

【技術資料】 NMR による PEEK の酸劣化構造解析

概要

ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)は高耐久性を特長とするスーパーエンジニアリングプラスチックの一種ですが、硝酸を用いた浸漬加熱試験により GPC 測定で劣化の進行が確認されました(T2429 参照)。

そこで本資料では硝酸劣化した PEEK のポリマー分子構造を、高感度 NMR 装置(700MHz, 5mm Cryo プローブ)を用いた溶液 NMR により解析した結果について紹介します。

分析方法・分析装置

- ・分析方法 : 拡散フィルター¹³C NMR, ¹H-¹³C LR-HSQMBC
- ・分析装置 : 700MHz NMR, 5mm Cryo プローブ

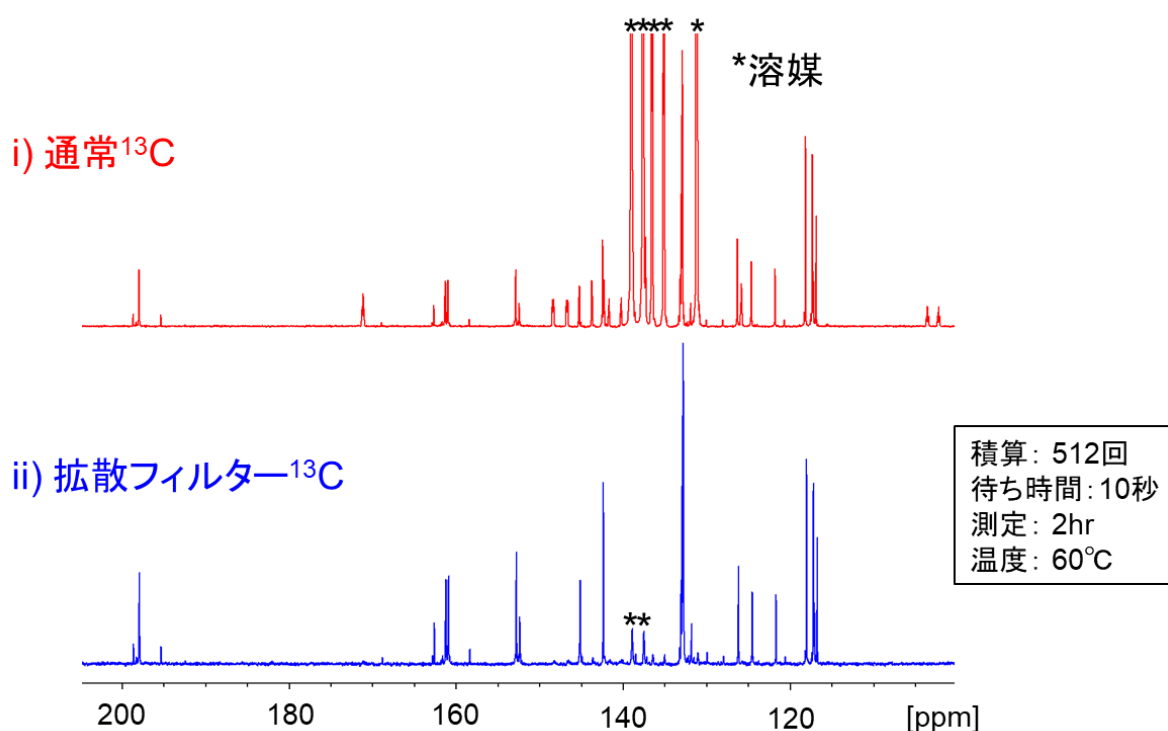
試料

PEEK(50%硝酸、50℃浸漬加熱品)7%溶液(PFP/1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂=2/1, v/v)

結果

1) 拡散フィルター¹³C NMR によるポリマー成分の選択的検出

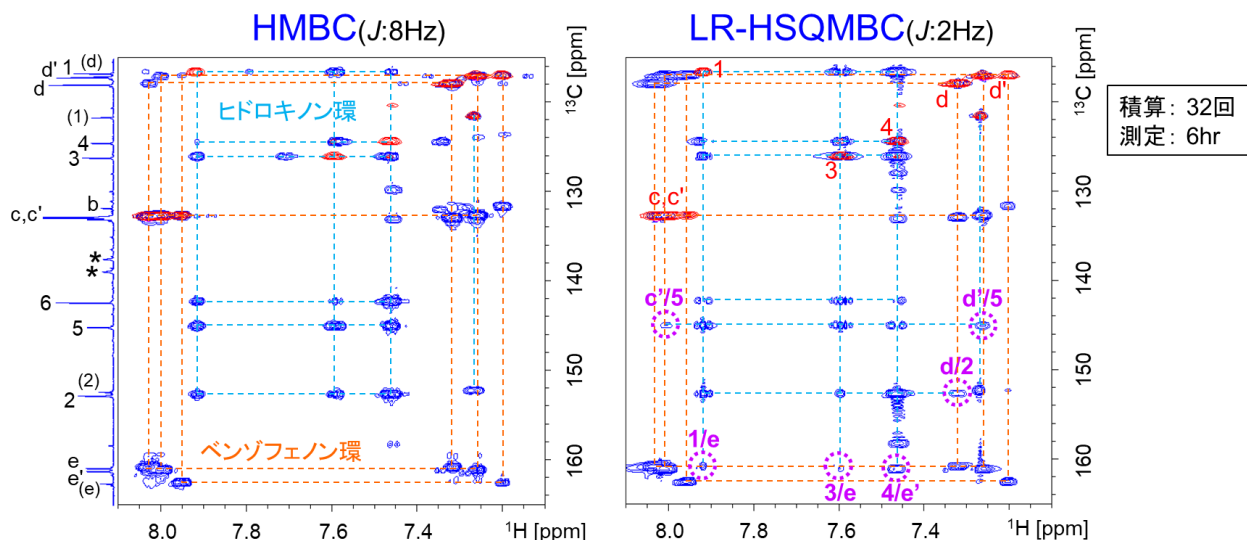
試料の通常 ¹³C NMR および拡散フィルター¹³C NMR スペクトルを図 1 に示します。通常測定では溶媒や分解物等の低分子由来ピークとの重複により複雑なスペクトルが検出されましたが、拡散フィルター測定(T2323 参照)のパラメータを適切に調整することで、ポリマー成分の選択的検出が可能です。



【図 1】 試料の i) 通常 ¹³C NMR および ii) 拡散フィルター¹³C NMR スペクトル

2) ^1H - ^{13}C LR-HSQMBC による構造同定

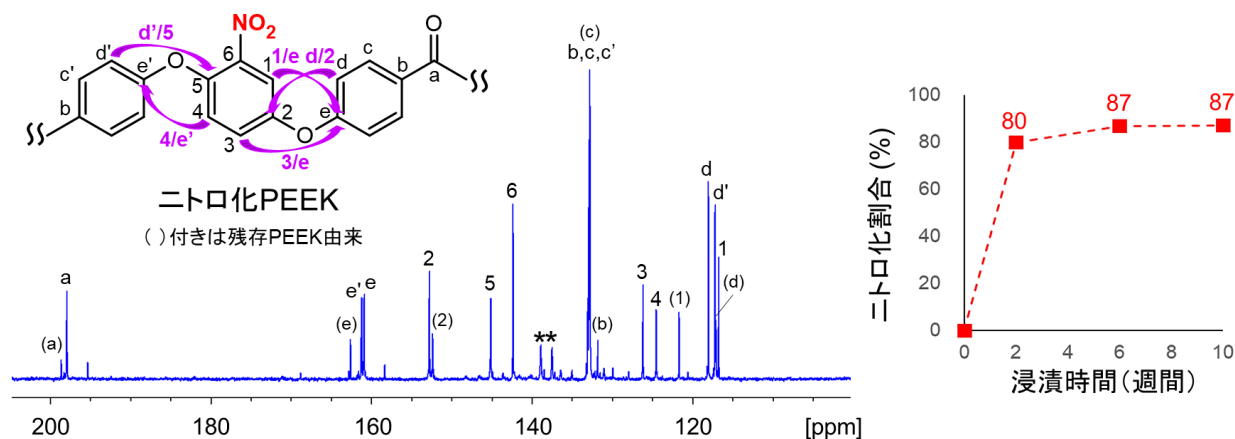
図 1 の各ピークを各種二次元測定 (^1H - ^{13}C HSQC, HMBC, LR-HSQMBC) により帰属しました(図 2)。PEEK の構造上、一般的に用いる HMBC では芳香環内の相関(図 2 の点線で繋いだ格子状のピーク群)のみ検出され完全な構造同定が困難でした。そこで、遠距離結合を観測可能な LR-HSQMBC(T2110 参照)を用いた結果、新たに隣接モノマー間の相関(図 2 右側の紫点線で囲んだピーク)の検出に成功しました。



【図 2】試料の HMBC および LR-HSQMBC スペクトル(いずれも HSQC(赤)との重ね書きで示しました)

図 2 の帰属を拡散フィルター ^{13}C NMR スペクトル上に示しました(図 3 左側)。硝酸劣化した PEEK の主成分としてヒドロキノン部がニトロ化されたポリマー構造が同定されました。また、 ^{13}C 定量測定の積分値よりニトロ化割合を算出した結果(式 1)、6 週経過時点(ニトロ化割合 87%)で頭打ち傾向でした(図 3 右側)。

$$\text{ニトロ化割合 (\%)} = \frac{(\text{ニトロ化 PEEK の積分値})}{(\text{ニトロ化 PEEK の積分値}) + (\text{残存 PEEK の積分値})} \times 100 \quad (\text{式 1})$$



【図 3】拡散フィルター ^{13}C NMR スペクトルに対する帰属と同定構造およびニトロ化割合の経時変化

まとめ

高感度 NMR 装置 (700MHz, 5mm Cryo プローブ) および NMR 測定の応用技術により PEEK の酸劣化構造解析が可能です。本手法は芳香族系の難溶解性ポリマー (ポリイミド、アラミド、LCP 等) への適用が期待されます。

適用分野：高分子材料、プラスチック

キーワード：エンブラ、難溶解性樹脂、DOSY