

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550106

研究課題名（和文）応力下における高分子の in-situ NMR法による運動状態解析法の開発

研究課題名（英文）Analysis of polymer dynamics by in-situ NMR measurements.

研究代表者

山延 健 (YAMANOBÉ TAKESHI)

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40183983

研究成果の概要（和文）：本研究では実際の加工の際に高分子の結晶化挙動などの動的状態の情報を得る手法として、応力下で測定可能な in-situ NMR 測定システムを開発した。特に延伸過程における動的構造変化を測定することが可能となった。また、温度制御システムを赤外線を用いることにより、安定で局所的な温度制御を可能にした。更に、生産現場でも利用可能にするために任意性のない解釈が可能な緩和時間に対応するパラメータを提案し、実用的であることを確認した。

研究成果の概要（英文）：In this research, in-situ NMR system which can measure relaxation times under stress was developed in order to analyze dynamic behavior during processing. Especially, dynamics during drawing can be measured. Control system of temperature by infrared radiation is also developed. This infrared radiation control system can heat the local part of samples. The new parameter which is related to the relaxation parameters is presented and applicability of this parameter is confirmed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：高分子構造、核磁気共鳴

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：NMR, 高分子構造, 運動状態解析, in-situ

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子の融液からの結晶化は、材料成形プロセスおよび成形物の構造物性と密接に関係する極めて重要な過程である。結晶化過程をリアルタイムで解析し、また結晶化物を平均値としてではなく、局所的に超微細構造解析し、結晶化機構を解明することは、学問的にも工業的にも重要な課題である。

(2) これまで国内外で行われてきた結晶化の研究は平衡状態にある構造または運動についての研究がほとんどである。我々は、これまでの研究で高分子の結晶化において透過電子顕微鏡、熱物性測定及びNMR法により結晶化機構を微視的および巨視的レベルの両面から研究する手法を提案してきた

(3) 従来手法では結晶化過程を急冷で凍

結することにより結晶化の経時変化を追跡し、結晶化過程を検討してきたが、パルスNMR法でリアルタイムに観測することにより、実時間での運動状態に関する情報から結晶化機構を議論できる有用な方法であることを示してきた。

2. 研究の目的

(1) 製品の製造工程などでは張力下、圧力下で製品が製造される。応力下でのリアルタイムな構造情報を得ることは製品の改良、工程の改善につながる。つまり、応力下でのNMRのin-situ観測が必要であり、このシステムを作製することが一つの目的である。

(2) in-situ NMR測定を行うためには狭いギャップの中で様々な環境変化を与える必要がある。その際に必ず必要なのが温度変化である。これまでは温度変化のために、温風を利用してきたが、この方法ではどうしても周りの温度も変化してしまい、加えることのできる環境変化に限界があるため、この点を改良する必要があり、2番目の目的である。

(3) NMRでは緩和時間を成分分離することで運動状態を解析してきた。この手法は解析時に任意性を含む可能性があり、解釈が難しい面がある。In-situ測定でリアルタイムに情報を解釈できる手法を開発することが3つめの目的である。

3. 研究の方法

(1) 延伸NMRプローブの製作

通常のNMRでは温度変化は試料管の下から熱風を吹き付けることで行う。この方法では延伸下での測定は一方向からのみの延伸において可能である。しかし、この延伸方法は実際に即しておらず、更に試料の延伸部が移動してしまうという欠点がある。この点を解決するには温度制御を試料に対して垂直方向から行う必要がある。このようなプローブを設計する。

(2) 赤外線加熱システムの構築

NMRにおいては通常、温度変化は熱風による制御で行う。しかし、この方法は場合によって、試料のみでなくプローブ自身、更には磁石自体も加熱されてしまい測定に大きな影響を及ぼす。これを解消するような局所的な加熱方法として赤外線加熱法を用いる。このためのプローブ設計を行い、プローブの適用可能性を検討する。

(3) 緩和時間解析法の開発

緩和時間の解析はこれまで、指数関数等に基づいた成分分離により行われてきた。この方法は厳密であるが、場合によって解釈に任意性が生じる可能性がある。より実用的な解

釈のできる手法を開発する。

(4) 測定

NMR装置は日本電子製 JNM Mu25 ^1H NMRを用いた。測定パルスはCPMG法である。赤外線導入加熱装置はサーモ理工製 GA154を用いた。

(5) 試料

分子量100万のUHMWPE（メタロセン系とチーグラ系）と分子量240万の超高分子量ポリプロピレン（UHMWPP）、フェノール樹脂を用いた。

4. 研究成果

(1) 延伸プローブの設計

延伸プローブは従来のプローブに対して温度制御用の熱風を試料に対して垂直に導入する様に設計した（図1）。このプローブを用いて実際に延伸実験を行ったところ、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）において150°Cで延伸できることを確認した。また、延伸に伴うin-situ NMR測定を行った。

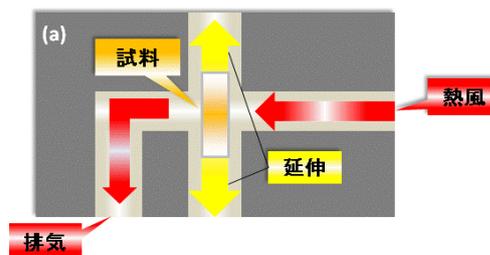


図1 延伸NMRプローブ

図2は、メタロセン系及びチーグラ系試料の熔融延伸に伴う各成分の T_g と成分比を延伸時間に対してプロットしたものである。まず T_g を見ると、両試料ともに延伸に伴う変化はほとんど認められない。ただし、すべての延伸時間においてチーグラ系試料の方が高い値を示している。このことは、チーグラ系試料の方が同じ非晶成分であっても分子運動性が若干高いことを示唆している。一方、成分比変化からは、メタロセン系試料とチーグラ系試料の非晶鎖特性の違いが明瞭に見て取れる。まず、始めの状態を比較すると、メタロセン系試料の優勢相がMobile成分であるのに対して、チーグラ系ではIntermediate成分が最も多い。Rigid成分に関しては、両試料ともほぼ同じ10%程度の値を示しており、延伸してもほとんど変化しない。これに対して、Mobile成分は延伸に伴って増加し、逆に、Intermediate成分は低下している。特に、チーグラ系試料では、延伸後半では80%程度がMobile相になっている。しかしながら、メタロセン系試料では60%程度までしか達していない。

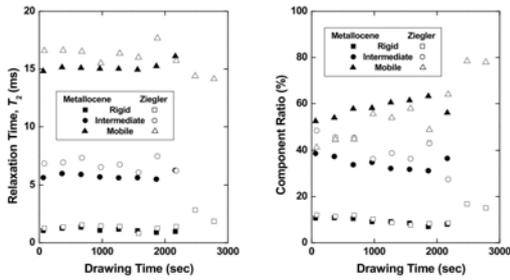


図2 T_2 及びその成分の延伸時間依存性

低分子量成分を含むチーグラ系試料において Mobile 成分が顕著に増加していることを考えると、この Mobile 成分は分子鎖絡み合いが解きほぐされた非晶鎖に由来すると言える。非晶状態でありながらも分子配向が導入されているために分子鎖間での滑りが起こり易いことが、高い分子運動性をもたらしていると考えられる。これに対して、Intermediate 成分は、分子鎖絡み合いを多く含むランダムコイル状態の非晶鎖に起因すると解釈される。この分子鎖絡み合いはネットワーク状に分布していると予想され、そのために分子運動性が Mobile 成分よりも制限されていると考えられる。これらの結果から、本研究の in-situ NMR 計測法を用いて Intermediate 成分の量（成分比）と質（分子運動性）を的確に捉えることによって、試料間の分子鎖絡み合い特性の違いを定量的に評価できた。

(2) 赤外線加熱システムの開発と応用

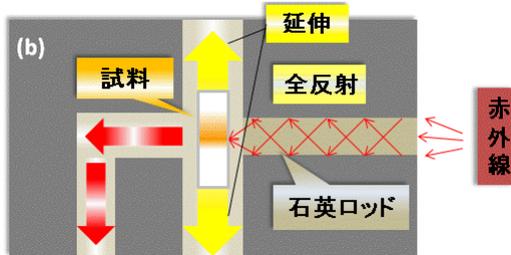


図3 赤外線加熱システム

図3に赤外線加熱による延伸 NMR プローブを示した。赤外線は石英ロッドを全反射しながらプローブ内の試料に到達する。全反射による導入のため石英ロッドの部分ではエネルギー損失がほとんど無く、周りの温度上昇も無いと考えられる。それを確認するために熱風を用いた場合の比較実験を行った。

図4に熱風(a)と赤外線(b)を用いた場合の試料の上下及び中心部分の温度変化を示した。熱風の場合には温度上昇後一定になるのにかなり時間がかかっているのに対して、赤外線加熱の場合には一定になるまでの時間が短いことがわかる。更に、一定になった

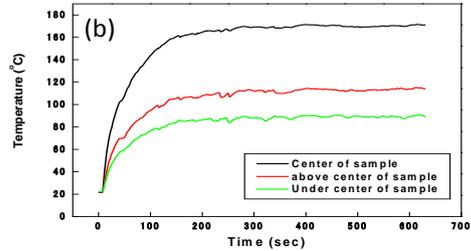
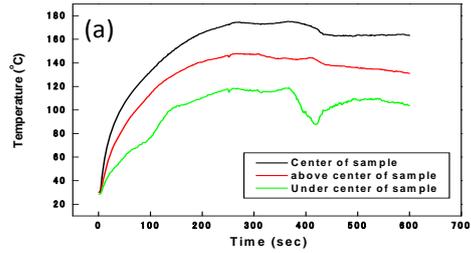


図4 熱風と赤外線加熱の比較

後は温度が非常に安定している。近傍の温度については熱風では試料の中心部に比べて上部は約 40°C 下がっているのに対して、下部は 70°C 低下している。赤外線では上部、下部がそれぞれ $70, 80^{\circ}\text{C}$ 低下しており、赤外線の方が局所的に加熱していることがわかる。このことから、赤外線加熱により効率的に試料を加熱できることが明らかになった。

この加熱方法を用いて UHMWPP の延伸に伴う動的構造変化を検討した。延伸は $175, 180, 190^{\circ}\text{C}$ で行った。図5に延伸に伴う応力-歪み曲線を示した。

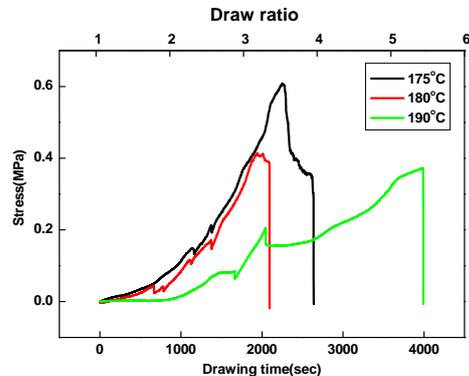


図5 応力-歪み曲線

175°C では破断には至らず、試料がチャックから外れてしまったが3つの温度の中で最も応力が高くなった。これに対して 180°C 、 190°C では 0.4MPa で破断した。 180°C での延伸では破断する直前まで 175°C の時とほぼ同様な挙動で変化しており、同程度の分子運動の状態と考えられる。 190°C では他と比べ応力がかなり低下しており、溶融がかなり進んでいると考えられる。延伸に伴う運動状態の変化は図5と同時に測定された in-situ NMR 測定の結果から解釈することができる。

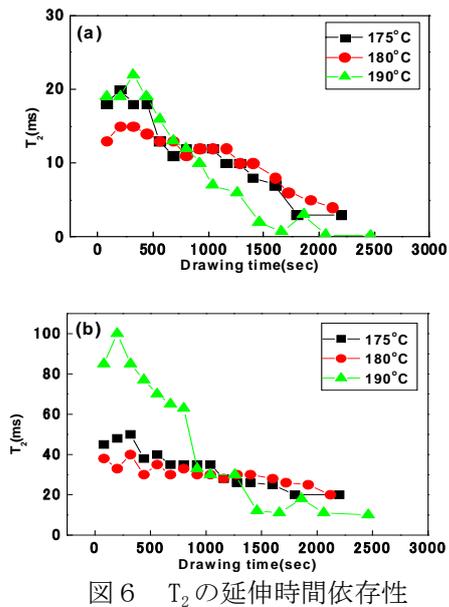


図6 T_2 の延伸時間依存性

図6に超高分子量ポリプロピレン試料のCPMG法で測定された T_2 の延伸時間依存性を示した。観測された信号を解析した結果、 T_2 が長い(20ms以上)成分と短い(20ms以下)成分が存在した。 T_2 は長い程、運動が活発であることを意味しており、それぞれ軟らかい成分と硬い成分に対応する。全ての温度で延伸に伴い(a)硬い成分、(b)軟らかい成分ともに T_2 が減少していることがわかる。つまり、延伸により分子運動が束縛されていることを意味している。延伸に伴い一定の割合で T_2 が減少していることから175、180°Cでは運動モード、構造ともに状態が変化することなく延伸が進行すると考えられる。175°Cと180°Cの延伸による T_2 の変化は軟らかい成分、硬い成分ともに同様な変化をしている。これは応力変化と対応している。190°Cでは延伸初期においては175°C、180°Cの T_2 より長いが延伸により急激に T_2 が減少し、最終的には175°C、180°Cより T_2 が短くなっている。応力変化では190°Cの応力は最も小さく、 T_2 が長いことに対応している。応力変化は1000秒以降で上昇しており、 T_2 も1000秒以上では急激に短くなっている。このことは190°Cでの延伸により急激に分子運動が束縛されていることを意味している。つまり、延伸初期では熔融状態の分子運動により T_2 が低温のものより長い、延伸により分子鎖の解きほぐしが進み配向結晶化が生じたためこのように急激な T_2 の減少が生じたものと考えられる。

以上の結果より、各温度での T_2 は2成分存在するが、190°Cでの延伸初期のmobile成分は175、180°Cと比べて T_2 が長く状態が異なると考えられる。そこで T_2 の成分を0-40ms、40-80ms、80-120msの3成分に分類した。それを図7に示す。

図7から175°Cでは40ms以下の成分と40

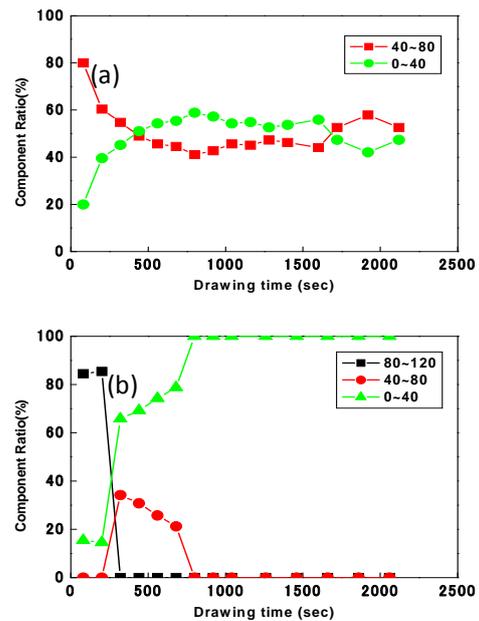


図7 T_2 成分の延伸時間依存性

80msの成分だけ存在しており延伸により T_2 の長い成分が減少し、短い成分が増加し、一定になっていることがわかる。このことは分子鎖の解きほぐされた部分が徐々に配向してゆき、解きほぐしが限界に達したとき破断すると考えられる。一方190°Cでは40ms以下、40-80ms、80-120msの3成分が存在する。延伸初期で80-120msの長い成分があり、延伸が進むにつれて減少し、40-80msの中間成分が現れ、最終的に40ms以下の短い成分が最大になる。この3つの成分の状態は次のようにまとめられる。 T_2 の非常に長い成分は溶液の状態で運動性が高いことを意味している。40-80msの成分は応力がほとんどなく延伸された状態であり、分子鎖が平均的に配向している状態と考えられる。そして、 T_2 の非常に短い状態は配向結晶化した状態と考えられる。

(3) 緩和時間解析法

従来、NMRの緩和時間測定結果は指数関数などに基づいたフィティングにより解析されてきた。この方法では T_2 と成分比が両方関係するため比較が容易ではない。FIDは磁化の時間に対する減衰曲線である。そして、一般的に指数関数で減衰すると考えられている。つまり、次式の様に表すことができる。

$$M(t) = \sum_i M_i e^{-\frac{t}{T_{2i}}}$$

この式を時間に対して積分すると、

$$\int_0^{\infty} M(t) dt = \int_0^{\infty} \sum_i A_i e^{-\frac{t}{T_{2i}}} dt = \sum_i A_i T_{2i} = MP$$

この積分した値は、各成分の T_2 の値に対して強度をかけた値の和となっており、例えば、軟らかい成分が強く長くなれば値は大きくなる。硬い成分が多くなれば小さくなる。つまり、硬さの良い目安となる。

この手法を用いる場合には注意が必要になる。NMRのプロブコイルより多量の試料を用いた場合には磁場の不均一性の影響が出る可能性がある。そのため、試料の量は多すぎないことが前提である。その上で更にNMR試料管に入っている試料の量は正確に計量しない限りバラツキが生じる。この場合には信号を積分した際の絶対値が量に依存するため、何らかの形で規格化する必要がある。この問題は運動成分が試料内での相対的な比がその試料の運動状態を決定するため、絶対値は意味を持たないため信号の最大値を1に規格化することで解決することができる。

このことを確かめるために熱による硬化する樹脂であるノボラック（フェノール）樹脂の硬化挙動に適用した。図8にノボラック樹脂のMP値の温度依存性を示した。試料は水酸基の配置がランダムなランダムノボラック（r-Novolac）、オルト位に配置している成分の多いハイオルトノボラック（o-Novolac）、更に架橋試薬であるヘキサメチルテトラミン（HMTA）である。HMTAを含まない系では架橋は生じず、単に運動の速度が上昇するのみである。これに対してHMTAを含む系では温度上昇に伴い架橋反応が生じ、運動の速さが制限される。その結果を示したのが図8である。この図では縦軸に得られた信号の面積をプロットしてある。

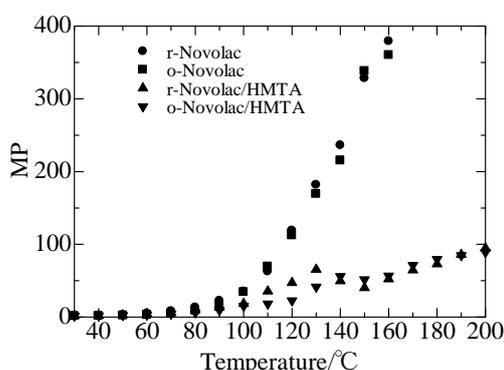


図8 MP 値の温度変化

図8に架橋剤を含む場合と含まない場合のNMR信号の積分値を示した。架橋剤を含まない場合は90°Cから140°Cにかけて急激に上昇している。140°Cまでの急激な上昇は融解に伴うものである。それ以上の温度では運動が速くなり、このグラフからは振り切れてしまっている。

架橋剤を含む系では明らかに値が小さいことが分かる。つまり、架橋反応により運動

が束縛されていることが分かる。130°Cまでは値が上昇しているが、その値は架橋剤がない場合に比べてかなり小さくなっている。つまり、架橋反応が低温でも少なからず生じており、それが運動性に反映されている。140°C以上では一度減少し、その後増加している。これは架橋の進行に伴う運動性の低下と、その後の局所的な運動の熱エネルギーによる活性化を示している。このようにこのFIDの面積は1つの値で系全体の硬さを示すのに良い指標となることが分かる。このFIDの面積であるMP値を用いることで系全体の平均の運動性を議論することができる。更に、このパラメータは信号の最大強度を規格化することで任意性のない値となるため、解釈に於いても一意的な解釈が可能であり、実用的に非常に有用であることがわかった。

(4)まとめ

本研究で応力下でのin-situ NMR測定を行うことのできるシステムの開発を行い、更に緩和時間の任意性のない解釈法を提案することができた。これらを統合した運動状態解析システムを用いることで、リアルタイムに生産現場でも瞬時に加工中の高分子材料の状態を確認することができ、実用的に非常に有用な手法であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

① Masahiro Nomoto, Tadashi Komoto and Takeshi Yamanobe, Structure and curing mechanism of high-ortho and random novolac resins as studied by NMR, Journal of Molecular Structure, 査読有, Vol. 976, No. 1-3, 2010, pp. 419-426

② Subaru Niimura, Junya Suzuki, Hiromichi Kurosu, Takeshi Yamanobe and Akira Shoji, Precise side-chain conformation analysis of L-phenylalanine in α -helical polypeptide by quantum chemical calculation and ^{13}C CPMAS NMR measurement, Journal of Molecular structure, 査読有, Vol. 969, No. 1-3, 2010, pp. 40-47

③ Masaki Kakiage, Hiroki Uehara, Takeshi Yamanobe, Novel In-Situ NMR Measurement System for Evaluating Molecular Mobility during Drawing from Highly Entangled Polyethylene Melts, Macromolecular Rapid Communication, 査読有, Vol. 29, 2008, pp. 1571-1576

〔学会発表〕(計 25 件)

- ①山岸師、上原宏樹、山延健、野口圭太、大石香月、秋山映一、ケイ素系ブロック共重合体の昇温過程における構造変化、日本化学会関東支部群馬地区地域懇談会、2010. 11. 22、原研高崎 (群馬県)
- ②齊藤正純、上原宏樹、山延健、秋山映一、新規シリコンの一軸延伸過程の in-situ 計測による架橋構造解析と調製条件による構造制御、第 59 回高分子学会討論会、2010. 9. 15、北海道大学 (北海道)
- ③浜本彰子、上原宏樹、山延健、都竹浩一郎、無機酸化物粉体と高分子の相互作用に関する研究、第 59 回高分子学会討論会、2010. 9. 15、北海道大学 (北海道)
- ④森田翔、攪上将規、上原宏樹、山延健、超高分子量ポリエチレンフィルムの延伸/圧縮による単斜晶の生成と消失、第 58 回高分子学会年次大会、2010. 5. 27、パシフィコ横浜 (神奈川)
- ⑤浜本彰子、上原宏樹、山延健、都竹浩一郎、無機酸化物粉体と高分子の相互作用に関する研究、10-1 NMR 研究会 (高分子学会)、2010. 5. 21、産総研・臨海副都心センター (東京都)
- ⑥Hiroki Uehara, Tomohiro Obana, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Keita Noguchi, Katsuki Oishi, Eiichi Akiyama, Transition and Molecular Orientation Behavior of Crystalline Silicon-Based Polymer, 11th Pacific Polymer Conference 2009, 2009. 12. 6, Cairns (Australia)
- ⑦宮崎紀明、森田翔、攪上将規、上原宏樹、山延健、結晶性高分子の延伸過程における NMR 測定、第 58 回高分子学会討論会、2009. 9. 16、熊本大学 (熊本県)
- ⑧山延健、攪上将規、上原宏樹、様々な環境下におけるパルス NMR 測定による高分子材料の in-situ 解析手法の開発、ポリマー材料フォーラム、2008. 11. 27、広島国際会議場 (広島県)
- ⑨森田翔、攪上将規、上原宏樹、山延健、溶液および熔融状態から調製した超高分子量ポリエチレンフィルムの延伸/圧縮による単斜晶の生成、第 57 回高分子学会討論会、2008. 9. 26、大阪市立大学 (大阪府)
- ⑩攪上将規、上原宏樹、山延健、高分子材料の変形過程における分子運動性変化の

in-situ NMR 計測、日本化学会第 2 回関東支部大会、2008. 9. 18、群馬大学工学部 (群馬県)

〔図書〕(計 1 件)

- ①T. Yamanobe, M. Kakiage and H. Uehara, Academic Press, Annual Reports on NMR Spectroscopy Volume 70, (2010), 203-240

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山延 健 (YAMANOE TAKESHI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：4 0 1 8 3 9 8 3