

**核磁気共鳴分光法によるグラフトポリマーの
グラフト分岐点構造の解析手法開発**

2013年1月

**千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻 共生応用化学コース
宮内 康次**

(千葉大学学位申請論文)

**核磁気共鳴分光法によるグラフトポリマーの
グラフト分岐点構造の解析手法開発**

2013年1月

**千葉大学大学院工学研究科
共生応用化学専攻 共生応用化学コース
宮内 康次**

目次

第1章 序論	1
1-1 グラフトポリマーの位置づけとグラフト構造解析の重要性	1
1-2 高分子材料としてのグラフトポリマー	2
1-3 多量グラフトポリマーと微量グラフトポリマー	4
1-3-1 多量グラフトポリマー	4
1-3-2 微量グラフトポリマー	5
1-4 これまでのグラフトポリマーのグラフト構造解析	8
1-4-1 多量グラフトポリマーのグラフト構造解析	9
1-4-2 微量グラフトポリマーのグラフト構造解析	10
1-5 研究課題の設定	12
1-6 本論文の構成	14
引用文献	19
 第2章 化学分解法と NMR 法による多量グラフトポリマー(PGN)の グラフト構造解析: グラフト分岐点の直接検出と実用的定性、定量法の 確立	 21
2-1 はじめに	21
2-2 実験	22
2-2-1 試料と試薬	22
2-2-2 HBr 分解	22
2-2-3 HBr 分解物と試料ポリマーの分析	23
2-3 結果と考察	23
2-3-1 グラフト分岐点構造由来分解物の同定	23
2-3-2 HBr 分解条件の最適化	27
2-3-3 HBr 分解と NMR を組合せたグラフト分岐度 定量	 30
2-4 結論	35
引用文献	36

第 3 章 高感度 NMR 法による微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の グラフト構造直接解析	37
3-1 はじめに	37
3-2 実験	39
3-2-1 試料と試薬	39
3-2-2 装置、測定条件および分析手法	40
3-3 結果と考察	41
3-3-1 グラフト構造	41
3-3-2 グラフト構造の定量的解析	52
3-4 結論	57
引用文献	59
第 4 章 NMR パルステクニックを駆使した微量グラフトポリマー (MA-g-PO)のグラフト構造解析	61
4-1 はじめに	61
4-2 実験	63
4-2-1 試料	63
4-2-2 NMR 分析	63
4-3 結果と考察	64
4-3-1 ^1H NMR	64
4-3-2 ^{13}C DEPT	69
4-3-3 ^1H - ^1H DQF-COSY	69
4-3-4 ^1H T_2 -edited spectroscopy	72
4-3-5 MA-g-PO 002 のグラフト構造	72
4-4 結論	75
引用文献	76
第 5 章 微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的グラフト構造決定と 定量法の確立	77
5-1 はじめに	77

5-2 実験	78
5-2-1 試料と試薬	78
5-2-2 グラフト MA のメチル化反応	78
5-2-3 メチル化グラフト MA の ^1H NMR 分析	79
5-3 結果と考察	80
5-3-1 メタノールによるグラフト MA のメチル化	80
5-3-2 ^1H NMR による定量と超臨界メタノールによる メチル化の妥当性検証	83
5-3-3 定量限界	85
5-4 結論	86
引用文献	88
 第 6 章 本研究の総括と展望	 89
6-1 各章の要約	89
6-2 本研究の成果	93
6-2-1 工学的成果	93
6-2-2 学術的成果	95
6-3 展望	95
6-3-1 基材が付加型ポリマーである多量グラフト ポリマーの構造解析	95
6-3-2 Nanocomposite 中微量グラフトポリマーの 直接解析	96
6-3-3 グラフトポリマーの NMR による高次構造解析	96
 略語表	 98
本研究の成果が記載されている文献のリスト	100
謝辞	101

第1章 序論

1-1 グラフトポリマーの位置づけとグラフト構造解析の重要性

A モノマーと B モノマーの組合せから成るポリマーは、一般に Fig. 1-1 に示すような結合様式を持つモノマー連鎖構造をとり得る [1]。

ランダム共重合体は A モノマーと B モノマーが、ランダムに化学結合している重合体であり、ブロックポリマーは A モノマーの構造単位を持つ連鎖長の分子に、B モノマーの構造単位を持つ連鎖長の分子が化学的に結合した重合体である。グラフトポリマーは A のホモポリマーと B モノマーあるいは B のホモポリマーが化学結合して、一種の枝分かれ構造を有する共重合体である。このように見ると、グラフトポリマーもブロックポリマーもランダム共重合体の1つの変形であり、ポリマーを構成する構造単位の連鎖長の長さや結合点の位置にそれぞれの構造の相違を帰することができる。

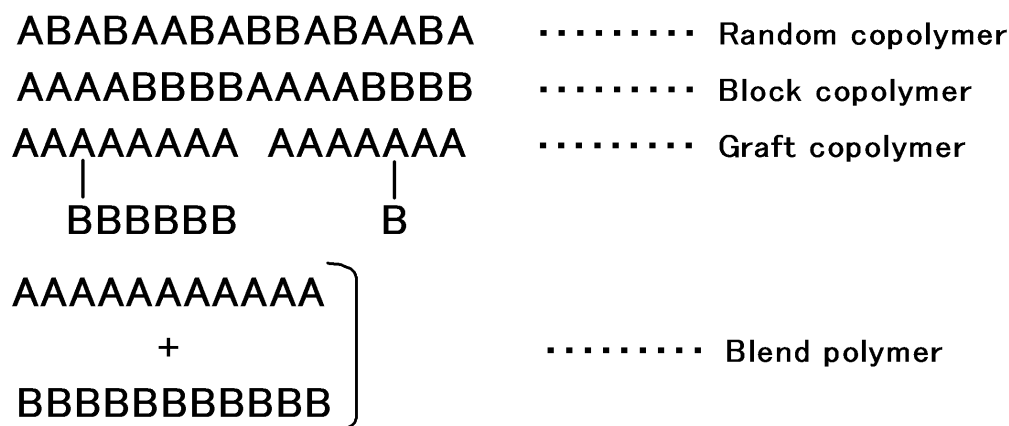


Fig. 1-1 Binding modes of polymer arising from A and B monomers.

グラフトポリマーにおける分岐の数、ブロックポリマーにおける繰返しの数が、無限に多くなれば両ポリマーはランダム共重合体に帰着する。そういう意味から、グラフトポリマーについては分岐の数が、ブロックポリマーでは繰返しの数が重要な意味を持つ。また、ランダム共重合体は1本の糸のようなもので、局所的な変動が全体に波及するが、グラフト、ブロック両ポリマーはその変動がそれぞれの構成領域に止まる。一方、グラフトポリマーの化学結合を断ち切った構造がブレンドポリマーである。この構造形態はグラフトポリマーより、変動の波及がさらに限定される。グラフトポリマーとブレンドポリマーは相溶性の大小から比較され位置づけられる。

このように、グラフトポリマーはブロックポリマーに類似するが、ランダム共重合体、とくにブレンドポリマーとの比較において考察することでその本質が見えてくる。すなわち、上述したように、ランダム共重合体、ブレンドポリマーとの明らかな相違点、分岐点の位置と数を明確に捉えることがグラフトポリマーを本質的に考察するうえで最重要であると言える。

1-2 高分子材料としてのグラフトポリマー

グラフトポリマーは高分子材料の中で、Fig. 1-2 [2,3] に示すように高分子多成分系複合材料であるポリマーアロイ [4-7] の1種と見ることが出来る。ポリマーアロイは、1つの材料の欠点を補うため、あるいは1つの材料物性では実現し得ない材料特性を発現させ得るため、化学的に異なるポリマーとポリマーあるいはポリマーとモノマーを組み合わせた材料である。このポリマーアロイの歴史を紐解くと大きく3つの世代に大別できる [5]。第一世代は、異種ポリマーが共有結合で繋がったブロック、グラフトポリマーや少量の他の成分を添加したもの、第二世代はポリフェニレンエーテル／ポリスチレンやポリカーボネート／ABS に代表される相溶系である。第三世代は、本来混ざり合わない、すなわち非相溶の組み合わせのポリマーを化学反応(リアクティブプロセス)によってうまく混ぜ合わせ(相溶)したものである。性質の大きく異なるポリマー(全く親和性のない)の組み合

わせで、双方の優れた性質を発揮しやすい。

上述したようにグラフトポリマーはポリマーアロイの中にあって、第一世代と言える材料であるが、1-1 で述べた分岐点の数や分岐鎖の長さによって次の 2 種に分類できる。

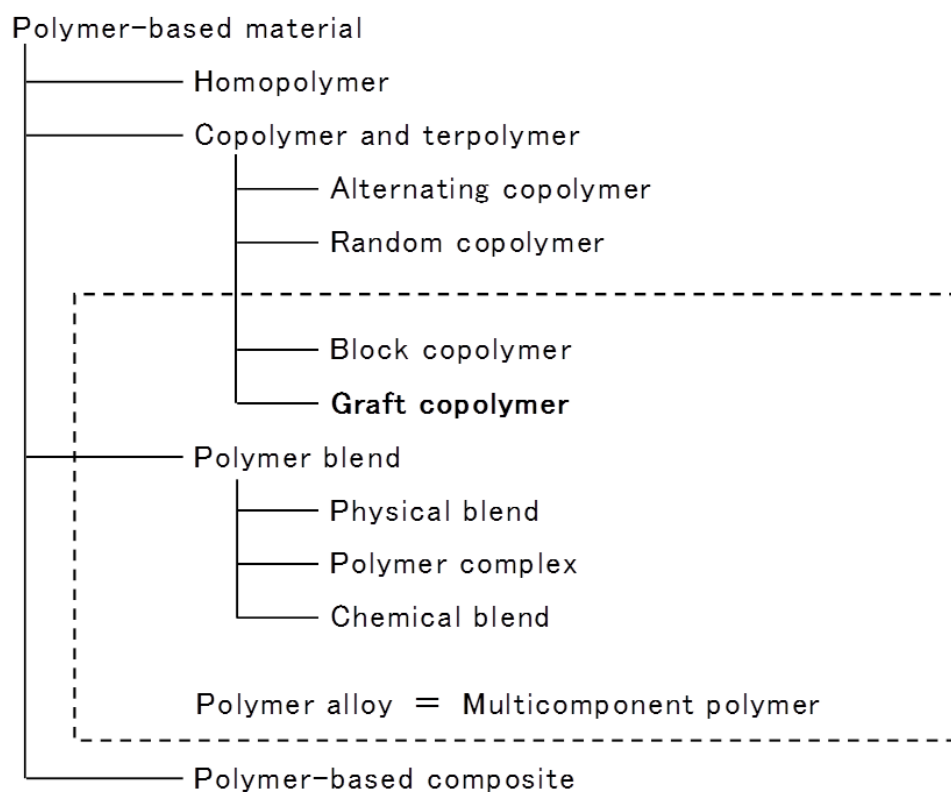


Fig. 1-2 Classification of polymer-based material.

1-3 多量グラフトポリマーと微量グラフトポリマー

グラフトポリマーは、幹ポリマーに枝ポリマーまたはモノマーを接ぎ木して作られる [8]。幹ポリマーは基材と呼ばれ、枝ポリマー(モノマー)はグラフト鎖(基)と呼ばれる。グラフト鎖(基)が基材に対してどの程度結合しているかというグラフト率を以下のように定義 [9] すると、グラフト率の大小で大きく2 種に分類できる。

$$\text{グラフト率 [\%]} = 100[\text{グラフト鎖(基)の重量}] / [\text{基材の重量}]$$

1-3-1 多量グラフトポリマー

グラフト率が 100%ということは、基材と同一の重さのグラフト鎖が取り付けられたことを意味する。材料の用途によってはグラフト率 200%、300%というグラフトポリマーが合成される。このように、グラフト率が 100%を超えるような多量グラフトポリマーは、分子やイオンを捕捉する機能やある分子を他の分子へ変換する機能を有する材料として使われている [8]。基材には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロンなどの汎用樹脂が用いられる。基材の形状はその用途、2つの液を隔てたいのならフィルム、グラフト材料に液を浸透させたいのなら多孔性膜、そしてグラフト材料を液に浸漬させたいのなら不織布が選ばれる。これらの基材に、薬品、光、プラズマ、あるいは放射線 [8] を利用して、目的の機能を有するモノマー、グリシジルメタクリレート [10]、メチルメタクリレート [11]、エチレングリコール [12] などを接ぎ木(グラフト)する。グラフトの際に、これらモノマー自身も重合してポリマー鎖(グラフト鎖)となるためグラフト率 100%以上のグラフトポリマーが生成し得る。より多くの分子やイオンを捕捉するため、またはより多くの分子を変換するために、その機能を有する多量のグラフト鎖が必要となってくる。

1-3-2 微量グラフトポリマー

グラフト率 100%以上の材料に対して、グラフト率数%～数 100 ppm の材料がある。グラフト率数%～数 100 ppm の微量グラフトポリマーの代表的なものとして変性ポリオレフィン [2] を挙げることができる。ポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィンは無極性のため、異種材料との複合化が非常に困難であった。一方で、市場のニーズはガスバリア性樹脂を初めとした異種ポリマーや金属等との複合化が急速に進んでいる。変性ポリオレフィン、ポリオレフィンを基材として種々の官能基(極性基)をグラフト重合させたものであり、この極性基を導入することによってポリオレフィンと異種材料を強固に接着させる機能を付与した機能性ポリマーである。

現在では、各種食品包装材料から鋼管のライニング、プラスチック製ガソリンタンク等、多岐に渡って使用されている。また、熱可塑性 FR-PP に使用されるようなフィラー充填アロイ(Fig.1-2: Polymer-based composite)での界面補強や 1-2 で述べた第三世代ポリマーアロイの相溶化剤(Compatibilizer)としても用いられている。この Compatibilizer としての用途に微量グラフトポリマーの本質を見ることができる。

第三世代のポリマーアロイあるいは Polymer-based composite の中で、近年急速に注目を集め研究開発が盛んに行われているものに、ナノ系複合材料(Nanocomposite)がある。これは、第二成分ポリマーや無機充填剤をナノメートルオーダーで分散させ、複合化すると、機械物性、耐熱性、ガスバリア性が飛躍的に向上する、透明性が保持あるいは向上するといった材料である。ナノメートルオーダーの分散に%オーダー以下のグラフト率を有する微量グラフトポリマーが Compatibilizer として働く。

第三世代ポリマーアロイである無水マレイン酸グラフトポリプロピレン(MA-g-PP)／ポリアミド(PA)アロイの PP への MA グラフト率とアロイ粒子径等との関係を Table 1-1 に示す [2]。数 100～1000 ppm オーダーの範囲で MA グラフト率を増大させると PP-PA ブロックコポリマーの生成量が増え、それに伴い PP の分散粒子径が nm オーダーで小さくなっている [13]。

Table 1-1

Relationship between the graft ratios of MA-g-PP and morphology of MA-g-PP/PA alloy

MA-g-PP/PA alloy	(a)	(b)	(c)
Graft ratio (wt%)	0.03	0.11	0.14
Copolymer content (wt%)	9.6	17.1	18.7
Particle diameter of PP (nm)	610	320	280

Polymer-based composite であるポリマークレイナノコンポジットについてクレイ層の分散概念図を Fig. 1-3 に示す。まず、約 1 nm 間隔で積層している厚さ 1 nm、一辺の長さ 100 nm のシリケートシート層間に MA-g-PP がインターカレート [14] して層間を押し広げる。広がった層間にホモ PP がさらにインターカレートして MA-g-PP と相溶化することでシリケートシートの積層剥離が起こり、剥離シリケートシートが nm オーダーで分散する。MA-g-PP のシリケートシート層間へのインターカレート能とホモ PP との相溶化能に MA グラフト率が大きく寄与し、nm オーダーでの分散の成否を決める。グラフト率 5 wt% の MA-g-PP ではナノ分散できないが、よりグラフト率の低い 2 wt% の MA-g-PP によってナノ分散が達成されたという報告がある [15]。

以上から分かるように、グラフト率数%～数 100 ppm という微量グラフトポリマーは、Nanocomposite においてキーマテリアルであると言える。

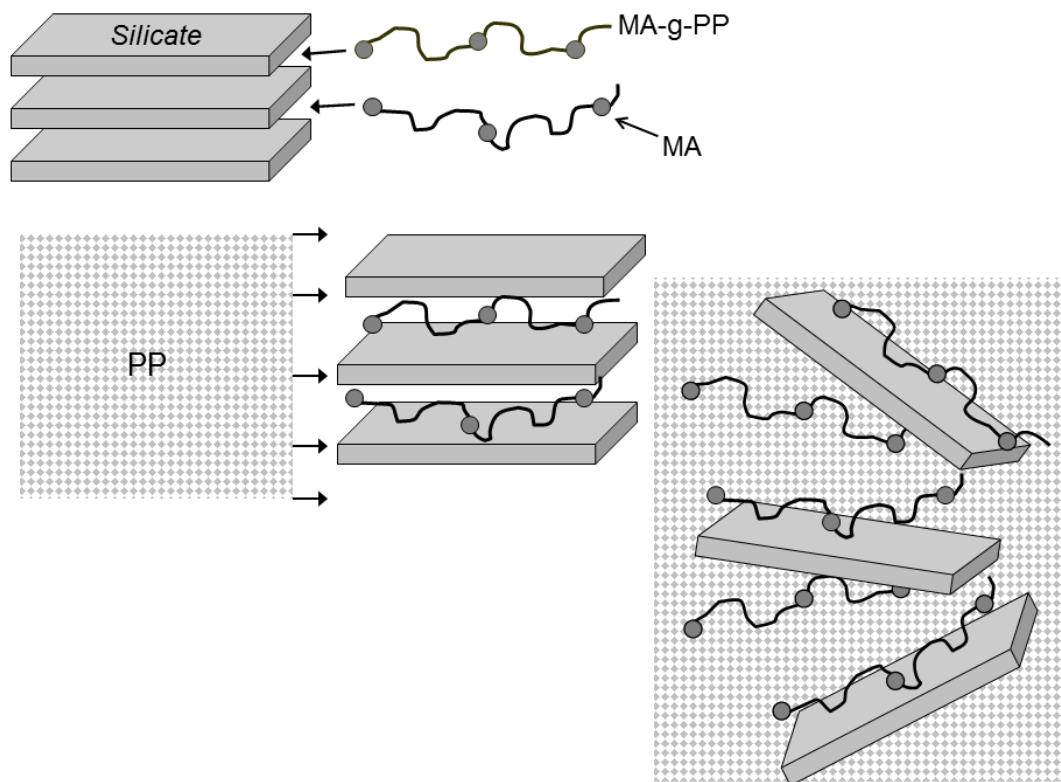


Fig. 1-3 Concept of nanodispersion in nanocomposite.

1-4 これまでのグラフトポリマーのグラフト構造解析

本項で多量グラフトポリマーと微量グラフトポリマーそれぞれについて、これまでどういったグラフト構造解析が行われてきたかを概説する。そして、これからの要求レベルの高い高分子材料開発に対するその解析法の問題点についても説明する (Fig.1-4)。

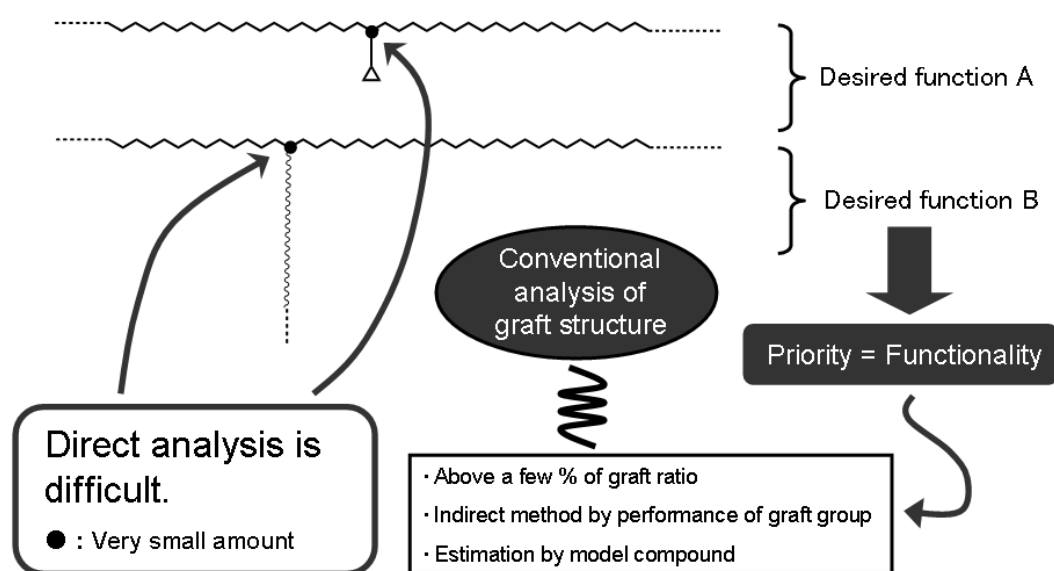


Fig. 1-4 Background of analysis of graft structure of graft copolymer.

1-4-1 多量グラフトポリマーのグラフト構造解析

多孔性基材に多量のグラフト鎖を搭載した機能性膜のグラフト構造解析例を示す。トリ酢酸セルロース製の多孔性基材にポリメチルメタクリレート (PMMA) をグラフト鎖とした材料について、基材より PMMA グラフト鎖を単離 (酸分解) してゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により分子量分布を測定する [16]。これは半直接法とも言え、確かにグラフト鎖の平均長さを測ったことになる。グラフト率と数平均分子量との相関も良い。しかし、ポリマールーツ (孔表面下) とポリマーブラシ (孔表面から孔内) の区別はつかず、ポリエチレンを基材とした場合には適用不可な方法である。そこで、ポリエチレン (PE) 基材のグラフトポリマーについては、次のような間接法を用いることが出来る。PE 基材中空糸膜に液体を流し、透過流速を測定することでポリマーブラシの厚みを計算できる。さらに、分子やイオンがグラフト鎖に吸着する量を破過曲線から求めることでポリマールーツとポリマーブラシの長さを見積もれる [17]。以上は、グラフト鎖搭載材料の用途での性能に直結した方法であり、その材料の性能を理解するうえでは非常に優れた方法である。しかし、分光学的分析を直接行ったわけではないので、化学構造に関する直接的な情報は得られない。化学構造についてはあくまで推測の域を出ない。また、これらの方法では 1-1 で述べたグラフトポリマーの本質である分岐点の位置と数について、全く解析できない。

分岐点についてグラフト構造解析した例に、ポリオキシエチレングラフトナイロン 6 (PGN) がある。PGN は、Fig.1-5 に示すようにポリオキシエチレン (POE) がナイロン 6 (Ny6) のアミド N へグラフトした構造とされている。x はアミド N の POE 置換率、すなわち分岐点の数に相当する。この x を奥下ら [12] は PGN の ^1H NMR スペクトルより求めている。しかし、この方法は重水素化溶媒中で活性水素である PGN の残存アミド水素を用いており、そのピークは非常にブロードで低強度なため、定量性に大きな疑問が残っていた。 ^1H NMR スペクトルよりこの x を定量することから求めたグラフト率: 103.9% に対し、重量法で求めたグラフト率: 95.7% であった。本来両法での値は一致しなければならない。これからの高機能材料開発ではこの数% の差

異が大きな問題となる。また、この方法でも、直接的にグラフト点、つまり分岐点を同定分析することはできない。

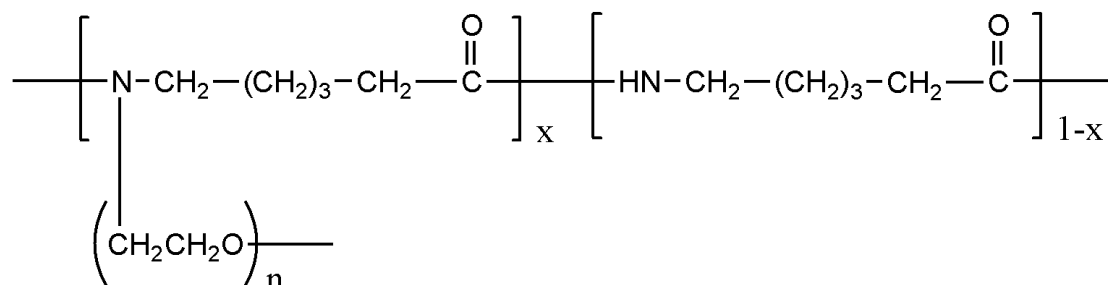


Fig. 1-5 Chemical structure of polyoxyethylene-grafted nylon 6.

1-4-2 微量グラフトポリマーのグラフト構造解析

Nanocomposite 創製のキーマテリアルである微量グラフトポリマー、無水マレイン酸グラフトポリオレフィン(MA-g-PO)の化学構造を Fig. 1-6 に示す。グラフト構造、すなわち分岐点およびその数の解析は、Nanocomposite で実用上使用されるグラフト率数%～数 100 ppm オーダーではこれまでほとんど報告がない。従来材料で使用するグラフト率数%以上のオーダーについて、酸滴定、IR、NMR による解析例があるのみである [18]。これは、グラフト構造が低濃度であるために、どの分析手法においても、コンタミネーションの影響、測定感度不足、あるいは基材ポリマー構造とのダイナミックレンジの問題等によって明確にグラフト構造を捉えることが困難なことに起因する。また、これまでの材料開発が機能発現優先であり、機能と構造との相関を敢えて見ようとしてこなかったという側面も否定できない。しかし、今後さらなる高機能、高性能化が要求される市場ニーズに対応する Nanocomposite を創製していくためには、グラフト構造の本質である分岐点そのものを見る技術の確立が必須である。

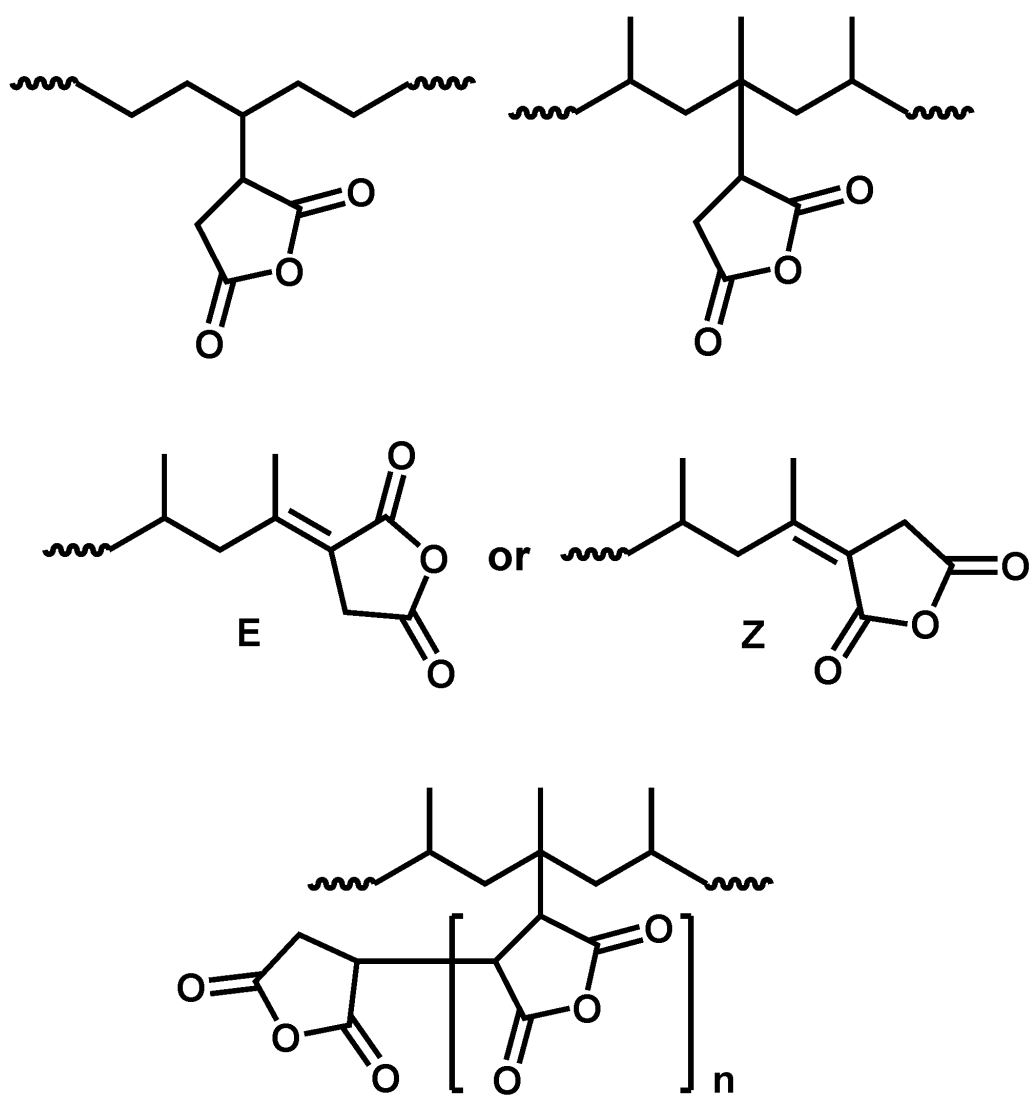


Fig. 1-6 Chemical structure of maleic anhydride-grafted polyolefin.

1-5 研究課題の設定

本研究では、1-1～1-3 でレビューしたグラフトポリマーの高分子材料中での位置づけとこれからの有用性を踏まえたうえで、「グラフトポリマーのグラフト部位(分岐点)を直接見ることによる構造解析を行い、その解析で得られた知見から、誰でもできる簡便な解析手法を開発する」ことを課題とした。これは、1-4 で述べたこれまでのグラフト構造解析で取残されてきたグラフトポリマーの本質に迫る命題に答えるものである。

具体的には、構造解析ツールとして最も信頼性が高い核磁気共鳴(NMR)分光法 [19-30] を駆使して、多量グラフトポリマーである PGN および微量グラフトポリマーである MA-g-PO について、以下 4 点の研究を行うこととした。尚、PGN と MA-g-PO は、依頼材料分析の分野で近年分析需要が増大しているグラフトポリマーである。

(1) 化学分解法と NMR 法による多量グラフトポリマー(PGN)のグラフト構造解析:グラフト分岐点の直接検出と実用的定性、定量法の確立

これまで困難であった PGN のグラフト分岐点検出を、PGN を化学分解してモノマー化し、そのモノマーについて NMR を中心とした最新の分析手法によって解析することで可能にする。そして、この PGN のモノマーへの化学分解法とそのモノマーを検出する ^1H NMR 法を組合せることで、非常に簡便で経済的にグラフト分岐点を定性、定量できることを明らかにする。

(2) 高感度 NMR 法による微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造直接解析

(1)でグラフト構造解析への有効性が実証された二次元相関NMR法をさらに発展させ、低濃度構造であるポリマー末端へのグラフト構造を直接解析する。これにより、全グラフト構造が確定した複数のグラフト率の

異なる MA-g-PP について、グラフト構造とポリマー特性との定量的解析を行う。末端グラフト構造量までもを考察したこの種の定量解析は初めての試みである。

(3) NMR パルステクニックを駆使した微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造解析

(1)、(2)で駆使してきた NMR 法のより専門的なテクニックを応用し、その存在を明確にすることがこれまで困難だったオリゴマーグラフト構造について同定分析を試みる。二次元スペクトルのみならず、一次元の NMR パルステクニックをも縦横に用いて、これまで不明瞭であったスペクトル帰属を明らかにする。

(4) 微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的グラフト構造決定と定量法の確立

(1)で得られた化学反応と NMR 法を組合せるというグラフト構造解析の方法論を微量グラフトポリマーについても応用する。具体的には、そのままでは、 ^1H NMR 感度の低いグラフト基(無水コハク酸構造)をメチル化し、 ^1H NMR 感度の増大を図る。メチル化には、ポリマーへの試薬汚染がなく、反応後の処理が極めて簡便である超臨界メタノールによる手法を用い、その条件最適化を試みる。そして、グラフト率既知の MA-g-PP を調製して、これまで全く不可能であった 100 ppm オーダーのグラフト分岐点直接検出に挑戦する。

1-6 本論文の構成

本論文は 6 章より成る。

第 1 章では、グラフトポリマーをレビューすることで本研究の背景を説明し、次にその背景を受けた課題設定について述べた。

第 2 章では、「化学分解法と NMR 法による多量グラフトポリマー(PGN)のグラフト構造解析: グラフト分岐点の直接検出と実用的定性、定量法の確立」について述べた。

第 3 章では、「高感度 NMR 法による微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造直接解析」について述べた。

第 4 章では、「NMR パルステクニックを駆使した微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造解析」について述べた。

第 5 章では、「微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的グラフト構造決定と定量法の確立」について述べた。

第 6 章では、本研究を総括し、その実用性について具体例を示して説明し、さらに今後の展望について述べた。

解析対象とした 2 種のグラフトポリマー、PGN と MA-g-PO は、近年実用材料として様々な用途に利用されている。Fig. 1-7, 8 にその 1 例を示す。PGN はナイロンの特性とナイロンにない親水性を同時に持つことを生かした用途に、MA-g-PO は接着性と PO への相溶性が必要とされる用途に利用されている。

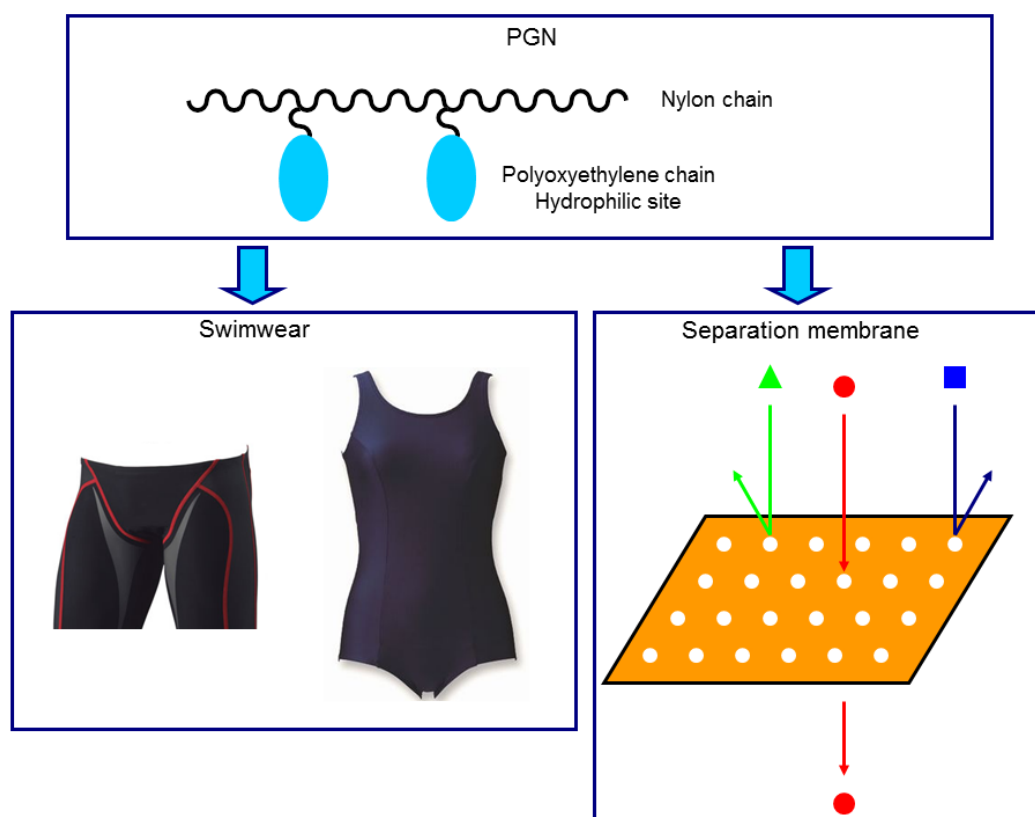


Fig. 1-7 Practical products of PGN

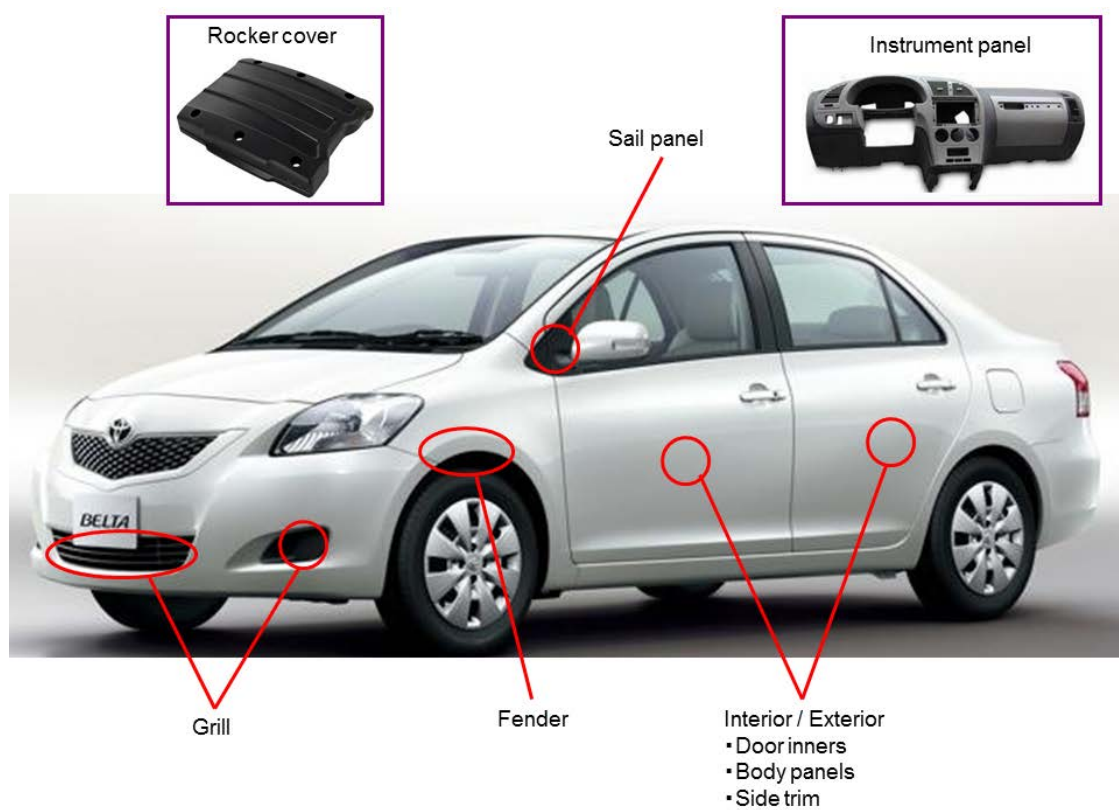
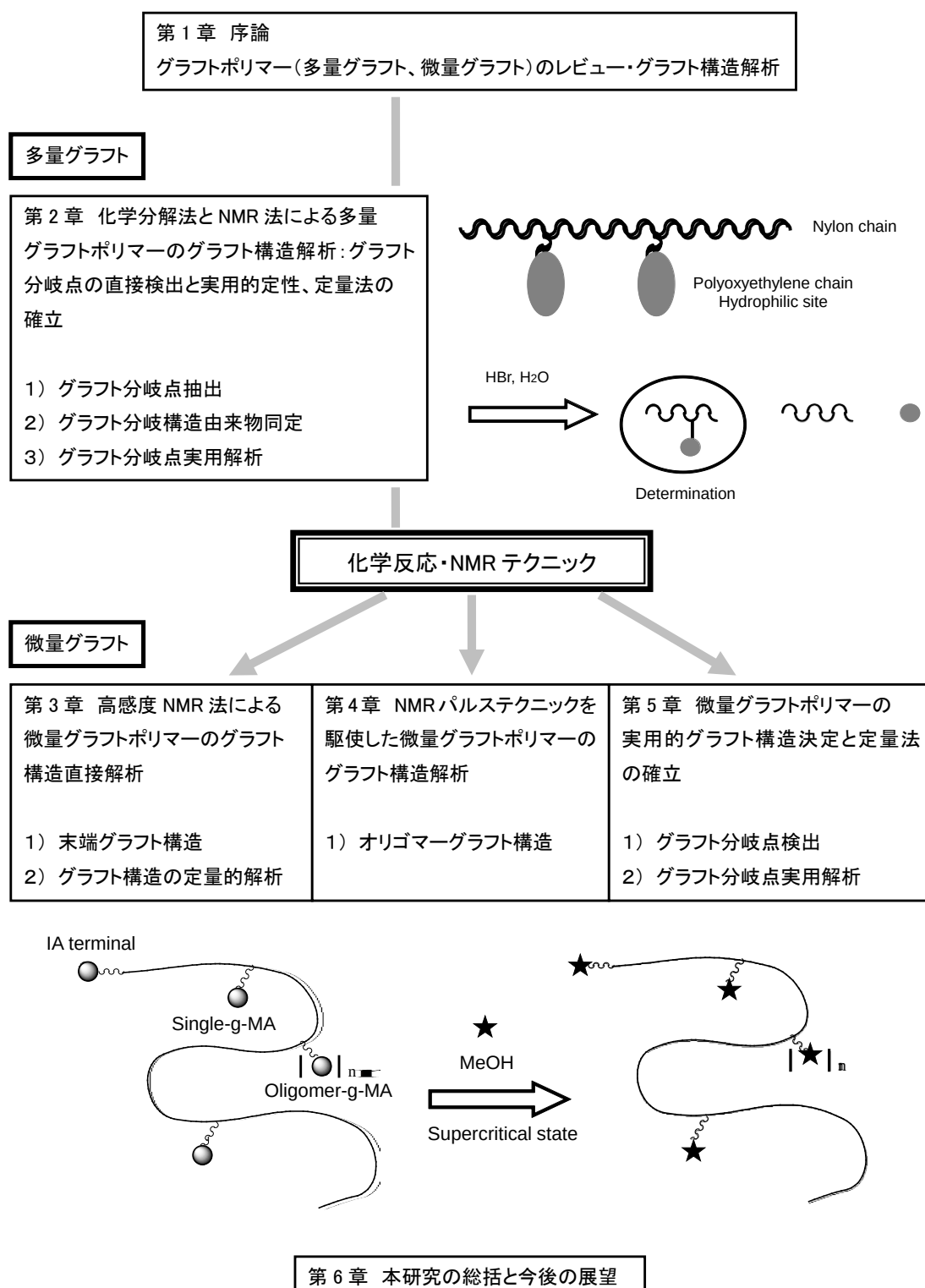


Fig. 1-8 Practical products of MA-g-PO

本研究の成果は、まず、この2種のグラフトポリマーについて、構造解析ツールとして最も信頼性の高い NMR によって、直接的にグラフト点を解析したことにある。次に、構造解析で得られた知見を基に、化学反応と NMR 法を組合せた、誰もが低コストで簡便に行えるグラフト構造解析法を開発したことである。

本論文の構成概略図を次に示す。

本論文の構成



引用文献

- [1] 井手文雄: “グラフト重合とその応用”, p. 1 (1972), (高分子刊行会).
- [2] 井手文雄(編集長): “プラスチック・機能性高分子材料事典”, 初版第 2 刷, p.71, 536, 548 (2005), (産業調査会 事典出版センター).
- [3] 植村益次, 河合弘廸, 牧広, 渡辺治(編): “新しい複合材料と先端技術”, p. 87 (1986), (東京化学同人).
- [4] 高分子学会編: “ポリマーアロイ 基礎と応用”, p. 3 (1981).
- [5] 今井昭夫: *成型加工*, 11 (4), 267 (1999).
- [6] J. A. Manson, L. H. Sperling: “Polymer Blends and Composites”, Plenum Press, New York (1976).
- [7] A. Noshey, J. E. McGrath: “Block Polymers”, Academic Press, New York (1977).
- [8] 斎藤恭一, 須郷高信: “グラフト重合のおいしいレシピ”, p. 1-4, 8 (2008), (丸善)
- [9] 斎藤恭一, 須郷高信: “猫とグラフト重合”, p. 35 (1996), (丸善)
- [10] Kaoi Saito, K. Saito, K. Sugita, M. Tamada, T. Sugo: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 5686 (2002).
- [11] H. Yamagishi, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, I. Ishigaki: *Chem. Mater.*, **3**, 987 (1991).
- [12] H. Okushitaa, M. Yoshikawab, Shimidzu: *J. Membr. Sci.*, **105**, 51 (1995).
- [13] 西尾太一, 鈴木靖明, 小島啓太郎, 角五正弘: *高分子論文集*, **47**, 331 (1990).
- [14] M. Kato, A. Usuki, A. Okada: *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- [15] M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada: *Macromolecules*, **30** (20), 6333 (1997).
- [16] H. Yamagishi, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, F. Hosoi, J. Okamoto: *J. Membr. Sci.*, **71**, 1 (1992).
- [17] W. Lee, S. Furusaki, J. Kanno, K. Saito, T. Sugo: *Chem. Mater.*, **11**, 3091 (1999).

- [18] W. D. Lilac, S. Lee: *Korean J. Chem. Eng.*, **16** (3), 275 (1999).
- [19] R. J. Abraham, J. Fisher, P. Loftus: "Introduction to NMR spectroscopy", 2nd ed., Wiley, London–New York (1989).
- [20] J. W. Akitt: "NMR and Chemistry: An Introduction to Modern NMR Spectroscopy", 3rd ed., Chapman and Hall, London (1992).
- [21] E. D. Becker: "High Resolution NMR", 2nd ed., Academic Press, New York (1980).
- [22] A. E. Derome: "Modern NMR Techniques for Chemistry Research", Pergamon, Oxford (1987).
- [23] H. Friebolin: "Basic One–and Two–Dimensional Spectroscopy", 2nd ed., Wiley, New York (1995).
- [24] L. M. Jackman, S. Sternhell: "Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry", 2nd ed., Pergamon Press, New York (1969).
- [25] W. Brey, ed.: "Pulse Methods in 1D and 2D Liquid–Phase NMR", Academic Press, New York (1988).
- [26] N. Chandrakumar, S. Subramanian: "Modern Techniques in High Resolution FT NMR", Springer–Verlag, New York (1987).
- [27] W. R. Croasmum, R. M. K. Carlson, "Two–Dimensional NMR Spectroscopy", 2nd ed., VCH, New York (1987).
- [28] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaum: "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions", Clarendon Press, Oxford (1987).
- [29] W. S. Price: "Gradient NMR, in Annual Report on NMR Spectroscopy", ed. by G. A. Webb, **32**, Academic Press, London (1996).
- [30] J. K. M. Sanders, B. K. Hunter: "Modern NMR Spectroscopy", 2nd ed., Oxford University Press, Oxford (1993).

第2章 化学分解法とNMR法による多量グラフトポリマー(PGN)の グラフト構造解析: グラフト分岐点の直接検出と実用的定性、定量法の 確立

本章では、これまで困難であった多量グラフトポリマー、PGN のグラフト分岐点検出が、PGNの化学分解およびNMRを中心とした構造解析で可能なことを証明する。そして、このPGNの化学分解法とその分解物を検出する ^1H NMR法を組合せることで、簡便で経済的にグラフト分岐点を定性、定量できることを明らかにする。

2-1 はじめに

PGNは、ナイロンの特性と通常のナイロンにはない親水性を同時に持つために様々な優れた物性を発現する。機能性材料分野で近年、幅広く利用されている材料である [1-3]。

PGNの同定分析において、N-置換アミド部であるグラフト構造の定性、定量分析は非常に重要であると同時に極めて難しい。グラフト構造の存在はPOEがNy6に結合していることを示す。このグラフト結合比はグラフト共重合体の特性に大きな影響を与える。グラフト構造の直接同定は、主鎖繰返し構造単位量に対するグラフト構造量の少なさや置換アミドの特徴による構造異性等の要因によって簡単に行うことが出来ない。奥下ら [3] は、 ^1H NMRによるPGNのグラフト分岐度(アミド部の置換率、 x) 定量について報告している。しかし、ここでの定量法はNy6とPGNの低感度なアミドプロトンを用いる間接的で曖昧なものでしかなかった。奥下らの報告を除いてPGNの同定に関する研究は、これまで報告されていない。

本研究では、ポリアミドやポリオキシアルキレンの分析手法の1つとして利用されてきた化学分解分析 [4,5] に注目した。この手法では、酸分解によってポリマー鎖を構造選択的に化学切断した後、分解物の分析によって元のポリマーを同定する。この手法はこれまでPGNの同定法として利用されたことはなかった。しかし、この手法によってグラフト構造を反映する分解

物が特徴的に得られれば、PGN の簡便な同定法にこの手法はなり得る。

本研究で、アミド結合の切断法として利用されてきた HBr 分解 [6] によって PGN のグラフト構造由来分解物がどのように得られるかについて調べた。分解物の分析を、新たな試みとしてそれらの精密な分離なしに NMR 分光器とエレクトロスプレーイオン化質量分析計 (ESI-MS) によって行なった。

2-2 実験

2-2-1 試料と試薬

Sample 1 (Lurotex[®]A25: BASF 社製) と Sample 2 (G1039、グラフト率 103.9% [3]: 宇部興産宇部研究所より提供) を PGN として使用した。市販の Ny6 と POE を混合して、対照試料: Sample 3 とした。和光純薬工業から購入した HBr (47.0~49.0%水溶液, special grade chemical) を酸分解試薬として使用した。

2-2-2 HBr 分解

約 0.1 g の試料ポリマーと約 3 g の HBr をテフロン内管 (30 mL) を持つオートクレーブに入れ、密閉した。試料ポリマーの酸分解は 150°C で行った。所定時間後、オートクレーブを冷却、開封し、内容物の大部分をガラス容器に回収して窒素風乾した後、0.8 mL の D₂O を加えて溶解させた (Degradation product A)。テフロン内管に残っている内容物を 0.8 mL の CDCl₃ で抽出した (Degradation product B)。

2-2-3 HBr 分解物と試料ポリマーの分析

D₂O 溶液の Degradation product A と CDCl₃ 溶液の Degradation product B を室温で JEOL EX400 FT-NMR (¹H: 400 MHz) によって直接分析した。化学シフトの内部標準として、D₂O 溶液には、3-(Trimethylsilyl) propionic acid-d₄ sodium salt (TSP) を、CDCl₃ 溶液には CHCl₃ を使った。Sample 1、Sample 2、Sample 3 の NMR スペクトルを、室温で 10% (g/mL) CF₃COOD 溶液 (化学シフトの内部標準; POE) について測定した。また、Degradation product A を JEOL 700QQ ESI-MS によっても分析した。ESI-MS はインフュージョン法 (メタノール流通) で測定した。

2-3 結果と考察

2-3-1 グラフト分岐点構造由来分解物の同定

PGN の HBr 分解におけるグラフト分岐点構造由来分解物の特徴的形成を実証するために、Sample 1 を 150°C、14h HBr 分解した。Fig. 2-1 に Degradation product A の ¹³C-¹H heteronuclear chemical shift correlation (HETCOR) スペクトルを示した。

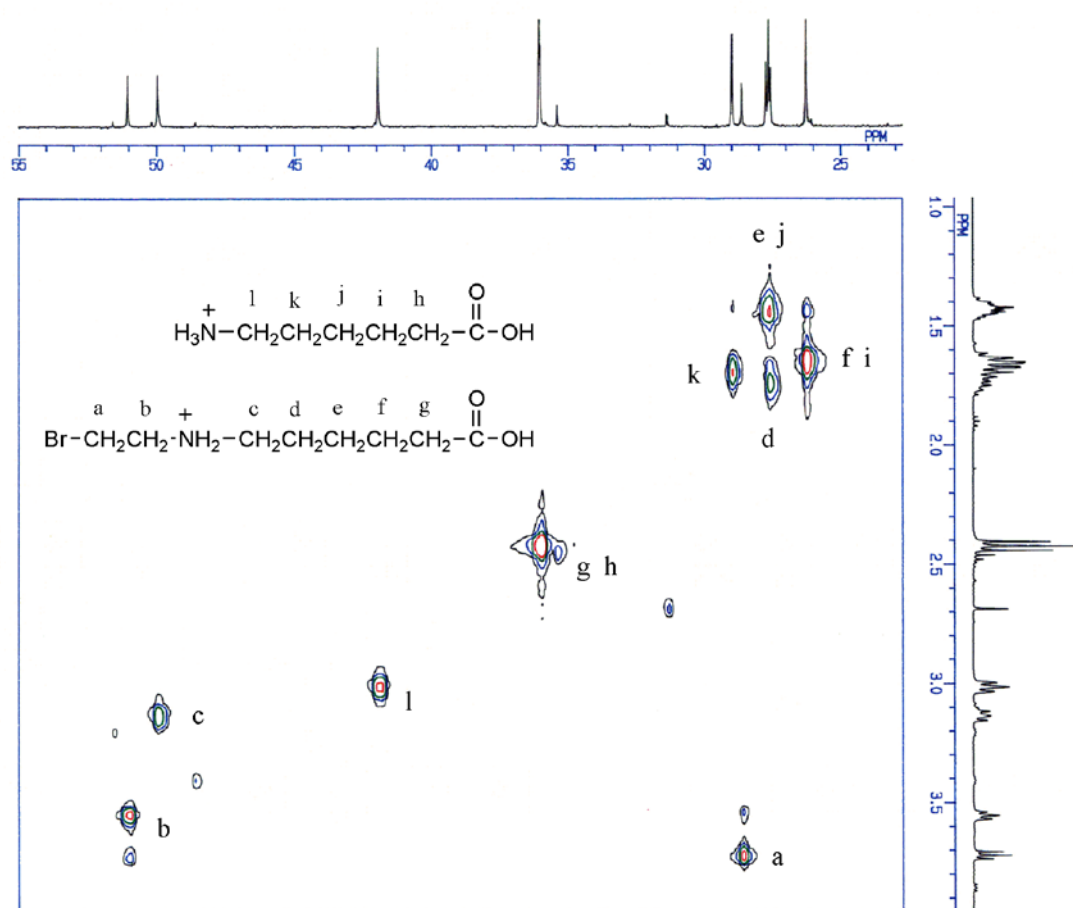


Fig. 2-1 ^{13}C - ^1H HETCOR spectrum of the degradation product A of Sample 1 degraded at 150°C for 14 h.

この反応条件は、ポリアミド構造がモノマー単位へと完全に加水分解すると考えられる条件である [4-6]。化学シフト、ピーク面積、Distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) 測定、H-H、C-H 相関からスペクトル帰属を行い2つの分解物を同定した。1つ(ピーク h~l)が Ny6 の骨格モノマーである 6-アミノカプロン酸(ACA)であり、もう1つ(ピーク a~g)がN-ブロモエチル-6-アミノカプロン酸(NBA)だと思われる。ピーク c~g は Ny6 の骨格である。ピーク a、b の帰属の主な根拠は次の通りである。ピーク a の化学シフトは、 ^1H で低磁場(3.7ppm)でありながら ^{13}C で高磁場(29ppm)である。これは、臭素原子特有の重原子効果 [7] を示すものである。よって、ピーク a、b はN-ブロモエチルに由来すると言えるので、ピーク a~g は NBA 由来だと考えることが出来る。

Fig. 2-2 に NMR 測定した Degradation product A の ESI-MS スペクトルを示した。NMR で推定された NBA が臭化物の同位体パターンで観測されている。以上より、2つの分解物は ACA と NBA であることが明らかとなった。

NBA のN-ブロモエチルはアミド部にグラフトした POE エーテル鎖の完全な HBr 開裂によって形成され得るので、NBA がグラフト分岐点構造由来分解物だと考えられる。一方、POE エーテル鎖の完全な HBr 開裂によってジブロモエタンが生成するはずである。このジブロモエタンは反応後の窒素風乾で気化してしまい本系には存在していないと思われる(Fig. 2-3 の Degradation product B の ^1H NMR スペクトルではジブロモエタンが観測されている)。

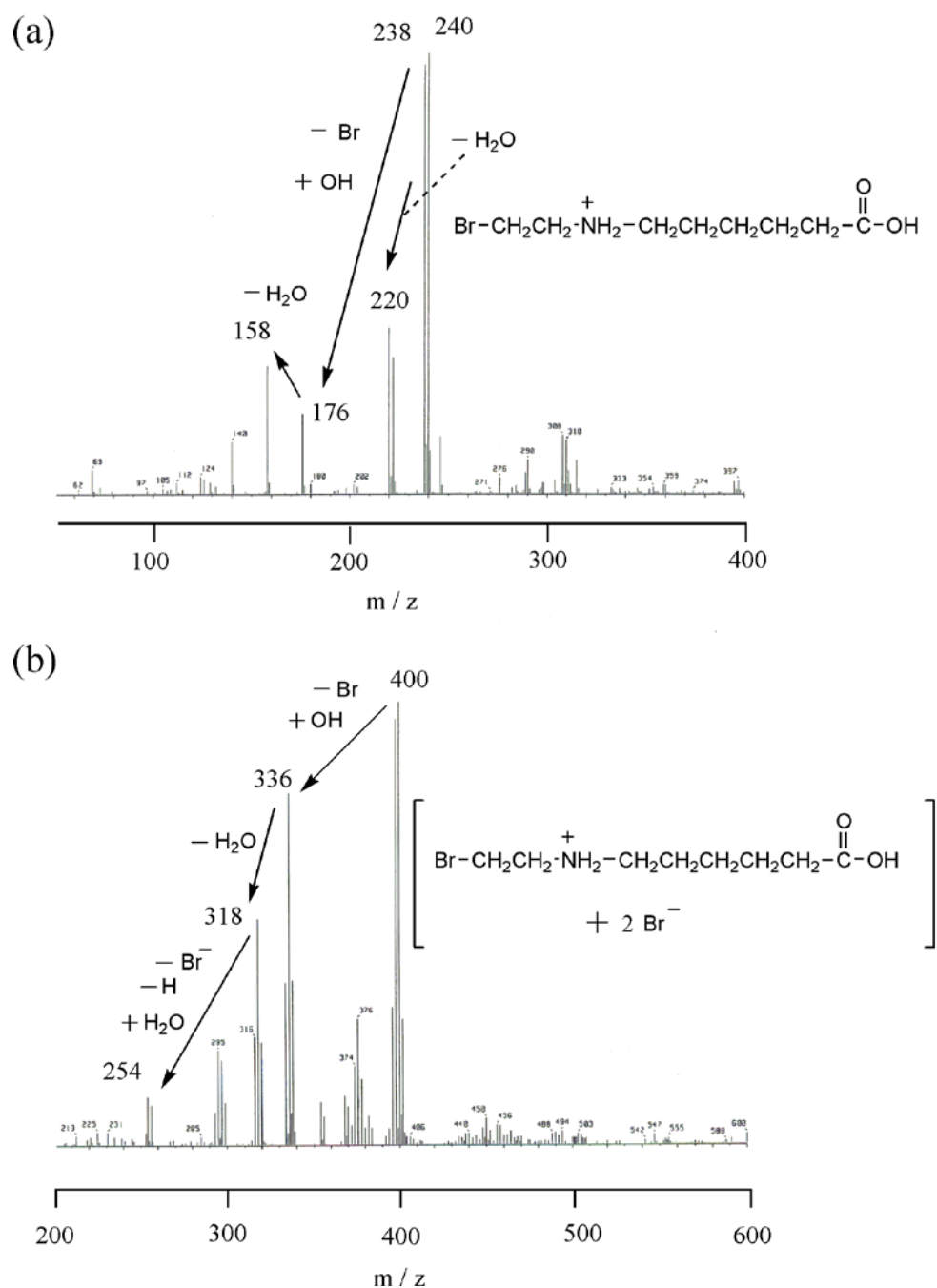
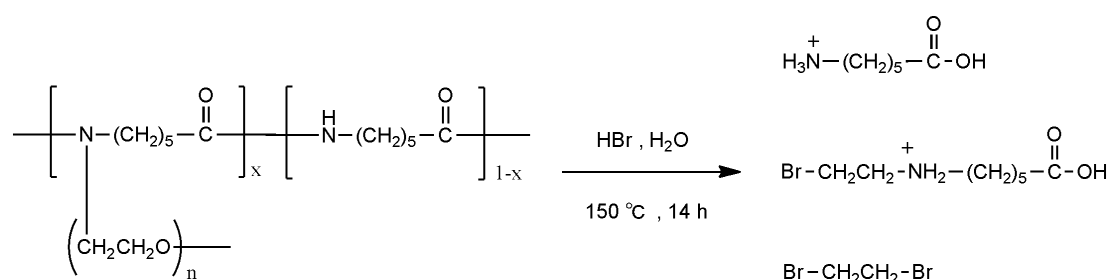


Fig. 2-2 Positive (a) and Negative (b) ESI-MS spectra of the degradation product A of Sample 1 degraded at 150°C for 14 h.

Fig. 2-2 では、ESI-MS によって NBA のみが選択的に検出されている。ESI-MS のイオン化は、エレクトロスプレー現象 [8] を利用する方法である。エレクトロスプレー現象によるイオン化は、試料溶液の濃度、pH、試料物質の分子量、電気的特性等 [9] の因子に影響される。ポジティブとネガティブの両イオンモードで NBA が観測されていることから、電気的因子以外の因子が上記の選択性をもたらしていると思われる。その因子は、系中における分解物の相対濃度や分子サイズではないかと考えている。これらの因子により、ACA のイオン化抑制が起こり、NBA のみが選択的に検出されたと推定できる。

以上より判明した PGN の HBr 分解スキームを Scheme 2-1 に示す。



Scheme 2-1

2-3-2 HBr 分解条件の最適化

HBr 分解によって得られた NBA の定量性を検証するために、Sample 1 を 150°C で 1h (a)、4h (b)、14h (c)、HBr 分解した。Degradation product A、B の ^1H NMR スペクトルを Fig. 2-3 に示した。

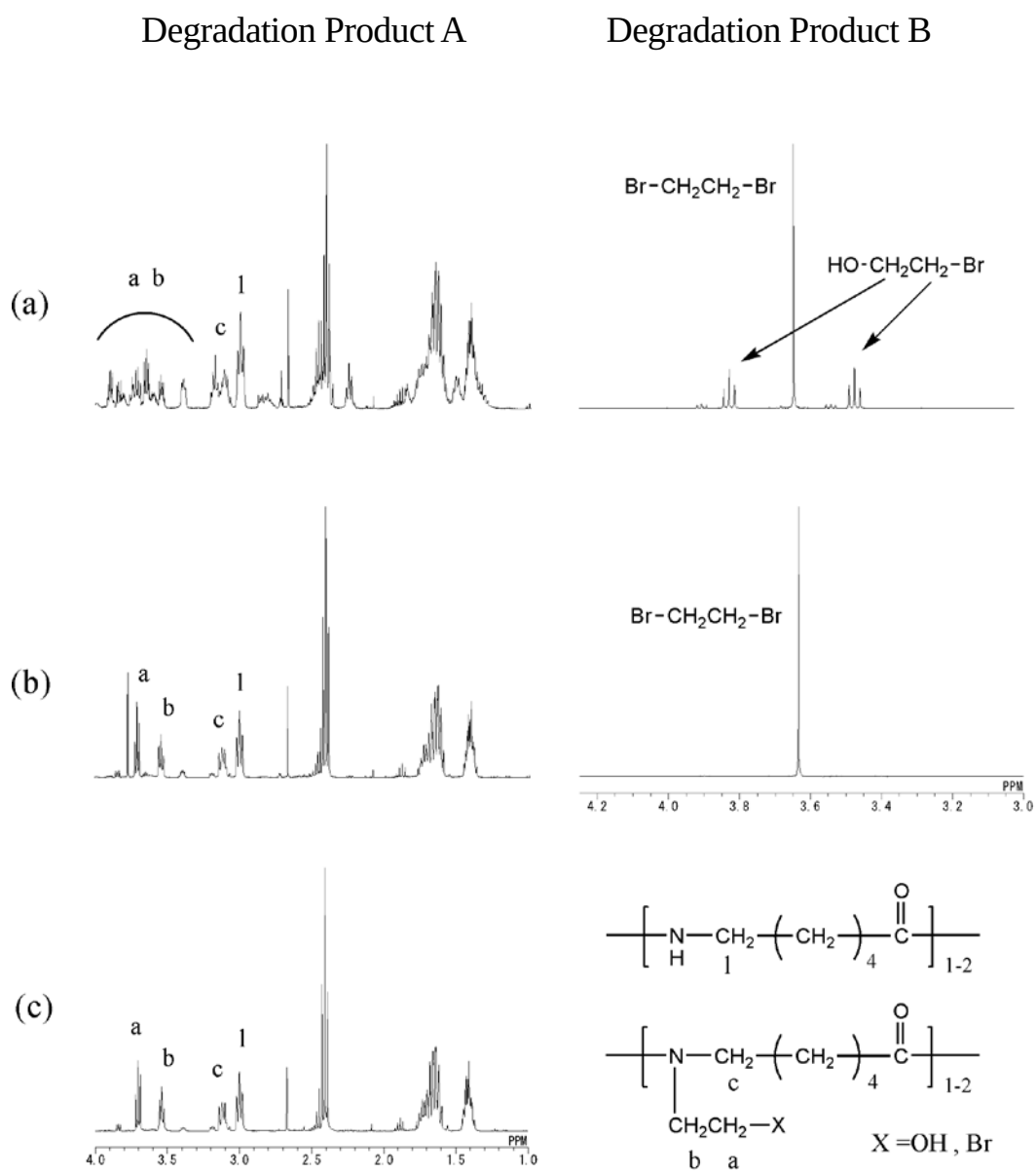


Fig. 2-3 ^1H NMR spectra of the degradation products A and B of Sample 1 degraded at 150°C for 1 h (a), 4 h (b) and 14 h (c).

化学シフト、ピーク面積、H-H 相関、Fig. 2-1 からスペクトル帰属を行った。1h で、ポリエーテル鎖は OH あるいは Br 末端を持つモノマーへ完全に分解されている (Fig. 2-3 (a))。ポリアミド鎖は、モノマーとオリゴマーが混在する不完全な分解状態であり、そのオリゴマーは NMR ピーク数、ピーク面積、H-H 相関から二量体程度と同定できる。この反応時間 1h で NBA がすでに得られている (ピーク a、b、c)。さらに反応時間を長くした 4h、14h それぞれで分解物は ACA と NBA のみであることが分かる (Fig. 2-3 (b)、(c))。

^1H NMR ピーク面積より求めた $\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$ 比をそれぞれの反応時間について Table 2-1 に示した。4h、14h におけるこれらの比は、1h よりも明らかに小さい。このことから、グラフト構造の C-N 結合もまたポリアミド、ポリエーテル鎖の分解とともにある程度分解していることが分かる。4h と 14h の $\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$ 比は誤差の範囲で一致しているので、 150°C での PGN の HBr 分解反応は 4h 後に定常化し、その後 10h 経っても NBA のさらなる分解は起こらないと考えられる。4h と 14h の主分解物は同じであるが、分解副成分量が 4h より 14h の方が少ない。よって、以後の実験における PGN の HBr 分解反応は 150°C 、14h で行った。

Table 2-1

Ratios of $\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$ obtained at different reaction time in HBr degradation of Sample 1

Reaction time / h	$\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$
1	0.53 ^a
4	0.33
14	0.36

^aCalculated using amounts of ACA and NBA containing each oligomers.

2-3-3 HBr 分解と NMR を組合せたグラフト分岐度定量

元ポリマーのグラフト分岐度(x)と NBA の生成量との間に相関があれば、NBA 量から x 値を定量できる。元ポリマーの x と NBA の生成量間の関係を明らかにするために、Sample 1 とは異なる x 値を持つ Sample 2 の HBr 分解を 150°C、14h で行なった。Sample 1 は水に溶けるが、Sample 2 は水に溶けない。POE 鎖が水溶性であることから、Sample 2 の x 値は Sample 1 よりも小さいと予想できる。元ポリマーの x 値は次の根拠に基づいて元ポリマー(Sample 1、2)の ^{13}C NMR ピーク面積(Fig. 2-4)より求めた。元ポリマーの ^{13}C NMR スペクトル(Fig. 2-4)では、複雑なピーク分裂が観測されている。これらのピーク分裂は、置換アミドの特徴(カルボニル基の異方性とアミド結合の束縛回転)と Ny6 鎖長、POE 鎖長の分布によるものと考えられる。 ^{13}C NMR スペクトルのみから詳細なピーク帰属を行うことは難しい。しかし、アミド基とエーテル酸素の電気陰性度を考慮することで近似的な帰属は可能である。よって、範囲 A(34~45 ppm)を $(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_2\text{-NCO-CH}_2\text{-}$ 由来ピーク、範囲 B(50~58 ppm)を $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$ 由来ピークと帰属した。元ポリマーの x 値は次式により得られる。

$$X = B / 0.5A$$

A,B: 範囲 A、B の ^{13}C -NMR ピーク面積

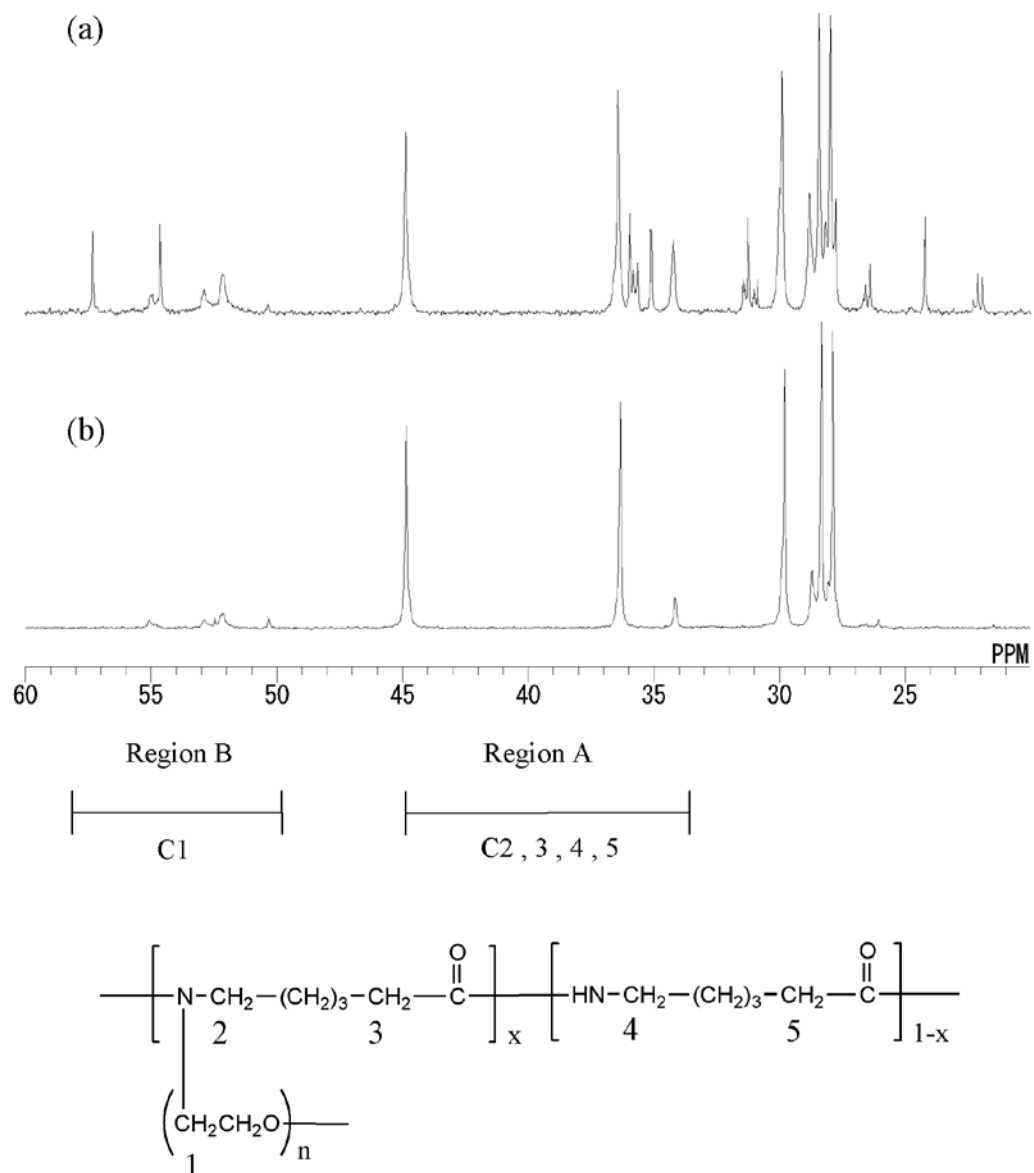
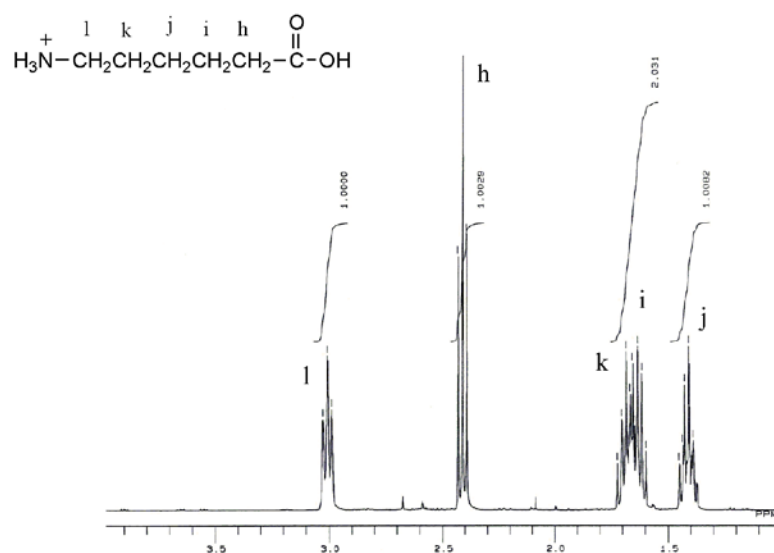


Fig. 2-4 ^{13}C NMR spectra of a CF_3COOD solution of Sample 1 (a) and a CF_3COOD solution of Sample 2 (b).

ここで、これまで議論してきた NBA や範囲 B の ^{13}C NMR ピークがグラフト構造由来であることを検証するために、Fig. 2-5 に Sample 3 (Ngy6 と POE のブレンド) を用いた対象実験の結果を示す。HBr 分解における Degradation product A は ACA のみで、Sample 3 の ^{13}C NMR スペクトルの範囲 B にピークは観測されていない。

元ポリマーの x と ^1H NMR ピーク面積より得られた $\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$ 比 (y) のプロットを Fig. 2-6 に示した。 x と y は非常に良い直線関係 ($y=0.44x$, $R^2=0.99$) にあることが分かる。Sample 2 の x 値は Sample 1 より小さい。この事実は Sample 1、2 の水への溶解性に基づく上述の予想に合致する。よって、 ^{13}C NMR ピーク面積より得られる x 値は少なくとも相対定量の基準として利用可能である。したがって、得られた直線関係から、元ポリマーの HBr 分解における NBA の形成は元ポリマーのグラフト分岐度に比例することが明らかだと言える。このプロットを検量線とすれば、グラフト率の異なる複数の PGN について、グラフト率の相対定量が可能である。

(a)



(b)

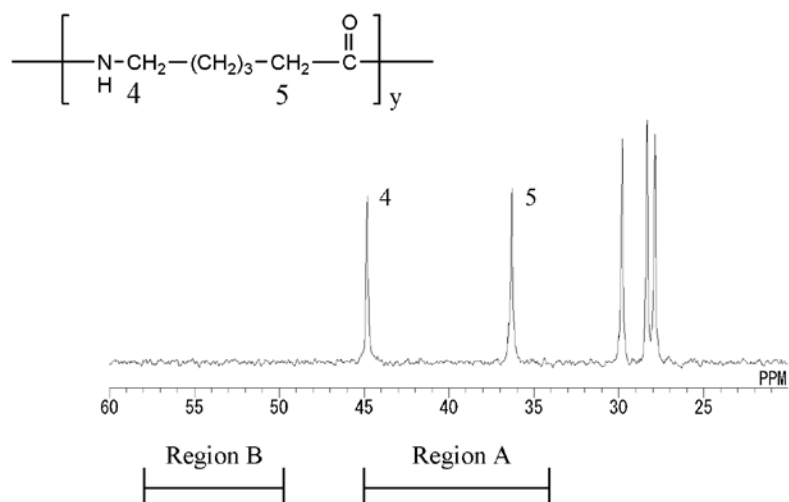


Fig. 2-5 ¹H NMR spectrum of the degradation product A of Sample 3 degraded at 150°C for 14 h (a) and ¹³C NMR spectrum of a CF₃COOD solution of Sample-3 (b).

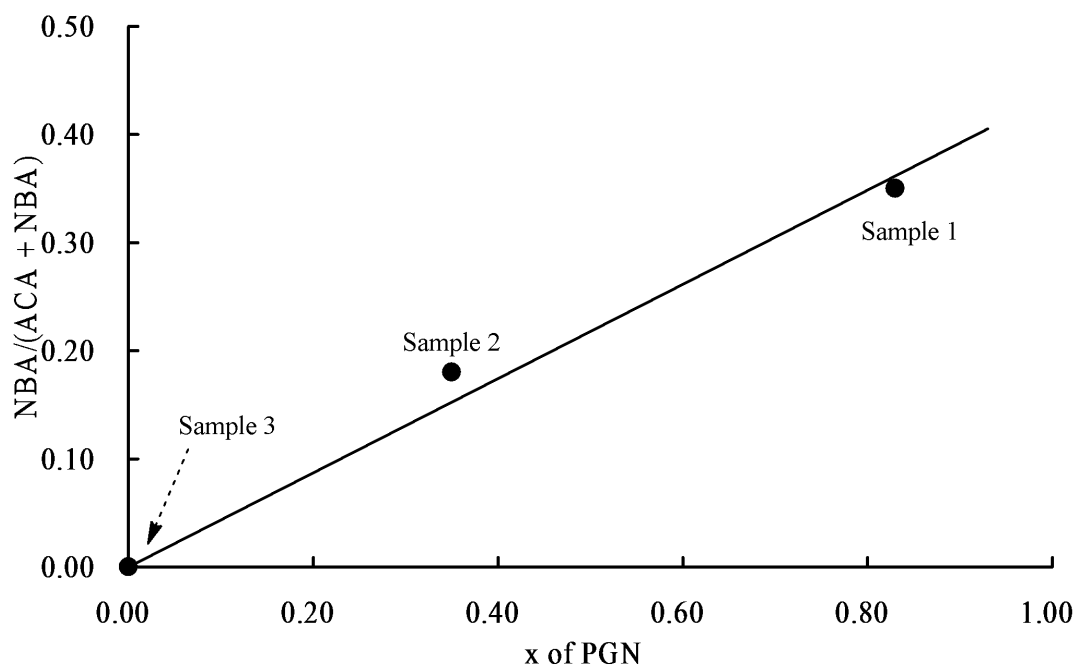


Fig. 2-6 Relationship between the graft ratios (x) of PGN and the ratios (y) of NBA/(ACA+NBA) in HBr degradation of PGN.

2-4 結論

多量グラフトポリマーである PGN について、HBr 分解反応と NMR 法および ESI-MS を用いてグラフト分岐点の直接検出を行った。また、グラフト分岐点の定量的検出を行うために HBr 分解条件の最適化を検討した。その最適条件と ^1H 、 ^{13}C NMR 測定を組合せることで PGN の実用的グラフト構造解析法を確立した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) PGN は加圧下 150°C の HBr 分解によって、グラフト分岐点構造由来分解物として NBA を生成させることが分かった。分解物の直接分析に NMR 法が非常に有用であることが実証できた。
- (2) NBA の生成は、Scheme 2-1 に示したように、大過剰の HBr および H_2O の存在下、加圧、 150°C 、4 h 以上で定常化した。
- (3) NBA の生成量 (NBA/(ACA+NBA) 比、 y) は PGN のグラフト分岐度 (x) に比例することが分かった。 x と y は次の関係にある。

$$y=0.44x, R^2=0.99$$

ポリマー鎖は完全にモノマー単位へ分解でき、かつグラフト結合は定量的に残存するという PGN のグラフト分岐点を直接捉えるための化学反応条件を見出せた。多量グラフトポリマーのグラフト分岐点検出に化学反応を用いることの有用性を証明できた。

- (4) 上式を用いれば、HBr 分解と ^1H NMR 測定のみで、PGN についてグラフト分岐点の定性、定量分析が可能であった。本法は次の試算からも非常に簡便かつ経済的であると言える。この実用解析法は、HBr 分解、反応液処理、NMR 測定合わせても 24 h 以内に実施でき、その分析費用は 160,000 円である。これに対し、本法開発に至るまでに実施した種々の測定および検討実験に要した時間は数か月におよび、その分析費用は 1,060,000 円であった [10]。本研究によって大幅な作業効率化、1/7 程度のコストパフォーマンスが図れたと言える。

引用文献

- [1] J. S. Dugan, J. A. Hodan, J. R. Lisk: JP Patent, 06240510 (1994).
- [2] A. Sakata, N. Uchiumi, A. Asahara: JP Patent, 46031470 (1971).
- [3] H. Okushita, M. Yoshikawa, T. Shimidzu: *J. Membr. Sci.* **112**, 91 (1996).
- [4] J. K. Haken: *Prog. Org. Coat.*, **7**, 209 (1979).
- [5] A. Mathias, N. Mellor: *Anal. Chem.*, **38**, 472 (1966).
- [6] The Japan Society for Analytical Chemistry, Research Committee of Polymer Analysis: “Shinban Koubunsibunnseki Handbook”, Kinokuniya Shoten, Tokyo, p. 381 (1995).
- [7] R. M. Silverstein, F. X. Webster: “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, 6th ed., Wiley, New York, p. 229 (1998).
- [8] M. Yamashita, J. B. Fenn: *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
- [9] K. Hiraoka: *J. Mass. Spectrom. Soc. Jpn.*, **39** (3), 97 (1991).
- [10] Price list of UBE Scientific Analysis Laboratory Inc. (2012).

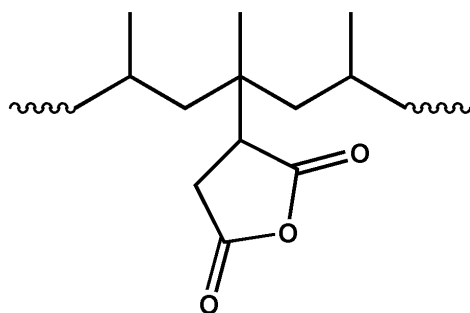
第3章 高感度 NMR 法による微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造直接解析

本章では、第2章でグラフト構造解析への有効性が実証された二次元相関 NMR 法をさらに発展させ、低濃度構造であるポリマー末端へのグラフト構造を直接解析した結果を述べる。さらに、この解析によって構造が確定した複数のグラフト率の異なるグラフトポリマーについて、グラフト構造とポリマー特性との定量的解析を行う。末端グラフト構造までもを考察したこの種の定量解析は初めての試みである。

3-1 はじめに

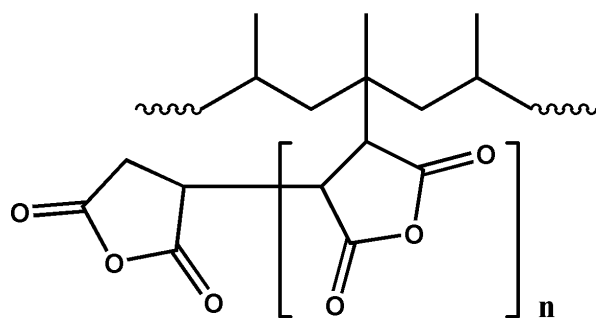
MA-g-PP は改質 PP として広範な材料に混合されている。近年では、天然バイオマスへの少量添加による複合化の検討 [1] も行われ、環境調和型材料の創製という観点からも注目されている。

MA-g-PP が添加された材料の物性制御には、MA グラフト構造の解明が必要である。このグラフト構造についてはこれまで、MA-g-PP に限らず MA がグラフトされたポリエチレン(PE)、MA-g-PE、についても NMR、赤外分光法(IR)を用いて構造解析が行われている [2-13]。これらを総括すると、無水コハク酸(SA)シングルリングがペンダントした構造(Monomeric Grafts)と MA オリゴマーがグラフトした構造(Oligomeric Grafts)にグラフト構造は大別できる(Fig. 3-1)。しかし、これらは ^{13}C ラベルした MA を数%オーダーでグラフトした PP、PE のグラフト構造 [2-6] あるいはモデル化合物からの推定構造 [7,8] である。実際に産業界で広く利用されている MA グラフト量が 1%以下の工業用製品を分析対象とした結果ではない。工業用製品あるいはそれに近い MA グラフト PP、PE については IR による必ずしも明確とはいえない報告があるのみである [9-12]。



Monomeric grafts

[Single SA rings]



Oligomeric grafts

[MA oligomers]

Fig. 3-1 The general graft structures of MA-g-PP.

工業用製品について明確な分析例がほとんどないのは、MA グラフト濃度が 1%以下と低いことに主な理由がある。このためこれまでは、詳細な構造情報が得られる NMR でグラフト構造を明確に観測することが困難であった。そこで先の研究で、NMR 試料溶液の調製条件および測定条件を最適化し ^1H 、 ^{13}C NMR(一次元)によって工業用 MA-g-PE の詳細なグラフト構造解析を試み、それが可能であることを示した [13]。本研究では、先報 [13] で見出した試料溶液および測定条件に加えて高感度分析が期待できる磁場勾配パルス法(PFG)による ^1H 観測二次元 NMR を中心に用いて工業用 MA-g-PP のグラフト構造解析を試みた。その結果、用いた数種類の工業用 MA-g-PP に従来よく知られていた Monomeric Grafts [4-8] に加えて、Heinen ら [4,5] によってのみ示唆されていた二重結合を介してポリマー末端に結合した SA リング:無水イタコン酸(IA)末端、としてのグラフト基が例外なく存在することが明らかになった。この IA 末端の ^1H 、 ^{13}C NMR ピークについて、すべての帰属を本報が初めて示した。さらに、これらグラフト構造について定量的解析を行った。

3-2 実験

3-2-1 試料と試薬

試料として複数の MA-g-PP メーカーより提供された MA グラフト量、平均分子量等ポリマー特性の異なる 9 種類の市販 MA-g-PP-A-I および MA をグラフトしていないホモ PP1 種(Homo-PP)をそのまま用いた。構造解析に用いたモデル化合物:n-Octadecylsuccinic Anhydride(OSA)は東京化成工業から購入した。

NMR 測定溶媒は、MA-g-PP、Homo-PP については和光純薬工業から購入したオルトジクロロベンゼン(ODCB)と ISOTEC から購入した C_6D_6 を混合した溶液(ODCB/ C_6D_6 =4/1)を用いた。OSA については ISOTEC から購入した CDCl_3 を用いた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の溶

離液は、和光純薬工業から ODCB を購入して用いた。分子量換算には東ソーより購入した TSK 標準ポリスチレンを用いた。

3-2-2 装置、測定条件および分析手法

3-2-2-1 NMR 分析

MA-g-PP: 5 mm ϕ の試料管に 100–300 mg の試料ポリマーと試料溶液 (ODCB/ C_6D_6 =4/1) 0.5–0.75 mL を入れ試料管内を簡易的に窒素置換してから封管した。恒温槽 (130°C) とヒートガンを用いてこの試料管を加熱することで、最高 60% (g/mL) の高濃度均一試料溶液を調製した。この試料溶液について 130°C で各種 NMR 測定を JEOL AL400 および EX400 FT-NMR (1H : 400 MHz) により行った。化学シフトは、 1H について PP メチルピーク = 0.98 ppm、 ^{13}C について PP メチル基のペンタッド mmmm ピーク = 21.82 ppm に設定した。

1H NMR ピーク面積比よりグラフト構造の定量を行った。ポリマー中グラフト構造量は、プロピレンモノマー単位 100 mol% に対するグラフト構造の mol% として算出した。 ^{13}C NMR により PP メチル基の立体規則性: ペンタッドピークの mmmm (mol%) の定量を行った。

異核間多量子コヒーレンス (HMQC)、異核間多数結合コヒーレンス (HMBC) 測定は、PFG 強度 $G1=15$ G/cm, $G1:G2:G3=100:100:-50.4$ 、 $^1J_{CH}=145$ Hz ($\Delta_1=3.45$ ms)、 $^nJ_{CH}=8$ Hz ($\Delta_2=60$ ms)、Freq.(F2)=3200 Hz、CLF(F1)=18000 Hz の条件で行った。

OSA: 20 mg/0.8 mL $CDCl_3$ 溶液を調製して 5 mm ϕ の試料管を用いて室温で各種 NMR 測定を JEOL AL400 (1H : 400 MHz) により行った。化学シフトは、 1H について $CHCl_3=7.24$ ppm、 ^{13}C について $CDCl_3=77.0$ ppm と設定した。HMQC、HMBC 測定は MA-g-PP と同様の条件で行った。

3-2-2-2 GPC 分析

全 MA-g-PP について 0.1% (g/mL) 試料溶液 (ODCB) を調製して、145°C で Waters GPCV2000 により分子量分布測定を行った。ポリスチレン換算により平均分子量を算出した。

3-3 結果と考察

3-3-1 グラフト構造

Homo-PP および全 MA-g-PP の ^1H NMR 測定を行った。Fig. 3-2 に Homa-PP および MA-g-PP-A の ^1H NMR スペクトルを示す (図示しなかった B-I も同様のピークパターン)。全ての MA-g-PP 試料に従来よく知られていた Monomeric Grafts である SA シングルリング (ピーク n、m、l) [6,13] が観測された。そしてさらに、この SA シングルリングには帰属できないピークがやはり全ての試料に観測されていることが分かった (Fig. 3-2 ↓ ピーク)。

この帰属不明ピークと SA ピークとの面積比を MA-g-PP-A-I についてプロットした (Fig. 3-3)。MA グラフト基である SA のピーク面積が大きい MA-g-PP は不明ピーク面積も大きいことが分かる。また、この不明ピークはモノマー成分を除く精製処理 (加熱溶解-再沈) 後の試料からも同様の強度で観測される。これらのことから、この不明ピークは MA に由来するポリマー構造と推定できる。MA 由来構造で Monomeric Grafts 以外に考えられるのは、前述した Oligomeric Grafts とポリマー末端としてのグラフト構造である。この不明ピークは 3.1、3.2 ppm に比較的シャープに観測されている。MA オリゴマーは 4.5 ppm 付近にブロードピークとして観測される [6] ので、Oligomeric Grafts 由来ではない。よって、この不明ピークはポリマー末端としてのグラフト構造に由来する可能性が高いと言える。

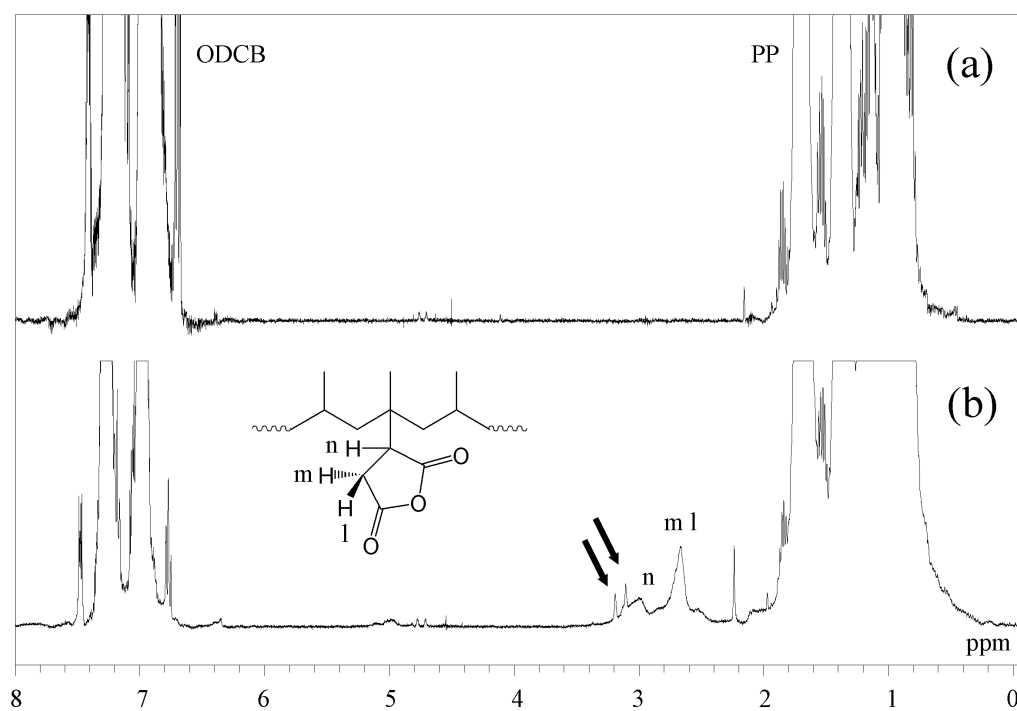


Fig. 3-2 ^1H NMR spectra of Homo-PP (a) and MA-g-PP-A (b).
The arrow (↓) shows the unknown peak.

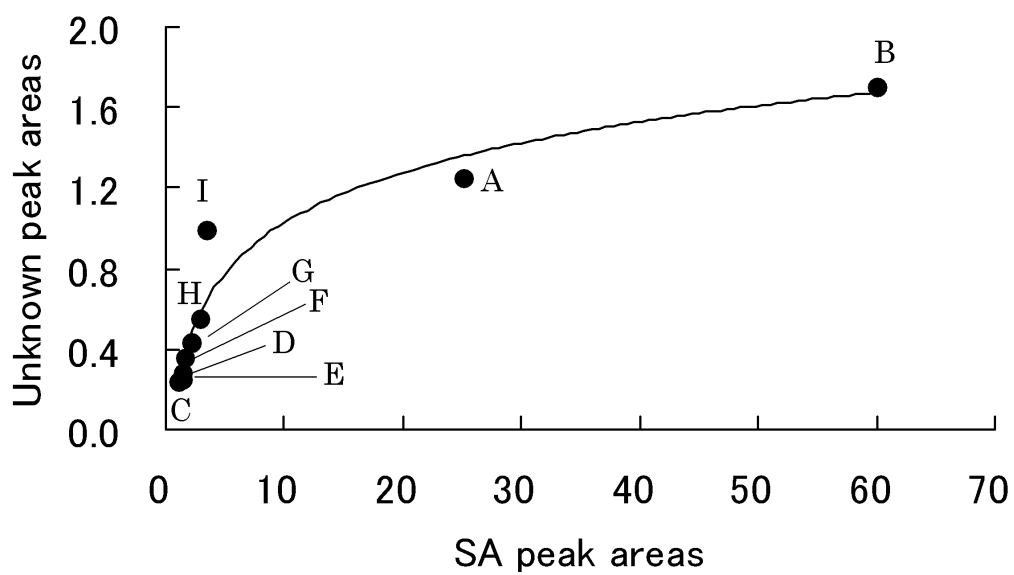


Fig. 3-3 SA peak areas and unknown peak areas of ^1H NMR spectra of MA-g-PP-A-I.

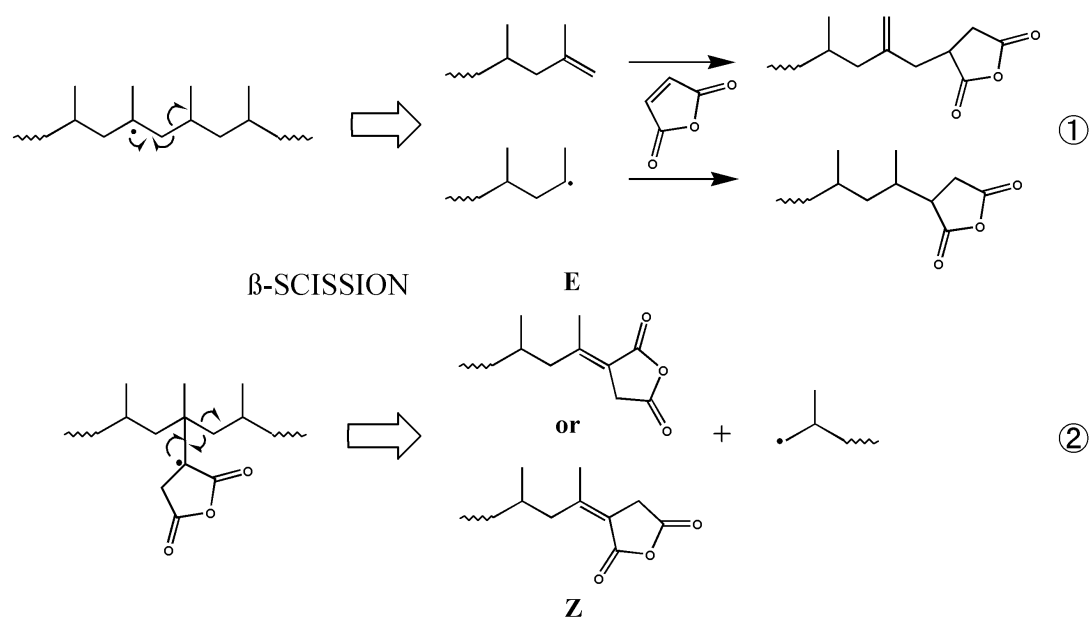


Fig. 3-4 Schemes of the grafting of MA onto the polymer chain terminal.

ポリマー末端としてのグラフト構造には、Fig. 3-4 に示した 2 種類を考えることができる [4,5,9,10]。ベース PP が β 開裂して生じたビニル末端とラジカル末端へ MA が反応して SA 末端となったグラフト構造(スキーム①; 末端グラフト構造①)、MA の Monomeric Grafts 部が β 開裂して IA 末端となったグラフト構造(スキーム②; 末端グラフト構造②)である。

この不明ピークが末端グラフト構造①由来なのかあるいは②由来なのかを明らかにするために、MA-g-PP-A-I のうち最も NMR 溶媒への溶解性が高く、不明ピーク強度が高い MA-g-PP-A を構造解析用試料として各種 NMR 測定を行った。MA-g-PP-A は、 ^1H NMR より SA 量=0.84 mol%、GPC より $M_w=55000/M_n=15000$ であった。さらに、末端グラフト構造①のモデル化合物 OSA についても各種 NMR 測定を行った。

Fig. 3-5 に MA-g-PP-A と OSA の ^1H - ^{13}C HMQC スペクトルを示す。MA-g-PP-A の ^1H NMR 不明ピーク(3.1、3.2 ppm)が末端グラフト構造①由来ならば、不明ピークはその化学シフト値からモデル化合物 OSA の ^1H NMR ピーク g(3.1 ppm 付近)に相当するはずである。MA-g-PP-A の不明ピーク(3.1、3.2 ppm)は 34.0 ppm の 1 種類の炭素のみと相関している(Fig. 3-5(a))。これに対して OSA のピーク g(3.1 ppm 付近)は 34.1 ppm と 40.7 ppm の 2 種類の炭素と相関している(Fig. 3-5(b))。このことから、MA-g-PP-A の 2 種の不明ピークは 1 つの炭素に結合した geminal プロトンであり、OSA のピーク g は 2 つの炭素に別々に結合した vicinal プロトンだと分かる。つまり、MA-g-PP-A 不明ピークの構造とこの不明ピークの化学シフト値に相当する OSA のピーク g 由来構造は異なる。よって、不明ピークは末端グラフト構造①由来ではないと言える。

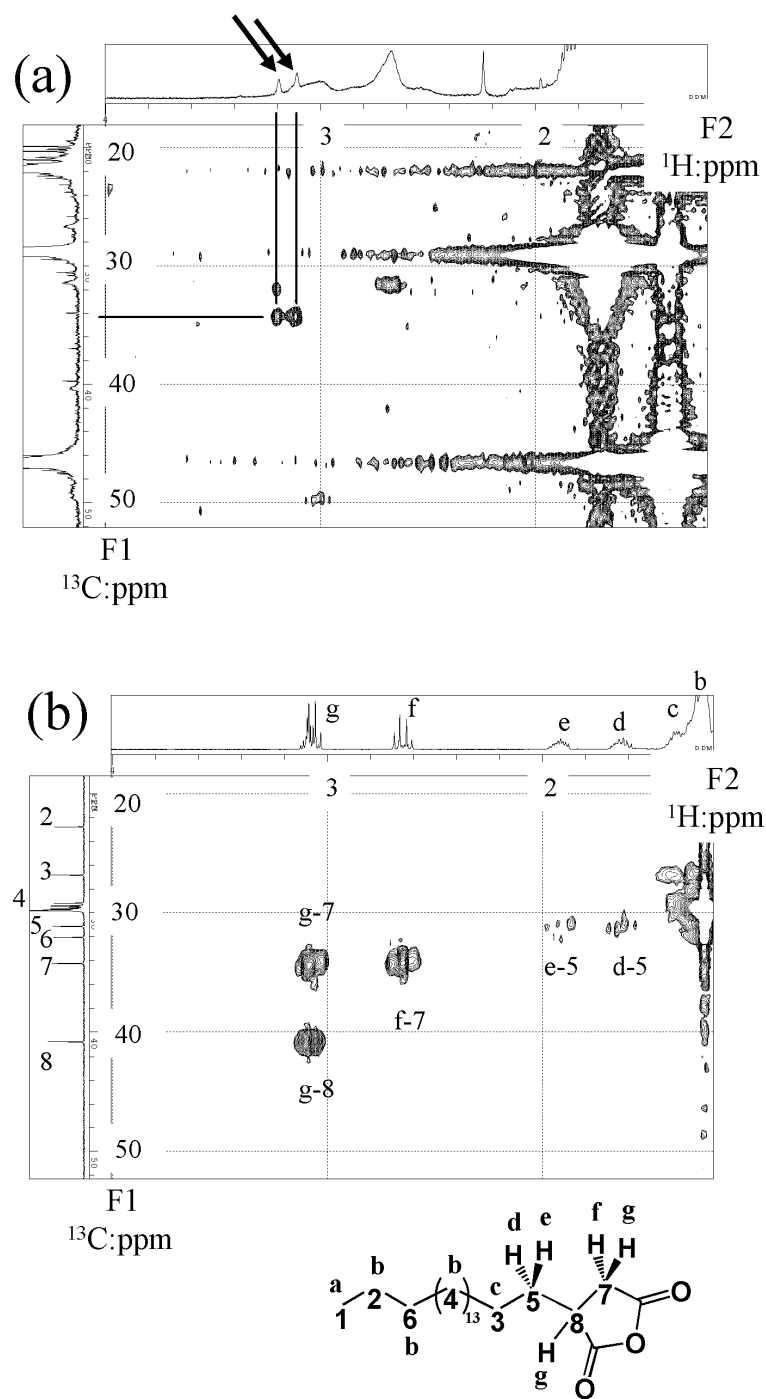


Fig. 3-5 ^1H - ^{13}C HMQC spectra of MA-g-PP-A (a) and OSA (b).
The arrow ($\downarrow$) shows the unknown peak.

不明ピークが末端グラフト構造②由来ならば、その IA 構造中のメチレンプロトンに不明ピークは由来すると推定できる。そうであれば、不明ピークは 2 ボンドあるいは 3 ボンド先のビニル炭素およびカルボニル炭素と NMR 遠隔相関を持っているはずである。一次元 ^{13}C NMR ではこれらの炭素由来ピークは観測されていないが、 ^1H 観測による二次元相関 NMR 法によればこの相関を検出できる可能性がある。これを確認するために、MA-g-PP-A の ^1H - ^{13}C HMBC 測定を行った (Fig. 3-6)。

予想通り、不明ピーク c、d は 117.8 ppm というビニル炭素領域に相関 (c-2、d-2) を示した (Fig. 3-6(a))。これは IA 構造のメチレンプロトンとそれから 2 ボンド離れたビニル炭素との相関と帰属できる。不明ピーク c は 158.6 ppm にも相関 (c-3) を示した (Fig. 3-6(b))。これは、メチレンプロトンとそれから 3 ボンド離れたビニル炭素との相関と帰属できる。さらに、162.8、167.0 ppm というカルボニル領域にも相関 (c-4、c-5、d-5) が観測された (Fig. 3-6(b))。これらは、メチレンプロトンとコハク酸リングのカルボニル炭素との相関と帰属できる。

ピーク c、d 以外のプロトンピーク a、b についてもビニル炭素との相関 (a-2、b-2、a-3、b-3) が観測された (Fig. 3-6(a)、(b))。これらは、IA 構造のビニル炭素に結合する PP 末端メチルおよびメチレンと 2 個の IA ビニル炭素との相関と帰属できる。

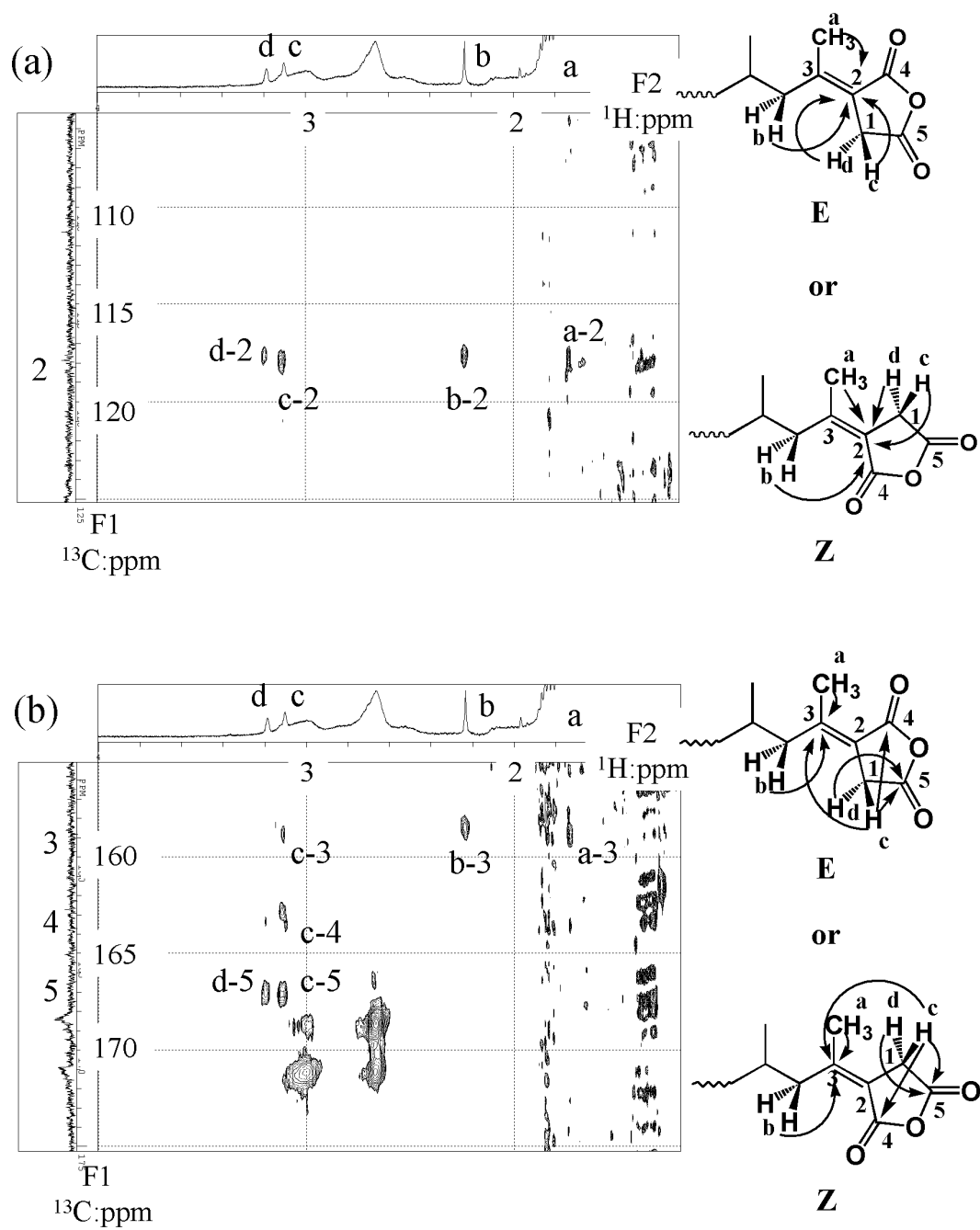


Fig. 3-6 ^1H - ^{13}C HMBC spectra of MA-g-PP-A.
 F1 range : 105—125 ppm (a), 155—175 ppm (b).

MA-g-PP-A の ^1H - ^1H 相関分光(COSY)スペクトル(Fig. 3-7)からも末端グラフト構造②である IA 末端の存在を確認できる。ピーク a と c、ピーク b と d に相関が観測されている。これらは、上述した HMQC、HMBC スペクトルの解析から二重結合を挟んで5ボンド隔てた PP メチルプロトンと IA メチレンプロトン、PP メチレンプロトンと IA メチレンプロトンの遠隔相関だと解釈できる。この相関はホモアリルスピン結合というビニル構造に特有の遠隔相関で結合定数は 3 Hz 程度におよぶこともある [14]。このように、a-c 相関、b-d 相関をホモアリルスピン結合と解釈できることも、ビニル構造を有する IA 末端の存在を示唆している。

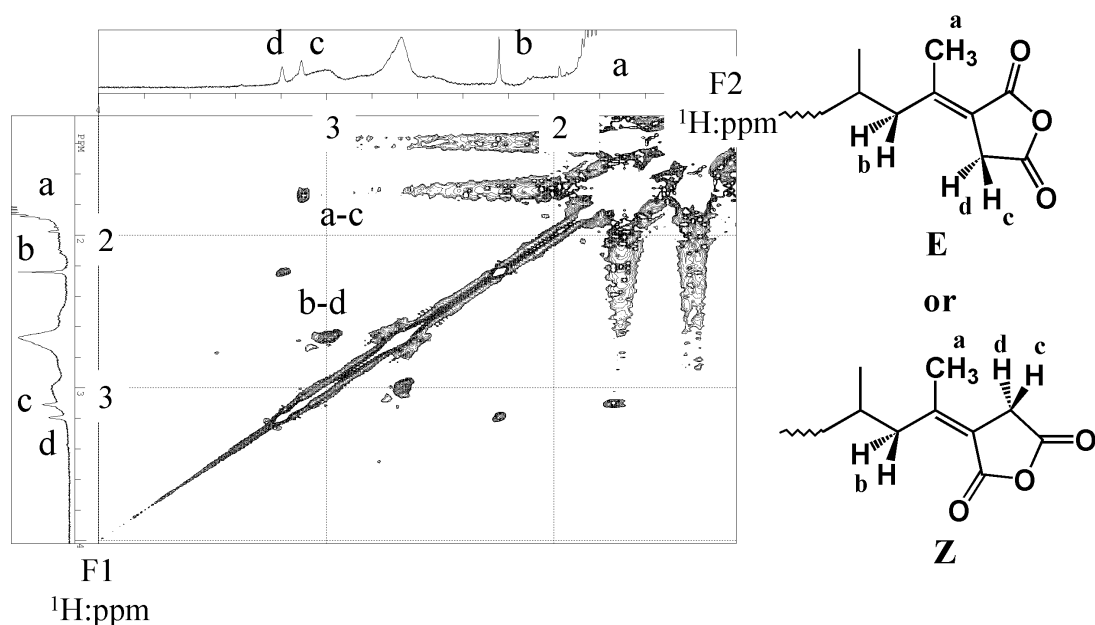


Fig. 3-7 ^1H - ^1H COSY spectrum of MA-g-PP-A.

IA 末端の ^1H 、 ^{13}C NMR ピーク帰属を Table 3-1 に示した。この IA 末端と類似の構造を有するモデル化合物の化学シフト値 [15] も同時に示した。本研究のピーク帰属はモデル化合物のシフト値ともよい一致を示している。Heinen ら [4,5] は SA リングのメチレン炭素とビニル炭素のみの帰属を示すに止まっていたが、我々は IA 末端に関する全 ^1H 、 ^{13}C NMR ピークの帰属を示めすことができた。

¹H, ¹³C-NMR Chemical Shifts of IA-terminal of MA-g-PP-A

3-3-2 グラフト構造の定量的解析

グラフト構造の ^1H NMR ピーク帰属が明らかとなったので、 ^1H NMR ピーク面積比よりポリマー中のグラフト構造量を正確に算出できる。そこで、全 MA-g-PP についてポリマー中グラフト構造の定量的考察を行った。MA-g-PP-A-I のグラフト構造量、数平均分子量、PP メチル基立体規則性、各定量結果を Table 3-2 にまとめた。

Table 3-2
MA-g-PP Characterization by NMR and GPC

MA-g-PP	Grafted MA Content ^{a)}		Molecular Weight ^{b)}	Pentad Tacticity ^{c)}
	SA-ring (mol%)	IA-terminal (mol%)	Mn (g/mol)	mmmm (mol%)
A	0.84	0.06	15,000	96.4
B	2.00	0.08	5,200	93.6
C	0.04	0.01	72,000	95.7
D	0.05	0.01	73,000	92.7
E	0.05	0.01	67,000	94.4
F	0.05	0.02	44,000	96.6
G	0.07	0.02	53,000	95.7
H	0.10	0.03	39,000	96.6
I	0.11	0.05	47,000	94.4

a) Quantified by ^1H NMR. ; b) Measured by GPC. ; c) Quantified by ^{13}C NMR.

Fig. 3-8 にグラフト MA(g-MA) 量(SA 量+IA 末端量)と g-MA 量中の IA 末端量比(IA 末端量/g-MA 量)のプロットを示す。IA 末端量/g-MA 量に特徴を見出せる。ポリマー中の g-MA 量が数 mol%オーダー(0.90, 2.09 mol%)の場合、g-MA 量中の IA 末端量が数%(IA 末端量/g-MA 量=0.07、0.04)である。これに対して、g-MA 量が 0.1 mol%オーダー(0.05–0.16 mol%)の場合、g-MA 量中の IA 末端量は 20–30 %(IA 末端量/g-MA 量=0.20–0.30)である。このことから、ポリマー中の g-MA 量が低くなると g-MA 中の IA 末端構造の割合が高くなり、かつその比は g-MA 量に依存して一定の範囲を示すことが示唆される。

Fig. 3-9 に g-MA 量および IA 末端量とポリマーの数平均分子量(M_n)の関係を示す。g-MA 量の増大に伴い M_n の明らかな減少が認められる(Fig. 3-9(a))。また、IA 末端量の増大に伴って M_n は直線的に減少していくことが分かる(Fig. 3-9(b))。このことから、MA グラフト化によるポリマーの M_n 低下に IA 末端生成反応(Fig. 3-4、②)の寄与が大きいと推定できる。

ポリマー中の g-MA 量と PP メチル基立体規則性との相関について、Fig. 3-10 に g-MA 量と PP メチル基ペンタッドピーク mmmm 分率(mol%)のプロットを示す。g-MA 量の変化に伴う mmmm ピーク分率(mol%)の変化は認められなかった。g-MA 量 0.05–2.09 mol%の範囲においては、g-MA 構造は立体規則性になんら影響しないと言える。

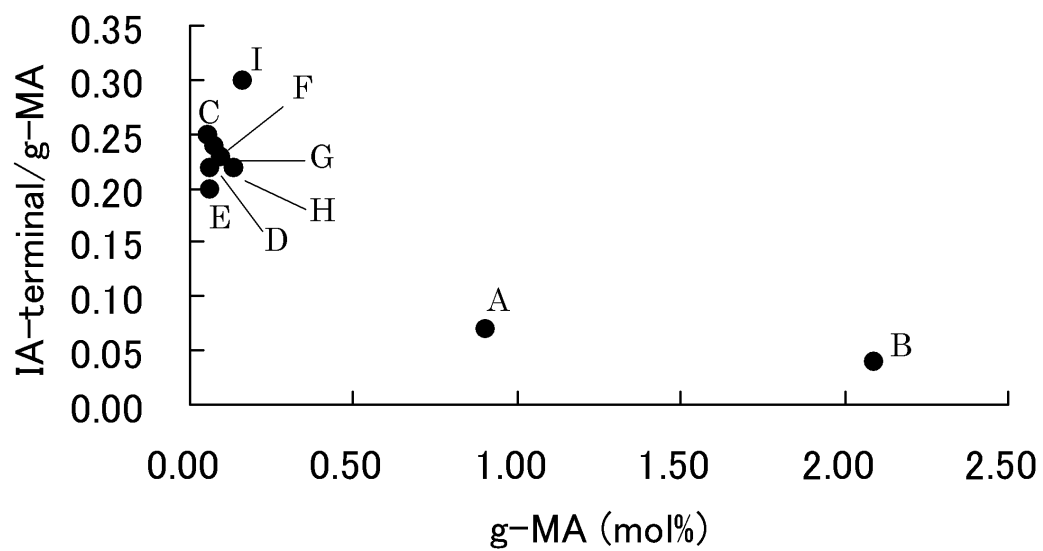


Fig. 3-8 Grafted MA contents and ratios of (IA-terminal/g-MA) of MA-g-PP-A-I.

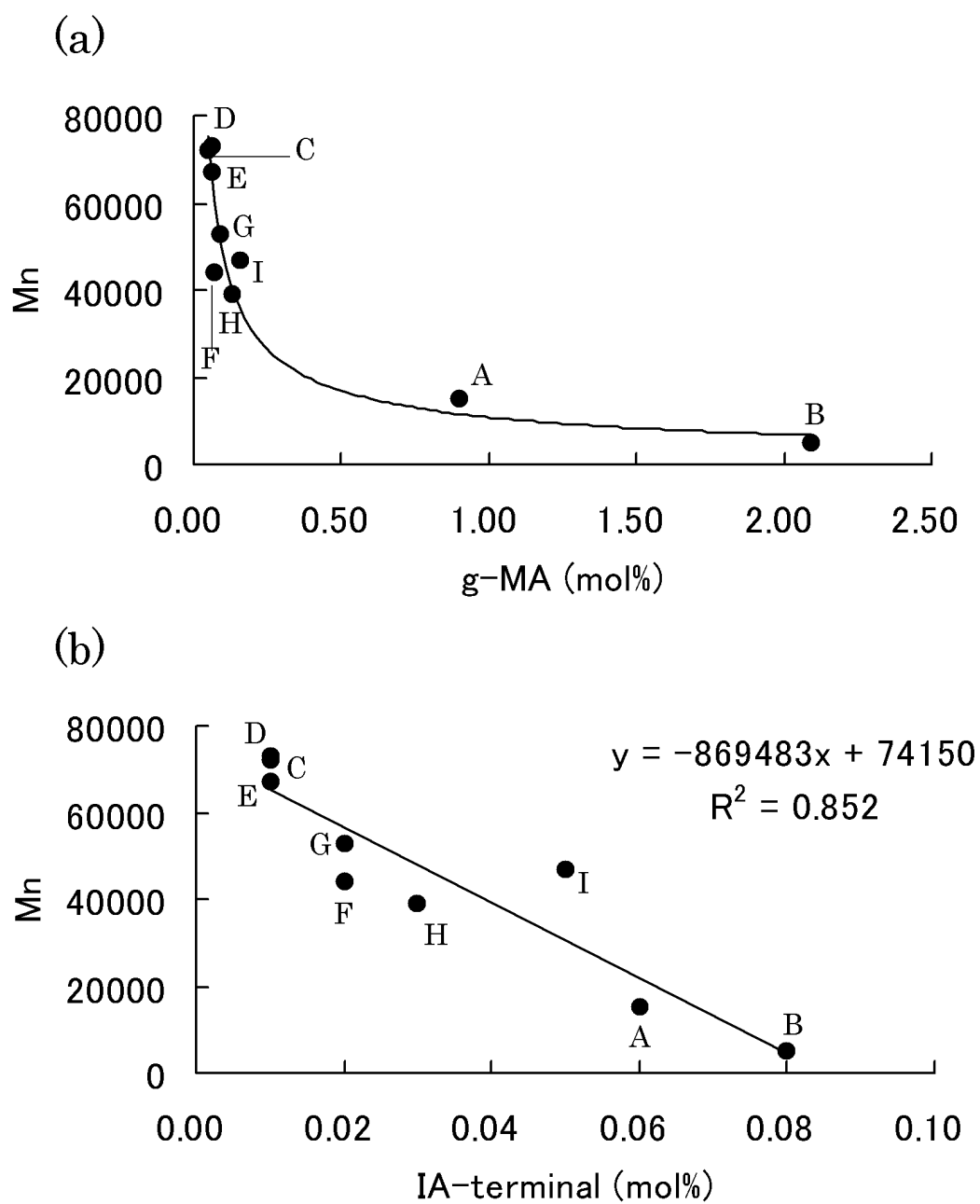


Fig. 3-9 Grafted MA contents (a), IA-terminal contents (b) and Mn of MA-g-PP-A-I.

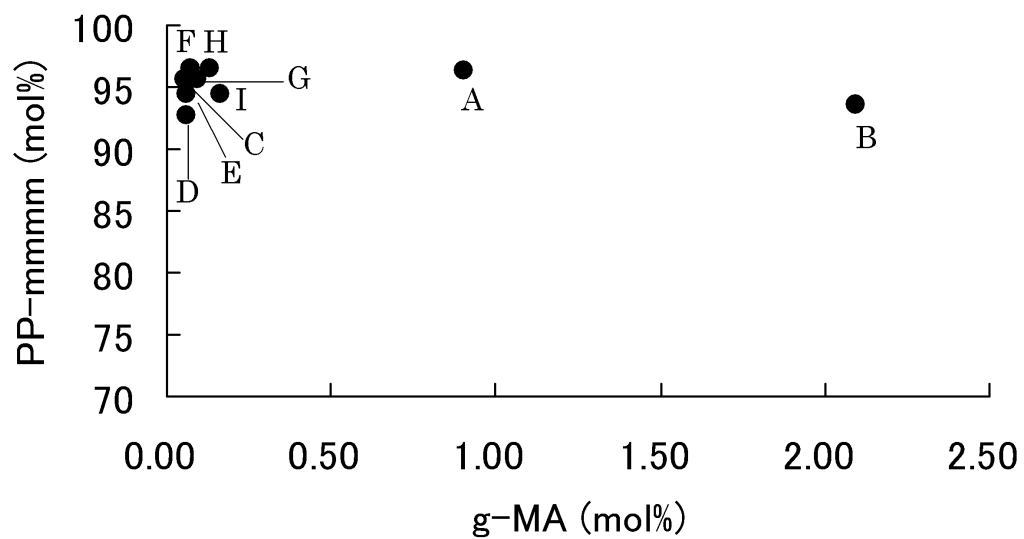


Fig. 3-10 Grafted MA contents and pentad tacticities of MA-g-PP-A-I.

3-4 結論

第 2 章で示した多量グラフトポリマーのグラフト構造解析に有効であった二次元相関 NMR 法 (HETCOR) を発展させた高感度法である ^1H 観測二次元 NMR 法 (HMQC、HMBC) が、1% 以下のグラフト濃度である微量グラフトポリマー、工業用 MA-g-PP のグラフト構造直接解析に有効であった。また、末端グラフト構造をも考慮した、定量的なグラフト構造とポリマー特性の解析を初めて行うことができた。これらの結果から以下の結論を得た。

- (1) PP ベースの MA グラフトポリマーには、例外なく IA グラフト末端が存在した。この末端グラフト構造は、一次元 ^{13}C -NMR で観測不能であったが、 ^1H - ^{13}C HMBC スペクトルによって直接観測できた。本報で初めて全 ^1H 、 ^{13}C NMR ピーク帰属を行った IA 末端構造は 0.06 mol% という低濃度であった。MA グラフト化時に、IA 末端は SA シングルリンググラフト部の β 開裂によって生成する。この反応スキームの進行について、ベースポリマーが PP であればグラフト化の手法に因らないとする Heinen らの報告 [4,5] と、グラフト化の手法に因るという Roover らの報告 [9,10] がある。工業的 PP への MA グラフト化手法は、溶液法と熔融法に大別でき [16]、Heinen ら、Roover らもこの 2 法について言及し、上記見解を示している。今回分析した工業用 MA-g-PP がいずれのグラフト化手法で製造されたのか不明なので、本報でどちらの報告を支持すべきか言及できない。しかし、本報によって明確になった IA 末端の ^1H NMR ピークを指標とすれば、今後グラフト化法が明らかな MA-g-PP の本報条件による ^1H NMR 分析によって、明確な答えを見出せるはずである。
- (2) ポリマー中の g-MA 量が低くなると g-MA 中の IA 末端構造の割合が高くなり、かつその比は g-MA 量に依存して一定の範囲を示すことが示唆された。
- (3) MA グラフト化によるポリマーの M_n 低下に IA 末端生成反応 (Fig. 3-4、②) の寄与が大きいと推定できた。

- (4) g-MA 量 0.05—2.09 mol%の範囲においては、g-MA 構造は立体規則性になんら影響しないことが明らかとなった。

引用文献

- [1] F.Zhang, W. Qiu, L. Yang, T. Endo, T. Hirotsu: *J. Mater. Chem.*, **12**, 24 (2002).
- [2] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu: *Polymer*, **43**, 2591 (2002).
- [3] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu: *Macromolecules*, **36**, 4709 (2003).
- [4] W. Heinen, C. H. Rosenmoller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg: *Macromolecules*, **29**, 1151 (1996).
- [5] W.Heinen, M. van Duin: *Macromol. Symp.*, **129**, 119 (1998).
- [6] N.C.Liu, W. E. Baker, K. E. Russell: *J.Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2285 (1990).
- [7] W.Heinen, S. W. Erkens, M. van Duin, J. Lugtenburg: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **37**, 4363 (1999).
- [8] S. Ranganathan, W. E. Baker, K. E. Russell, R. A. Whitney: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **37**, 3817 (1999).
- [9] B. DE Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Momtaz: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **33**, 829 (1995).
- [10] M. Sclavons, V. Carlier, B. DE Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras: *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205 (1996).
- [11] T. Bray, S. Damiris, A. Grace, G. Moad, M. O' Shea, E. Rizzardo, G. V. Diepen: *Macromol. Symp.*, **129**, 109 (1998).
- [12] S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnalli: *J.Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2706 (2002).
- [13] 宮内康次, 今岡孝治, 吉本旗秋: 第3回高分子分析討論会講演要旨集, p.115 (1998).
- [14] 竹内敬人訳: “ ^1H および ^{13}C NMR 概説”, 第2版, p. 58 (1993), (化学同人); R. J. Abraham, J. Fisher, P. Loftus: “*Introduction to NMR Spectroscopy*”, (1988), (J. Wiley & Sons, New York).
- [15] Bio-Rad Laboratories, Sadtler Division (Ed.): “*The Sadtler Standard Spectra*”, (1996), (Bio-Rad Laboratories, Sadtler Division, Philadelphia).
- [16] K. Sakai, M. Hashimoto: JP Patent, 2002-20437 (2002).

第 4 章 NMR パルステクニックを駆使した微量グラフトポリマー (MA-g-PO) のグラフト構造解析

本章では、第 2、3 章で駆使してきた NMR 法のより専門的なテクニックを応用し、単なるシングルパルス NMR ではその存在を明確にすることがこれまで困難だったオリゴマーグラフト構造について同定分析した結果について述べる。二次元スペクトルのみならず、一次元の NMR パルステクニックをも縦横に用いて、これまで不明瞭であったスペクトル帰属を明らかにする。

4-1 はじめに

MA-g-PO は、ポリオレフィンをベースとした Nanocomposite を創生するために Compatibilizer としてしばしば使われている [1-5]。複合材料特性の良し悪しは、各相間の相溶性に大きく左右される。この相溶性は、Compatibilizer の構造に大きく依存する [6,7] ので、PO ヘグラフトした MA のグラフト構造が、これまで NMR [7-10] や IR [11,12] 分光法によって解析されてきた。これらの構造解析結果を Fig. 4-1 に示す。

- ・ Graft structure I: ポリエチレン主鎖メチレンに結合した無水コハク酸 (SA) シングルリング。
- ・ Graft structure II: PP 主鎖メチンに結合した SA シングルリング。
- ・ Graft structure III: PP 末端に二重結合を介して結合した SA シングルリングであるイタコン酸 (IA) 末端。
- ・ Graft structure IV: PO に SA オリゴマーとして結合したグラフト鎖 (Oligo-SA)。

しかしながら、Graft structure IV (Oligo-SA) の ^1H NMR スペクトルの帰属について曖昧さが残っていた。これは、Oligo-SA の内部メチン由来 ^1H NMR ピークが過大なブロードニングを起こす [7] ために、ピーク帰属を明確に示す実験事実が得にくかったからである。

Russell ら [13-15] は、ポリ MA のメチンが観測される 4.5 ppm にピーク

が観測されないことのみから、2.5–3.7 ppm のブロードピークを SA シングルリングと帰属している。本研究では、NMR 分光法のパルステクニックを駆使することで、MA-g-PO のオリゴマーグラフト構造 (Graft structure IV) について ^1H NMR スペクトル帰属を実験的に初めて説明した。その化学シフトは 2.5–3.5 ppm であった。

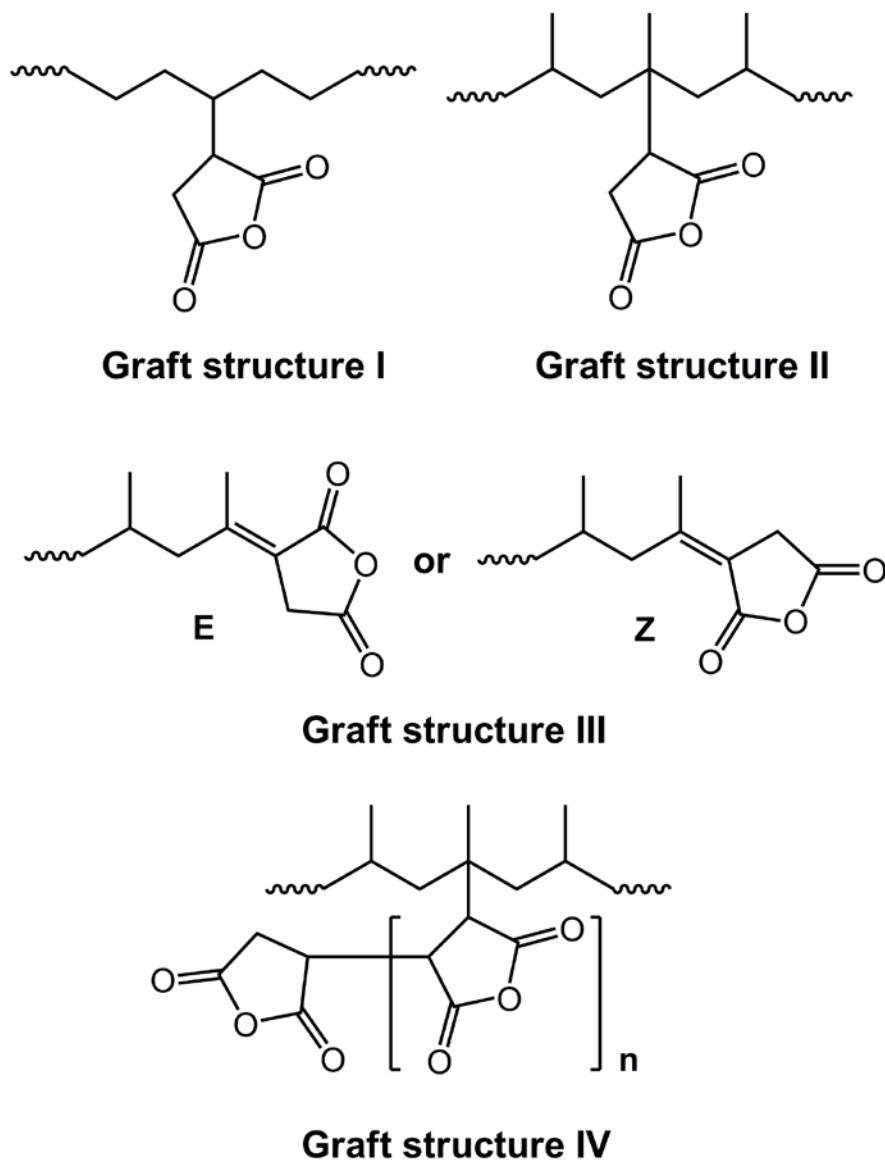


Fig. 4-1 Graft structure of MA-g-PO.

4-2 実験

4-2-1 試料

市販の MA-g-PO を次のように精製した後、NMR 測定した。還流 p-キシレンに溶解した後、アセトンへ再沈した。沈殿物をアセトンで数回洗浄して、100°Cで一晩、真空乾燥した。精製試料の特性を Table 4-1 に示す。

Table 4-1
MA-g-PO characterization by NMR spectroscopy

MA-g-PO	Grafted MA content ^a (mol%)	Ethylene content ^c (mol%)	Propylene content ^c (mol%)	Pentad tacticity ^c (mmmm mol%)	¹ H NMR spectra peak area ratio ^d
001	0.90	0	100	96.4	2.04
002	2.09 ^b	3.3	96.7	93.6	Broadening
003	0.59 ^b	3.7	96.3	93.9	Broadening

^aQuantified by ¹H NMR.

^bConverted to single succinic anhydride rings.

^cQuantified by ¹³C NMR.

^d2.4–2.9 ppm/2.9–3.3 ppm.

4-2-2 NMR 分析

試料 290 mg を 0.5 mL の o-ジクロロベンゼン(ODCB)/C₆D₆ に 130°C で溶かし、5 mmφ NMR チューブへ入れた。この NMR 溶液を 130°C で JEOL EX400 あるいは AL400 NMR 分光器により分析した。¹H は、399.65 あるいは 395.75 MHz で、¹³C スペクトルは、100.40 あるいは 99.45 MHz で観測された。¹H NMR 化学シフトは、PP メチルプロトン由来ピークを内部標準とし、TMS 基準で 0.98 ppm とした。¹³C NMR 化学シフトは、PP メチルカーボン由来ピークを内部標準とし、TMS 基準で 21.82 ppm とした。

DEPT スペクトルは J_{H-C}: 145 Hz、パルス繰返し時間: 5 s、プロトン磁化ベクトル回転角: $\theta = 135^\circ$ (メチン、メチレン ¹H 上向き、メチレン ¹H 下向き) の

条件で測定された。 ^1H - ^1H DQF-COSY は、取り込時間:0.14 s、待ち時間:1.50 s、ポイント数:512 × 256 の条件で測定された。 ^1H T_2 -edited spectroscopy [16] は、スピンエコー遅延時間:0.12 ms、400 loops で標準CPMG 法を使って測定された。

4-3 結果と考察

4-3-1 ^1H NMR

Fig. 4-2 に、MA-g-PO 001、002、003 の ^1H NMR スペクトルを示す。ピーク a、a'、b、c、d は、MA-g-PO 001 の HMQC (Fig. 4-3)、HMBC (Fig. 4-4)、COSY (Fig. 4-5) によって帰属された [10]。

MA-g-PO 001 には、SA シングルリング (Graft structure II) と IA 末端 (Graft structure III) の 2 つのグラフト構造が形成されている。SA シングルリングのメチレンとメチンプロトン は 2.4-2.9 ppm (ピーク a、a') と 2.9-3.3 ppm (ピーク b) にそれぞれ観測されている。ピーク a、a' : ピーク b は 2:1 である (Table 4-1)。一方、MA-g-PO 002、003 については、IA 末端由来ピーク c、d を除いて、ピーク帰属できない。MA-g-PO 002、003 の 2.5-3.5 ppm ピークは非常にブロードである。このピークブロード化はグラフト MA 量とは関係しない。なぜなら、MA-g-PO 001 と 003 のグラフト MA 量は、それぞれ 0.90、0.59 mol% であり (Table 4-1)、両者は同オーダー量であると言えるからである。また、ベースポリマーの構造ともこのピークブロード化は関係ない。ベースポリマーのモノマー組成や PP メチル基の立体規則性が MA-g-PO 001、002、003 の 3 試料はほとんど同オーダーで同じと言える (Table 4-1)。

以上のように通常の一次元 ^1H 、 ^{13}C NMR スペクトルのみからでは、この 2.5-3.5 ppm のブロードピークを帰属することは難しい。そこで本研究では、 ^{13}C DEPT、 ^1H - ^1H DQF-COSY、 ^1H T_2 -edited spectroscopy を用いて、このピークブロード化について実験的説明を試みた。

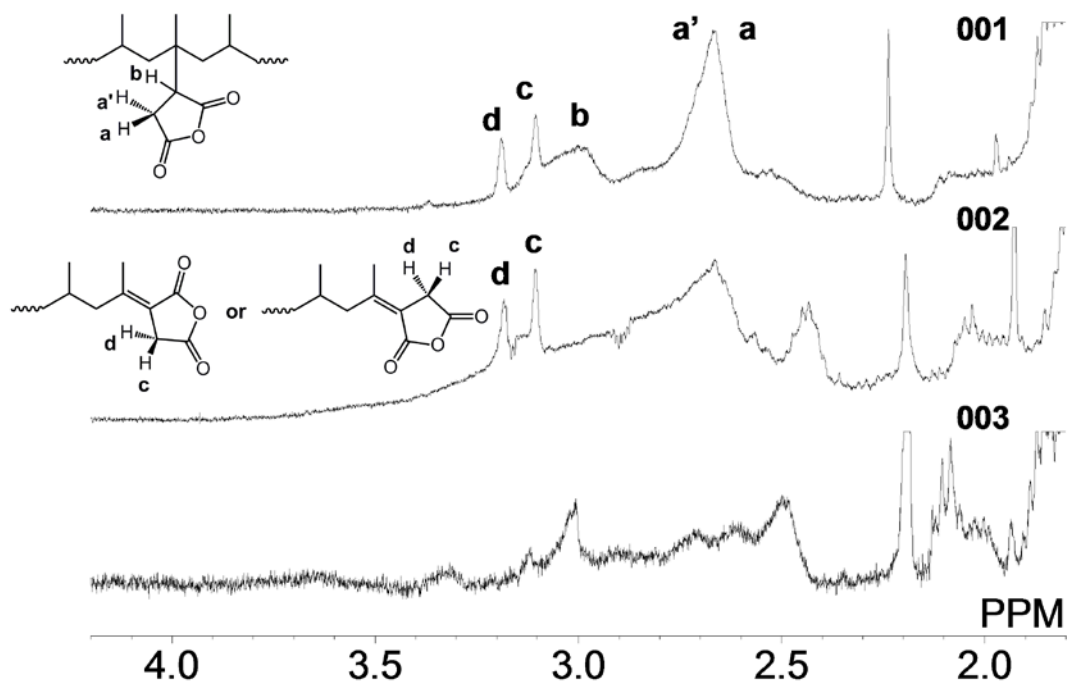


Fig. 4-2 ^1H NMR spectra of MA-g-POs 001, 002, and 003.

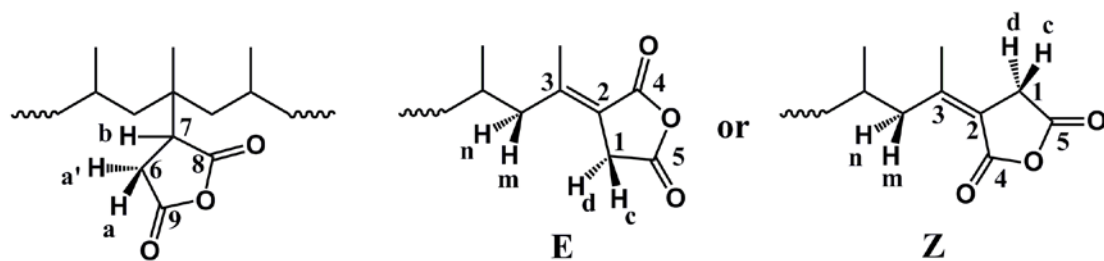
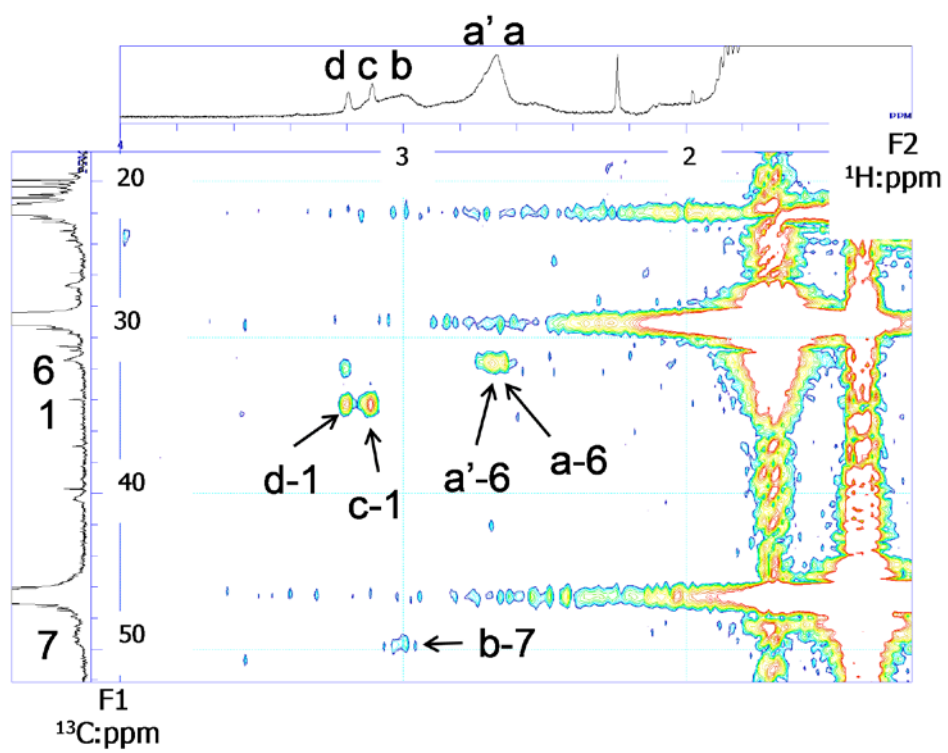


Fig. 4-3 ^1H - ^{13}C HMQC spectrum of MA-g-PO 001.

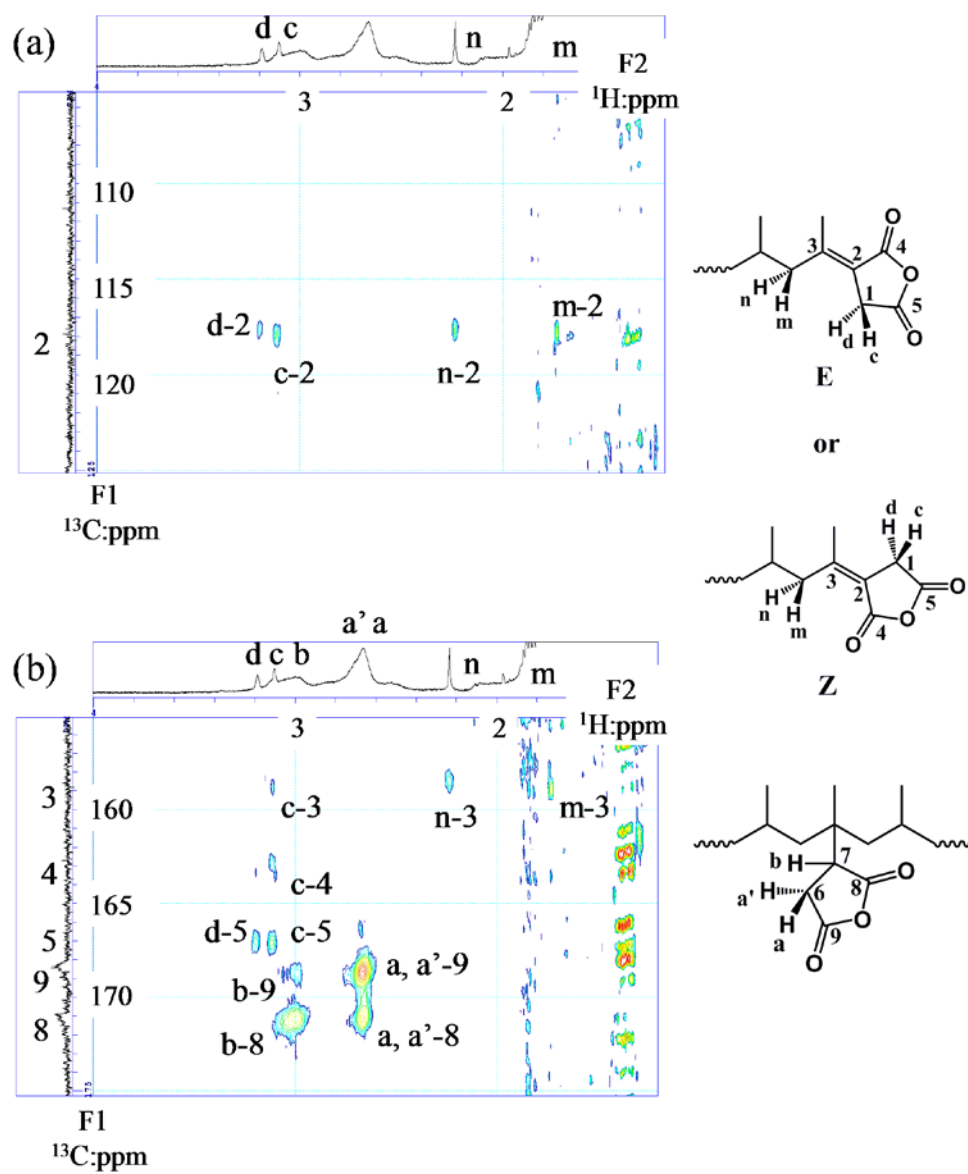


Fig. 4-4 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ HMBC spectra of MA-g-PO 001.

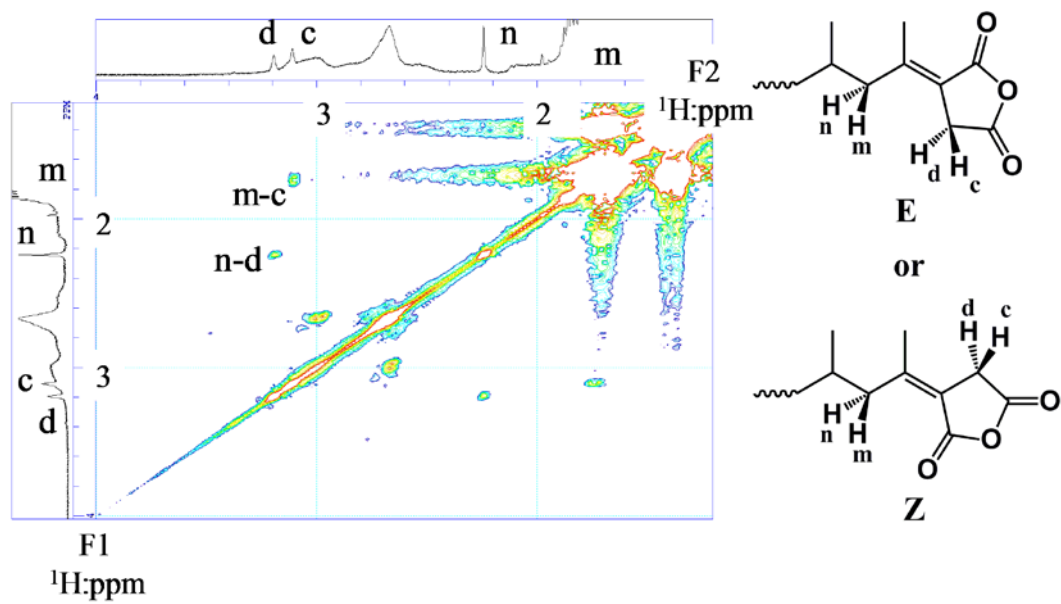


Fig. 4-5 ^1H - ^1H COSY spectrum of MA-g-PO 001.

4-3-2 ^{13}C DEPT

Fig. 4-6 に、MA-g-PO 001、002 の ^{13}C DEPT スペクトルを示す。グラフト MA のメチレン、メチンカーボンは、それぞれ 31–32 ppm (ピーク A、C)、49–50 ppm (ピーク B、D) に観測される [9]。SA シングルリング由来のピーク A と B の面積比は、1:0.93 であるのに対して、ピーク C と D の面積比は 1:7.2 であった。このことから、MA-g-PO 002 のグラフト MA は、Oligo-SA であり、そのオリゴマー鎖は 4 量体程度だと推定される。

4-3-3 ^1H - ^1H DQF-COSY

Fig. 4-7 に、MA-g-PO 001、002 の ^1H - ^1H DQF-COSY スペクトルを示す。MA-g-PO 001 のスペクトルから、SA シングルリングにおけるメチレンとメチンプロトン間のビシナル結合由来相関 (a-b、a'-b) が明確に観測されている。MA-g-PO 002 のスペクトルからは、このビシナル結合由来相関 (a-b、a'-b) に加えて、Oligo-SA の中間メチンプロトン間のビシナル結合由来と解釈できる相関 (e-e) が観測されている。この e-e 相関の化学シフト範囲は、2.55–2.8 ppm である。

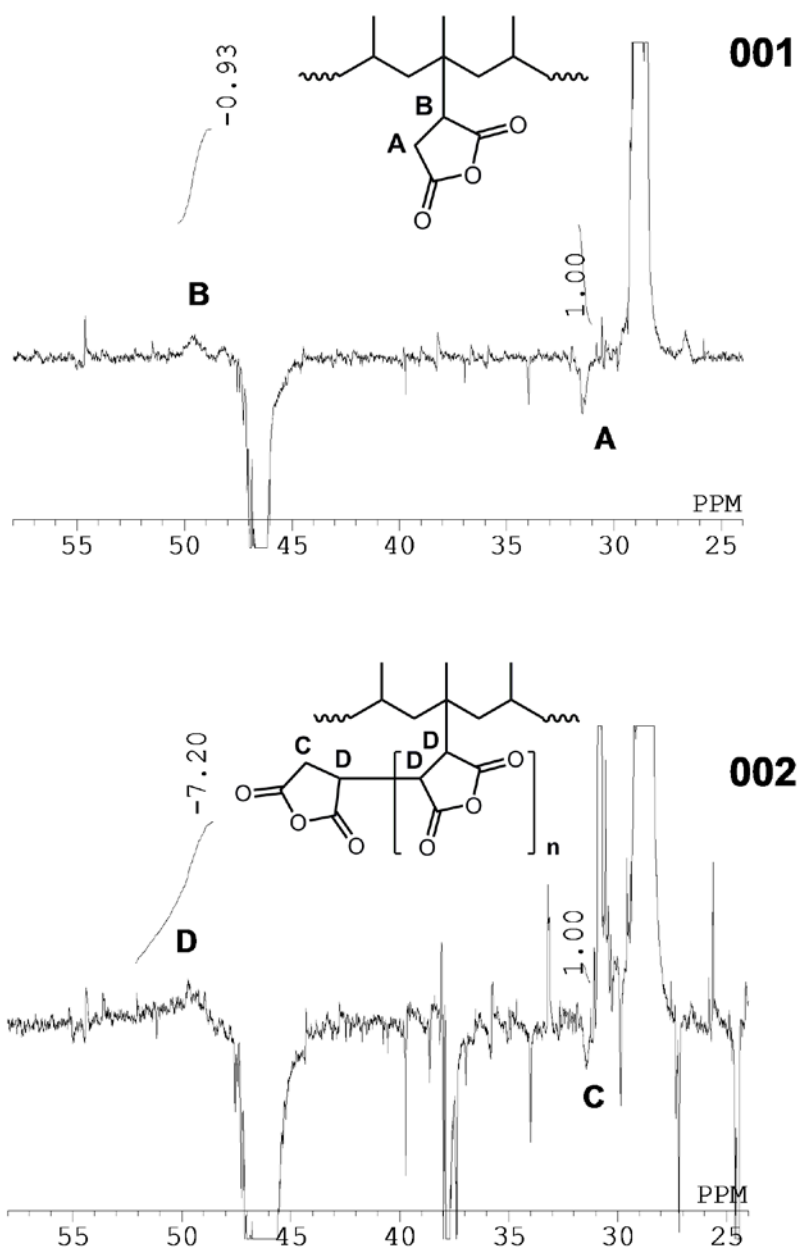


Fig. 4-6 ^{13}C DEPT spectra of MA-g-POs 001 and 002.

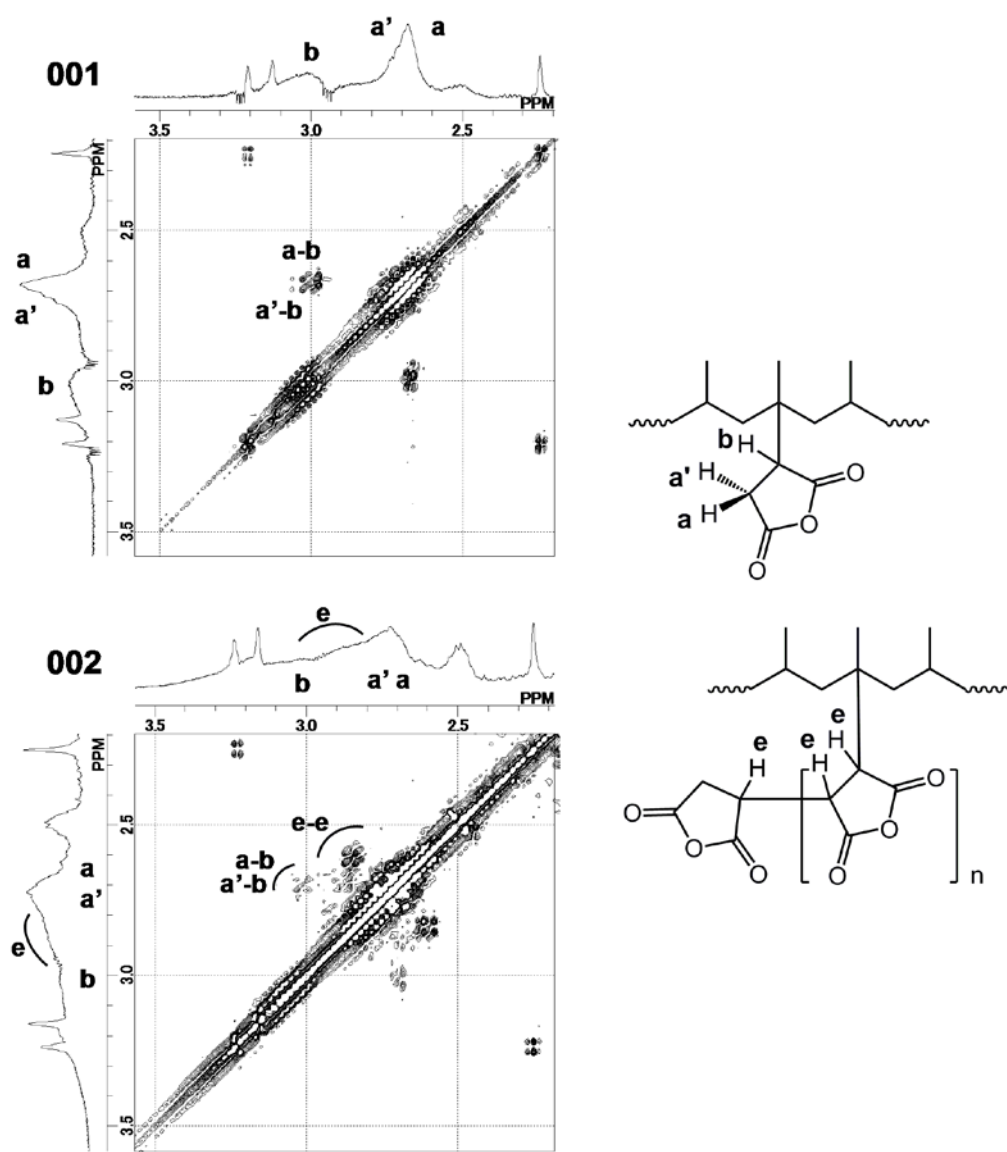


Fig. 4-7 ^1H - ^1H DQF-COSY spectra of MA-g-POs 001 and 002.

4-3-4 ^1H T_2 -edited spectroscopy

T_2 -editing とは、分子の運動性、つまり大きさに依存するプロトン核の緩和時間 T_2 の違いによって NMR シグナルを区別しようとするものである。巨大分子は分子運動性に乏しく T_2 が短かいが、分子運動性が高い小分子は T_2 が長い。典型的な CPMG シーケンス: $90^\circ \text{ } x - (\tau_E - 180_y - \tau_E)_n$ であるスピネコーシーケンスを使って、磁化移動を作り出す。この磁化移動によって、一般的には巨大分子あるいは小分子が連なった分子体由来のブロード NMR シグナルは、減衰あるいは消失する。一方、動きやすい小分子由来のシャープなシグナルは影響を受けず残存する。中間的な長さの T_2 を持つシグナルは、中間的な減衰をする。

Fig. 4-8 に、MA-g-PO 002 の ^1H NMR シングルパルスと ^1H T_2 -edited スペクトルを示す。シングルパルスで観測されたブロードピーク e (2.5–3.5 ppm) は、 ^1H T_2 -edited スペクトルでは、ほぼ完全に減衰している。一方、動きやすい SA シングルリング由来のシャープなピーク a、a'、b、c、d、f、f' は残存している。このことから、ピーク e は、SA リングが連なった、すなわち Oligo-SA のより短い T_2 を持った中間メチンプロトン由来であると言える。ピーク c、d、f、f' は、MA-g-PO 002 の HMQC スペクトルより帰属された (Fig. 4-9)。

4-3-5 MA-g-PO 002 のグラフト構造

^{13}C DEPT、 ^1H - ^1H DQF-COSY、 ^1H T_2 -edited spectroscopy の分析結果より、MA-g-PO 002 には、SA シングルリング、IA 末端、Oligo-SA の 3 種のグラフト構造が共存することが明らかとなった。Oligo-SA の中間メチンプロトンは 2.5–3.5 ppm にブロードピークとして観測されることが初めて明らかとなった。

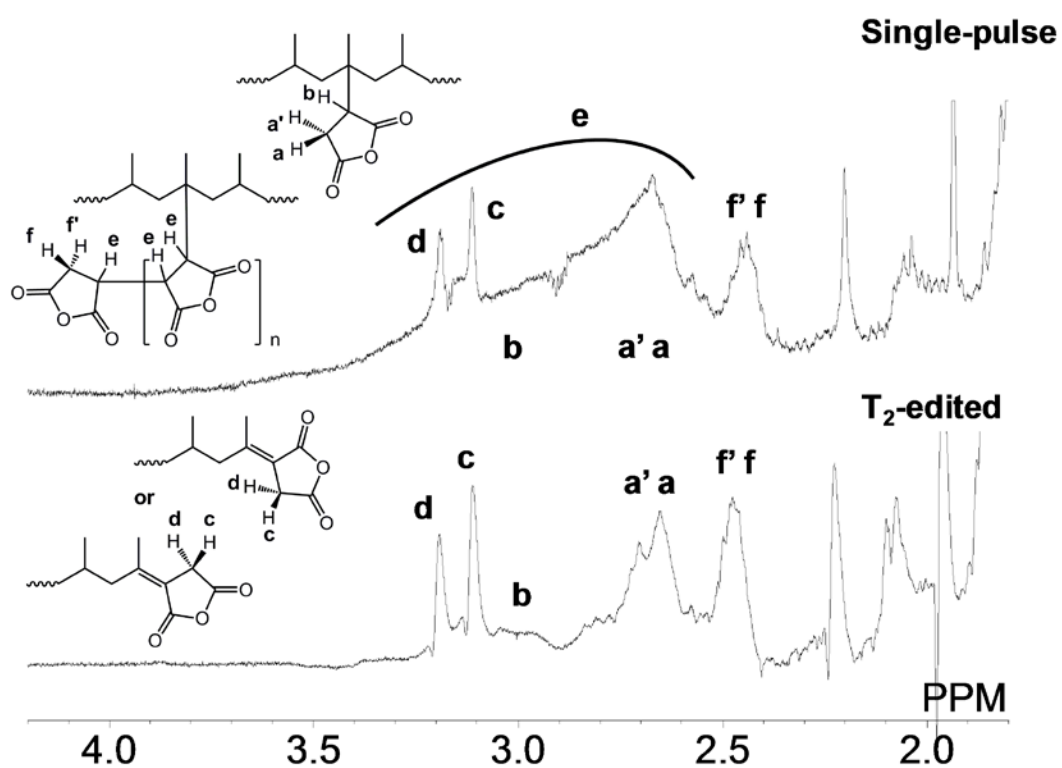


Fig. 4-8 ^1H NMR spectra of MA-g-PO 002, single-pulse spectrum and T_2 -edited spectrum.

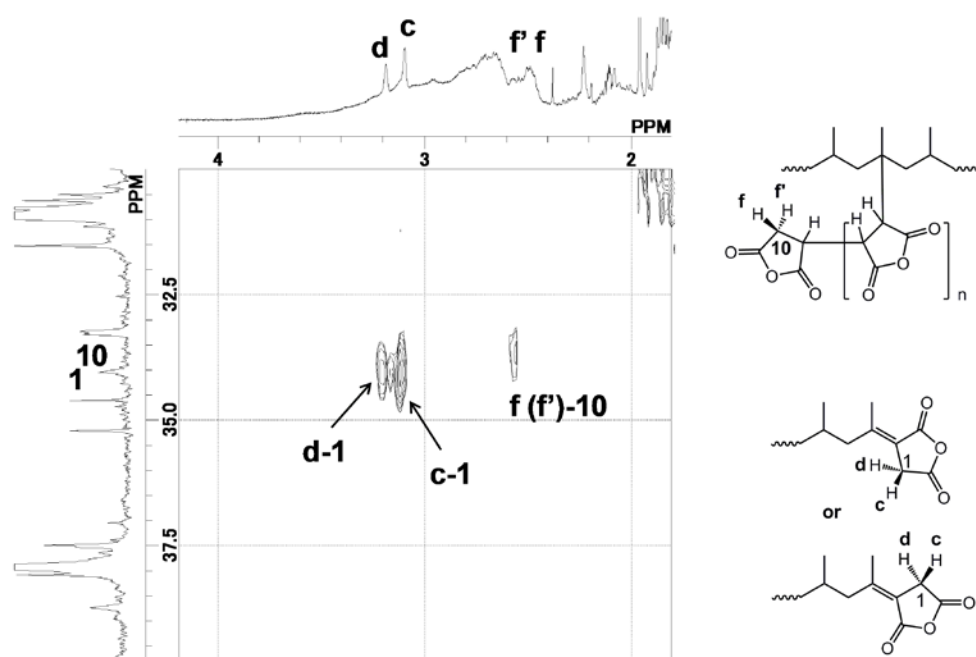


Fig. 4-9 HMQC spectrum of MA-g-PO 002.

4-4 結論

これまで、説明困難だった MA-g-PO オリゴマーグラフト構造の ^1H NMR スペクトル 帰属が、 ^{13}C DEPT、 ^1H - ^1H DQF-COSY、 ^1H T_2 -edited spectroscopy によって、初めて実験的に明らかになった。得られた結論を以下にまとめた。

- (1) Oligo-SA の鎖長は 4 量体程度であった。
- (2) Oligo-SA の中間メチンプロトンは、 ^1H NMR スペクトルで 2.5–3.5 ppm に非常にブロード化したピークとして観測された。
- (3) MA-g-PO 002、003 の ^1H NMR スペクトルには、従来 Oligo-SA 由来とされていた 4.5 ppm にピークが観測されていない。これは、MA-g-PO 002、003 のオリゴマー鎖が 4 量体と短いためで、より長いグラフト鎖であればその中間メチンプロトンは 4.5 ppm に観測されると考えられた。
- (4) 今回の結果より、非常に簡便な分析法 ^1H NMR のスペクトルピーク形状を見るだけでオリゴマーグラフトとシングルリンググラフトを区別できることが分かった。すなわち、2.5–3.5 ppm ピークにおいて、ブロードニングを起こしたものがオリゴマーグラフトであり、ピーク a、a' と b がはっきり識別でき、その面積比が 2:1 であればシングルリングと言える。
- (5) 本法によって、複合材の特性を左右する Compatibilizer、MA-g-PO 中のグラフト MA の分散性を評価できる。この分散性は、複合材開発における構造特性を議論するための新しいパラメーターになり得る。

引用文献

- [1] M. A. Syed, S. Akhtar, Siddaramaiah, A. A. Syed: *J Appl Polym Sci*, **119**, 1889 (2011).
- [2] M. Iqbal, C. Chuai, Y. Huang, C. Che: *J Appl Polym Sci*, **116**, 1558 (2010).
- [3] M. W. Spencer, L. Cui, Y. Yoo, D. R. Paul: *Polymer*, **51**, 1056 (2010).
- [4] D. Wang, S. Fujinami, H. Liu, K. Nakajima, T. Noshi: *Macromolecules*, **43**, 5521 (2010).
- [5] A. Ashori, A. Nourbakhsh: *Composites, Part B*, **41**, 578 (2010).
- [6] D. D. J. Rousseaux, M. Sclavons, P. J. Godard, Marchand-Brynaert: *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1194 (2010).
- [7] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu: *Macromolecules*, **36**, 4709 (2003).
- [8] L. Yang, F. Zhang, T. Endo, T. Hirotsu: *Polymer*, **43**, 2591 (2002).
- [9] W. Heinen, C. H. Rosenmüller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg: *Macromolecules*, **29**, 1151 (1996).
- [10] K. Miyauchi, K. Saito: *Bunseki Kagaku*, **55**, 547 (2006).
- [11] B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Momtaz: *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **33**, 829 (1995).
- [12] M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras: *J Appl Polym Sci*, **62**, 1205 (1996).
- [13] N. C. Liu, W. E. Baker, K. E. Russell: *J Appl Polym Sci*, **41**, 2285 (1990).
- [14] K. E. Russell: *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **33**, 555 (1995).
- [15] K. E. Russell: *J Polym Sci Part A Polym Chem*, **26**, 2273 (1988).
- [16] H. Tang, Y. Wang, J. K. Nicholson, J. C. Lindon: *Anal Biochem*, **325**, 260 (2004).

第5章 微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的グラフト構造決定と定量法の確立

本章では、第2章で多量グラフトポリマーに対して得られた化学反応とNMR法を組合せるというグラフト構造解析の方法論を微量グラフトポリマーについても応用する。具体的には、そのままでは、 ^1H NMR感度の低いグラフト基(無水コハク酸構造)をメチル化し、 ^1H NMR感度の増大を図る。メチル化には、ポリマーへの試薬汚染がなく、反応後の処理が極めて簡便である超臨界メタノールによる手法を用い、その条件最適化を試みる。そして、グラフト率既知のMA-g-PPを調製して、これまで全く不可能であった100 ppm オーダーのグラフト分岐点直接検出に挑戦する。

5-1 はじめに

汎用高分子材料として従来よりあるMA-g-POのグラフト率は、1 wt%以上が一般的である[1,2]。このオーダーのグラフト率は、滴定とIR法の組合せ[3-5]やNMR法[6]によって定量することが可能である。しかしながら、近年、機能性高分子材料[7-11]としての用途開発、研究がなされているMA-g-POのグラフト率は0.1 wt%を下回る。このような低濃度グラフト率については、上述のような従来法では定量限界を超える領域濃度であるため、定量分析が極めて困難である。

本研究では、グラフト無水マレイン酸を超臨界メタノール[12-15]によってメチル化して、グラフト基の ^1H NMR感度増大を図り、 ^1H NMRによって広範囲なグラフト率を定量し得る手法を開発した。

5-2 実験

5-2-1 試料と試薬

数平均分子量 (M_n) : 15,000 g/mol、PP メチル基の立体規則性 mmmm% : 96.4 mol%である市販 MA-g-PP が MA-g-PO として使われた。 ^1H NMR 法 [6] で定量された MA-g-PP のグラフト率は、2.09 wt%であった。MA-g-PO のモデルモノマーとして使われた Isooctadecylsuccinic anhydride (IOSA) は、東京化成工業より購入した。様々なグラフト率の MA-g-PO 試料は、MA-g-PP とホモ PP のブレンドによって調製された。MA-g-PP とホモ PP のブレンド比 1:19 の試料を Blend 1 とした。Blend 1 とホモ PP のブレンド比 1:1 と 1:9 をそれぞれ Blend 2 および Blend 3 とした。これらのブレンドは、次に示す沈殿法によって行った。

所定比で量り取った MA-g-PP とホモ PP の合計 530 mg を還流温度で p-キシレン 65 mL に溶解した。この溶液をアセトン 300 mL に注ぎ、ポリマー分を沈殿させ、さらに沈殿ポリマーをろ別した後アセトンで数回洗浄した。この回収ポリマーを 60°C で一晩、真空乾燥した。

メチル化試薬として、純正化学より購入したメタノール (>99.8%、特級) を使用した。

5-2-2 グラフト MA のメチル化反応

40 mg の試料と 0.15 mL のメタノールをガラス管へ混入し、ガラス管を熔封した。このガラス管をガスクロマトグラフオーブンへ入れ、50–300°C に加熱し、グラフト MA のメチル化反応を行った。所定温度での加熱開始から 1 h 後、ガラス管を冷却し、開封した。このガラス管中の内容物を窒素風乾した後、ガラス管ごと 100°C で一晩、真空乾燥した。

5-2-3 メチル化グラフト MA の ^1H NMR 分析

先述内容物に 0.4 mL の *o*-ジクロロベンゼン (ODCB) / C_6D_6 混合液を注ぎ、 130°C で内容物を溶解させた。この溶液 2 組を 1 本の 5 mm ϕ NMR 試料管へ移し (計 0.8 mL)、 110 – 130°C で ^1H NMR 分析した。NMR 分析は、JEOL EX400 あるいは AL400 を用いて、 45° パルス、パルス繰返し 7 s あるいは 60 s、積算 3000 回 (IOSA は 32 回) の条件で行われた。ポリマー試料の化学シフトは、PP メチルプロトン由来ピークを内部標準とし、TMS 基準で 0.98 ppm とした。IOSA の化学シフトはアルキルメチレン鎖プロトン由来ピークを内部標準とし、TMS 基準で 1.33 ppm とした。

メチル化率 (Fractional methylation) とグラフト率 (Graft ratio) は次のように計算した。

$$\text{Fractional methylation} = 100(\text{C}/\text{D}) / [2(\text{A}/\text{D}) + 3(\text{B}/\text{D})]$$

$$\text{Graft ratio} = 9900\text{C} / (42\text{D} + 99\text{C})$$

A、B、C、D は、それぞれ SA-pendant プロトン、IA-terminal プロトン (Fig. 5-1) [6]、メチル化されたグラフト MA (SA-pendant および IA-terminal) の OCH_3 プロトン、PP プロトンの ^1H NMR ピーク面積。各ピーク面積は次のように求めた。

A: (2.35–3.30 ppm) 積分値から、(3.15–3.20 ppm) 積分値の 2 倍を差引いた。

B: (3.15–3.20 ppm) 積分値を 2 倍した。

C: (3.40–3.80 ppm) 積分値。

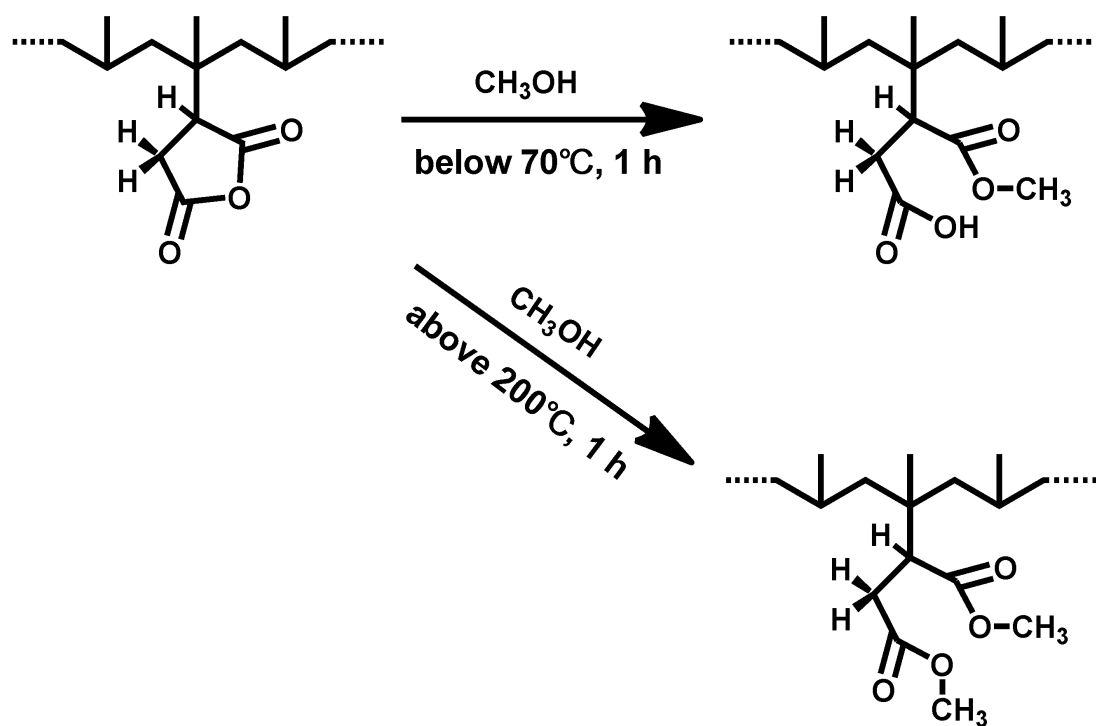
D: (0.20–2.00 ppm) 積分値。

5-3 結果と考察

5-3-1 メタノールによるグラフト MA のメチル化

Fig.5-1 に、70°Cと 200°Cでメチル化された MA-g-PP の ^1H NMR スペクトルを示す。グラフト MA は、Scheme 5-1 に示すように 2 段階でメチル化されたと推定できる。70°C以下でモノメチル化(ピーク f: 3.55 ppm)が起こり、200°C以上でジメチル化(ピーク f, g: 3.62 ppm)が起こった(Fig. 5-2)。

Table 5-1 に、50–300°Cでのグラフト MA メチル化率を示す。反応温度が高い程、メチル化率も高い。グラフト MA の完全なメチル化は、メタノールが超臨界状態である 300°Cで達成された。



Scheme 5-1

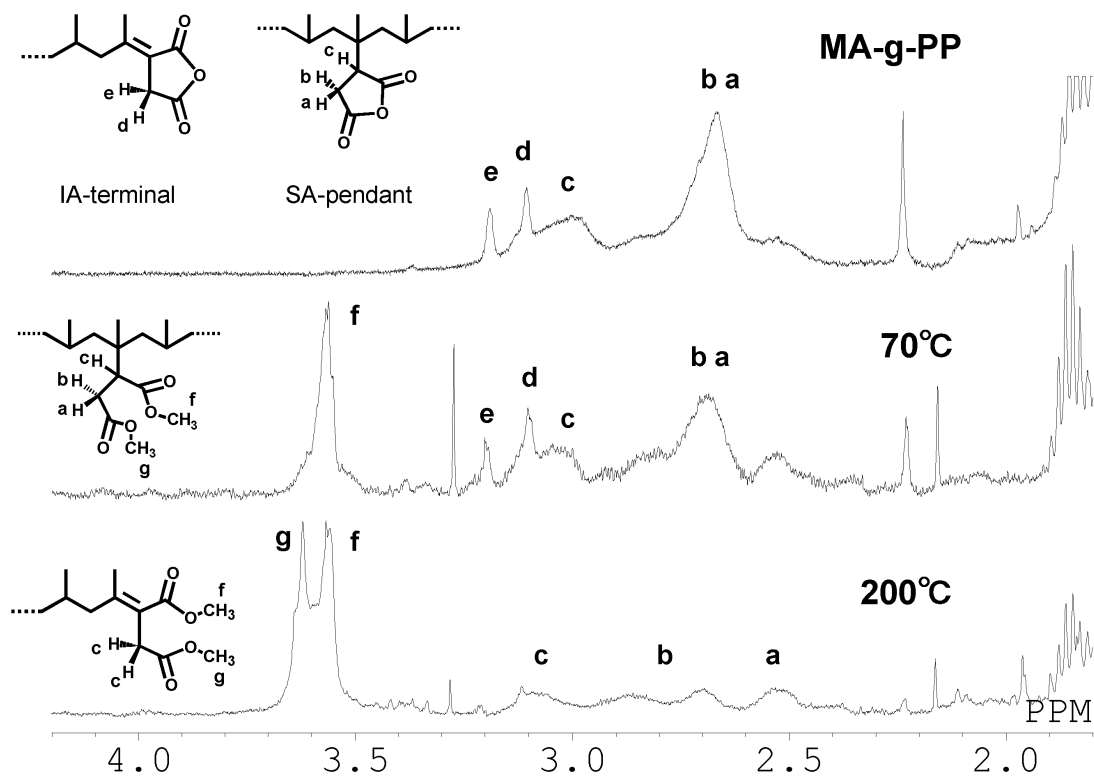


Fig. 5-1 ^1H NMR spectra of MA-g-PP and MA-g-PP methylated at 70°C and 200°C.

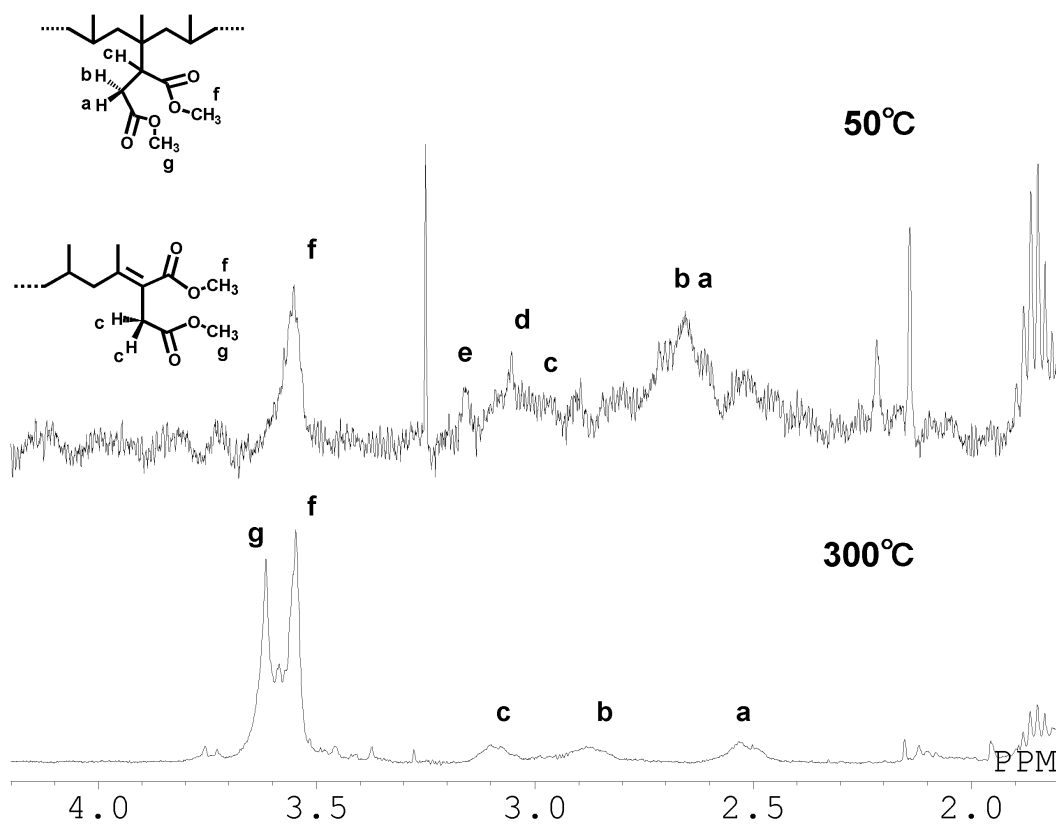


Fig. 5-2 ^1H NMR spectra of MA-g-PP methylated at 50°C and 300°C.

Table 5-1

Degrees of methylation of MA-g-PP in methanol

Reaction temperature (°C)	Fractional methylation (mol%)
50	9.6
70	13.6
200	51.7
300	101.8

5-3-2 ^1H NMR による定量と超臨界メタノールによるメチル化の妥当性検証

試料ポリマーの ^1H NMR 測定は、 100°C 以上の高温下で行われている。このような高温下では、ポリマー分岐としてのグラフト構造の ^1H 緩和時間が室温程度の低い温度下でのそれより、より長くなっている可能性が考えられる。 ^1H NMR で正確な定量を行うためには、この ^1H 緩和時間に見合ったパルス繰返し時間で測定する必要がある。そこで、適切なパルス繰返し時間を検証するために、MA-g-PP とメチル化 MA-g-PP の ^1H NMR スペクトルをパルス繰返し時間 7 s と 60 s で取込む実験を行った。その結果、以下のピーク面積比が 7 s と 60 s で一致した。

- ・SA-pendant プロトン/PP プロトン
- ・IA-terminal プロトン/PP プロトン
- ・ OH_3 プロトン/PP プロトン

よって、グラフト率を定量するための ^1H 緩和時間に対する遅延時間としてのパルス繰返し時間は、7 s で十分である。

超臨界メタノールは、非常に活性の高い流体であり、そのためにグラフト MA のメチル化において副反応を誘発する可能性が考えられる。そこで、これを検証するために MA-g-PO のモデルモノマーとして構造が明確な IOSA について、 300°C での超臨界メタノールによるメチル化を行い、副反応の有

無を調べた。Fig. 5-3 に、メチル化反応前後の IOSA の ^1H NMR スペクトルを示す。100%メチル化が進行し、かつ副反応成分は全く見られないことが確認された。

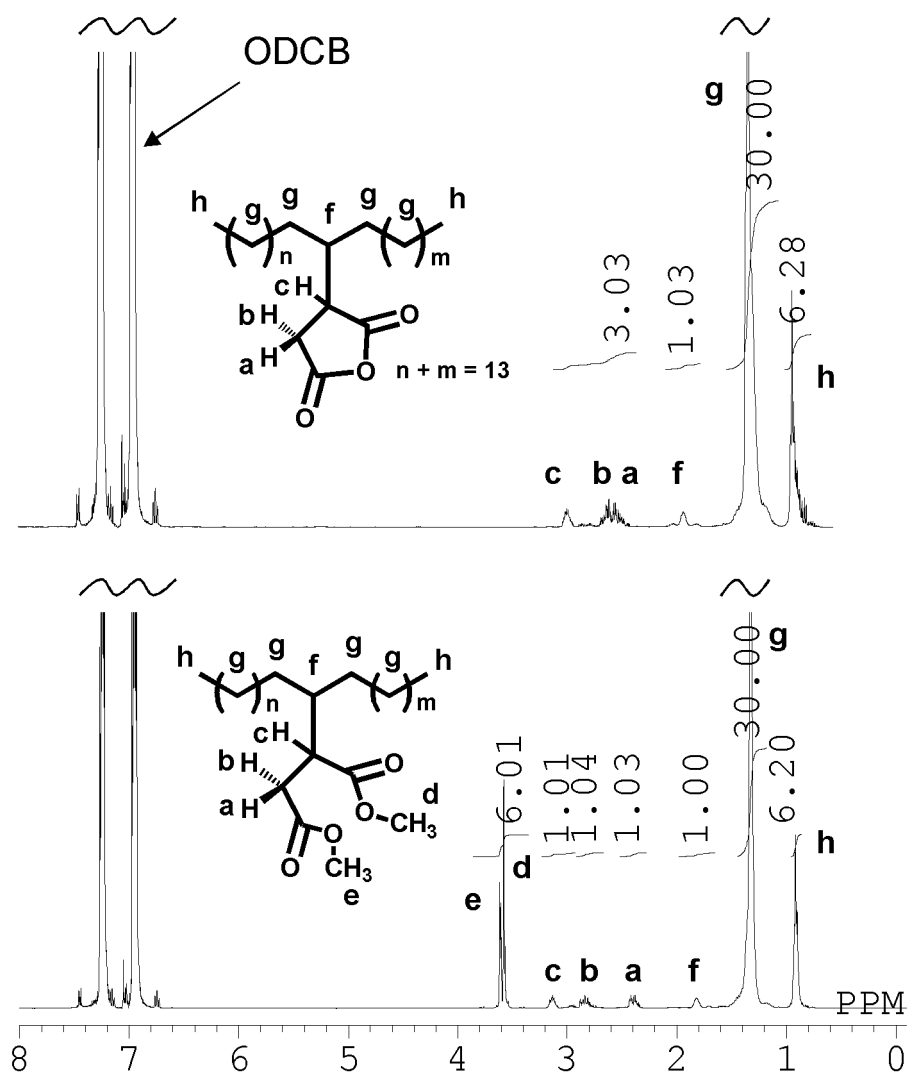


Fig. 5-3 ^1H NMR spectra of IOSA and methylated IOSA.

5-3-3 定量限界

Fig. 5-4 に、Blend 1 とメチル化 Blend 1、2、3 の ^1H NMR スペクトルを示す。Blend 1 のスペクトルからは、グラフト構造由来シグナルは観測されなかったが、メチル化 Blend 1、2、3 のグラフト構造は OCH_3 ピークとして明確に観測された。グラフト MA のメチル化によって、グラフト構造の ^1H NMR 感度が増大することが明らかとなった。 ^1H NMR によって定量されたメチル化 Blend 1、2、3 のグラフト率を Table 5-2 にまとめた。得られたグラフト率は、ブレンド比から求めた理論値と非常によく一致した。さらに、これまで不可能であった 0.01 wt% (100 ppm) のグラフト構造直接定量に成功した。

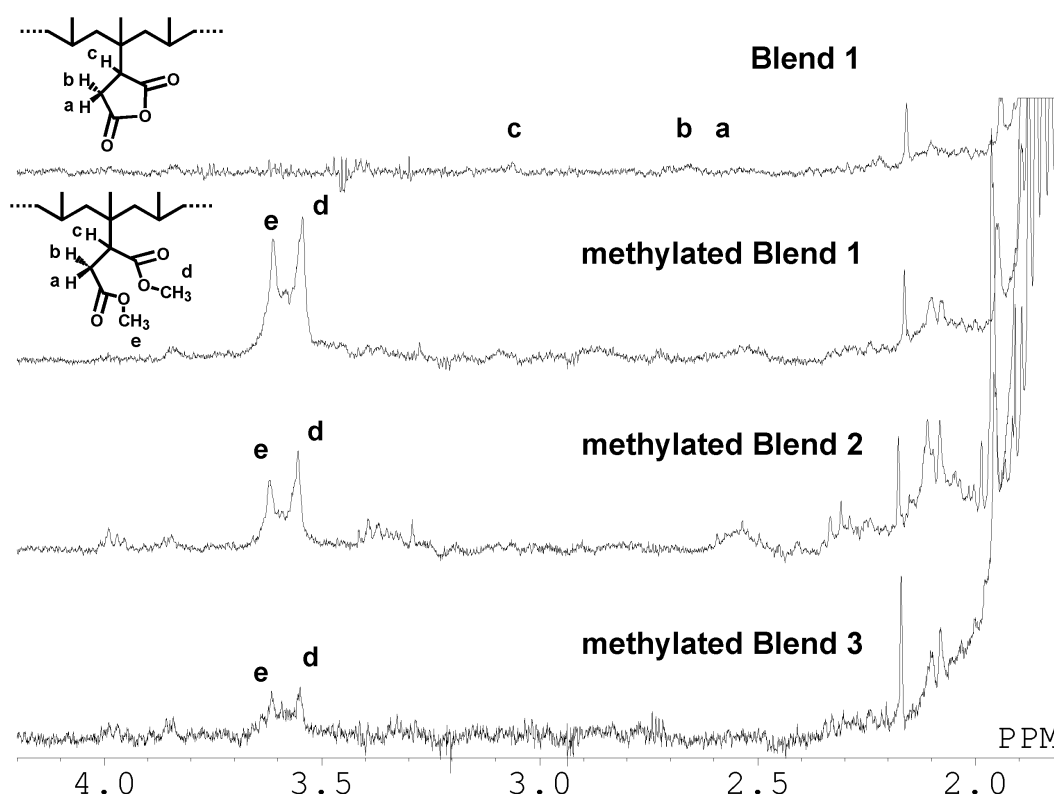


Fig. 5-4 ^1H NMR spectra of Blend 1 and methylated Blends 1, 2, and 3.

Table 5-2

Graft ratios determined by ^1H NMR spectroscopy of methylated Blends 1, 2, and 3

	Blend 1	Blend 2	Blend 3
Observed (ppm)	1026	481	105
Calculated ^a (ppm)	1069	507	110
Observed/Calculated	0.96	0.95	0.95

^a Calculated by blending ratios of MA-g-PP or Blend 1 to Homo-PP.

5-4 結論

第 2 章で多量グラフトポリマーに対して確立した化学反応と NMR 法を組合せるグラフト構造解析の方法論が、微量グラフトポリマーにも有用であった。超臨界メタノールを用いて、グラフト MA をメチル化することでグラフト MA の ^1H NMR 感度を増大させられることが明らかとなった。この結果より、以下の結論を得た。

- (1) グラフト MA はメタノールによって 2 段階でメチル化される。まず 70℃ 以下でモノメチル化され、200℃ 以上でジメチル化された。そして、300℃ の超臨界メタノールによって完全にメチル化された。
- (2) グラフト MA を ^1H NMR で定量するには、 ^1H 緩和時間が長く成り得る 100℃ 以上という高温下で測定しなければならない。しかし、このような高温下でも、室温測定で用いるパルス繰返し時間 7 s で十分に定量性のあるスペクトルが得られた。
- (3) MA-g-PO のモデルモノマー IOSA の超臨界メタノールによるメチル化実験の結果から、本反応系では、副反応が起こらないことが分かった。
- (4) グラフト MA のメチル化によって、グラフト構造の ^1H NMR 感度が増大することが明らかとなった。このメチル化反応と ^1H NMR 定量を組合せ

ることで、これまで不可能であった 100 ppm のグラフト構造が直接定量できた。

引用文献

- [1] I. Sakai, M. Hashimoto: JP Patent, 2002-020437 (2002).
- [2] M. Ogami: JP Patent, 2007-246871 (2007).
- [3] M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras: *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205 (1996).
- [4] M. Sclavons, P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent, F. C. Thyron: *Polymer*, **41**, 1989 (2000).
- [5] B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, A. Monmtaz: *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.*, **33**, 829 (1995).
- [6] K. Miyauchi, K. Saito: *Bunseki Kagaku*, **55**, 547 (2006).
- [7] M. W. Spencer, L. Cui, Y. Too, D. R. Paul: *Polymer*, **51**, 1056 (2010).
- [8] A. V. Machado, J. A. Covas, M. V. Duin: *Polymer*, **42**, 3649 (2001).
- [9] M. Gupta, Y. Lin, T. Deans, E. Baer, A. Hiltner, D. A. Schiraldi: *Macromolecules*, **43**, 4230 (2010).
- [10] D. Wang, S. Fujinami, H. Liu, K. Nakajima, T. Nishi: *Macromolecules*, **43**, 5521 (2010).
- [11] C. Chuai, M. Iqbal, S. Tian: *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, **48**, 267 (2010).
- [12] N. Kishida, T. Kamitanaka, M. Fusayasu, T. Sunamura, T. Matsuda, T. Osawa, T. Harada: *Tetrahedron*, **66**, 5059 (2010).
- [13] Y. Takebayashi, Y. Morita, H. Sakai, M. Abe, S. Yoda, T. Furuya, T. Sugeta, K. Otaka: *Chem. Commun.*, **31**, 3965 (2005).
- [14] T. Oku, Y. Arita, H. Tsuneki, T. Ikariya: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (23), 7368 (2004).
- [15] T. Oku, T. Ikariya: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41** (18), 3476 (2002).
- [16] D. D. J. Rousseaux, X. Drooghaag, M. Sclavons, P. Godard, V. Carlier, J. Marchand-Brynaert: *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 363 (2010).

第 6 章 本研究の総括と展望

6-1 各章の要約

本項では、実験による成果である第 2 章から第 5 章までを以下にまとめた。

第 2 章 化学分解法と NMR 法による多量グラフトポリマー(PGN)のグラフト構造解析:グラフト分岐点の直接検出と実用的定性、定量法の確立

多量グラフトポリマーである PGN について、HBr 分解反応と NMR 法および ESI-MS を用いてグラフト分岐点の直接検出を行った。また、グラフト分岐点の定量的検出を行うために HBr 分解条件の最適化を検討した。その最適条件と ^1H 、 ^{13}C NMR 測定を組合せることで PGN の実用的グラフト構造解析法を確立した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) PGN は加圧下 150°C の HBr 分解によって、グラフト分岐点構造由来分解物として NBA を生成させることが分かった。分解物の直接分析に NMR 法が非常に有用であることが実証できた。
- (2) NBA の生成は、大過剰の HBr および H_2O の存在下、加圧、 150°C 、4 h 以上で定常化した。
- (3) NBA の生成量 ($\text{NBA}/(\text{ACA}+\text{NBA})$ 比、 y) は PGN のグラフト分岐度 (x) に比例することが分かった。 x と y は次の関係にある。

$$y=0.44x, R^2=0.99$$

ポリマー主鎖は完全にモノマー単位へ分解でき、かつグラフト結合は定量的に残存するという PGN のグラフト分岐点を直接捉えるための化学反応条件を見出せた。多量グラフトポリマーのグラフト分岐点検出に化学反応を用いることの有用性を証明できた。

- (4) 上式を用いれば、HBr 分解と ^1H NMR 測定のみで、PGN についてグラフト分岐点の定性、定量分析が可能であった。本法は次の試算からも非常に簡便かつ経済的であると言える。この実用解析法は、HBr 分

解、反応液処理、NMR 測定合わせても 24 h 以内に実施でき、その分析費用は 160,000 円である。これに対し、本法開発に至るまでに実施した種々の測定および検討実験に要した時間は数か月におよび、その分析費用は 1,060,000 円であった。本研究によって大幅な作業効率化、1/7 程度のコストパフォーマンスが図れたと言える。

第 3 章 高感度 NMR 法による微量グラフトポリマー(MA-g-PO)のグラフト構造直接解析

第 2 章で示した多量グラフトポリマーのグラフト構造解析に有効であった二次元相関 NMR 法(HETCOR)を発展させた高感度法である ^1H 観測二次元 NMR 法(HMQC、HMBC)が、1%以下のグラフト濃度である微量グラフトポリマー、工業用 MA-g-PP のグラフト構造直接解析に有効であった。また、末端グラフト構造をも考慮した、定量的なグラフト構造とポリマー特性の解析を初めて行うことができた。これらの結果から以下の結論を得た。

- (1) PP ベースの MA グラフトポリマーには、例外なく IA グラフト末端が存在した。この末端グラフト構造は、一次元 ^{13}C -NMR で観測不能であったが、 ^1H - ^{13}C HMBC スペクトルによって直接観測できた。本報で初めて全 ^1H 、 ^{13}C NMR ピーク帰属を行った IA 末端構造は 0.06 mol%という低濃度であった。MA グラフト化時に、IA 末端は SA シングルリンググラフト部の β 開裂によって生成する。この反応スキームの進行について、ベースポリマーが PP であればグラフト化の手法に因らないとする報告と、グラフト化の手法に因るとする報告がこれまでであった。工業的 PP への MA グラフト化手法は溶液法と熔融法に大別でき、この手法の違いについて上述の相反する見解が存在する。今回分析した工業用 MA-g-PP がいずれのグラフト化手法で製造されたのか不明なので、本報でどちらの報告を支持すべきか言及できない。しかし、本報によって明確になった IA 末端の ^1H NMR ピークを指標とすれば、今後グラフト化法が明らかな MA-g-PP の本報条件による ^1H NMR 分析によっ

て、明確な答えを見出せるはずである。

- (2) ポリマー中の g-MA 量が低くなると g-MA 中の IA 末端構造の割合が高くなり、かつその比は g-MA 量に依存して一定の範囲を示すことが示唆された。
- (3) MA グラフト化によるポリマーの M_n 低下に IA 末端生成反応 (Fig. 3-4、②) の寄与が大きいと推定できた。
- (4) g-MA 量 0.05–2.09 mol% の範囲においては、g-MA 構造は立体規則性になんら影響しないことが明らかとなった。

第 4 章 NMR パルステクニックを駆使した微量グラフトポリマー (MA-g-PO) のグラフト構造解析

これまで、説明困難だった MA-g-PO オリゴマーグラフト構造の ^1H NMR スペクトル帰属が、 ^{13}C DEPT、 ^1H - ^1H DQF-COSY、 ^1H T_2 -edited spectroscopy によって、初めて実験的に明らかになった。得られた結論を以下にまとめた。

- (1) Oligo-SA の鎖長は 4 量体程度であった。
- (2) Oligo-SA の中間メチンプロトンは、 ^1H NMR スペクトルで 2.5–3.5 ppm に非常にブロード化したピークとして観測された。
- (3) MA-g-PO 002、003 の ^1H NMR スペクトルには、従来 Oligo-SA 由来とされていた 4.5 ppm にピークが観測されていない。これは、MA-g-PO 002、003 のオリゴマー鎖が 4 量体と短いためで、より長いグラフト鎖であればその中間メチンプロトンは 4.5 ppm に観測されと考えられた。
- (4) 今回の結果より、非常に簡便な分析法 ^1H NMR のスペクトルピーク形状を見るだけでオリゴマーグラフトとシングルリンググラフトを区別できることが分かった。すなわち、2.5–3.5 ppm ピークにおいて、ブロードニングを起こしたものがオリゴマーグラフトであり、ピーク a、a' と b がはっきり識別でき、その面積比が 2:1 であればシングルリングと言える。
- (5) 本法によって、複合材の特性を左右する Compatibilizer、MA-g-PO

中のグラフト MA の分散性を評価できる。この分散性は、複合材開発における構造特性を議論するための新しいパラメーターになり得る。

第 5 章 微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的グラフト構造決定と定量法の確立

第 2 章で多量グラフトポリマーに対して確立した化学反応と NMR 法を組合せるグラフト構造解析の方法論が、微量グラフトポリマーにも有用であった。超臨界メタノールを用いて、グラフト MA をメチル化することでグラフト MA の ^1H NMR 感度を増大させられることが明らかとなった。この結果より、以下の結論を得た。

- (1) グラフト MA はメタノールによって 2 段階でメチル化される。まず 70°C 以下でモノメチル化され、 200°C 以上でジメチル化された。そして、 300°C の超臨界メタノールによって完全にメチル化された。
- (2) グラフト MA を ^1H NMR で定量するには、 ^1H 緩和時間が長く成り得る 100°C 以上という高温下で測定しなければならない。しかし、このような高温下でも、室温測定で用いるパルス繰返し時間 7 s で十分に定量性のあるスペクトルが得られた。
- (3) MA-g-PO のモデルモノマー IOSA の超臨界メタノールによるメチル化実験の結果から、本反応系では、副反応が起こらないことが分かった。
- (4) グラフト MA のメチル化によって、グラフト構造の ^1H NMR 感度が増大することが明らかとなった。このメチル化反応と ^1H NMR 定量を組合せることで、これまで不可能であった 100 ppm のグラフト構造が直接定量できた。

第3、4、5章を統合して：微量グラフトポリマー(MA-g-PO)の実用的解析法の確立

本研究によって、MA-g-PO 中%オーダーの Graft structure I、II、III、IV が ^1H NMR 分析のみで識別可能になった。また、0.01 wt%(100 ppm)までのグラフト率直接定量分析がグラフト MA のメチル化と ^1H NMR 定量の組合せで初めて実現した。以上の分析は 1-2 日で全工程を完了でき、その分析費用は 200,000 円である。これに対し、本法開発に至るまでに実施した種々の測定および検討実験に要した時間は数か月におよび、その分析費用は 2,000,000 円であった。本研究によって大幅な作業効率化、1/10 のコストパフォーマンスを実現できた。

6-2 本研究の成果

本項では、本研究によって得られた成果を工学的および学術的側面から述べる。

6-2-1 工学的成果

これまでは、多量グラフトポリマーについてはグラフト鎖を、微量グラフトポリマーについては ^{13}C によって高感度化された実験室レベルのモデル構造を解析することで間接的にグラフト点構造が議論されてきた。本研究によって、初めて工業界で利用されている実材料について、直接的にグラフト点構造が明らかにされた。

最近市場に公開されたばかりの無水マレイン酸グラフトポリオレフィン最新グレード(MA-g-PO-X)への応用例を Fig. 6-1 に示す。その製造メーカーカタログにグラフト率は記載されていない。おそらく、低濃度すぎてグラフト率を測定できていないものと思われる。MA-g-PO-X そのままでは、全くグラフト MA は観測されていないが、本法メチル化によって明確にグラフト MA

が観測された。このグラフト率は 0.052 wt%(520 ppm)であった。

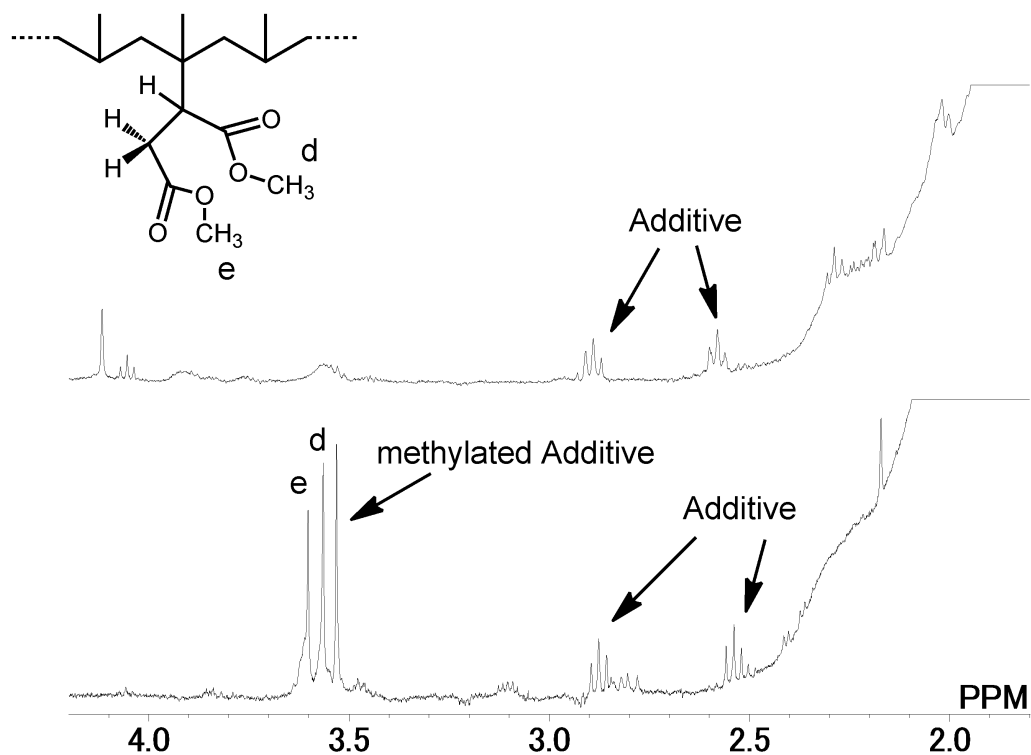


Fig. 6-1 ^1H NMR spectra of MA-g-PO-X and methylated MA-g-PO-X.

6-2-2 学術的成果

縮合系ポリマーのモノマー単位への分解法として知られていた HBr 分解によって、グラフト結合部位を保持したモノマーを抽出できることを明らかにした。ポリマー鎖結合の切断が 100%進行する条件でもグラフト結合は定量的に残存する。これは、ポリマー鎖の縮合結合よりも、グラフト結合がより強靱な共有結合できているためだと考えられる。

グラフト無水マレイン酸を超臨界メタノールで定量的にメチル化できることを証明した。メチル化は 2 つのカルボニルで同時に起こるのではなく、まずモノメチル化が起こり、次いでジメチル化が起こることが明らかとなった。また、本法条件では、メチル化以外の副反応は一切起こらないことも判明した。

NMR は、構造解析ツールとしては強力な威力を持つてはいるものの、これまで一般的には他の分析機器に比べ低感度で微量構造の分析には不向きとされてきた。本研究は、ベースポリマー構造に対して非常に微量であるグラフト点構造が NMR で十分に解析できることを示した。適切な化学的手法と最新のパルステクニックの下では、もはや NMR は低感度装置ではないことを証明した。

6-3 展望

本項では、多量グラフトポリマー、微量グラフトポリマーのグラフト構造解析それぞれについて、今後さらに検討すべき課題を述べた。

6-3-1 基材が付加型ポリマーである多量グラフトポリマーの構造解析

本研究で取り上げた多量グラフトポリマーは、基材が化学的に分解され易い縮合型であった。基材が付加型の場合、基材もグラフト鎖も強靱な C-C 結合より成っているので、通常の化学分解でこれらを区別して分解す

ることは簡単ではない。しかし、本研究で、基材とグラフト鎖で結合の強さに差があれば区別できることが証明されたので、適切な反応系が付加型についても存在し得ると考えられる。本報で用いた酸分解の応用、熱分解、微量グラフトポリマーの定量で用いた超臨界メタノールによる分解等が検討する価値のある反応系である。

また、分解困難な付加型多量グラフトポリマーについて、微量グラフトポリマーで行ったように分解せずに直接構造解析するというアプローチもある。溶媒可溶ポリマーについては、NMR のパルステクニックを駆使してグラフト点由来ピークを帰属する。溶媒不溶ポリマーについては、近年発達著しい、固体 NMR を駆使することで、グラフト点の定性、定量分析が可能になると考えられる。

6-3-2 Nanocomposite 中微量グラフトポリマーの直接解析

Compatibilizer である微量グラフトポリマーは、実材料としては Nanocomposite の中に存在する。Nanocomposite 開発の現場において、Compatibilizer が何であるか、何であるべきかが最重要な研究課題となっている。これを Nanocomposite 材から直接的に同定、定量できる分析手法開発が今後一層望まれる。本研究で確立した超臨界メタノールによるグラフト MA のメチル化法をさらに発展させることで、この要求に十分に答え得る手法を新たに見出せると考えている。

6-3-3 グラフトポリマーの NMR による高次構造解析

本研究では、グラフト点の一次構造に焦点をあてその解析法を開発した。一次構造の次にある材料物性に影響する因子に高次構造がある。グラフトポリマーがそれを含む実材料中で、どのような分子型をして、どのように分布しているのか。筆者は、Fig. 6-2 に示すパーフルオロポリオレフィン系グラフトポリマーである Nafion について、その高次構造解析の研究を始

めている。

Nafion はその特異な電気的特性から、燃料電池材料として近年研究開発が盛んなグラフトポリマーである。Nafion を含む電池関連材料に、Nafion をアルコールに分散させた Nafion 分散液がある。この分散液中の Nafion 粒径を NMR の拡散係数測定機能を用いて評価できることを最近、筆者は見出した。今後さらに研究を進め、グラフトポリマーの高次構造解析法として完成させたい。

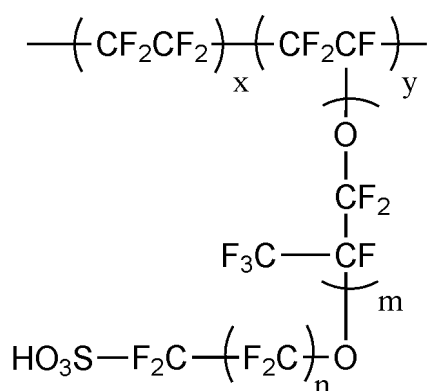


Fig. 6-2 Chemical structure of Nafion.

略語表

略語	英語名
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene copolymer
ACA	6-Aminocaproic acid
COSY	Correlation spectroscopy
CPMG	Carr purcell meiboom gill
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DQF-COSY	Double quantum filtered-correlation spectroscopy
ESI-MS	Electrospray ionization mass spectroscopy
GPC	Gel permeation chromatography
HETCOR	Heteronuclear chemical shift correlation
HMBC	Heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	Heteronuclear multiple quantum coherence
IA	Itaconic anhydride
IOSA	Isooctadecylsuccinic anhydride
IR	Infrared

略語

英語名

MA	Maleic anhydride
MA-g-PE	Maleic anhydride-grafted polyethylene
MA-g-PO	Maleic anhydride-grafted polyolefin
MA-g-PP	Maleic anhydride-grafted polypropylene
NBA	N-bromoethyl-6-aminocaproic acid
NMR	Nuclear magnetic resonance
Ny6	Nylon 6
ODCB	ortho-Dichlorobenzene
OSA	n-Octadecylsuccinic anhydride
PE	Polyethylene
PFG	Pulsed-field gradient
PGN	Polyoxyethylene-grafted nylon 6
PMMA	Polymethylmethacrylate
POE	Polyoxyethylene
PO	Polyolefin
PP	Polypropylene
SA	Succinic anhydride

本研究の成果が記載されている文献のリスト

原著論文

第 2 章

K. Miyauchi, Y. Sumiyama, K. Jinda

Determination of graft structure and graft ratio of polyoxyethylene-grafted nylon 6 by chemical degradation followed by nuclear magnetic resonance and electrospray ionization mass spectroscopy

Int. J. Polym. Anal. Charact., **9**, 339 (2004).

第 3 章

宮内 康次, 齊藤 啓治

核磁気共鳴分光法による無水マレイン酸グラフトポリプロピレンのグラフト構造直接解析

分析化学, 55(8), 547 (2006)

第 4 章

Koji Miyauchi, Kyoichi Saito

^1H NMR assignment of oligomeric grafts of maleic anhydride-grafted polyolefin

Magn. Reson. Chem., **50**, 580 (2012).

第 5 章

Koji Miyauchi, Kyoichi Saito

High-sensitivity determination of graft ratio of maleic anhydride-grafted polyolefin by anhydride methylation in supercritical methanol followed by ^1H NMR spectroscopy

Polymer, **52**, 3519 (2011).

謝辞

本研究は、2010年4月より2013年3月まで、筆者が博士後期課程の社会人学生として、千葉大学大学院工学研究科共生応用化学専攻斎藤恭一研究室に在籍した間に主要部が行われました。

斎藤恭一教授には本当にお世話になりました。グラフトポリマーという1点の繋がりから、縁もゆかりもない私の話を真剣に聞いてくださり、研究室へ受け入れていただきました。そして、全体の研究計画立案から英語投稿論文の作成、国際学会発表のプレゼンテーション、博士研究とは、といった考え方に至るまで、要所要所での確にご指導いただきました。本研究は、実業界で確実に成果を上げています。これは、研究結果をきちんとした体裁をもって正確にわかり易く世に出せたことに因るところが大きく、先生のご指導の賜物です。また、ディスカッションに添えてお話くださったユーモアを交えた雑談によって、いつも緊張をほぐしていただきかつその中にもきっちりと、研究者としてあるいは企業人として進むべき方向性を示していただきました。本当に深く感謝しております。ありがとうございました。今後も、グラフトポリマーをキーワードに先生のご研究を少しでもお手伝いできればと思っています。よろしくお願いいたします。

赤染元浩教授には、大学院入学時の諸事情およびその後の社会人学生としての在り方について、とても親身になって相談にのっていただきました。斎藤先生との面談から講義の取り方に至るまで、何から何まで密接にお世話いただきました。また、先生の講義の一つでした雑誌会では、久々にしっかり勉強できたこと、また、昼食を一緒にしながら楽しく世間話できたことにとても感謝しております。先生のバックアップがあったからこそ、3年間を無事過ごせたと思っております。ありがとうございました。

千葉大学大学院工学研究科の幸本重男教授には主査の立場から、同坂本昌巳教授、松本祥治准教授には副査の立場から貴重なご助言とご教示をいただきました。厚く御礼申し上げます。

筆者が在籍する株式会社UBE 科学分析センターのみなさまには、本研究の立上げからまとめに至るまで終始お世話になりました。第2章の成果には、東京営業第二部長の住山芳行氏が最初に行った実験が大きく貢献

しています。また、住山氏には先輩社員としても様々なご助言をいただきました。ありがとうございました。齊藤啓治博士には、第2章のMS測定でお世話になったこと、さらに大学院入学を検討していた当時の上司として強く入学を勧めていただいたこと、大変感謝しております。ありがとうございました。大阪営業部の坂本充也氏には、第3、4、5章の成果を実業界へ広めるお手伝いをしていただきました。ありがとうございました。千葉営業所長の地曳広志氏には、斎藤先生の当社へのご依頼分析でお世話いただいたこと感謝しております。

筆者が所属する有機材料分析研究室のみなさまには、多大なご協力をいただいて本当にありがとうございました。特に、丸康充主席研究員には、業務のフォローから本研究に関する相談や議論まで本当にお世話になりました。3年間、しっかり支えていただきました。ありがとうございました。第4章の様々なNMRパルステクニックについて、NMRのプロフェッショナルとして後々田忠夫研究員には、貴重なご意見をいただきました。深く感謝いたします。本論文を書き上げるにあたり、貴田将司研究員の絵心溢れるイラストレーションが役立ちました。ありがとうございました。

本研究を行う機会を作っていただきました株式会社UBE科学分析センターの陣田一也相談役および筆者の直属上司として終始本研究を支援してくださいました正田薫分析部門長に深く感謝いたします。陣田氏には、研究のきっかけ作りのみならずサンプル調達や研究内容へのご助言もいただきました。ありがとうございました。正田博士には、社会人ドクターの先輩として研究と業務の両立について、様々なご助言、ご教示をいただきました。ありがとうございました。

本研究は以上のみなさま方をはじめ、多くの方々のご協力があつてはじめて成り立ちました。関係のみなさま方には、重ねて深く御礼申し上げます。ありがとうございました。

最後に、いつも励ましてくれた母、息子、妹、甥、そして、パートナーに、心より深謝いたします。本当にありがとうございました。

2013 年 1 月
宮内 康次