量分析(GC-MS)法などで解析することにより、どのようなモノマーが重合しているかを知る有力な手段となることがわかった。

このような、超臨界状態のメタノールを用いたポリマーの分解反応を全芳香族ポリエステル⁴⁾の組成分析に用いた例につき詳しく説明する。全芳香族ポリエステルは、その高い耐熱性と溶融時の高い流動性により、最近では精密な形状のコネクターなど電子材料部材に広く用いられている。耐熱性の度合いや加工時の特性を制御するため、全芳香族ポリエステルは通常、p-ヒドロキシ安息香酸(PHB)を主たるモノマーとしながらも、これに1種類以上のモノマーを種々の比で共重合することが行われている。従って、仕込

第2図 超臨界アルコールによるポリマーの特異的分解



第3図 全芳香族ポリエステルと超臨界メタノールとの反応

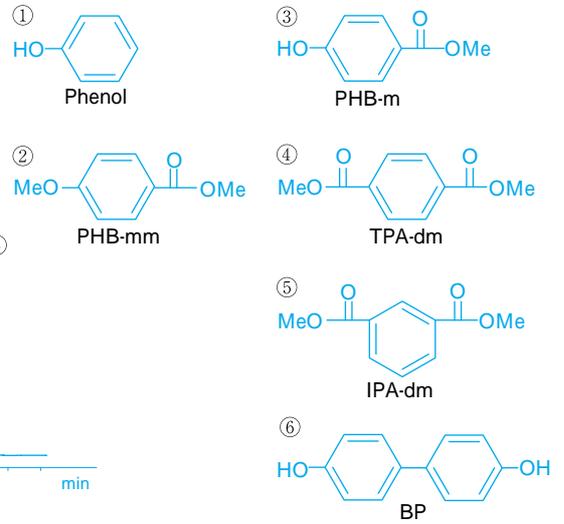
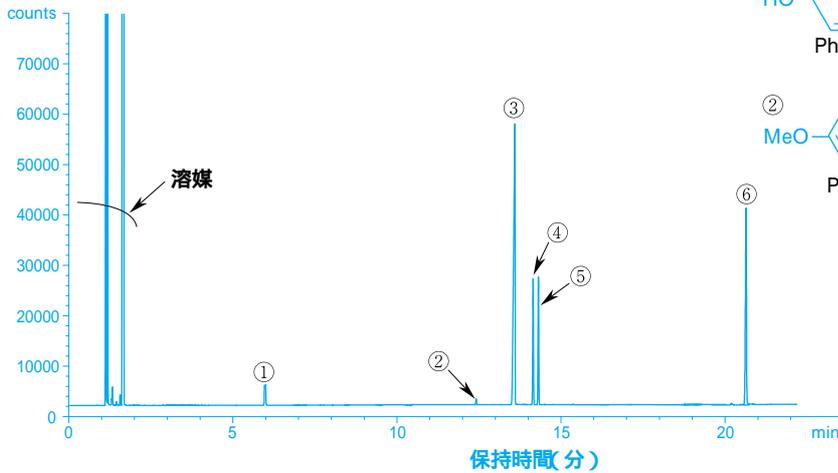


み通りの組成が得られているか確認するためにポリマーの組成を知ることは非常に重要である。

第3図に典型的な全芳香族ポリエステルと超臨界メタノールによる反応スキームを示す。このポリマーを300、約12MPaの超臨界メタノールで30分間処理したところ、反応液には全く沈殿等はなく、ポリマーはメタノールに可溶性物質に変化した。このメタノール溶液をGC-MS分析したところ、ポリマー

のエステル結合はメタノールとの反応でメチルエステルとフェノールに完全に分解していることがわかった。臨界温度以下のメタノールには酸などの触媒が必要であり、通常分析する前に触媒を除く必要があるが、超臨界メタノールを用いた反応ではこのような触媒の存在がなくても十分反応が進行することが明らかになり、反応液をそのまま分析にかけられる点において分析には非常に好都合であることがわかった。

第4図 全芳香族ポリエステルポリマー組成解析例



また、副反応は極めて少なく、PHBのフェノール性水酸基がメトキシ基に変化する反応と、PHBが脱カルボキシル化してフェノールとなる反応がわずかに起こるのみで、仕込みを再現する分析値を得ている(第4図)。

さらに超臨界メタノールを用いる分析で特筆すべきことは、高純度のメタノールが安価に入手できること、分解により生成するのがカルボン酸でなくメチルエステルであるため、沸点が低くそのままガスクロマトグラフィーで分離できること、メチルエステルの標品が比較的容易に入手できるため、定量分析が容易なことである。

我々の研究グループでは、超臨界メタノールを用いたポリマー組成分析が日常的な分析手段として行われており、全芳香族ポリエステルの重合条件や物性把握のための基礎データとして大いに役立っている。

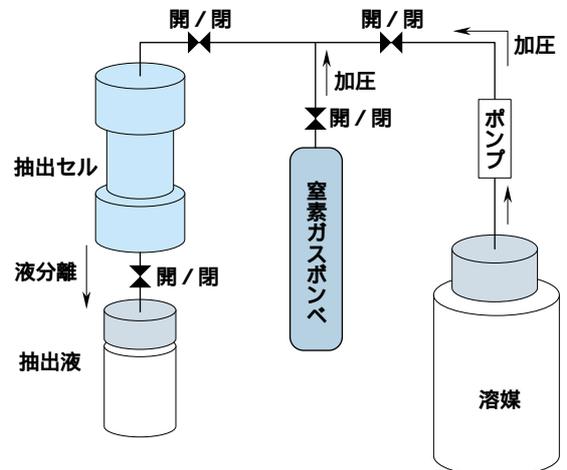
モノマー・オリゴマー成分の抽出・分析

ポリマー中に存在する微量のモノマーやオリゴマーは、場合によってはポリマー材料の成形中や使用中にポリマー表面に移行し、表面の性状を変化させたり、耐久性を低下させることが知られている。また、エンジニアリングプラスチックの分野では、ポリマーを加熱したときに発生する微量のガス成分が素子を劣化させる原因となる可能性が指摘されている。しかしながら、耐熱性・耐溶媒性に優れたエンジニアリングプラスチックから発生するガス成分はごくわずかであり、さらにそのガスがポリマー中のモノマーやオリゴマー成分由来なのかどうかを検討しようにも、通常のソックスレー抽出法ではエンジニアリングプラスチック中に存在するモノマー・オリゴマー成分を抽出することができないため、ガスの発生メカニズムを明らかにするのは困難であった。そこで我々のグループでは、エンジニアリングプラスチックに含まれるモノ

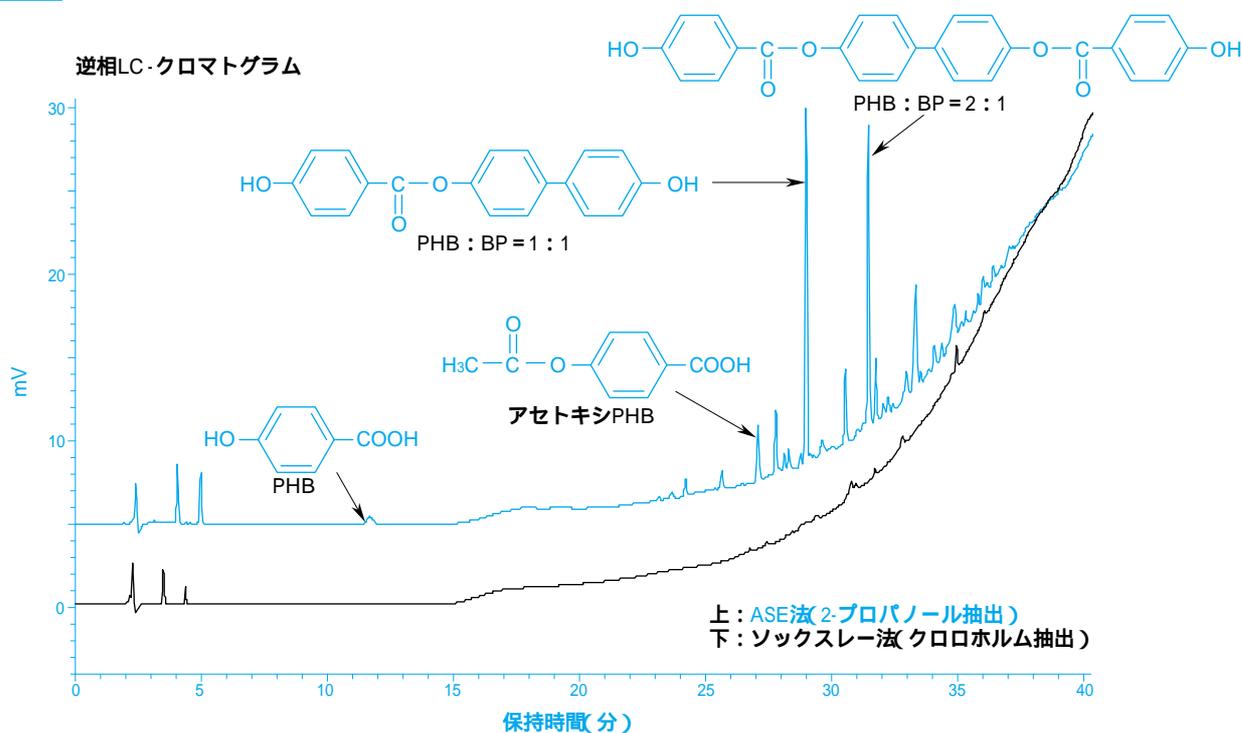
マー・オリゴマーを効率的に抽出する汎用的な方法について鋭意検討を重ね、加圧した液体を用いる高速溶媒抽出(ASE)法が軟化温度の高いエンジニアリングプラスチックからのモノマー・オリゴマーの抽出にも効果的であることを見いだした⁵⁾。

ASE法によるモノマー・オリゴマーの抽出について、全芳香族ポリエステルを例にとって説明する。ASE法の装置構成を第5図に示す。ASE法では抽出溶媒として加圧液体を用いるため、ポリマーの種類、抽出したいモノマー・オリゴマーの種類(どの程度の重合度のオリゴマーまで抽出するか、等)によって、溶媒の種類、温度、圧力を選ぶ必要がある。特に注意を要するのは、抽出効率を高めようとするあまりポリマー自体に親和性の高い溶媒を用いると、加圧下ではポリマーが部分的に溶解し溶液が大気圧に戻った時にポリマーが配管内に析出し閉塞する危険があるということである。検討の結果、全芳香族ポリエステルからのモノマー・オリゴマーの抽出では、ヘキサン等の無極性の溶媒よりは、極性のある2-プロパノールなど

第5図 高速溶媒抽出(ASE)装置の構成



第6図 ASE法による全芳香族ポリエステルからのモノマー・オリゴマー抽出例



が適していることが判明した。2-プロパノールはポリマー自体への親和性は全くないので抽出時のポリマーの溶解の心配は全くない。第6図に、2-プロパノールを用いて140℃、6.9MPaで10分間の抽出を行った結果について、従来法であるソックスレー抽出法(クロロホルム、8時間)との比較を示す。従来のソックスレー抽出法ではほとんど抽出されていなかったモノマー・オリゴマーがASE法では抽出されていることがわかった。

ASE法によるモノマー・オリゴマーの抽出の利点は、他にも、温度・圧力を厳密に制御できるため、抽出の繰り返し精度が高いこと、溶媒の注入・抽出・溶媒の排出をすべて閉鎖系で行うため、溶媒の揮散の危険が少ないこと、抽出に要する時間が短くてすむため、多量の試料を自動的に処理することが可能であること、さらに、複数の溶媒を装置にセットすることにより、ある溶媒で抽出した後さらに別の溶媒で抽出するような実験も容易であることなどが挙げられる。

ポリマー末端基の構造解析

ポリマーの構造解析への高磁場核磁気共鳴(NMR)法の応用に関しては、以前もポリフェニレンエーテル(PPE)とポリアミド(PA)のアロイの構造解析例について本誌で報告⁶⁾した。NMR法を用いた解析では、NMRピークの帰属が鍵となる。NMRピークの帰属には、類似化合物やデータベースとの比較により経験的に帰属する方法と、二次元や三次元NMRを測

定し、化学結合によるスピン結合やプロトン同士の近接により生じる核オーバーハウザー効果(NOE)などを手がかりに、プロトンとプロトン、あるいは炭素原子、窒素原子のつながりを明らかにしながら演繹的に帰属する方法とがあるが、帰属の確かさから言って、後者を用いることが望ましい。特にプロトンのNMRスペクトルでは、主鎖の類似化合物として2量体や3量体を用意することができたとしても、重合の進んだものと2量体・3量体のピークでは化学シフトが大きく異なることがよくある。また、これから例として示す縮合系のポリマーの末端基のピークは、主鎖と構造がほとんど変わらないため末端基のNMRピークは主鎖のピークの裾に観測される、言い換えれば、主鎖ピークと化学シフトがほとんど違わないことが一般的である。このような場合も類似化合物のデータのみからNMRピークを帰属することは帰属の誤りを生む要因となる。

従って、ポリマーのNMRにおいても二次元NMRスペクトルを測定することが望まれるが、ポリマーの二次元NMRスペクトルを測定する上での最大の問題点は、ポリマーのNMRスペクトルの持つダイナミックレンジの広さである。二次元NMRスペクトルでは、大きいピークの近傍には大きいノイズが現れるという特性がある。最近のハードウェアの改良により装置の安定性が高まり、ノイズの大きさはかなり低減されてきたとはいえ、まだ主鎖ピークの100分の1、あるいは1000分の1オーダーしかない末端基のNMRピークを二次元スペクトル上でS/Nよく得るのは困難

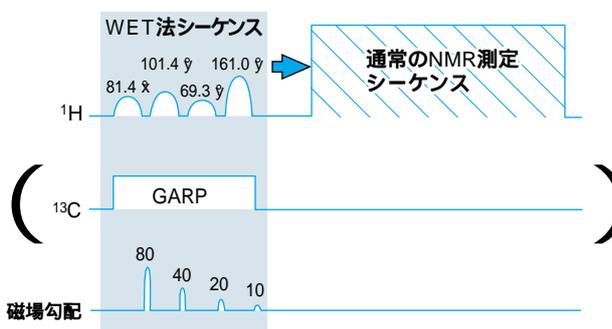
である。

我々の研究グループではこのような困難を克服するため、主鎖のピーク強度を弱め、末端基など主鎖のピークとは異なる位置に観測される微小なピークを強調して測定する方法について種々の検討を行ってきた。PPEとPAのアロイの構造解析においては、PPEの2の主鎖ピーク強度を減少させる方法として、位相を0度と180度の間ですばやく切り替えながら電磁波を照射する方法が適用できることを報告したが、強度を減少させるべきNMRピークが3本以上ある場合や、強度を減少させるべきNMRピークが2本であっても、その2本が近接する場合には位相切り替えによるピーク強度減少方法は適用できない。そこで、LC-NMRにおいて溶媒のピークの強度を減少させるために用いられているWET法⁷⁾をポリマーの主鎖ピークの強度減少に応用することを検討したところ、良好な結果が得られることがわかった。

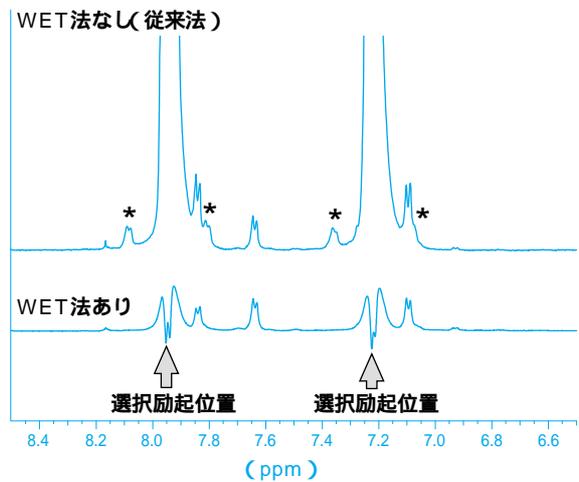
以下に、WET法を用いたポリマー主鎖ピークの強度減少方法をポリマーとしてポリエーテルサルホン(PES)を用いた例で説明する。WET法は第7図のように、NMRシグナルを観測する前に選択的な励起パルスとパルス状の磁場勾配により強度減少させたいスピンのみに位相のばらつきを与え、ピークの強度を減少させる方法である。PESの例では、主鎖のプロトンNMRピーク位置である7.26ppmと7.95ppmに加えて、溶媒中の水分に由来するピーク位置の3.24ppmの計3カ所を励起する選択的な励起パルスを作成して、主鎖および溶媒ピークの強度を同時に減少させた。WET法のさらなる特徴は、炭素13のデカップリングと併用することにより選択的に励起した位置のピークの炭素13サテライトの強度をも同時に減少させることが可能なことである。

第8図および第9図にそれぞれプロトンに一次元NMR法、二量子遷移NMR法⁸⁾(二次元NMR)において、WET法を用いた場合と用いない場合のスペクトルを比較を示す。第8図の図中に*で示したNMRピークが主鎖のプロトンの炭素13サテライトのNMRピークである。炭素13サテライトのすぐ隣には末端

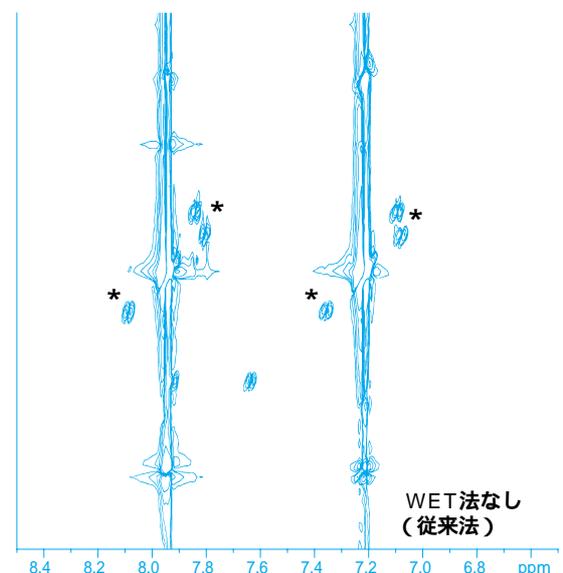
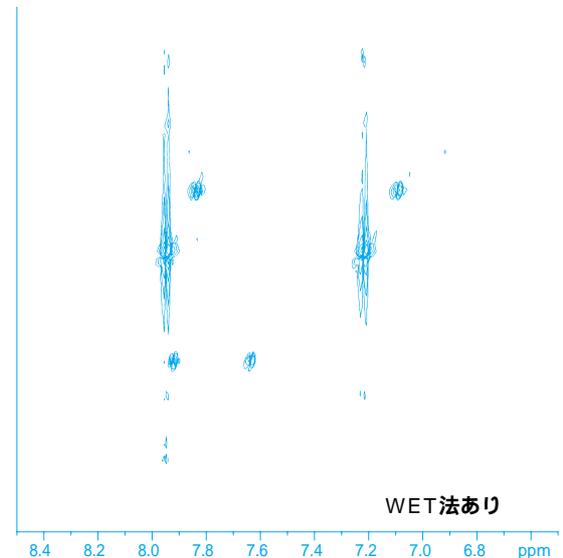
第7図 WET法のパルスシーケンス



第8図 WET法による主鎖NMRピーク強度の減少(一次元)



第9図 WET法による主鎖NMRピーク強度の減少(二次元)



基と考えられる微少なNMRピークが見られる(図中、
で示したピーク)が、そのピークの強度には全く影響を及ぼさないことがわかる。一方、二量子遷移NMRスペクトル(第9図)では、WET法の効果がさらに顕著である。WET法を用いない通常の測定法で得られるスペクトルは主鎖のピーク位置に縦に大きなノイズの帯(t_1 ノイズ)が走り、また、主鎖ピークの斜め右上と左下には主鎖の炭素 ^{13}C サテライトに由来する偽りのピークが見られる(図中*で示す)が、真のピークと一見して見分けがつかず、スペクトルの解析が難しい。これに対し、WET法と炭素 ^{13}C デカップリングを併用して測定した二量子遷移NMRスペクトルでは、主鎖ピークの強度が減少しており t_1 ノイズも他のピークと比べて無視できる程度に小さくなっている。さらに前述した炭素 ^{13}C サテライトに由来する偽りのピークが消えており、スペクトル上には真のピークだけが観測されている。二次元スペクトルの特徴としてもう一ついえることは、一次元スペクトルでは主鎖のNMRピークと重なって見ることでできない7.92ppmの微少なNMRピークが、主鎖のピーク(7.95ppm)が大きく減少しているにも関わらずWET法を用いて測定した二量子遷移NMRスペクトルには明瞭に観測されることである。これは、7.92ppmのピークとスピ結合している7.64ppmのピークがWET法の影響を受けていないためである。このように、WET法と二次元NMR法を結びつけば、主鎖のピークとたまたま重なっている微少なピークを主鎖のピークとは分離して観測できる場合がある。

我々の研究グループでは、通常の二次元NMR測定に加えて、このような主鎖NMRピークの強度を減少させ、微少なピークを強調したNMRスペクトルを測定することにより、特に既存の解析例が少ないエンジニアリングプラスチックの末端基等の構造解析に役立っている。

コポリマーのシーケンス解析

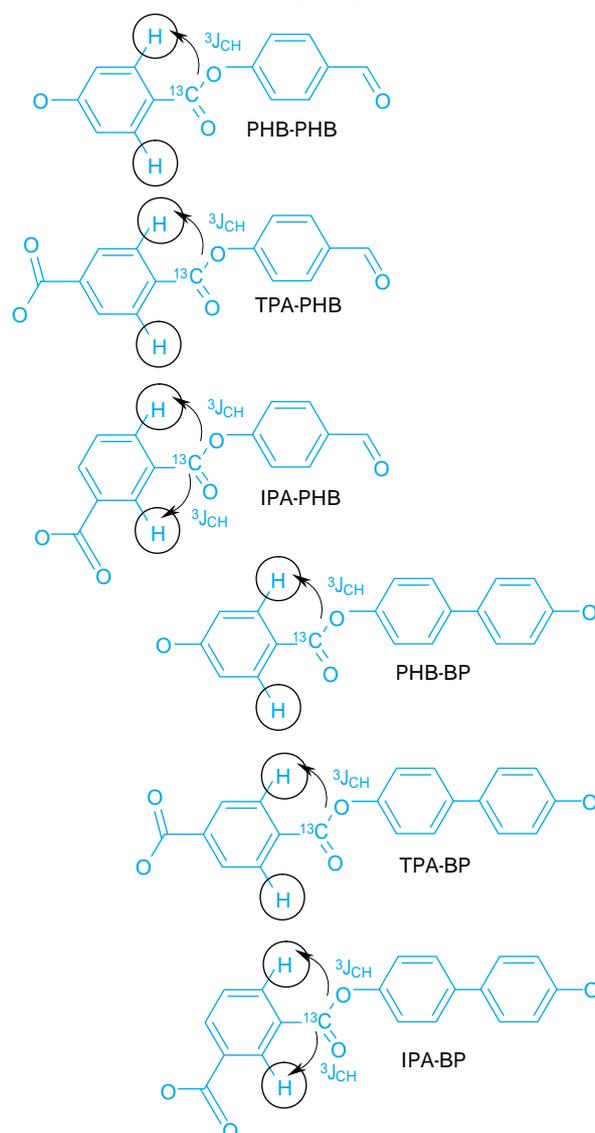
コポリマーにおいて、重合時の配列規則性(シーケンス)はポリマーの物性を決定する大きな要因である。配列規則性を解析する方法としてNMR法が有効であることはよく知られている。新規なコポリマーの配列規則性を解析しようとする場合、やはりポイントはNMRピークの帰属である。ここでは、四元共重合体の全芳香族ポリエステルシーケンス解析を行うため、プロトンと炭素 ^{13}C のスピ結合をNMRピークの帰属に役立てた例⁹⁾につき説明する。

PHB、4,4'-ビフェノール(BP)、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)からなる全芳香族ポリエステル四元共重合体の炭素 ^{13}C のNMRスペクトルを測定する

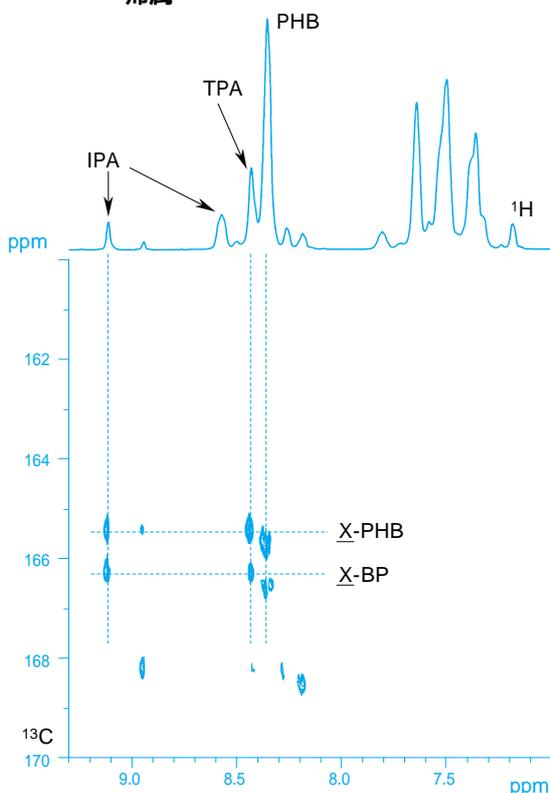
と、エステルのカルボニル炭素のNMRピークは大きく2本に分裂していることがわかった。カルボニル炭素を分子内に有しているのはPHB、TPA、IPAの3種類であるが、これらはいずれもベンゼン環にカルボキシル基が結合している構造であり構造上の特徴に乏しく、2本に分裂したピークをPHB、TPA、IPAに単純に帰属することはできなかった。そこで、プロトンとカルボニル炭素とのロングレンジスピ結合($^3J_{\text{CH}}$)を用いてカルボニル炭素の帰属を試みた。すなわち、2本に分離したカルボニル炭素がどのユニットに帰属されるかをプロトンとカルボニル炭素とのロングレンジスピ結合から演繹的に決定することができないか試みた。

PHB、TPA、IPAのカルボキシル基の帰属を確定するために用いた $^3J_{\text{CH}}$ を第10図に示す。図中に示したPHB、TPA、IPAのプロトンNMRピークはCOSY、2量子遷移NMR等プロトンの二次元NMR

第10図 NMRピークの帰属に用いたロングレンジスピ結合($^3J_{\text{CH}}$)



第 11 図 モノマー配列により分裂した全芳香族ポリエステルのカルボニル炭素ピークの帰属



を用いれば容易に帰属することが可能で、各ピークは一次元NMRスペクトルにおいても良好に分離していた。次に、HMBC¹⁰スペクトルを測定すると、これらのNMRピークとカルボニル炭素との間に観測されたクロスピークはすべて2つに分裂しており、炭素¹³のNMRスペクトルで見られたピークの分裂はモノマーユニットの違いに由来する分裂ではなかったことが判明した(第11図)。

そこで種々の配列を持つオリゴマーのNMRスペクトルを測定しカルボニル炭素の化学シフトを比較したところ、高磁場側の炭素¹³のNMRピークがPHBとエステル結合したカルボニル炭素、低磁場側のNMRピークがBPとエステル結合したカルボニル炭素であることが推定された。これによりHMBCスペクトルでは、PHB、TPA、IPAのカルボニル炭素がそれぞれ分離して観測され、そのそれぞれがエステル結合している相手、すなわちPHB、BPのシーケンスによってさらに2つに分裂していると推定された。

二次元NMRを帰属に用いる利点は、スピン結合のネットワークを明らかにすることでNMRピークの帰属を正確に行えることである。プロトンの帰属において有効であることはよく知られているが、炭素¹³のNMRピークにおいても、プロトンと炭素¹³のスピン結合を用いれば、プロトンの正確な帰属に基づいて個々のモノマーユニットごとにNMRピークを分離

できる。HMQC、HSQC、HMBCなどプロトン観測の二次元NMR手法を用いれば、従来の炭素¹³観測の二次元NMR手法に比べ高感度であるため、溶媒への溶解性があまり高くないポリマーにおいても適用できる可能性がある。また、高磁場のNMRを用いることができれば高感度に加えてプロトン側の分解能の向上も期待できるので、より一層NMRピークを分離・帰属できる可能性の高まることが期待できる。

おわりに

本報告で紹介したの解析手法は高分子の構造解析手法のごく一部にすぎないが、これらの手法は当社が開発中のポリマーの構造解析に有効であるだけでなく、特殊な構造を有するがゆえに既存の構造解析手法を適用することが困難な新しいポリマーの構造情報を得るためにも役立つことが期待される。既存の構造解析手法を補い、新しい機能を持った新しいポリマーの研究開発をスピーディに支援するための新しい構造解析手法の開発は、今後もいっそう重要度を増していくと考えられる。

超臨界流体の取り扱いについての基礎的技術の習得に関しご協力くださいました、(現)静岡大学の佐古猛教授に感謝いたします。

引用文献

- 1) 岡田 明彦, 鈴木 智之, 佐古 猛 : 特開2000-19168号公報
- 2) 白崎 美佳, 岡田 明彦, 森川 正弘 : 特開2001-141726号公報
- 3) 岡田 明彦, 白崎 美佳, 森川 正弘 : 特開2001-141725号公報
- 4) 岩田 進睦, 鈴木 智之, 岡田 明彦, 佐々木 俊夫, 佐古 猛, 神沢 千代志 : 高分子学会予稿集, 48(8) 2403(2000)
- 5) 滝川 宏司, 藤原 豊, 岡田 明彦, 佐々木 俊夫 : 第6回高分子分析討論会講演要旨集, 165(2001)
- 6) 岡田 明彦, 横田 絵美子, 大橋 一俊, 佐々木 俊夫, 住友化学, 1998-I, 91(1998)
- 7) S. H. Smallcombe, S. L. Patt, P. A. Keifer : *J. Magn. Reson. Ser. A.*, 117, 295(1995)
- 8) T. H. Mareci and R. Freeman : *J. Magn. Reson.*, 51, 531(1983) ; C. Dalvit and J.-M. Boehlen : *J. Magn. Reson. Ser. B.*, 111, 76(1996)
- 9) 岡田 明彦, 大橋 一俊, 高分子学会予稿集, 47(5) 983, (1998)
- 10) M. F. Summers, Ad Bax : *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2093(1986)



岡田 明彦
Akihiko OKADA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主席研究員



白崎 美佳
Mika SHIRASAKI
住友化学工業株式会社
筑波研究所



滝川 宏司
Hiroshi TAKIGAWA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員



藤原 豊
Yutaka FUJIWARA
住友化学工業株式会社
筑波研究所



岩田 進睦
Nobuchika IWATA
住友化学工業株式会社
筑波研究所
主任研究員



佐々木 俊夫
Toshio SASAKI
住友化学工業株式会社
筑波研究所
グループマネージャー
主席研究員