



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高温高分解能NMRによる溶融高分子（PVC）の動的性質
Author(s)	下川，繁三；山田，英二
Citation	北海道大學工學部研究報告，102，155-159
Issue Date	1981-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41652
Type	departmental bulletin paper
File Information	102_155-160.pdf



高温高分解能 NMR による熔融高分子 (PVC) の動的性質

下川 繁三* 山田 英二*

(昭和 55 年 8 月 30 日受理)

High Temperature High Resolution NMR Study of Dynamic Properties of Molten Polymer (PVC).

Shigezo SHIMOKAWA and Eiji YAMADA

(Received August 30, 1980)

Abstract

The dynamic structure of molten polymer in the process of pyrolysis of PVC (Polyvinyl chloride) has been studied from the line shape and spin-lattice relaxation time using a homogeneous magnetic field in a temperature range from 100°C to 500°C. Well resolved spectra were observed for thermally decomposed molten PVC. The aromatization process has been measured directly from the change of intensity of the aliphatic and aromatic protons. It was found that the use of high resolution nmr at high temperatures provides very useful information on the decomposition process of polymers.

1 序 論

合成高分子あるいは天然高分子の中には高温 (400°C 前後) で熔融し、液相状態を経過して炭化する性質のものがある。この温度域では熱分解、解重合、環化、重縮合等の諸反応が競合する疑似的平衡状態が出現する。そして時間や温度の経過と共に液相内構造に秩序が形成される。これらは磁場の中では特に顕著で光学的異方性の液晶が生成していることが認められている¹⁾。合成高分子の塩化ビニル (PVC) の熱分解 (TD) 残滓²⁾、天然物では或る種の植物体、動物の組織等³⁾ が此の様な熱経過を通して炭化する。しかしながら分光学的に高温で直接それを検知する方法はなかった。NMR は液体の性質を調べる上で特に優れており、この様な高温液体中での秩序構造の形成過程を調べる上で最も適した方法と云えよう。本研究では上述の目的に適合する高温用高分解能 NMR のシステム化とこれを用いて PVC の熱分解溶融物の直接観測に応用し、高温高分解能 NMR のこの方面への有効性について言及する。

2 実験装置

高温で高分解能を得るために電磁石の改良を行なった。磁極間隙 30 mm の JEOL 3H-60 型電磁石を改良し磁極間隙 60 mm のポールピースを取りつけた。これに 2 次の項迄補正出来る電流シム板を着装した。全シム電流は 1.2 A で、空冷されているヘリポットにより補正磁場を作った。静磁場の強さは 8.6 KG であり自作のフラックススタビライザーにより磁場を安定化した。均一度の良い磁場を得るためにおよそ 1 年を費いやした。分光器は既設のパルス-FT 装置 (Bruker SXP 4-100 型) を用いた。両者間の電源の相違によるノイズ等に注意を払った。共鳴周波数

はプロトンで 36.4 MHz である。高温用プローブは定温冷水によって冷却されており +600 °C 迄の昇温においてポールピース面への熱的影響は全く無かった。図 1 に改造した電磁石によって得られる磁場の分解能を調べた結果を示す。(a) は直径 10 mm の試料管を用いて試料を回転(スピン)しない場合の水の周波数スペクトルでその半値巾は 20 Hz である。(b) は試料をスピンした場合のそれで半値巾は 2.5 Hz と得た。此の場合の分解能は $\sim 10^{-8}$ のオーダーに達していることが判る。いずれも室温で測定した。高分子液体は一般に個々のスペクトルの重なりが多く、巾広い吸収線を与える。したがって試料のスピンを行なわなくともよい場合が多くあると考えられる。

3 結果と考察

PVC を熱分解すると第 2 図に示す様な分解反応を経由して凡そ 400 °C 前後でポリエン化が生ずることが知られている²⁾。即ち PVC を熱分解すると約 330 °C で完全に脱塩素化し、残滓は昇温と共に次第に軟化して液状を呈する。この TD-PVC 残滓はポリエン型の構造を持ち、ま

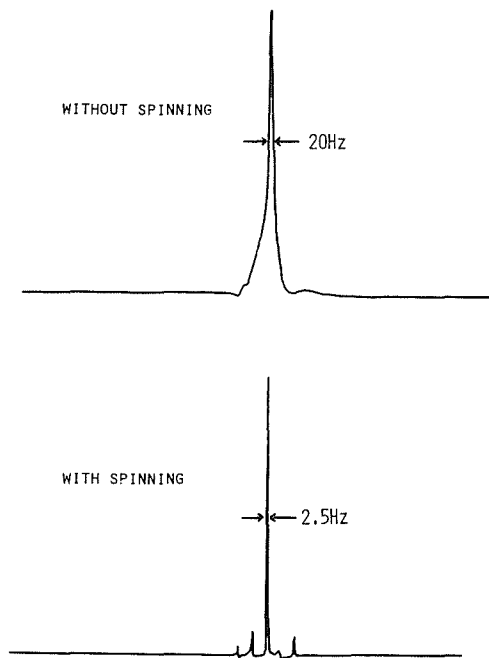


Fig. 1 Fourier spectra of water without spinning and with spinning

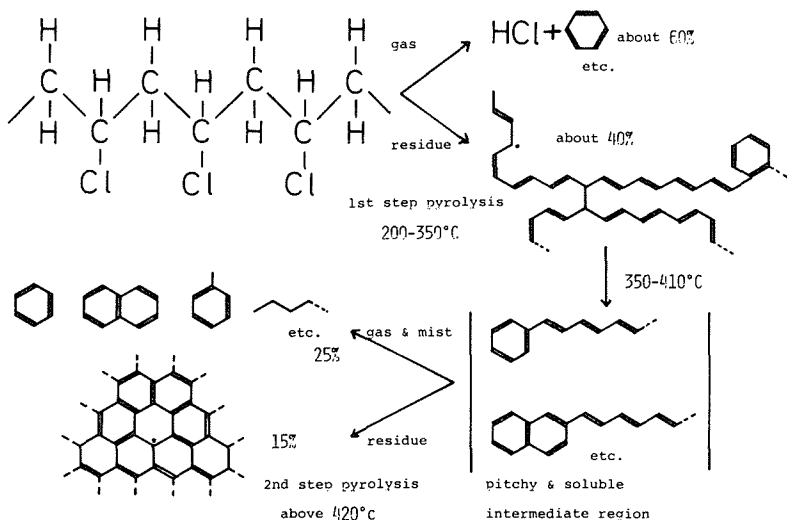


Fig. 2 The scheme of thermal degradation of PVC

た同時に末端からの環化や環の縮合が始まる。図 3 は TD-PVC を 336°C より 420°C 迄の温度を 2°C/min の昇温速度で観測したプロトンスペクトルである。明らかに分解能の良い磁場で観測すると化学シフトが出現する。これらは芳香族および脂肪族のプロトンであることが判った。シフトの巾は 200 Hz で 5.5 ppm である。此の温度域では昇温と共に順次環化が進行し、420°C では信号強度は逆転している。これはポリエンの環化、重合をよく示す結果である。この様に本装置は高温液体中の構造の変化を容易に調べられる。

図 4 には室温より 430°C 迄の昇温過程でのバルクのスピン-格子緩和時間 (T_1) の結果を示す。これから TD-PVC はおよそ 300°C で固化する。これは脱塩化水素反応によって生じたポリエン型分子のランダムな架橋によると考えられる。300°C 以上では再び軟化し、400°C 附近では T_1 の値は約 100 ms と短くなり、かつ液状を呈する。液体で T_1 が短くなる理由としては (1) 粘性が高いか (2) 常磁性不純物によるかの何れかであろう。液体状態でのポリエン型分子の側鎖 C/H 比は約 12 と判明している²⁾。また温度が 400°C であることから (1) の理由ではなく、熱分解による脱塩化水素反応で生じた不対電子の存在によって T_1 が短かく

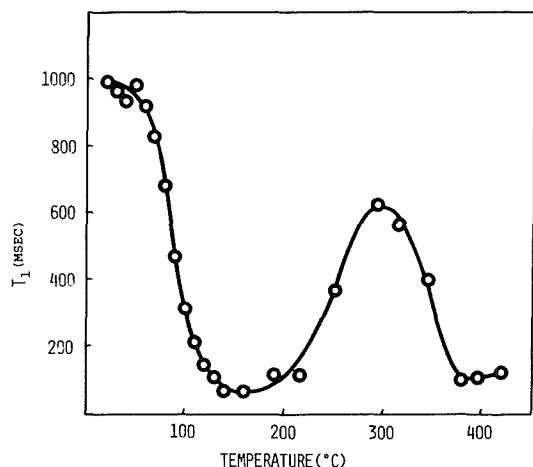


Fig. 4 Temperature dependence of proton spin-lattice relaxation time of TD-PVC at 36.4 MHz under nitrogen atmosphere

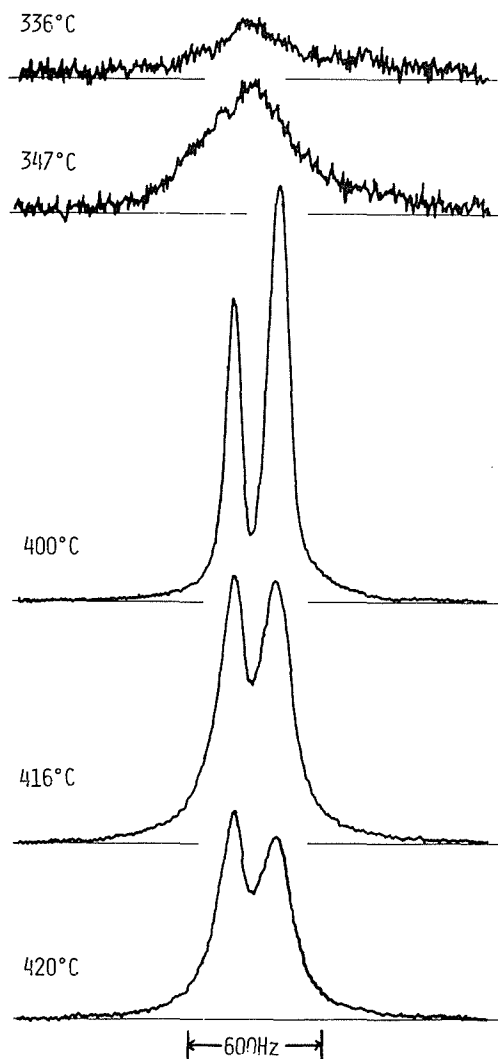


Fig. 3 Temperature dependence of the spectra of TD-PVC at 36.4 MHz under nitrogen atmosphere

なったと考えられる。この温度域では ESR の 2 次モーメント、及び信号強度はほぼ一定であり、不対電子スピン濃度は $\sim 10^{18}$ spins $\cdot$ g $^{-1}$ である²⁾。

次に TD-PVC の各化学シフトごとの T_1 を測定して見た。図 5 がそれで測定温度は 410°C である。芳香族および脂肪族プロトンの T_1 はほぼ等しく、106 ms, 111 ms と得られた。このことは、プロトンの緩和機構が同一の原因にもとづいて生じていることを示しており、不対電

子の非局在化によるものであることを示している。TD-PVC を 430°C 以上に昇温すると、液相内の疑似的平衡がやぶられて、ポリエンの環化、環の縮合がさらに進行する。

よく知られている様に液相中で重合した芳香環は磁場の方向に対してある角度で配列する性質がある。図 6 は 450°C の温度で観測した液相成分の残滓のスペクトルである。掃引巾は 24 KHz である。中央の比較的中の狭い成分とスペクトルの全域にわたるブロードな成分の存在が認められる。このスペクトルを入力としてフーリエ変換して得られた自由減衰信号(FID)からこれに含まれる成分を分離して 3 つの T_2 成分を得た。各成分の T_2 は $30\ \mu\text{s}$ (20%), $70\ \mu\text{s}$ (65%) および $600\ \mu\text{s}$ (15%) である。2 つのローレンツ曲線と 1 つのガウス曲線を重ねた形状関数を作り, best-fit で得たのが同図下のシミュレーションのスペクトルである。固体的な $T_2\ 30\ \mu\text{s}$ の成分は磁場の中で環化の進行と共に成長した液晶部分と推定される。また液体的な $T_2\ 600\ \mu\text{s}$ の成分はこの温度でまだ重合していない芳香環によるものと考えられ, 中間の $T_2\ 70\ \mu\text{s}$ の成分は非晶部分に由来すると考えられる。

以上の結果は熱処理後の同一試料の室温での光学的観察からも支持された。⁴⁾

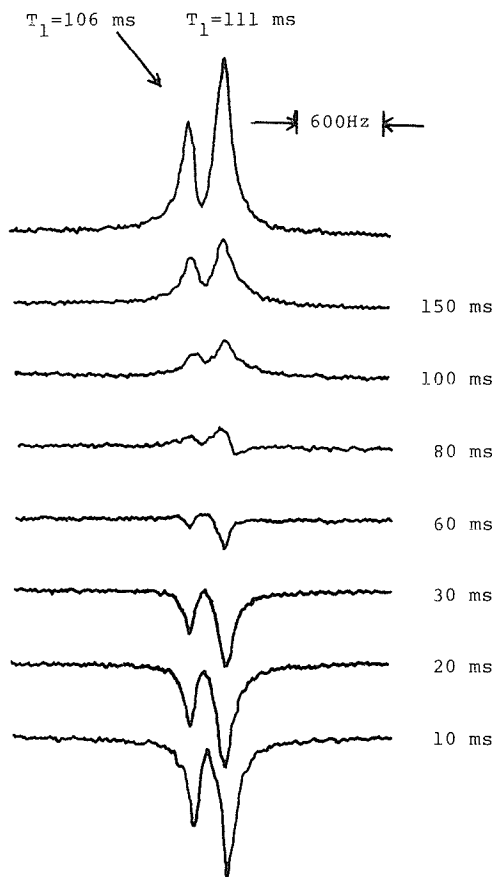


Fig. 5 Partially relaxed FT spectra of TD-PVC in the molten state at 410°C

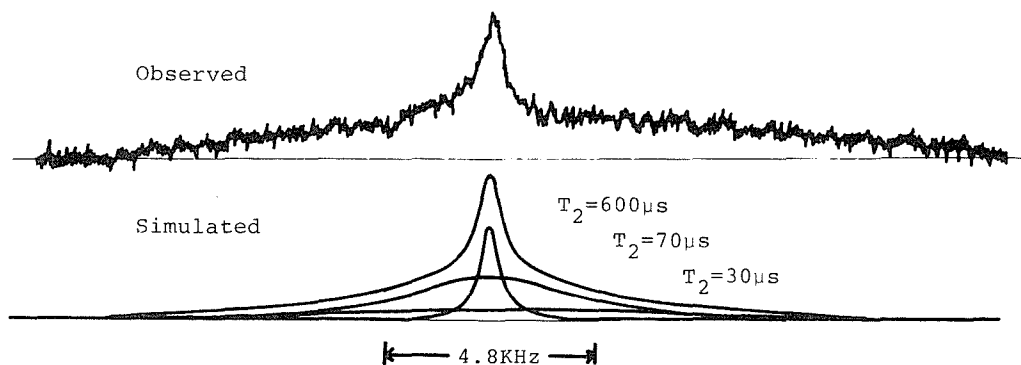


Fig. 6 FT spectrum of TD-PVC at 450°C with sweep width of 24 KHz

4 結 論

分解能の良い磁場を用いて PVC の熱分解残渣のプロトンス NMR スペクトルを観測すると、ポリエンが次々と環化して行く過程が温度の上昇と共に明白に観測された。450°C でのフーリエスペクトルの線形の解析から 3 つの T_2 成分が判明し、液晶の成長が認められた。スピン-格子緩和時間の温度変化の実験から熱分解過程での PVC の T_1 に見られる 2 つの極小値はそれぞれ脱塩化水素の開始点近傍と高温での結晶成長過程 (炭化) への転化を示し、1 つの極大値は 300°C にあり脱塩化水素した残渣のランダムな架橋による分子運動の束縛を示している。そして温度の上昇と共に分子運動が活発化して切れはじめてきたことを示している。

以上の如く高温において NMR を分解能のよい磁場で観測すると、今迄得られていない熱分解反応過程の動的構造変化を容易に追跡できることが出来る。以上の結果を観測周波数 (ω) の領域からながめると高分解能 NMR (ω_n) と広巾 NMR (ω_w) の中間に存在する新しい (ω_m) の領域にあることが示される (図 7)。この様な実験的手段を用いることにより NMR における新しい分野一つを開拓することが可能となった。

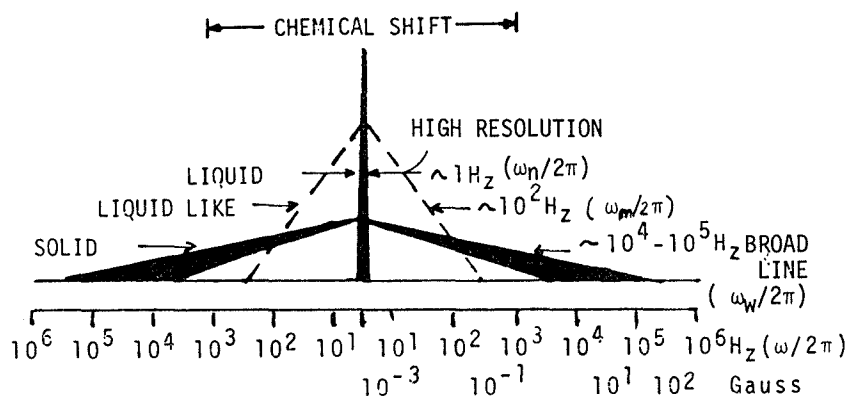


Fig. 7 Frequency domain spectra for ^1H proton.
40MHz, $H_0=10^4$ Gauss.

本研究は 1978 年 9 月日本化学会秋季大会 (於札幌) 及び 1979 年 4 月日米化学会合同年会 (於ホノルル) に於いて発表した。

謝辞 本研究を行なうにあたり次の方々に御協力を得たことを心から感謝致します。電磁石の改良 (ポールピース交換) には理学部化学第二学科液体化学講座及び工学部石炭系実験施設の御協力を得た。スペクトルのシュミレーションは宮沢邦夫君の作成したプログラムによって行なった。予備実験に用いた試料の PVC は相馬純吉教授より頂いた。

文 献

- 1) J. D. Brooks and G. H. Taylor, Carbon 3 185 (1965)
- 2) S. Shimokawa et al., Nippon Kagaku Zasshi (Jour. Chem. Soc. Japan) 2016 (1973)
- 3) S. Shimokawa et al., 第 19 回 NMR 討論会要旨集 p. 235-238 (1980)
- 4) S. Shimokawa 未発表