



Title	高温・高圧・高分解能1H-NMR装置の試作とその合成並天然高分子の熱分解反応過程への応用
Author(s)	下川, 繁三; 山田, 英二
Citation	北海道大學工學部研究報告, 116, 87-92
Issue Date	1983-10-31
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/41811">http://hdl.handle.net/2115/41811</a>
Type	bulletin (article)
File Information	116_87-92.pdf



[Instructions for use](#)

## 高温・高圧・高分解能 $^1\text{H}$ -NMR 装置の試作とその 合成並天然高分子の熱分解反応過程への応用

下川 繁三 山田 英二  
(昭和58年6月30日受理)

### A Pressurized, High-Temperature, High-Resolution $^1\text{H}$ -NMR Apparatus for the Thermal Degradation Processes of Synthesized and Natural Polymers.

Shigezo SHIMOKAWA and Eiji YAMADA  
(Received June 30, 1983)

#### Abstract

A pressurized, externally heated, high-temperature high-resolution proton NMR apparatus for the temperature range from 293 to 823 K and pressure range from 0.1 to 40 MPa is reported.

The sample cell has a capillary opening and the vessel is pressurized by inert gas. An application of this apparatus to the thermal degradation of PVC and natural polymers are presented.

#### 1. 序 論

高温で熔融状態にある高分子は分解や解重合、縮重合等の諸反応が競合した疑似的な平衡状態にあり時間と共にその液相内に秩序が形成されて来ることが知られている<sup>1)</sup>。塩化ビニル(PVC)の熱分解残渣(TD)は此の様な高温熔融液体の構造やその質的变化の性質を調べる上で良いモデルであることを先に示した<sup>2)</sup>。前報<sup>3-6)</sup>において述べた様に我々の開発した高温高分解能 $^1\text{H}$ -NMRはこの様な高温液体を研究するのに良い方法である。しかしながら常圧下でこの様な反応過程においては分解生成物のガス化等によって反応物の一部が系外に逸出し正確な情報を提供するとは云い難い。古くから熱化学反応に用いられている高圧反応容器のオートクレーブ(ACV)は内部を分光学的に見ることが出来ないブラックボックスであり、その途中経過は全く不明で、わずかに熱的变化を検出するにとどめていた<sup>7)</sup>。我々の意図する処は上述の如き熱反応機構を real time で追跡するため加圧下での分光法を開発することにある。特に液体の研究に有利な $^1\text{H}$ -NMRでこれを試みようとするものである。今日迄の処高温での熱反応にNMRを適用した例はない<sup>8-14)</sup>。ここでは特に高温高分解能NMRの高圧化<sup>15)</sup>についての装置開発上の諸問題を詳しく検討し、最も簡単でかつ高能率な新装置を組上げたので報告する。

均一度の良い静磁場の中で高温を保持しかつ圧力を増加させることは極めて困難で危険性の多い作業である。現在入手出来得る最も良い金属材料を用いたとしても、そこには厳しい制限が存

在する。特に高分解能 NMR としてはほとんど未開拓の分野である。次の点を検討した。1) 高温高压の範囲, 2) 耐熱耐圧材料とプローブの分解能, 3) 加熱ヒーターの構造と通電時の磁場均一度の問題, 4) 安全確実にかつ簡単なプローブの構成, 5) 試料セル内の圧力検出法, 又応用として常圧と加圧化で液化の機構の相違, あるいは熱分解で発生するガス成分の影響について, 合成高分子と天然高分子での液化過程の相違について等である。

## 2. 実験装置の構成と組立

高温でかつ高压のための耐熱耐圧プローブの使用上限温度は 823 K, 圧力は 40 MPa とした。これは電磁石の磁極間隔の大きさと, 現在我々は増圧装置を持っていないために使用出来る圧力が制限されることから決めた。他方熱分解反応は通常 723 K, 20 MP の迄が良く用いられていることもあり, これらも考慮して決めた。第 1 図は圧力システムのブロックダイアグラムを示す。本装置はワイドギャップの高分解能電磁石と外部加熱式の耐熱耐圧プローブ及び外部 NMR ロックシステム,

ガス圧縮系とから形成されている。圧力系は不活性ガスの圧力によって保持される。通常その圧力はポンベ (B) の圧力によって調節して加圧される。圧力 15 MPa 迄は B のポンベより加圧し, 15~40 MPa は図の M の増圧器によって加圧出来る様になっている。圧力の読みは BG のブルドン型圧力計によって計った。第 2 図は分光システムのブロックダイアグラムである。

分光器本体は Bruker 社の SXP 4-100 パルス FT 装置を用い

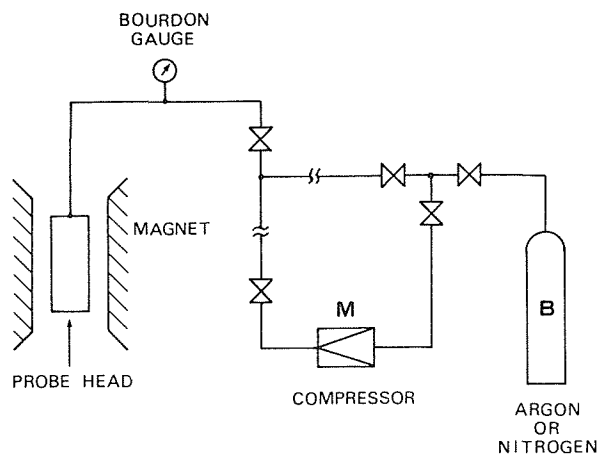


Fig. 1. Block diagram of a high pressure system.

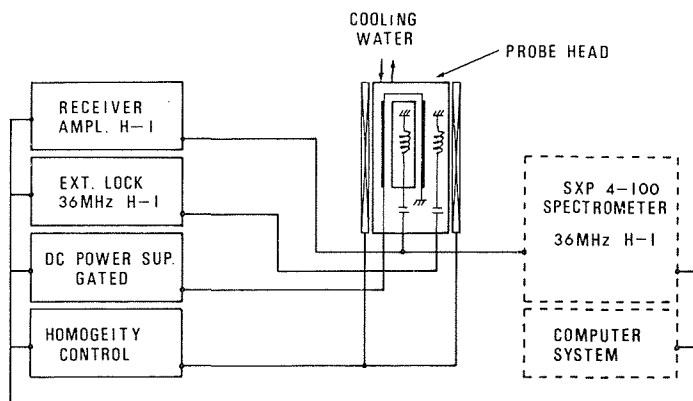


Fig. 2. Block diagram of a high-temperature, high pressure proton NMR spectrometer. ..., denotes Bruker spectrometer units.

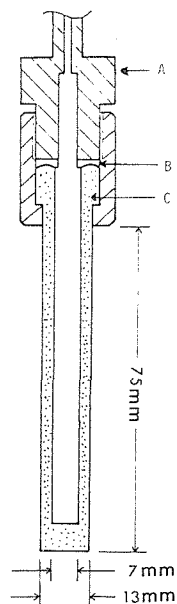


Fig. 3. High-pressure vessel of titanium alloy. A; SUS 316 stainless steel, B; copper sealing washer, C; titanium alloy vessel.

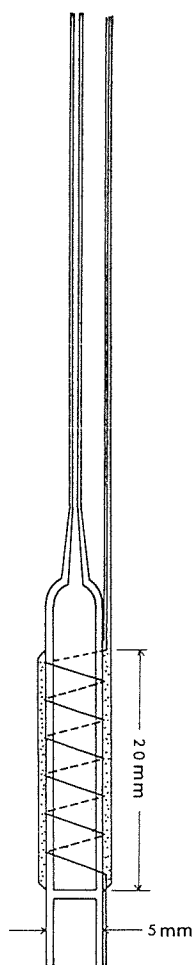


Fig. 4. Sample cell with a capillary opening.

た。第3図はチタン合金製 (KS-130 A) の耐圧プローブを示す。このプローブは外部加熱式であり外径 13 mm, 内径 7 mm, 高さ 75 mm である。このチタン合金の引張強度は  $11600 \text{ kgcm}^{-2}$  で 673 K の温度でおよそ 10,000 時間にわたってその強度が保たれている。高温と高圧のもとで金属容器がどの様に破壊するかを  $\sim 40 \text{ MPa}$  の圧力範囲で二種の合金について行なった。非磁性材料としてはチタン・アルミ合金が最も適当である事が判明した。本研究ではバルブとケーシングの耐圧が 30 MPa 迄であるのですべての実験は 30 MPa 以下で行った。チタン合金プローブの本体に接続するナットや圧力導入部はすべて非磁性ステンレス (SUS 316) を用いた。パイプの内径は 1.5 mm でプローブの接合部のみ 3 mm とした。実験中はブルドン型圧力計を磁石の外で見える位置において監視した。

第4図は試料セルの図である。このセルの特徴は圧力の伝達が可能でかつ交換容易なことを基本として作った。セルは3つの部分からなり、底は上げ底式でセルの胴の部分は共振コイルが巻いており、又上部は毛細管となって生成ガスの流出を最小限にとどめる様に形作られている。上げ底は緩和測定が容易に出来るため、一様な RF 場  $H_1$  が試料に与えられる様に作ってある。共振コイルを巻いたセルには約 0.2 g の粉末試料を入れた後、セルの上部を毛細管に形作る。共振コイルは耐熱セメント (Sauereisen Cement No. 18) で固定した。RF のリード線は直径 1 mm のセラミック

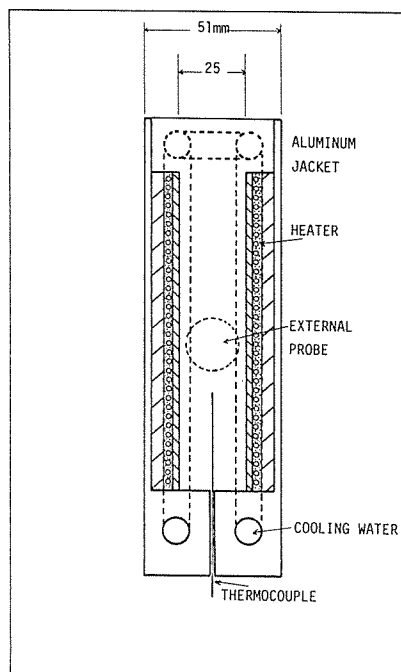


Fig. 5. High temperature probe assembly.

ク絶縁管で絶縁した。試料セルは測定ごとに新しいものと容易に交換出来る様にした。導線の一端はプローブ本体に接地した。プローブの内部と外部の温度はあらかじめ測定して熱電対の示す温度を補正した。この電磁石の分解能は 5 mm 試料管でスピンをした場合には水の半値巾で 15~2 Hz で  $\sim 10^{-8}$  のオーダーである。しかしながらチタン合金並びに耐熱セメント中の不純物によってそれは 15~20 Hz 即ち  $\sim 10^{-7}$  のオーダーと分解能は低下することが判明した。20 Hz の分解能は熱分解反応過程の高分子液体を測定する上で十分良い値であると考えられる。即ち高分子液体はそれ自身で多くのシグナルが重なり合っており線巾は広がる。又熱分解によって生成するラジカルにより線巾は一層広められるからである。第 5 図はプローブヘットの外側部分でアルミニウムのブロックからなり、外径 51 mm、内径 40 mm である。ここに 25 mm の石英管をおき、その外側は純ニクロム線の発熱体を無誘導型に巻き、磁束の生ずるのを最小限にとどめる様にした。ヒーター電源は市販の安定化直流電源により供給した。通常 773 K 迄はおよそ 150 W の容量で行った。ヒータの熱は冷水を循環させて磁場への温度の影響を除いた。このプローブアセンブリーには外部磁場周波数ロックシステムの検出部が挿入されており、磁場の安定化を進めると共に共鳴磁場の検出のためにその信号を用いた。

#### 4. 結果と考察

第 6 図は温度 633 K で熱処理をし脱塩化水素化した残渣の TD-PVC の温度変化のスペクトルを示す、初圧 13 MPa で、昇温と共に圧力も増大していることが判る。これは揮発成分の炭化水素化合物の増加によるものである。シフトの帰属は標準試料のエチルベンゼンより決めた。二つのピーク差は 200 Hz で 5.5 ppm である。常圧の場合とは異なり 723 K でもまだ環化は進行している。773 K で芳香族と脂肪族のプロトン強度が反転した。昇温速度 2 K/min である。788 K では信号強度は減少し液晶化の初期段階が進んでいることが線巾の広がりから判った。圧力の上昇は 788 K で 15 MPa となりこれ以上の昇圧は観測されなかった。これは本装置の一部が発熱部分より十分離れており昇温にもかかわらずガス化した一部は冷却される結果となるためである。

本装置を用いた場合での環化度を常圧の場合のそれと比べて見ることは非常に重要である。 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルのシグナル強度は官能基の存在量に比例する。水素核によって表わされる環化度の割合は次式によって示される。

$$f_{Ha} = f_{ar} / (H_{ati} + H_{ar})$$

ここで  $H_{ar}$  と  $H_{ati}$  は芳香族と脂肪族のプロト

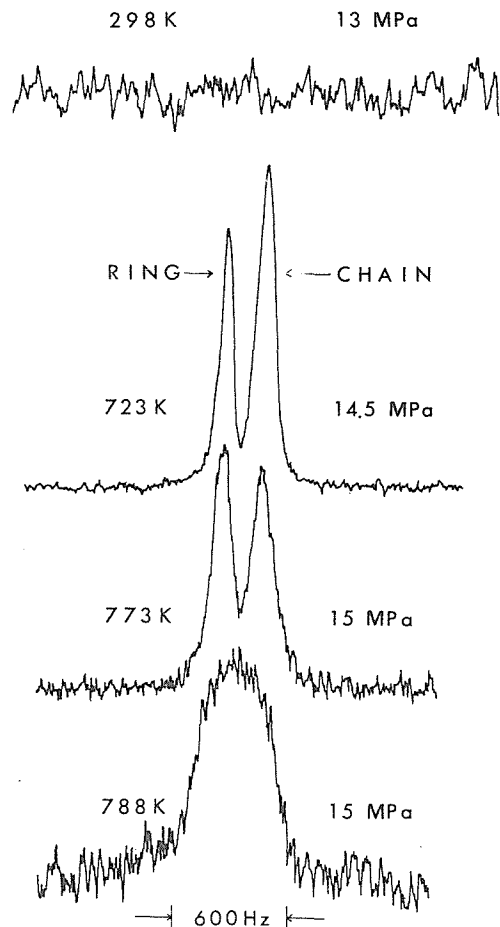


Fig. 6 Temperature and pressure dependence of proton spectra for TD-PVC.

ンのシグナルの面積を示す。第7図に見る様に常圧における水素から見た環化度 ( $f_{Ha}$ ) は 723 K で 0.5 であるが加圧下では 773 K でその値を示した。この常圧と加圧下での環化度の相違は常圧下のそれが正しい環化度を示していないことを示唆するものである。その理由は常圧下では炭化水素のガス化等によって

TD-PVC 残渣よりの流出する成分があるためである。次に圧力依存性を調べて見た。図7に示すようにおよそ10~30 MPa での圧力範囲では加えた圧力に依存する如き  $f_{Ha}$  値の差異は認められなかった。すでに報告したように高温で脱塩化水素した PVC にはラジカルが生成していることが判っている<sup>2)</sup>。673 K の TD-PVC を急冷して ESR を調べると対電子スピン濃度は  $10^8$  スピン/gr., 存在する。683 K にお

ける TD-PVC の液体はポリエンの分解した脂肪族を含む構造を持ち、かつ環化のために対電子は環と残った二重結合部分に非局在化していると思われる。この様な場合のプロトン・スピン格子緩和の機構は主としてプロトン間の双極子相互作用とプロトンと電子の相互作用からなり、この場合後者の方が優勢であると考えられる。 $T_1$  の測定から 733 K, 17 MPa のとき、環と鎖の  $T_1$  の値はそれぞれ 151 ms と 153 ms であり、常圧のときの 693 K での値よりもおよそ 1.5 倍大きい<sup>4)</sup>。このことから加圧下では分解した低沸点成分中の炭化水素によってラジカルの生成が抑制されていることが判明した。

次に種々の天然高分子物質について液化から炭素化への中間過程を同様の実験で試みた。第8図は乾燥した魚の筋肉を加圧下で熱分解したものである。543~748 K の昇温で 12~14 MPa の

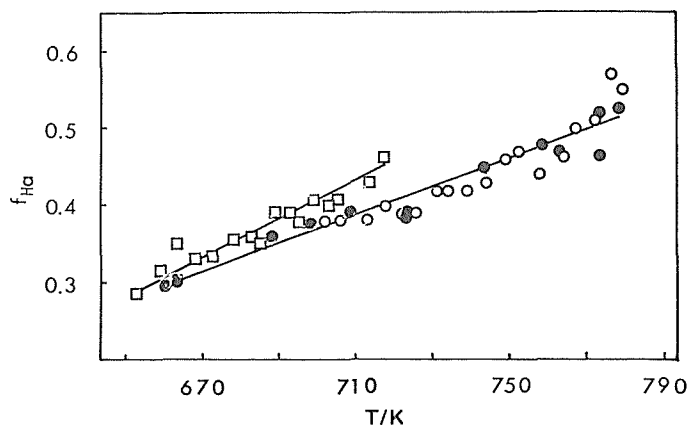


Fig. 7. Temperature dependence of proton aromaticity of TD-PVC.

□: atmospheric pressure; pressurized condition  
●: (13 to 15 MPa), ○: (23 to 31 MPa).

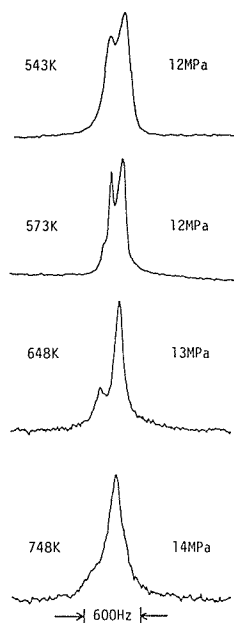


Fig. 8. Temperature and pressure dependence of proton spectra of fish's muscle.

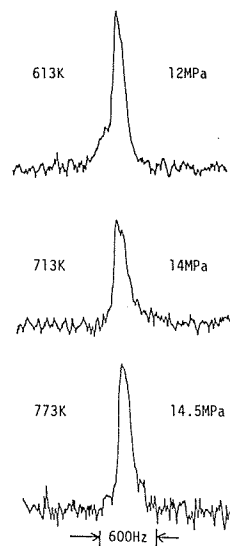


Fig. 9. Temperature and pressure dependence of proton spectra of wood.

圧力増加が認められた。543 K で二成分の信号が出現したが低磁場側のそれは動きやすく、水と考えられる。573 K で出現し 648 K で見える小さな信号は芳香族に由来するものと考えられる、動物の組織においても環化の進行がある程度認められその一部は結晶化するのではないかと思われる。しかしながら動物の組織ではなく、動物そのもの (whole body) の実験例では必ずしも液晶の生成は認められない。これは骨の成分である Ca 等の金属部分の割合が多くなるためと考えられる。第 9 図は木の実質部 (松の木) を高温高压で処理したものである。初圧 10 MPa (298 K) より 14.5 MPa (723 K) と変化した信号成分は比較的単純で変化が少ないことが判る。これは木材中のセルロース等に多く含まれる酸素の影響であろうと推定される。植物はシダ類が適当と思われるがまだ試みていない。TD-PVC をメタン雰囲気中で熱分解したが大きな変化はなかった。

### 結 論

簡単な圧縮系による高温高压プロトン NMR 装置を試作し TD-PVC 及数種の天然高分子物質の熱分解過程に適用した。温度は 823 K, 圧力 30 MPa 迄行なった。温度と圧力依存性のプロトンスペクトルから水素から見た環化度が正しく求められた。この結果は、スピン格子緩和時間の測定からも支持された。この装置は多くの熱反応過程の測定に、“NMR で見るオートクレーブ”として用いる事が可能で現在いくつかの問題に適用<sup>16), 17)</sup>を試みている。本研究に前後して我々は<sup>13</sup>CNMR のための内熱式高温・高压 NMR 装置も試作した<sup>18)</sup>ことを附記しておく。

### 謝 辞

本研究を通して応化第二講座の牧野一夫氏 (58年4月退官) には高压装置に関し色々御教示頂いた。特に予備実験の破壊テストは極めて貴重な体験であった。日進ソフト (現伊久間 KK) の神田勇一氏には本研究の期間を通して多大の経済的支援をして頂いた。ここに両氏に厚く御礼申し上げる。なお本研究を当研究室の創設に尽力された故伊藤光臣先生に捧げる。

### 文 献

- 1) J. D. Brooks and G. H. Taylor, *Carbon*, **3**, 185 (1965).
- 2) S. Shimokawa, Y. Ohno, J. Sohma, H. Hirano, and K. Endoh, *Nippon Kagaku Kaishi* (J. Chem. Soc. Jpn.), **10**, 2016 (1973).
- 3) S. Shimokawa and E. Yamada, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr.*, **20**, 685 (1979).
- 4) S. Shimokawa and E. Yamada, *北大工学部研究報告* **102**, 155 (1981).
- 5) T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada, E. Yamada and S. Shimokawa, *Fuel* **58**, 237 (1979).
- 6) K. Miyazawa, T. Yokono, Y. Sanada, T. Chiba, E. Yamada and S. Shimokawa, “Advances in Chemistry Series **192** Coal Structure”, ed by M. L. Gorbaty and K. Ouchi, *Am. Chem. Soc., Washington* (1981), pp. 59-71.
- 7) A. Sawaoka and S. Saito, “Shin Jikken Kagaku Koza”, ed by the Chem. Soc. Jpn., Maruzen, Tokyo (1977), Chap. **10**, pp. 536-539.
- 8) G. B. Benedek, “Magnetic Resonance at High Pressure”, Interscience publishers, New York (1963).
- 9) D. W. G. Smith and J. G. Powles, *Mol. Phys.*, **10**, 451 (1966).
- 10) J. G. Powles and M. C. Gouch, *Mol. Phys.*, **16**, 349 (1969).
- 11) J. Jonas, *Rev. Sci. Instr.*, **43**, 643 (1972).
- 12) U. El-Hanay and W. W. Warren, Jr., *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1276 (1975).
- 13) T. H. DeFries and J. Jonas, *J. Magn. Reson.*, **35**, 111 (1979).
- 14) W. J. Lamb and J. Jonas, *J. Chem. Phys.*, **74**, 913 (1981).
- 15) S. Shimokawa, E. Yamada and K. Makino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 142 (1983).
- 16) S. Shimokawa, E. Yamada, K. Iyama, T. Yokono, and Y. Sanada, *Carbon*, in press.
- 17) S. Shimokawa and E. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- 18) S. Shimokawa and E. Yamada, *J. Magn. Reson.*, **51**, 103 (1983).