



Title	高温高圧 <sup>13</sup> C, <sup>1</sup> H-NMR装置の試作
Author(s)	下川, 繁三; Shimokawa, Shigezo; 山田, 英二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 116, 93-98
Issue Date	1983-10-31
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41808">https://hdl.handle.net/2115/41808</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	116_93-98.pdf



## 高温高圧 $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -NMR 装置の試作

下川 繁三 山田 英二

(昭和 58 年 6 月 30 日受理)

### A High Temperature, High Pressure $^{13}\text{C}$ , $^1\text{H}$ -NMR Apparatus

Shigezo SHIMOKAWA and Eiji YAMADA

(Received June 30, 1983)

#### Abstract

Internally heated, high-pressure, high-temperature  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR apparatus for work in a temperature range from 293 to 823K and a pressure range from 0.1 to 100 MPa is reported. The sample cell has a capillary opening and the vessel was pressurized by inert gas. From the measurements of  $^{13}\text{C}$  spectra of residue of thermal degradation of poly (vinyl chloride), the process of the polycondensation of rings was directly observed. These results show that the  $^{13}\text{C}$  spectra contain more clear information than the corresponding proton spectra.

#### 1. 序 論

高圧 NMR は古くから固体物性の研究手段として用いられて来た<sup>1)</sup>。液体を対象とする高圧高分解能 NMR は此の 10 年程前より発展されて来た新しい研究分野である<sup>2)-6)</sup>。しかし高温の条件での高圧 NMR は実験上の難かしさもあってわずかに Jonas<sup>7)-9)</sup>らと Warren<sup>10)</sup>らによって研究されているのみであった。そこでは臨界点附近での輸送現象や液体金属の性質のみが扱われた。我々の興味の一つは有機物あるいは高分子の高温での性質であり、特に熱化学反応、熱溶融性高分子液体の液晶化や炭化機構を知ろうとすることにある。すでに我々は此の目的のために高温高分解能 NMR を試作し<sup>11), 12)</sup>、塩化ビニル (PVC) や化石燃料等<sup>13)-15)</sup>の熱分解過程に応用した。又前報<sup>16)</sup>に於いて外熱型の高温高圧  $^1\text{H}$ -NMR 装置を開発し最高 823 K, 30 MPa の温度と圧力の範囲で合成高分子や天然高分子の熱分解反応過程の追跡に適用して見た。 $^1\text{H}$ -NMR はその線巾の変化や緩和測定から液化や炭化過程に関する有力な知見をもたらした。しかしながらプロトンの化学シフトの大きさから来るスペクトル線の分離の悪さのため、シフトからの明確な情報は得られなかった。観測磁場の強度を上げるとスペクトルの分離はそれに比例して良くなるが、これは今の処ほとんど不可能に近い。これに対して  $^{13}\text{C}$  核の NMR はその化学シフトがプロトンの凡そ 20 倍もありスペクトルの分離は極めて良い。本研究では  $^1\text{H}$ -NMR の此の種の欠点を除いてより正確な情報を得ることを目的として高温、高圧  $^{13}\text{C}$ -NMR を試作した<sup>17)</sup>が今回はさらにこの装置を拡張し、内熱型、高温、高圧  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR にシステムを向上させた。ここではそのシステムの詳細について報告する。主に  $^{13}\text{C}$  スペクトルについて述べる。

## 2. 実験装置の構成と組立

第1図は本装置のブロックダイヤグラムを示す。此の装置は磁極間隔 6 cm の高分解能電磁石と  $^{19}\text{F}$  外部ロックシステム、及び不活性ガスによる加圧系と接続出来る内部加熱式のチタン合金圧力容器とから出来ている。圧力はブルドンゲージで読み取ることが出来る。 $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数は 9.6 MHz、プロトンのデカップラーは 38.26 MHz である。 $^{19}\text{F}$  の外部ロック周波数は 36.0 MHz。分光器の本体は Bruker SXP 4-100 パルス FT 分光器を用いた。耐圧プローブを用いた場合の分解能はプロトンの半値巾で 3.5 Hz と得た。試料の回転はしていない。第2図は高圧プローブを示す。RF リード線、ヒーター線は容器の下部より導入されている。本耐圧容器は 100 MPa 以上で動作させることが出来るが、此の実験では 30 MPa に限定した。その理由はバルブとゲージの耐圧の制限による。耐圧容器の外側はアルミニウム製の冷却器により水冷されている。プローブの外側はほぼ室温に近い温度に保持される。耐圧プローブの内径は 20 mm でヒーターは 10 mm の石英管に 0.35 mm の純ニクロム線を無誘導巻きにして磁界の生ずるのを最小にした。共振コイルは 10 mm の耐熱ガラスに巻いた。試料セルは 8 mm 径で容積は凡そ 1.2 ml である。セルの上部は毛管状になって開放されている。プローブの温度分布は横河2575デジタル温度計であらかじめ測定した。測定温度の誤差は 723 K で  $\pm 1$  K である。試料の加熱は直流安定化電源により供給し、時間を指定出来るトリガーパルスによって RF パルスとヒーター電流が交互にゲートされる様になっている。此のためヒーター電流によって生ずる磁場の不均一性の増加は最小限におさえられて、観測スペクトルは極めて良好に得ることが出来た。 $^{13}\text{C}$  スペクトルは通常 100~400 回の積算を必要とする。低い感度の場合には S/N 比改善のため 400~2000 回の

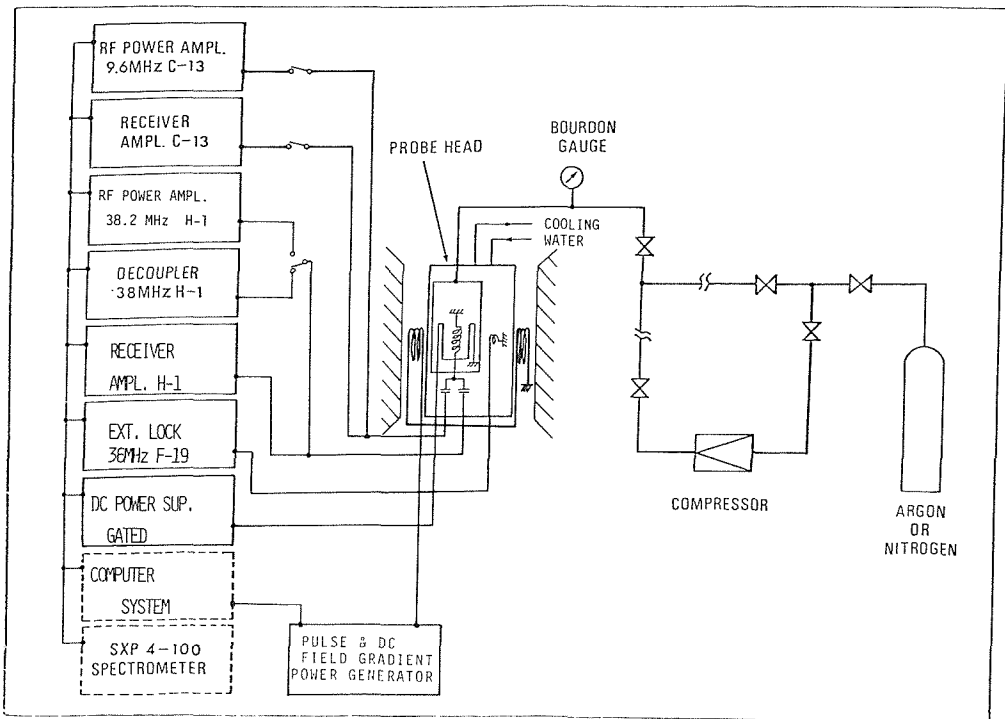


Fig. 1 Block diagram of a high-temperature and high-pressure  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR Apparatus. .....denote Bruker spectrometer units.

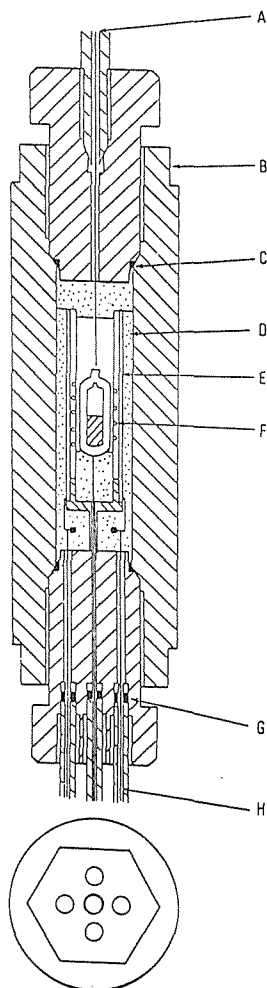


Fig. 2 High-pressure vessel of titanium alloy of internal heating type. A, thermocouple; B, titanium alloy vessel; C, copper sealing washer; D, quartz wool; E, heater; F, rf coil; G, Teflon and copper sealing cones; H, Teflon tube

積算を行なった。長時間の積算には  $^{19}\text{F}$  外部ロックシステムが有効に働いて磁場の安定化に役立った。積算中の磁場のドリフトは周波数で見て  $\pm 1\text{Hz}$  以内である。昇温等によってロック信号が変化する様なことは全く認められなかった。上図には分解能調整用の純液体が封管中に見える。

第3図に示す様にゲート回路により昇温又は保温中は A の時間 DC 電流を流し、サンプリングの時は静磁場を (D-A) 時間保ち B 時間後に RF パルスを加える。その FID は緩和の時定数で C 時間持続し此の間 FID の信号をコンピューターにため込み、次の A 時間に又ヒーターを加える。(D-A) の時間はほぼ 1sec 程度であり A の時間に比べると十分短い。温度はあらかじめ測定条件で補正した。耐圧容器内にある試料の分解能は液体の場合は、デカップラーコイルに 38MHz のパルス化した RF を入れてその FID の減衰時間から決めた。室温で固体の試料はプローブ中の試料が高温で溶けたときに前述と同様の方法で分解能を調べ調整した。我々の経験によれば外部ロックの周波数が同じである場合には分解能に大差はなく、試料自身の線巾に由来

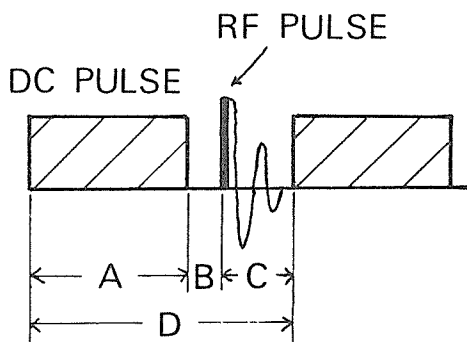
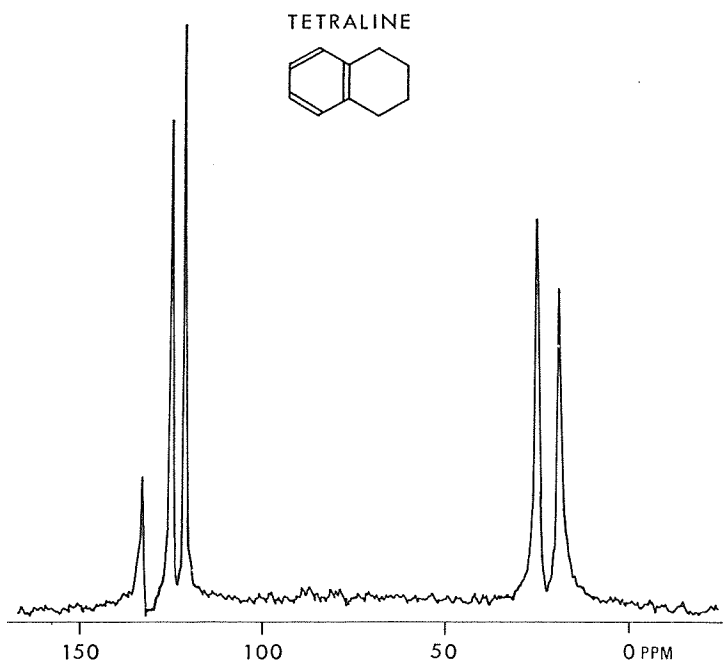


Fig. 3 Pulse sequence of rf and dc current

Fig. 4  $^{13}\text{C}$  spectrum of tetraline at 9.62 MHz (293 K, 10 MPa)

するが多かった。第4図は293K, 10 MPaで取ったテトラリンの $^{13}\text{C}$ スペクトルである。此のスペクトルの分解能(半値巾)は10 Hzですべての炭素シグナルが分離して出現した。これを見ると判る様にプロトンに比べて $^{13}\text{C}$ のシグナルはよく分離して多くの情報を提供してくれる可能性が生じた。高温に於ては高分子の熱分解などにより線巾の広がりや、ラジカルの生成による巾の増大などが重なって来ることが予想される。しかしながら $^{13}\text{C}$ シグナルの広い分離能力によって化学種(官能基)の帰属が容易に行なわれることが期待出来る。 $^1\text{H}$ による総合分解能は3.5 Hzで $9 \times 10^{-8}$ である。

### 3. 結果と考察

すでに報告した様<sup>18)</sup>に一般に有機物の炭化過程の追跡にはPVCの熱分解残渣(TD)を用いるのが最も適切な方法の一つである。その理由はTD-PVCは脱HCl反応によってすべてがポリエン型から転化して溶けることが知られている。そして温度の上昇と共に環の縮合が進み液晶の

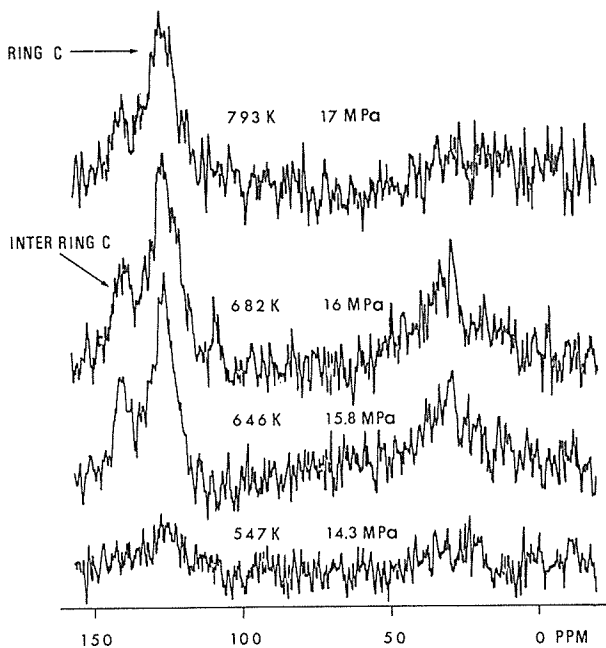


Fig. 5 Temperature and pressure dependence of  $^{13}\text{C}$  spectra of TD-PVC

生成が認められる。プロトンの高温高圧 NMR でこの様子を見ると芳香族と脂肪間は 5.5 ppm のためスペクトルの線巾に比べて分離が悪く、芳香環の多環化に関するより詳細な考察をすることは難かしい。それ故プロトン NMR では線巾の広がりから求める液晶の生成機構と緩和時間による運動性の探求以外は十分な情報は得られ難い。第 5 図は各温度と圧力における  $^{13}\text{C}$  スペクトルを示す。炭素の化学シフトはプロトンに比べて凡そ 20 倍以上であるから我々の観測磁場でも十分分離して見ることが出来る。あらかじめ脱 HCl 処理をした TD-PVC はすでに 646 K で芳香環に二つのピークが出現した。低磁場側は縮合環の分子間の炭素で明らかに環が重合していることがシフトより認められた。803K, 17MPa でも二つのシフトを示す信号は依然として残っている。この様にシフトの異なる芳香環の炭素が出現することは、次の様に考えられる。即ちプロトンに比べて  $^{13}\text{C}$  のシフトが 20 倍も大きいこと、又此の温度域ではプロトンに比べて線巾の広がりが少ない。これは  $^{13}\text{C}$  の存在が 1% ( $10^{-2}$ ) で  $^{13}\text{C}$  核に寄与する熱分解で生成したラジカルの効果が見かけ上  $10^{-2}$  程度少ないと云うことが考えられる。このため線巾に寄与する緩和の効果はうすめられる。

第 6 図は直鎖状ポリエステルを同様に 793 K, 17 MPa まで観測したスペクトルである。ポリエステルは常温では固体で通常の方法ではスペクトルは観測されない。541 K, 12 MPa で軟化して来ることが判る。583 K, 13 MPa ではカルボニル、芳香環、脂肪族の炭素が観測された。596 K, 13 MPa ではこれ等の炭素は非常にシャープである。このことはポリエステル分子が熱分解によって比較的 low molecular weight 化していることが判り、且此の温度での活発な分子運動を示している。722 K, 14 MPa ではメチレンに比べてカルボニル炭素の強度が減少している。これは昇温と共に

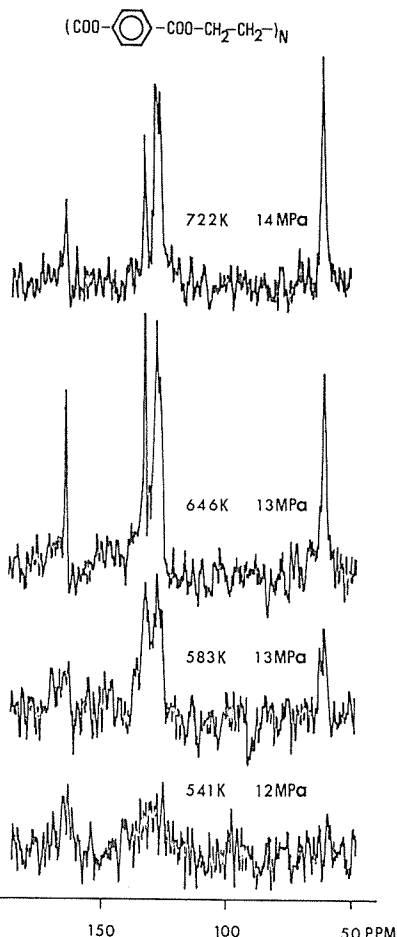


Fig. 6 Temperature and pressure dependence of  $^{13}\text{C}$  spectra of polyester

に重合が進行していることを示している。PVC の場合に比べてスペクトル線が鋭いのは、ラジカル量が少ないかあるいはその寿命が極めて短かいためと考えられる。鋭いシグナルから見て、此の物質は此の温度域で液晶化はしていないと考えることが出来る。

#### 4. 結 論

高温高圧  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR 装置を試作し数種のポリマーの熱分解過程を観測した。823 K, 25 MPa 迄の温度と圧力を用いて  $^{13}\text{C}$  スペクトルを観測した処 TD-PVC の縮合が直接検知出来た。分解能は  $9 \times 10^{-8}$  (プロトン) を得た。本装置は  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  のいずれの核にも適用出来て特に熱分解反応<sup>19)</sup>, Diels-Alder 反応<sup>20)</sup>や、超臨界域の輸送現象<sup>21)</sup>の研究にも用いることが出来、今後広い領域への応用が可能となるであろう。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、神田勇一氏（伊久間 K.K.）には本研究の初期の段階から協力を頂き、特に 2 年間にわたる開発研究に対して経済的援助を頂いた。ここに厚く御礼致します。

#### 参 考 文 献

- 1) G. B. Benedek, "Magnetic Resonance at High Pressure," Interscience publishers, New York (1963).
- 2) J. Jonas, Rev. Sci. Instrum. **43**, 643 (1972).
- 3) H. Yamada, Chem. Lett., 747 (1972).
- 4) J. V. Jouanne and J. Heidberg, J. Magn. Reson. **7**, 1 (1972).
- 5) J. G. Oldenzel and J. J. Trappeniers, Physica A **82**, 565 (1976).
- 6) A. E. Merbach and H. Vanni, Helv. Chim. Acta **60**, 1124 (1977).
- 7) T. H. DeFries and J. Jonas, J. Magn. Reson. **35**, 111 (1979).
- 8) W. J. Lamb and J. Jonas, J. Chem. Phys. **74**, 913 (1981).
- 9) W. J. Lamb, G. A. Hoffman, and J. Jonas, J. Chem. Phys. **74**, 6875 (1981).
- 10) U. El-Hanay and W. W. Warren, Jr. Phys. Rev. Lett. **34**, 1276 (1975).
- 11) S. Shimokawa and E. Yamada, Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Prepr., **20**, 685 (1979).
- 12) S. Shimokawa and E. Yamada, 北大工学部研究報告 **102**, 155 (1981).
- 13) T. Yokono, K. Miyazawa, Y. Sanada, E. Yamada, and S. Shimokawa, Fuel **58**, 237 (1979).
- 14) K. Miyazawa, T. Yokono, Y. Sanada, E. Yamada and S. Shimokawa, Carbon **19**, 143 (1981).
- 15) 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.
- 16) S. Shimokawa and E. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn., **56**, 412 (1983).
- 17) S. Shimokawa and E. Yamada, J. Magn. Reson, **51**, 103 (1983).
- 18) S. Shimokawa, Y. Ohno, J. Sohma, H. Hirano, and K. Endoh, Nippon Kagaku Kaishi (J. Chem. Soc. Jpn.) **10**, 2016 (1973).
- 19) S. Shimokawa, E. Yamada, S. Iyama, T. Yokono, and Y. Sanada, Carbon, in press.
- 20) S. Shimokawa and E. Yamada, Bull. Chem. Soc. Jpn. in press.
- 21) S. Shimokawa and E. Yamada, 投稿中