



ORIST

Technical Sheet

No. 20-05

固体 NMR を用いたポリエチレンの化学構造解析

キーワード：固体 NMR、CPMAS、DDMAS、高分子材料、熱硬化性樹脂

はじめに

核磁気共鳴 (NMR; Nuclear Magnetic Resonance) 装置は、有機化合物や高分子材料の詳細な化学構造を決定するために必要不可欠な装置です。多くの場合、試料を重水素化溶媒に溶かし、溶液状態として測定します。一方、溶媒に不溶な試料、溶解により構造が変化する試料、さらに固体状態固有の化学構造および分子間の情報を得るためには、固体 NMR 測定は有用な方法です。本テクニカルシートでは、ポリエチレンを 2 つの固体 NMR 測定法 (CPMAS; Cross Polarization Magic Angle Spinning、DDMAS; Dipolar Decoupling Magic Angle Spinning) で測定した例について紹介します。

固体 NMR 測定について

溶液 NMR 測定では、ガラス製チューブを使用しますが、固体 NMR 測定では、プローブに合わせた試料管にサンプルを充填します。和泉センターが保有する核磁気共鳴装置には固体 NMR 測定用プローブを 2 本 (試料管径 4 mm、7 mm) 備え付けています。4 mm 試料管では主に炭素、アルミニウムおよびリンの核種の測定に用い、7 mm では主にケイ素、窒素およびホウ素などの核種の測定に使用します。

溶液測定では、溶液中に関わる試料は分子運動によって磁場と分子の配向の相互作用が

平均化されますが、固体中においては相互作用が大きく平均化されません。そのため、高精度な測定を行うために試料管を傾け (54.74° ;マジック角)、高速回転を行うことで、相互作用をある程度除去しています。

高密度ポリエチレン (HDPE) の CPMAS 測定

ポリエチレン (PE) は生産量の最も多いプラスチックであり、高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン (LDPE) に大別されます。HDPE は加工性、耐久性および耐薬品性に優れ、日用品、生活雑貨や容器など多岐にわたる分野で使用されています。図 2 に HDPE 製飲料用キャップ、レジ袋および荷物梱包用平紐の 1500~1300 cm⁻¹ における FT-IR スペクトルを示します。1460 cm⁻¹ 付近にメチレン基変角に由来する大きなピークが観測されます。また、1375 cm⁻¹ 付近にメチル基変角に由来するピークが、わずかながら観測されました。

そこで、これら 3 種の試料について、固体 NMR 測定 (¹³C CPMAS; 待ち時間; 5 秒、積算



図 1 固体 NMR 測定用試料管 (左; 4 mm 用、右; 7 mm 用)

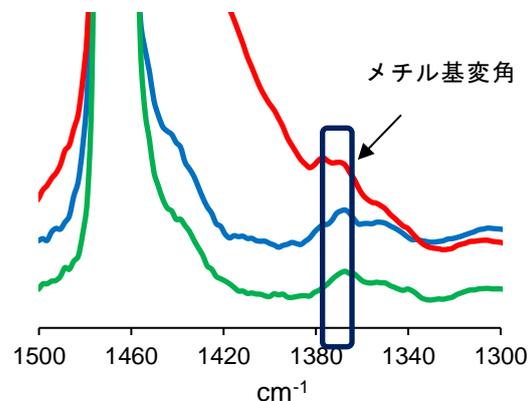


図 2 飲料用キャップ (青線)、レジ袋 (赤線)、荷物用梱包平紐 (緑線) の FT-IR スペクトル (1500~1300 cm⁻¹)

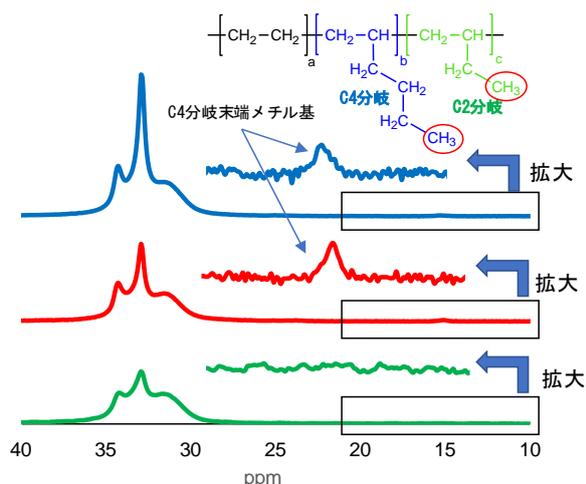


図 3 飲料用キャップ(青線)、レジ袋(赤線)および荷物用梱包平紐(緑線)の ^{13}C CPMAS スペクトル

回数; 1024 回、測定時間; 約 1.5 時間)を行った結果を図 3 に示します。36~28 ppm のピークが PE 主鎖に由来するピークです。とくに、33 ppm 付近の鋭いピークは、結晶性 CH_2 基に由来し、31 ppm 付近のピークには非晶性 CH_2 基に帰属されます。ピーク強度比を比較しますと、飲料用キャップは最も結晶性が高く、荷物用平紐は結晶性が低いことがわかります。また、10~20 ppm 付近のピークを拡大しますと、飲料用キャップとレジ袋には、15 ppm 付近に C4(ブチル)分岐の末端メチル基に由来するピークが観測されました。CPMAS 測定から、同じ HPDE 製品でも PE の主鎖構造の差異や分岐の有無を定性的に確認することができます。

低密度ポリエチレン (LDPE) の DDMAS 測定

低密度ポリエチレン(LDPE)は分岐構造を持ち、結晶性が低く、透明で柔らかいため、包装材料や食品容器などに利用されています。図 4 に、LDPE 製チャック付き袋、重量物用梱包袋の $1400\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ における FT-IR スペクトルを示します。 1375 cm^{-1} 付近にメチル基変角に由来するピークが観測されましたが、FT-IR ではこれ以上の分岐構造の詳細な情報や 2 種類の LDPE の化学構造の差異を見出すことはできません。そこで、2 種の LDPE 間の構造を明らかにするために、DDMAS 測定(待ち時間; 100 秒、積算回数; 1500 回、測定時

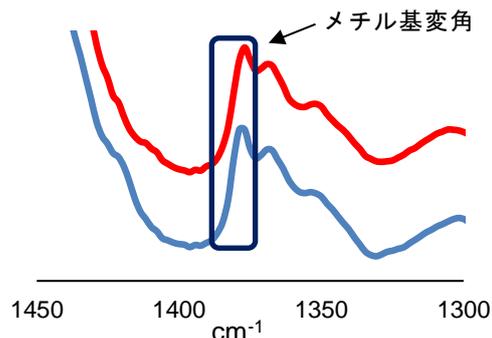


図 4 重量物梱包袋(青線)、チャック付き袋(赤線)の FT-IR スペクトル($1450\sim 1300\text{ cm}^{-1}$)

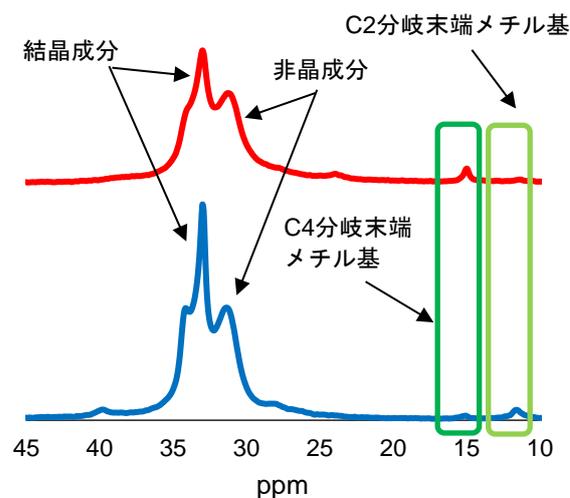


図 5 重量物梱包袋(青線)、チャック付き袋(赤線)の ^{13}C DDMAS スペクトル

間; 約 41 時間)を行いました。その結果を図 5 に示します。ポリエチレン主鎖のピークが 33 ppm 付近(結晶性)および、31 ppm 付近(非晶性)に観測されるとともに、15 および 11 ppm 付近に小さなピークが観測されました。15 ppm 付近のピークは C4 分岐に、11 ppm 付近のピークは C2 分岐に由来します。このように、同じ LDPE でも分岐構造が異なることがわかります。また、DDMAS 測定では、各ピークの積分比から存在比率を算出することができます。主鎖 PE ユニット:C4:C2 の比率は、チャック付き袋が約 66:3.3:1、重量物用袋では、約 207:1:6 と算出されます。

おわりに

固体 NMR 測定は、化学構造だけでなく、固体状態における分子間の相互作用に関する情報などを得ることができます。詳細につきましては、お気軽にご相談ください。