

〔総 説〕

固体 ^{19}F -MAS NMR を用いたパーフルオロ高分子のキャラクタリゼーション

龍野 宏人^{*1}・安藤 慎治^{*1}

(受付 2002 年 12 月 13 日・審査終了 2003 年 1 月 20 日)

要 旨 含フッ素高分子は、耐熱・耐寒性、耐薬品性、耐候性などに優れ、難燃性、絶縁性、低摩擦性、非粘着性といった特性を有する機能性に富む材料である。本報では、特異的な物性をもつものの溶媒への溶解性が低く、しかも多様な固体構造を有するために構造解析が困難とされてきたパーフルオロ高分子に着目し、 ^{19}F Magic Angle Spinning (MAS) NMR 法を用いた分子構造分析や固体構造解析に焦点をあてて概説した。まず、固体 ^{19}F MAS NMR の測定原理と MAS の効果について述べ、次いでこの手法を、結晶性のポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン (TFE) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) のランダム共重合体 (FEP)、TFE とパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体 (PFA)、非晶性のパーフルオロポリマー、そしてパーフルオロエラストマーおよびイオノマーに適用して得られた分子構造と分子運動性に関する知見を紹介するとともに、パーフルオロ高分子のキャラクタリゼーション手法としての ^{19}F MAS NMR の有効性についてまとめた。

1 緒 言

含フッ素高分子 (含フッ素樹脂) は一般に耐熱・耐寒性、耐薬品性、耐候性などに優れ、難燃性、絶縁性、低摩擦性、非粘着性といった特性を有する機能性に富む材料である¹⁾。現在市販されている含フッ素高分子は、そのフッ素化の程度と結晶性あるいは機能性によって Table 1 のように分類できる。本報ではこれら含フッ素高分子のうち、1 価の元素としてフッ素のみを含むパーフルオロ高分子 (Perfluoropolymers) に着目し、それらの ^{19}F 核および ^{13}C 核の固体 NMR を用いた分子構造分析や固体構造解析の結果について概説する。

高分子の物性は、その分子構造と分子運動性に大きく依存することが知られている。多くの高分子材料は固体状態で使用されるため、分子構造および分子運動性に関する情報は、固体のままで得ることが望ましい。結晶状態での分子構造の評価には X 線解析が有効であるが、固体 NMR は結晶相のみならず、非晶相に関して詳しい情報が得られるという特長を有している。また、高分子の分子運動性評価に対しては、熱物性と力学物性の測定が一般的であるが、固体 NMR を用いれば広い周波数範囲において非破壊での評価が可能となる。さらに測定法を注意深く選択すれば、得られる情報が高い定量性を

有するため、構造や運動性の異なる相の組成比を決定することができる。

^{19}F 核は天然存在比が 100% であり、しかも磁気回転比が ^1H の 94% と大きいことから、 ^1H 核に次いで NMR の感度の高い核種である。また有機化合物において、 ^1H の化学シフトの変化幅が約 10 ppm であるのに対し、 ^{19}F は 200 ppm 以上に及ぶことから、磁気的環境が異なる核の情報をより詳しく得ることができる。このような理由から ^{19}F は初期の固体 NMR 研究においてもっとも多く用いられた核の一つであったが、交差分極 (Cross Polarization: CP) 法や MAS (Magic Angle Spinning) 法の登場によって、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{29}Si など希少核の固体高分解能 NMR が実用的になると、固体 ^{19}F NMR の測定法の開発や応用は遅れをとることになった。それは ^{19}F に特徴的な大きな化学シフト異方性や同種核間 ($^{19}\text{F}\cdots^{19}\text{F}$) および異核間 ($^{19}\text{F}\cdots^1\text{H}$ など) の強い双極子-双極子相互作用を効果的に消去するために、技術的に難度の高い高速 MAS、広い周波数範囲で有効な多重パルス、近接する ^{19}F と ^1H の信号を分離する高性能のフィルターなどが必要とされたためである。近年、これらの技術的課題が克服され、実用的な装置が市販されるようになったことから研究報告も増加の傾向にあり、この分野の総説も発表されている^{2)~6)}。

^{*1} 東京工業大学大学院理工学研究科 (☎152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Table 1. Representative fluoropolymers

	Partially fluorinated	Perfluorinated
	$\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ PVDF	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-}$ PTFE
Semicrystalline	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_m\text{-}$ ETFE	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_m\text{-}$ FEP
	$\text{-(CFCl-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ PCTFE	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_m\text{-}$ PFA
Amorphous	$\text{-(CF(CX}^{(b)})\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-(CH(OR}^{(c)})\text{-CH}_2\text{)}_m\text{-}$ LUMIFLON	$\text{-(CF}_2\text{-CF(CF}_2\text{O-CF}_2\text{)-CF}_2\text{)}_n\text{-}$ CYTOP
Elastomer	$\text{-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_m\text{-(Z}^{(d)})\text{-}$ Viton	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-(CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_m\text{-(Z}^{(d)})\text{-}$ Kalrez
Ionomer		$\text{-(CF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)-CF}_2\text{)}_n\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_m\text{-(OCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-)\text{-}$ Nafion

^{a)} Perfluoroalkyl group, mainly C₃F₇. ^{b)} F or Cl. ^{c)} Alkyl groups terminated by H, OH, or COOH. ^{d)} Crosslinking point.

2 固体試料に特徴的な相互作用とその平均化

2.1 化学シフト異方性

外部磁場中におかれた核が受ける“有効磁場”の大きさは、核の周囲の電子密度に依存するため、複数の核が異なった磁気環境にあれば、それぞれは異なった磁気しゃへい定数（化学シフト）を有する。一般に核の近傍の電子分布は球対称ではなく、¹³Cや¹⁹Fのように2p電子を有する場合は電子分布の異方性が顕著であるため、有効磁場も異方的となる。分子運動が停止あるいは拘束されている場合、単結晶や配向試料でない限り、分子は磁場に対してランダムに配向しているため、化学シフトにも分布が生じる。溶液中においてはNMRの観測時間よりも速い分子運動によってこの異方性が平均化されるので、化学シフトは等方平均値が観測されるが、固体試料では粉末パターンと呼ばれる幅広の信号が観測される。粉末パターンは核近傍の電子分布の異方性に関する情報を含む点で重要であり、ここから得られる化学シフトテンソルの三つの主値とそれぞれの方向性は、分子の立体構造（コンホメーションやコンフィグレーション）や凝集状態（結晶での充填様式や配向）を強く反映することが知られている。しかし、磁気しゃへい環境の異なる複数の核の信号が重なると、スペクトルの分離は困難となる。MAS法は、ローターと呼ばれる試料管を外部磁場に対して54.7°（Magic angleと呼ばれる）傾けた軸の回りに高速で回転させることにより、化学シフトの異方性を消去（あるいは低減）し、化学シフトを等方平均値と

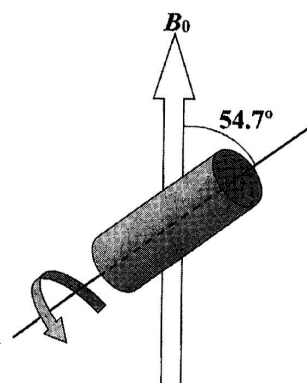


Fig. 1. Schematic illustration of magic-angle sample spinning (MAS).

して得る手法である（Fig. 1）。これは化学シフト異方性に $(1-3\cos^2\theta)$ の項（ θ は磁場と回転軸のなす角であり、 $\theta=54.7^\circ$ でこの項はゼロとなる）が含まれることを利用している。Fig. 2にMASの回転数を変えて測定したリン灰石（Fluoroapatite）の¹⁹F MASスペクトル⁹⁾を示す。StaticはMASを行わない場合の粉末パターンであり、回転数の増加とともに信号は急速に先鋭化している。ここで、周波数単位で表した化学シフト異方性よりもMAS回転数が小さな場合には、この相互作用は完全には平均化されず、等方平均信号（約70 ppm）からMAS回転数の整数倍だけ周波数の異なる位置にスピニングサイドバンド（Spinning Side Band：SSB）が出現する。なお、等方平均信号は、どの回転数でも同じ共鳴位

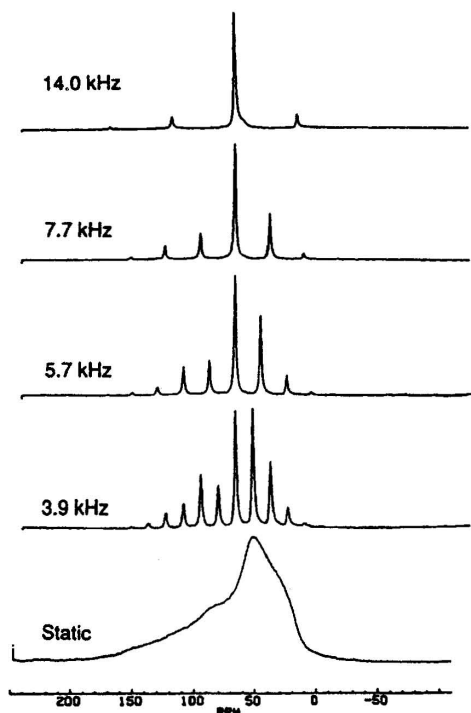


Fig. 2. ^{19}F MAS NMR spectra of fluoroapatite as a function of spinning rate. The large static linewidth (bottom) mainly originates from a significant contribution from the chemical shift anisotropy⁹⁾ (Copyright permission from the Academic Press).

置に現れることから判別が可能である。 ^{13}C の場合、観測周波数が ^1H の約1/4と低いため4~5 kHzのMASによりSSBを効果的に抑えることができるが、 ^{19}F の場合、化学シフト異方性が ^{13}C と同程度かそれよりも大きく、しかも観測周波数が ^1H に近いため、分子運動が拘束されている試料の高分解能のNMR信号を得るためには、通常10 kHz以上のMASが必要となる。現在では30 kHz以上のMASが可能なプローブが市販されている。

2.2 同種核間双極子-双極子相互作用

化学シフト異方性と並んで、同種核間あるいは異種核間の双極子-双極子相互作用も高分子の固体NMRスペクトルを幅広にする原因の一つである。スピン量子数がゼロでない（したがってNMR活性な）核スピンは双極子モーメントをもち、隣接する核スピンの局所磁場を与える。この局所磁場は、核間の距離、二つの核の双極子モーメント、そして核間ベクトルと磁場のなす角によって規定される。パーフルオロ高分子の固体NMRでも問題となるのは、双極子モーメントが大きくしかも空間的に近接することが多い $^{19}\text{F} \leftrightarrow ^{19}\text{F}$ 間の同種核間相互作用である。例えば、 $-\text{CF}_2-$ についてその運動が停止している場合、その双極子相互作用の大きさは約11 kHzとなる。幸いなことにこの相互作用もスペクトルの広幅

化に重要な低次の成分は $1 - 3 \cos^2 \theta$ の項をもつため、10 kHz以上の高速MASにより消去あるいは低減することが可能である。なお、化学シフト異方性の場合と同様、MASの回転数がこの相互作用より小さな場合にはSSBが観測される。したがって、通常パーフルオロ高分子のMASスペクトルで観測されるSSBには、化学シフト異方性と双極子-双極子相互作用の両方の寄与が含まれている可能性がある。

同種核間の双極子-双極子相互作用は、MASではなく“多重パルス”と呼ばれるスピン空間での等方回転によっても平均化することができ、この手法は高速MAS技術が実用的となるまでしばしば用いられた。ただし、多重パルス法では化学シフト異方性が平均化できないことから、低速MASと多重パルスを組み合わせたCRAMPS (Combined Rotation And Multiple Pulse Spectroscopy) と呼ばれる手法を用いるのが一般的である。なお、エラストマーやガラス転移温度(T_g)以上での半結晶性高分子の非晶部については、活発な分子運動によって双極子-双極子相互作用の自発的な平均化が起こっている場合が多く、このようなときには低速のMASだけでも先鋭化した信号が得られる。

3 パーフルオロ高分子に対する構造研究

3.1 PTFE

ポリエチレンの水素をすべてフッ素に置換した構造をもつポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、もっとも代表的なパーフルオロ高分子である。高い結晶性（結晶化度約90%）と高いフッ素含有率（76 wt%）は、 ^{19}F 核間の双極子-双極子相互作用が非常に強いことを意味しており、しかも分子運動による平均化がほとんど期待できないため、高分解能のNMRスペクトルを得ることは永らく困難であった。含フッ素高分子の ^{19}F 高速MASスペクトル（16.8 kHz）を最初に観測したのはDecら（'86年）⁷⁾であるが、彼らは $-\text{CFCl}-\text{CF}_2-$ を主要な連鎖とするKel-Fを観測したのみで、PTFEのスペクトルを報告していない。最初のPTFEの高分解能スペクトルは、'91年Harrisら²⁾によりCRAMPS法を用いたものが報告されている（Fig. 3）。一方、PTFEの $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MASスペクトルは高速MASや多重パルスを必要としないため、'79年Flemingら⁸⁾により得られている。Fig. 4に示すように、 $-155 \sim -8^\circ\text{C}$ の低温域で観測される先鋭化した信号の線幅が、 24°C 以上で2~3倍となっているが、これは 19°C で起こる結晶の1次転移（三斜晶13/6ヘリックスから六方晶15/7ヘリックスへ）に伴う分子軸回りの回転運動を反映したものと述べられている。

PTFEは苛酷な環境のもとでも優れた特性を有することから、宇宙空間で使用できる数少ない高分子材料の一つであり、古くから高エネルギーの電子線や γ 線によ

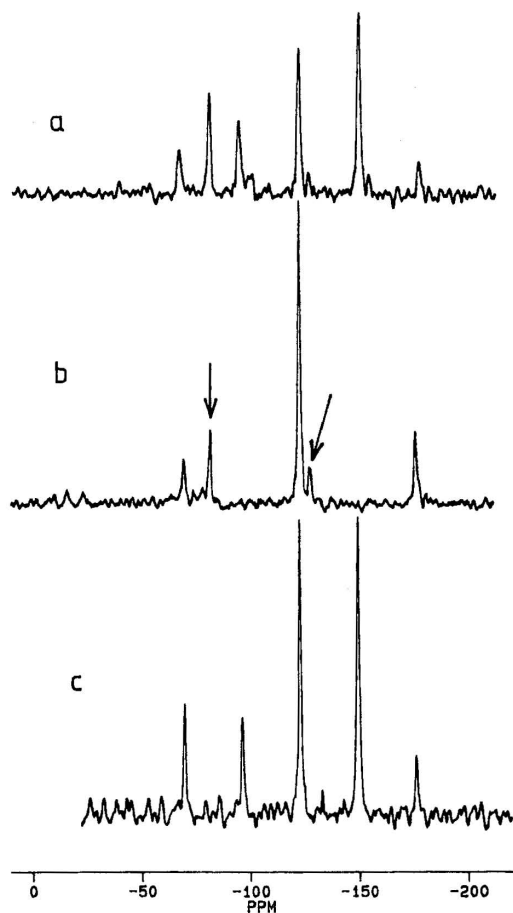


Fig. 3. ^{19}F CRAMP spectra of short- and long-chain PTFE²⁾. (a) $\text{C}_{20}\text{F}_{40}$ with spinning at 2.6 kHz, (b) $\text{C}_{20}\text{F}_{40}$ with spinning at 5.1 kHz, and (c) highly pure, highly crystalline long-chain PTFE with spinning at 2.5 kHz. Chain-end signals are indicated by arrows in (b) (Copyright permission from the American Chemical Society).

る分子構造への影響が調べられてきた。Lovejoy ら^{10), 11)} は、さまざまなパーフルオロ高分子について電子線照射による熔融粘度の変化を比較し、(1) 粘度の低下は、分子鎖の開裂により生じたラジカルが立体障害（第2級あるいは第3級ラジカルの場合）や低い分子運動性のために再結合せず、低分子量化した結果である、(2) 粘度の上昇は、高い分子運動のもとで $-\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ と $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_2\cdot)\text{CF}_2-$ の再結合が優位に進み架橋した結果である、と結論づけた。なお(2)は $-\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ と $-\text{CF}_2\text{C}(\text{FCF}_2\cdot)-$ の反応も含め、Y型（あるいはT型）架橋と称される^{12)~14)}。PTFEに対する電子線照射の影響は、熱的・力学的特性などの観点からも調べられ、融点（約327℃）以下では分解反応が、融点以上では架橋反応が優位に進行し、また350℃を超えると熱分解反応が促進されると報告されている^{12)~16)}。PTFEへの電子線照射による架橋構造形成の考えは、これまでも広く受け入れられてき

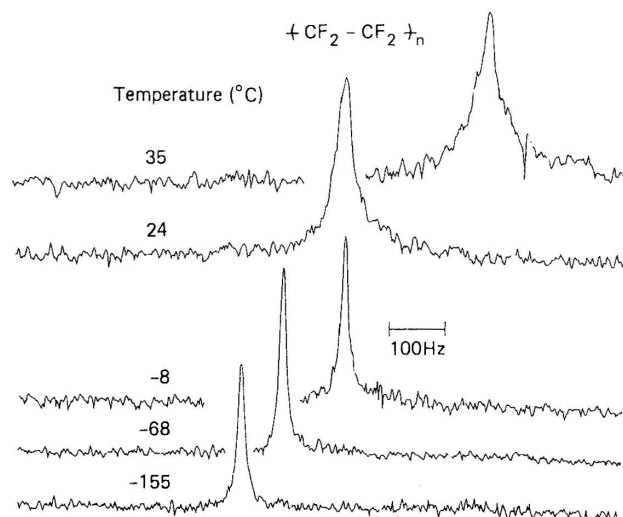


Fig. 4. $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS spectra of PTFE as a function of temperature⁸⁾. The contact time used was 5.0 ms, and the ^{19}F decoupling field was 89 kHz in each case (Copyright permission from the American Chemical Society).

たが、架橋部位である $-\text{CF}-$ 基の存在を分光学的に初めて示したのは ^{19}F MAS NMRを用いたKatoh ら¹⁷⁾の報告と考えられる。彼らは340℃で熔融させたPTFEに対しアルゴン雰囲気下で電子線を照射すると、 $-\text{CF}-$ や $-\text{CF}_3$ に帰属される新たな信号が現れることを見だし、架橋部位に相当する $-\text{CF}-$ 信号の全信号に対する強度比から、架橋密度および架橋点のG値（物質が吸収したエネルギー100 eV当たりの、反応生成物の収率を表す指標）を算出した。その結果、架橋密度は照射量とともに増加するのに対し、架橋効率を指すG値は2 MGyで極大となると報告している。その後、FuchsとScheler¹⁸⁾は、真空下365℃で熔融PTFEに対する電子線照射を行いFig. 5に示す ^{19}F 高速MASスペクトル（35 kHz）を得ている。彼らは $-\text{CF}-$ 信号が、架橋点だけでなく側鎖分岐点の寄与も含むことを考慮して、後者が側鎖末端の $-\text{CF}_3$ または $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ と1対1で対応することから両者の寄与を分離し、結果として照射量が増すにつれ架橋数も増大するというKatohらと同様の結論を得ている。また彼らは、真空下室温で電子線を照射したPTFEのスペクトル（Fig. 6b）も得ている。Fig. 5との対比から明らかなように $-\text{CF}-$ 信号を識別することはできず、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 信号のみが現れていることから、室温では分子運動性の不足により架橋ではなく分解反応が進行することを確認している。

上述のように、PTFEやその関連高分子の ^{19}F NMRスペクトルは、高速MAS法を用いれば比較的容易に得られるが、これらの固体 ^{13}C NMRの高分解能化にはやや工夫を要する。Liu ら¹⁹⁾により測定されたPTFEの ^{13}C

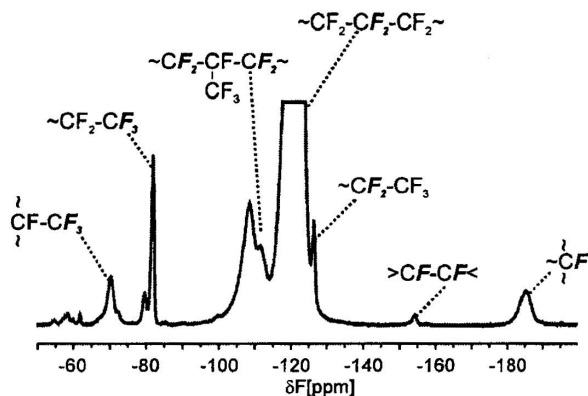


Fig. 5. ^{19}F MAS spectrum of PTFE irradiated at 365 °C with a radiation dose of 3 MGy⁽¹⁸⁾ (Copyright permission from the American Chemical Society).

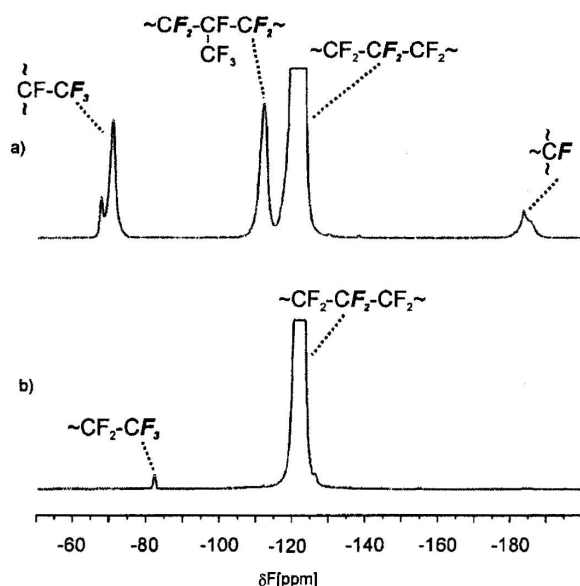


Fig. 6. ^{19}F MAS spectra (a) of FEP with a comonomer content of 8% and (b) of PTFE irradiated at room temperature at a radiation dose of 1 MGy⁽¹⁸⁾ (Copyright permission from the American Chemical Society).

NMR スペクトルを Fig. 7 に示す. (a) と (b) の比較から, MAS 回転数の上昇により分解能は向上するが, ^{19}F - ^{13}C 間の双極子相互作用やスカラー相互作用は消去しきれないことがわかる. しかし ^1H - ^{13}C CP/MAS で通常用いられる広帯域デカップリングを ^{19}F に対して行くと (c), MAS との干渉により信号が得られない. そこで, 試料回転に同期させた多重パルスを用いてデカップリングを行い (d), 極めて先鋭化した ^{19}F - ^{13}C CP/MAS スペクトルを得ている.

3.2 PTFE 状プラズマ重合膜

PTFE は非常に低い誘電率 (1 MHz で約 2.1) を示す

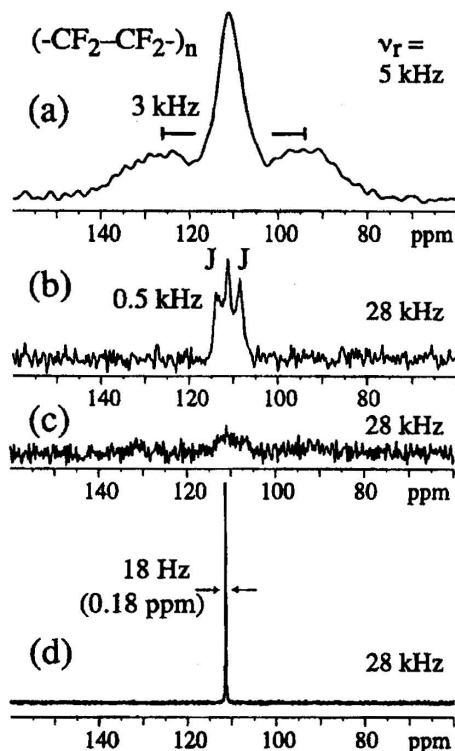


Fig. 7. ^{19}F - ^{13}C CP/MAS spectra of PTFE under various decoupling conditions⁽¹⁹⁾, (a) standard continuous-wave dipolar decoupling at a spinning rate of $\nu_r = 5$ kHz. (b) fast-MAS ($\nu_r = 28$ kHz) ^{13}C MAS spectrum after ramped CP from ^{19}F , without ^{19}F decoupling during detection. (c) same as (b), but with high-power (>90 kHz) continuous-wave ^{19}F decoupling (exactly on resonance). (d) same as (c), but with pulsed ^{19}F decoupling, using a train of rotation-synchronized 180° pulses (Copyright permission from the American Chemical Society).

ことから, 電気信号伝達的高速化に重要な層間絶縁膜への利用が期待されるが, 適当な溶媒がないためスピンコートによる薄膜成形が困難である. このようなパーフルオロ高分子の薄膜を作製する技術の一つに, 原料ガスをプラズマ化させ, 重合生成物を基板上に堆積させるプラズマ化学気相成長法 (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) がある. プラズマ化に必要なラジオ波を原料に連続的に照射すると, 成長種とモノマーが複雑に反応し, 得られる高分子には相当量の CF 種や第 4 級炭素が含まれるが, ラジオ波を断続的なパルスとして照射すれば $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 分率を高くできることが知られている^(20,21). Gleason ら⁽²²⁾ は, 原料ガスにヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) を用い, パルス間隔を変えて作製した PTFE 状薄膜の化学構造を 2 次元 ^{19}F NMR 法により解析した. 近接する核どうしの双極子相互作用を利用して交差ピークを得る “シフト相関 2 次元 NMR 法” は, 化学種の帰属にたいへん有効な手法であ

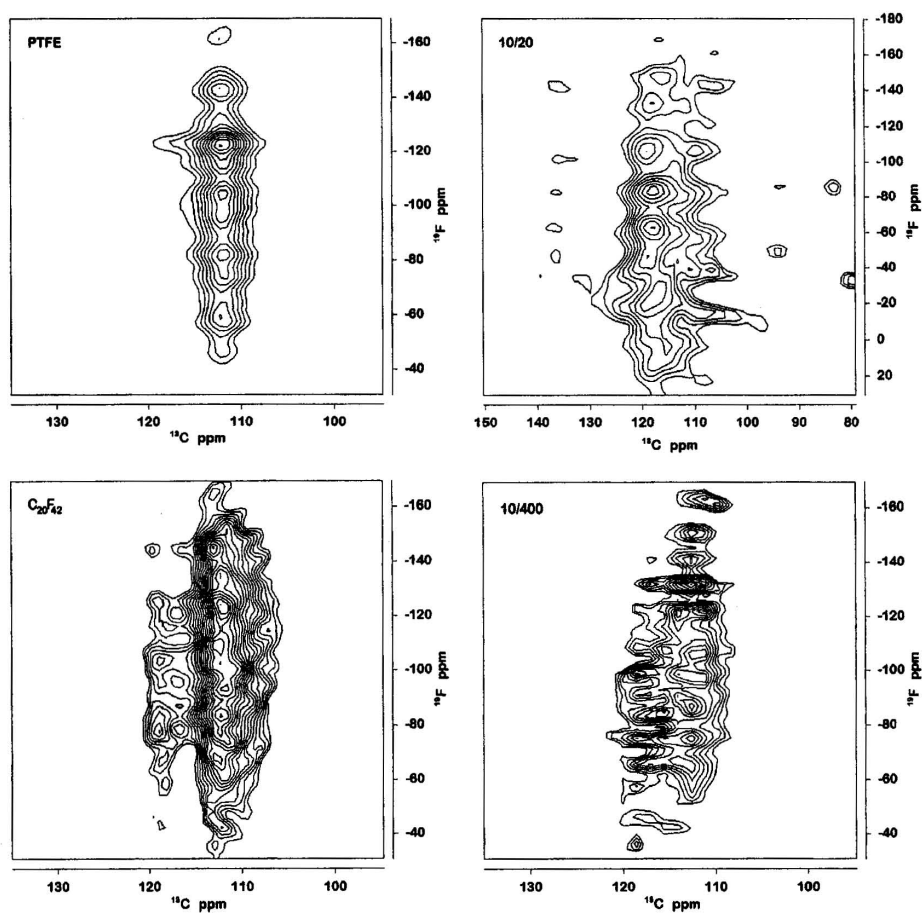


Fig. 8. 2D ^{19}F – ^{13}C WISE spectra of (a) PTFE (3 ms mixing), (b) perfluoroeicosane (3 ms mixing), (c) 10/20 film (1 ms mixing), (d) 10/400 film (750 μs mixing)²²⁾. All the spectra are plotted on the same scale for both axes, except for (c). Spinning rate was 5 kHz (Copyright permission from the American Chemical Society).

る．特に異種核間の双極子結合の観測には，多重パルスを含む HETCOR (HETeronuclear CORrelation) 法²³⁾ がよく利用されるが，Gleason らはより簡単なパルス系列で異種核間の双極子結合を検知できる WISE (Wide line SEparation) 法²⁴⁾ を用い，PTFE や $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ のスペクトルと比較することで，薄膜中に存在する化学種とそれらの結合様式を同定した (WISE 法は通常，分子運動性に関する情報を得る目的で使われる)．Fig. 8 に PTFE, $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$, 10/20 フィルム (パルスオン 10 ms, オフ 20 ms), 10/400 フィルムの ^{13}C – ^{19}F WISE スペクトル (MAS : 5 kHz) を示す．縦軸方向の ^{19}F 信号の広がり， ^{19}F 核間の双極子相互作用の強さに相当している．PTFE や $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ のパターンに見られる $[^{13}\text{C}; ^{19}\text{F}] = [112; -123 \text{ ppm}]$ の信号は $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ， $[112; -128 \text{ ppm}]$ は $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ ， $[118; -83 \text{ ppm}]$ は $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ に帰属される．10/20 フィルムのパターンは複雑で，さまざまな化学種がある上に $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ の信号強度が弱い，10/400 フィルムは $n\text{-C}_{20}\text{F}_{42}$ に似たパターンを示し， $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ や $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ の

信号がはっきりと見えることから，パルス間隔が長いほど PTFE 状の $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 連鎖の分率が增大すると推測できる．彼らは同じ試料を高速 MAS (23 kHz) でも観測し，Fig. 9 に示すスペクトルを得ると²⁵⁾，隣接する炭素種の差異を考慮して 1) $\text{CF}_3\text{C}-$ ，2) $\text{CF}_3\text{CF}-$ ，3) CF_3CF_2- ，4) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，5) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ，6) $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ，7) $-\text{CF}-$ ，と帰属した．オフタイムの増加 (スペクトル a $\rightarrow$ c) によって 3 と 5 の相対的な信号強度が増大することから， $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 分率の増大を確認している．また，各信号の線幅が異なる理由として，より長い連鎖で考えた場合の等方平均化学シフトの分布や，運動性の差異 (運動性が高いほど先鋭となる) を挙げている．後者は，スピンエコー法 (高い運動性を反映して長いスピン-スピン緩和時間 T_2 を有する部位を選択的に観測する測定法) によるスペクトルに運動が拘束されていると予想される 4 や 7 の信号が現れないことから確認している．さらに CF, CF_2 , CF_3 の積分比が XPS から得られた強度比によく一致したことから，フィルム全体にわたり構造は

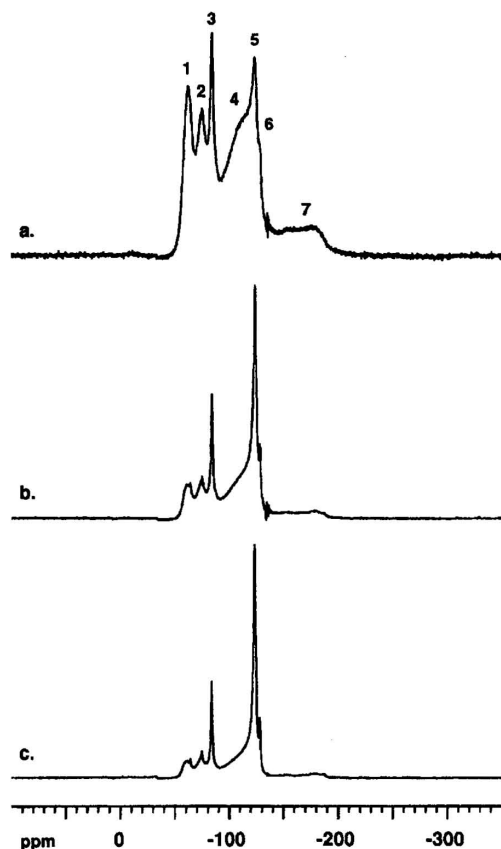


Fig. 9. ^{19}F MAS spectra of (a) 10/50, (b) 10/200, and (c) 10/400 pulsed PECVD films of HFPO (see text) at a spinning rate of 23 kHz²⁵⁾. The TOSS pulse sequence was used for the elimination of spinning sidebands. The seven main resonance assignments are described in text (Copyright permission from the American Chemical Society).

均一であると述べている。

3.3 FEP

テトラフルオロエチレン (TFE) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) のランダム共重合体は FEP と呼ばれ、HFP のモル分率は一般に 6~10% である。FEP は、 CF_3 基を側鎖にもつために分子全体は断続的ならせん構造をとり、結晶相中の CF_3 基が格子欠陥として存在するといわれている¹⁾。FEP は熔融状態 (約 265 °C 以上) で分解能の良い ^{19}F スペクトルを与えることから、Wilson²⁶⁾ や English ら²⁷⁾ により信号の帰属と HFP 分率の定量がなされている。小川ら²⁸⁾ はあらかじめ熔融成形したロッド状の試料を用いると、粉末試料に比べて信号が先鋭化することを見だし、TFE 連鎖- CF_2CF_2 - (-120 ppm) と HFP 部位の - CF_3 (-71 ppm), - $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2$ - (-110 ppm), - $\text{CF}-$ (-182 ppm) のほかに、TFE 連鎖信号のやや低磁場側に現れる信号を TFE-HFP 連鎖の - $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2$ - に帰属している。また、信号の積分比から HFP 含有量を精度よく算出できることを

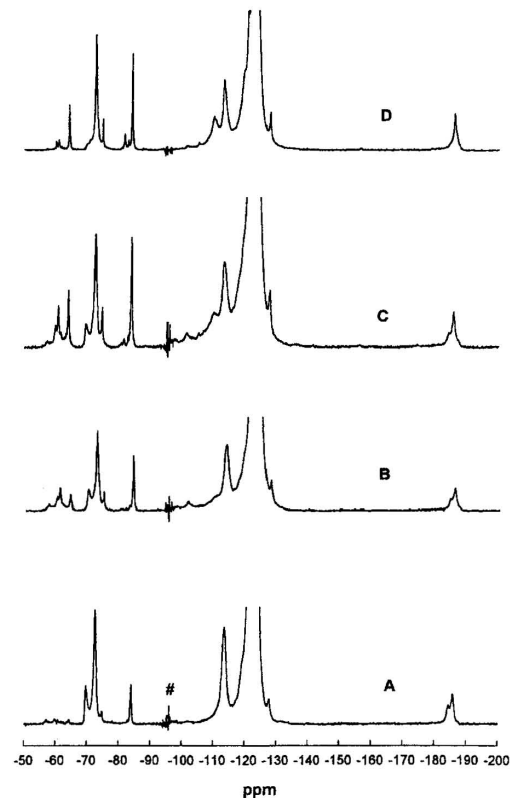


Fig. 10. ^{19}F MAS spectra of FEP irradiated under the following conditions: (A) 30 °C and 1.0 MGy, (B) 90 °C and 2.5 MGy, (C) 150 °C and 3.0 MGy, and (D) 250 °C and 2.0 MGy³¹⁾. Peaks marked by # represent experimental artifacts (Copyright permission from the Elsevier Science B. V.).

見だし、赤外吸収スペクトルにより得られた値と良い相関にあることを確認している。固体試料の ^{19}F 高速 MAS スペクトルは、Scheler^{18), 29)} や Hill ら^{30), 31)} によって得られており、32 kHz の MAS を用いると Fig. 6 a のようなスペクトルとなる。小川らにより帰属された信号のほか、磁気環境がわずかに異なる - CF_3 および - $\text{CF}-$ の微弱な信号が観測されている。PTFE は熔融状態で十分な分子運動性がないと電子線照射により架橋しないが、FEP は T_g (約 90 °C) 以上であれば架橋反応が進行するといわれている^{10), 11)}。Hill ら³¹⁾ が γ 線の照射条件を変えて測定した FEP の ^{19}F MAS スペクトルを Fig. 10 に示す。照射条件は温度、照射量の順に A) 30 °C, 1.0 MGy, B) 90 °C, 2.5 MGy, C) 150 °C, 3.0 MGy, D) 250 °C, 2.0 MGy である。彼らは信号の積分比より、当初から存在する側鎖 - CF_3 (-68~-75 ppm) および分岐点 - $\text{CF}-$ (-183~-187 ppm) の G 値と、新たに生成する末端 - CF_2CF_3 (-128 ppm) および末端 - CF_3 (-55~-65 ppm, -83 ppm) の G 値を算出した。その結果、HFP 側鎖の消失量は全温度にわたってほぼ一定であるのに対し、分子鎖の開裂に伴う末端の生成は 250 °C 以上で急

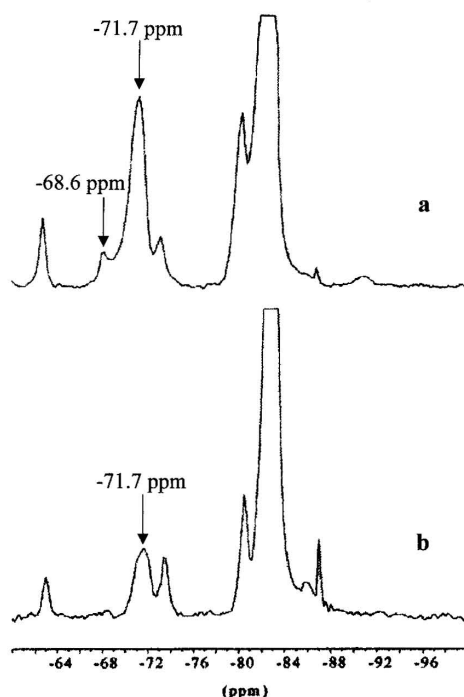


Fig. 11. ^{19}F MAS spectra of PFA obtained by (a) single-pulse experiment and (b) Hahn-echo experiment³³⁾. The spectra have been normalized to the fluoromethyl peak at -83.6 ppm (Copyright permission from the American Chemical Society).

激に増加するとしている。また分岐点の G 値は、HFP 単位の開裂により室温で負の値を示すが、温度の上昇に伴って増加し、 250°C で正の値に転じており、 227°C 近傍で放射線に対する特性が変化するという Zhong ら³²⁾ の報告に一致すると述べている。

3.4 PFA

TFE とパーフルオロアルキルビニルエーテル (FVE) の共重合体は PFA と呼ばれ、FVE のモル分率は一般に $1\sim 2\%$ である。FVE としておもにパーフルオロプロピルビニルエーテル ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$; PPVE) が用いられている。PFA も FEP と同様に、溶融試料の ^{19}F スペクトルにより信号の帰属がなされ、共重合体組成比の算出が可能である²⁸⁾。Dargaville ら³³⁾ は PFA の ^{19}F MAS 測定を行い、信号強度比から PPVE のモル分率を $1.7 \pm 0.2\%$ と算出するとともに、PFA に対する γ 線照射実験の結果を Katoh ら¹⁷⁾ や Scheler ら¹⁸⁾ による PTFE の実験結果と比較、考察している。Fig. 11 に 30°C で 1 MGy 照射した PFA の (a) ^{19}F MAS スペクトルと (b) ^{19}F MAS スピンエコースペクトルを示す。彼らは (a) で見られる -68.6 ppm と -71.7 ppm の信号をもとに $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ に帰属し、(b) では T_2 の長い -71.7 ppm の信号のみが観測されることから、低磁場側の信号を結晶部由来、高磁場側の信号を非晶部由来であると考えた。

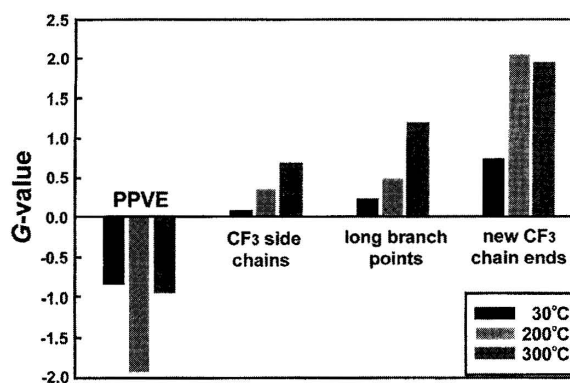


Fig. 12. The G values for PPVE, CF_3 side chains, long branch points, and new chain ends for irradiation temperatures of 30°C , 200°C , and 300°C ³³⁾ (Copyright permission from the American Chemical Society).

Fig. 12 には 30°C , 200°C , 300°C で照射した場合の、PPVE, $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$, 分岐点 $-\text{CF}-$, 末端 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ (PPVE 側鎖の寄与は除いてある) の G 値を示してある。彼らは、負の G 値が PPVE のみに見られることから、鎖の開裂がおもに PPVE 部位で起こると述べている。また、PTFE¹⁸⁾ と異なり室温付近の照射でも CF_3 側鎖が生成するが、末端 CF_3 の G 値は分岐点 $-\text{CF}-$ の G 値より大きいことから、架橋反応よりも分子鎖の開裂および多分岐化が優先的に進行すると結論づけている。そして、末端 CF_3 の G 値は 200°C と 300°C ではほぼ一定なのに対し、分岐点の G 値は劇的に増大していることから、融点 (約 307°C) よりも高温では PTFE と同様に分子間架橋すると推測している。

3.5 パーフルオロエラストマー

Du Pont (株) の Viton に代表される含フッ素エラストマーは、炭化水素系のゴムよりも優れた耐熱性や耐薬品性をもつが、 $\text{C}-\text{F}$ 結合に比べて結合エネルギーの低い $\text{C}-\text{H}$ 結合も数多く存在し、 200°C 以上で熱分解が始まる。これに対し同社の Kalrez は、TFE/パーフルオロメチルビニルエーテル (TFE/PMVE) 系のパーフルオロエラストマーで、熱分解開始温度が 316°C とほかの含フッ素ゴムに比べはるかに高い耐熱性を示し、耐薬品性や耐プラズマ性にも優れている。Forsythe ら³⁴⁾ により測定された Kalrez の ^{19}F MAS スペクトルを Fig. 13 に示す。Kalrez の T_g は約 -10°C ¹⁾ のため、低速の MAS スペクトル (3 kHz) でも常温においては主鎖を含むほとんどの信号が先鋭化している。この試料に常温減圧下で γ 線を照射すると Fig. 14 に示すような新たな信号 (A~F) が観測される。彼らは Lovchikov ら³⁵⁾ による帰属をもとに、これらの新たな信号が PMVE 部分の開裂反応からのみ生じうることを見だし、その生成機構を提案している。特に分岐点の $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ に帰属され

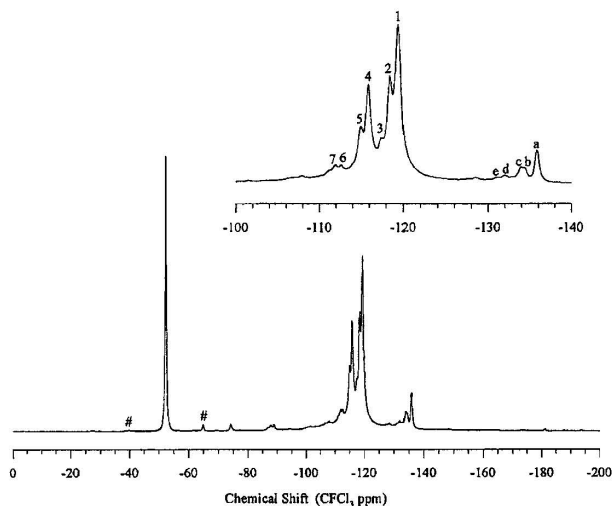


Fig. 13. ^{19}F MAS spectrum of unirradiated TFE/PMVE. The spectrum was acquired at 147 °C. Peaks marked by # represent spinning side bands. Sequence distributions of the $-\text{CF}_2$ and $-\text{CF}$ resonances have been expanded (Copyright permission from the American Chemical Society)³⁴.

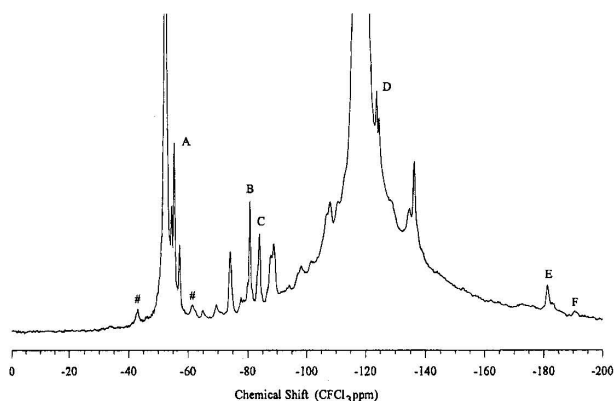


Fig. 14. ^{19}F MAS spectrum of TFE/PMVE irradiated by γ -rays of upto 4.2 MGy³⁴. The spectrum was acquired at 147 °C. New functionalities include (A) $-\text{CF}_2\text{OCF}_3$, (B) $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, (C) $-\text{CF}_2\text{OCF}_3$, (D) $-\text{CF}_2\text{COOH}$, (E) $-\text{CF}_2\text{CF}(-\text{CF}_2-)\text{CF}_2-$, (F) $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Peaks marked by # represent spinning side bands (Copyright permission from the American Chemical Society).

る E の信号は、末端ラジカル $-\text{CF}_2\text{CF}_2\cdot$ と分子鎖中のラジカル $-\text{CF}_2\cdot$ 、 $-\text{FCF}_2-$ の再結合、すなわち Y 型の架橋^{12)~14)} により生じたものであるとしている。これは、 T_g 以上での FEP^{10), 11), 30), 31)} や熔融状態での PTFE^{12), 15)~18)} と同様に、室温において Kalrez のラジカル再結合反応が効果的に進行することを示している。一方、照射量が 2 MGy を超えても $-\text{CF}_2\text{CF}(-\text{CF}_2-)\text{CF}_2-$ の G 値が変わらないことから、架橋の進行により分子鎖の運動性が低下すると、架橋反応がそれ以上進行しないと述べている。

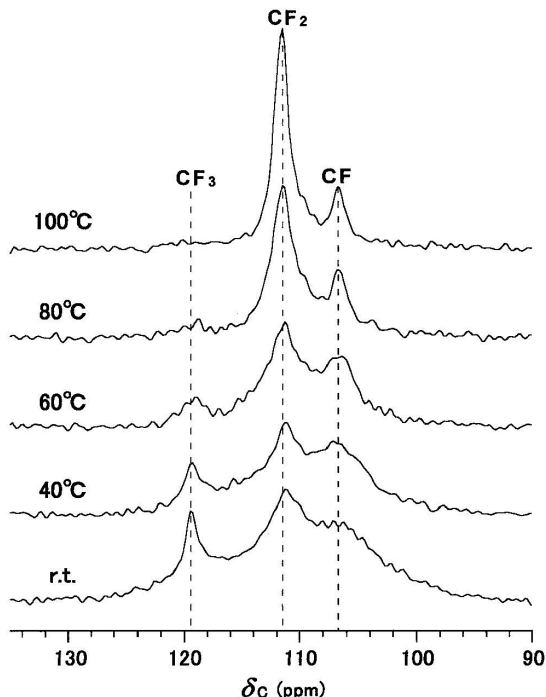
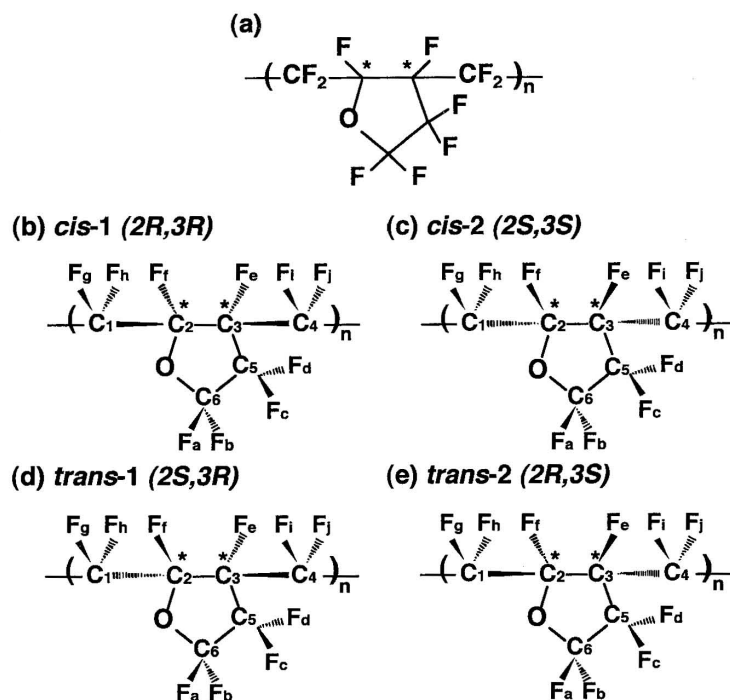


Fig. 15. $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS spectrum of a perfluoro-elastomer (Kalrez) measured at a spin rate of 4 kHz at different set temperatures up to 100 °C³⁸⁾. The contact time used was 1.5 ms.

一般に、エラストマーの固体 ^{13}C NMR は、その高い分子運動性のために各種の相互作用が平均化され、比較的容易に高分解能のスペクトルが得られる。また、MHz 領域の運動に敏感な“実験室系のスピン-格子緩和時間” T_1 の挙動は、溶液状態のそれによく似ていることが知られている^{36), 37)}。筆者ら³⁸⁾ が最近測定した Kalrez の温度可変 $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS スペクトルを Fig. 15 に示す。運動が相対的に拘束されている室温付近での $-\text{CF}_2-$ および $-\text{CF}-$ 信号は幅広だが、温度上昇に伴って先鋭化することがわかる。これに対し CF_3 信号は室温ですでに先鋭化しているが、温度上昇により消失する。交差分極法を用いずに ^{13}C を直接観測 (Direct Polarization) すると、いずれの温度においてもすべての信号が観測できるが、温度上昇に伴って広帯域のデカップリングが困難となった (スペクトルは示していない)。したがって、 CF_3 基の活発な分子運動により $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ の磁化移動と ^{19}F のデカップリングの効率がともに低下したことが信号消失の原因と考えられる。

3.6 非晶質パーフルオロポリマー

旭硝子(株)の CYTOP は、可視光線透過率 95% 以上と極めて高い透明性を有する非晶質のパーフルオロ高分子である。一般的なパーフルオロ高分子と異なり、特殊な溶媒に溶解するため、スピンコートによる薄膜形成が



Scheme 1. Molecular structure of CYTOP (a) and its possible stereoisomers (b)~(d) (Copyright permission from the American Chemical Society).

可能であり、屈折率や誘電率も極めて低いことから、光学・電子材料用途に応用が広がりつつある。Ando ら³⁹⁾は、 ^{19}F MAS および $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR と量子化学計算を用いて、CYTOP の分子構造および分子運動性の解析を行っている。CYTOP は主鎖に2種類の不斉中心 (C_2 と C_3) をもつことから、Scheme 1 に示すような4種のジアステレオマーが存在する。彼らは密度汎関数法 (Density Functional Theory : DFT) を用いたモデル化合物の構造最適化により、どのジアステレオマーにも5員環上にアキシアルとエクアトリアルなフッ素が存在し、これらが異なる化学シフトを有することを予測した。そして、室温下の ^{19}F MAS スペクトルにおいて、 F_a と F_b は異なる化学シフト (-75.1 , -89.8 ppm) をもつ2本の信号として分離して観測される上に、 T_g (108°C) より 20°C 以上の高温域では5員環の分子運動 (puckering) のために、これらの信号が融合することを見いだした (Fig. 16)。彼らはさらに、数 10 kHz オーダーの分子運動に敏感な“回転系のスピン-格子緩和時間” T_{ρ}^F が、一様にフルオロビニル系ポリマーの結晶成分に近い値を示すことから、CYTOP が完全な非晶質であり、室温下で自発的な分子運動をしていないことを確認した。また、 $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS スペクトルで観測される2本の信号に対して F から C への磁化移動を動力学的に解析し (Fig. 17), C-F 間の有効結合距離や F-F 間のスピン拡散の速度を求めている。その解析から得られた結合距離

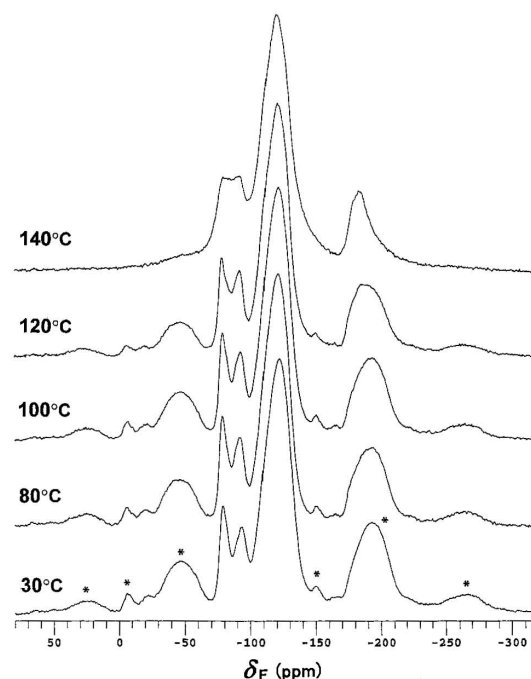


Fig. 16. ^{19}F MAS spectrum of CYTOP measured by direct polarization ($\pi/2$ pulse) at spin rates of $13.4 \sim 14.0\text{ kHz}$ at different set temperatures between 30°C and 140°C ³⁹⁾. Peaks shown with asterisks are spinning sidebands (Copyright permission from the American Chemical Society).

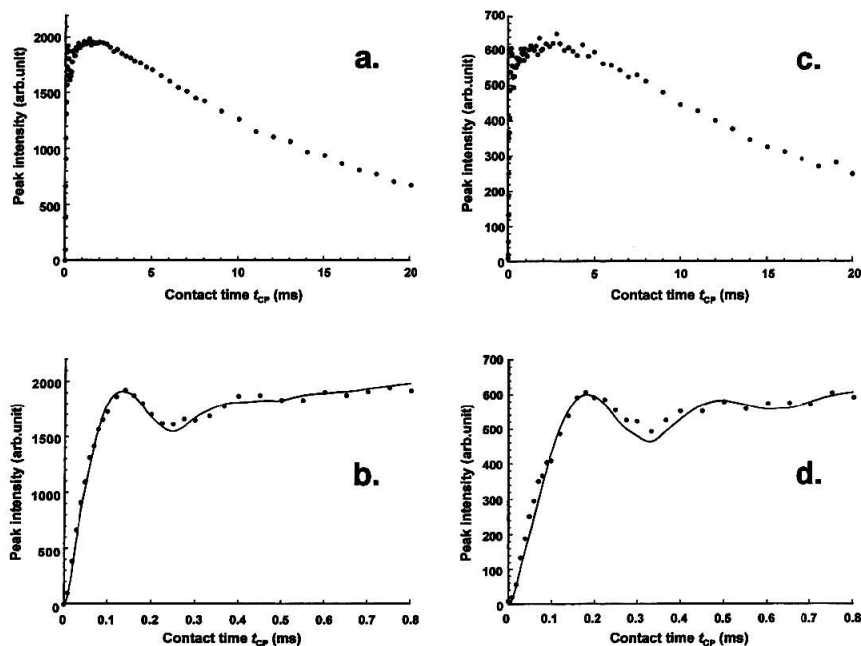


Fig. 17. Contact time dependence of signal intensities for the $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS experiment on CYTOP³⁹⁾: (a) the evolution of the main-peak (112 ppm), (b) an expansion of (a) at the initial stage, (c) the evolution of the sub-peak (93 ppm), and (d) an expansion of (c). The fitted curves based on density matrix calculations are also incorporated (Copyright permission from the American Chemical Society).

は DFT 計算の結果と一致するとともに、特定の C-F 間 (Scheme 1 の $\text{C}_3\text{-F}_c$) の距離がほかの C-F 間距離よりも有意に長く、しかもこのスピン系がほかのスピン系から相対的に孤立している (空間的に離れている) ことを明らかにしている。このように非晶質の物質においても、原子レベルの構造情報が得られることが固体 NMR 法の大きな利点の一つである。Fig. 18 には最近、筆者ら⁴⁰⁾ が測定した CYTOP の (A) 145 °C および (B) 43 °C での ^{19}F MAS スペクトルを示す。流動域に近い高温でのスペクトル (A) は、活発な分子運動により信号が先鋭化されるため、より詳細な帰属が可能である。-122 ppm, -175 ppm, -181 ppm の先鋭化した信号は、主鎖に直接結合した F_i と F_e (Scheme 1) に帰属されるが、これらは近接するフッ素をもたないため同種核間の双極子相互作用がより効果的に平均化されたためと考えられる。高磁場側の 2 本の F_e は、DFT 法によるしゃへい定数の計算結果³⁹⁾ によく対応しており、コンホメーションの異なる構造異性体に相当している。また F_i の化学シフトも計算と一致している。加えて、145 °C ではこれらの信号の T_{ρ}^F がほかの信号の 3 倍程度長いことを見いだした。これは F_e や F_i を含む 5 員環の主鎖部分の分子運動性が側鎖部分や主鎖の $-\text{CF}_2-$ 部分よりもさらに拘束されていることを示しており、5 員環を有する CYTOP に特異的な挙動といえる。

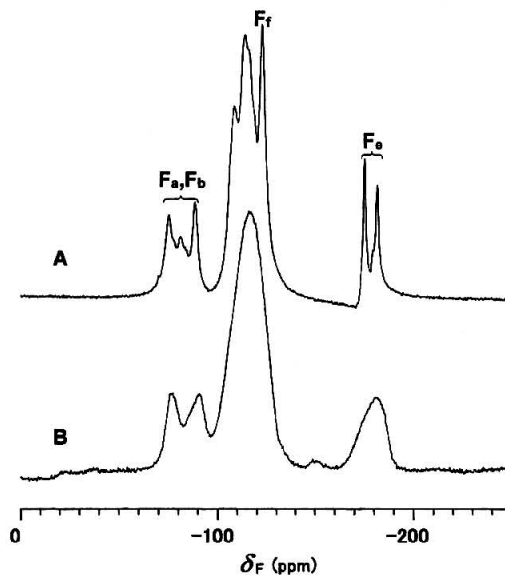


Fig. 18. ^{19}F MAS spectrum of CYTOP measured (A) by direct polarization ($\pi/2$ pulse) at 145 °C (calibrated temperature), and (B) by direct polarization followed by TOSS pulse sequence at 43 °C⁴⁰⁾. The spinning rate was 16 kHz.

3.7 パーフルオロイオノマー

Du Pont (株) の Nafion は、側鎖の末端に強酸性の SO_3^- 基やその塩 (Na 塩や Cs 塩) を有するパーフルオロ高分

子 (Table 1) であり、代表的なイオン交換膜として知られている。少量の溶媒を含む Nafion において、極性の高い側鎖は極性の低い CF_2 -連鎖の主鎖マトリックスとマイクロ相分離し、イオンクラスターを形成しているといわれている¹⁾。Nafion はエタノールなどの極性溶媒との親和性が高く、膨潤状態では高速 MAS 法に頼らなくても解析に耐える ^{19}F スペクトルを与えるため、早くから NMR による研究が行われた。Boyle ら⁴¹⁾ は、含水率を変化させた酸型の Nafion (Nafion-H) やその Fe^{3+} 塩などについて、緩和時間 T_1^F , $T_{1\rho}^F$, T_2^F を測定し、わずかな含水によるイオンクラスター構造の形成が主鎖マトリックスの運動性を低下させることを報告した。これは熱分析や動的粘弾性挙動からの結果⁴²⁾ とも一致している。また Schlick ら⁴³⁾ は、室温で溶媒を含む Nafion-H と高温で溶媒を含まない Nafion-H の分子運動性を ^{19}F 信号の半値幅から評価している。溶媒がエタノールの場合、膨潤に伴う分子運動によって室温でも ^{19}F 信号が先鋭化し、無溶媒のまま 172 $^{\circ}\text{C}$ にした場合と同程度のスペクトル分解能を得ている。さらに Nafion-H について、 ^{19}F 信号の半値幅のアレニウスプロットから主鎖の動的活性化エネルギーや α 分散 (ガラス転移に相当) の温度を求め、熱分析⁴²⁾ と符合する結果を得ている。一方、Nafion のイオンクラスターの大きさは、小角 X 線散乱や中性子線回折などにより数 nm 程度と見積もられ^{44), 45)}、溶媒や対イオンに依存して変化することが知られている。最近、Meresi ら⁴⁶⁾ は、水あるいはエタノールを含浸させた Nafion-H の ^{19}F MAS NMR を用いた ^{19}F スピン拡散実験を行い、主鎖ドメイン (ほぼ等量の結晶領域と非晶領域からなる) と側鎖ドメイン (運動性の高い非晶領域からなる) の大きさとその繰返し周期 (ドメイン間の間隔) を数 nm 程度と算定した。また、側鎖ドメインと、相対的に運動性の低い主鎖ドメインの 2 相モデルを仮定して解析を行い、乾燥状態と比較して水は側鎖ドメインのみを膨潤させるが、エタノールは両ドメインを効果的に膨潤させる、ただし、エタノール含有量 40% では、側鎖ドメインの大きさが主鎖ドメインよりも 1 桁大きいと述べている。また ^{129}Xe NMR の測定からも 2 相モデルの妥当性を主張し、Nafion におけるイオン伝導は側鎖ドメインの高い分子運動性によって説明できるとしている。

最後に、Liu ら¹⁹⁾ により測定された Nafion の $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS スペクトルを Fig. 19 に示す。 $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ スカラー結合を考慮した周波数変調により、 CF_3 と CF の信号が反転することを利用して、明解な信号帰属が行われている。彼らは固体 NMR の新しい測定法の開発を主眼としているので、Nafion の構造や物性に関する考察はなされていないが、 ^{19}F のスピンロック強度を可変とする Ramp CP や多重パルスによる ^{19}F デカップリングなど最

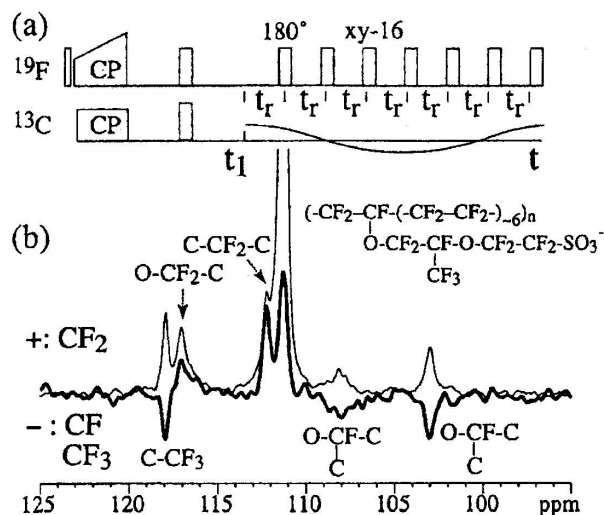


Fig. 19. (a) Pulse sequence for obtaining a J -modulated ^{13}C CP/MAS spectrum. (b) Dark line: J -modulated $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS spectrum of Nafion, obtained with the pulse sequence shown in (a), at $t_1=3.57$ ms, which is 100 times the rotation period¹⁹⁾. CF_2 signals are positive, CF and CF_3 signals negative. Light line: unmodulated $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS spectrum of Nafion shown for reference, with the same line broadening as the J -modulated spectrum (Copyright permission from the American Chemical Society).

新の固体 NMR 手法が駆使されており、今後このような測定法が普及すれば、固体 NMR によるパーフルオロ高分子の分子構造解析はさらに発展すると期待される。

4 まとめ

高い機能性を有する高分子材料として独自の位置を占めるパーフルオロ高分子を、固体高分解能 ^{19}F MAS NMR 法および $^{19}\text{F} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR 法による構造解析という観点から概説した。固体 NMR は、測定のための試料調製をほとんど必要とせず、固体状態でしかも非破壊のまま観測できる優れた分光学的手段であり、パーフルオロ高分子材料の分子構造や分子運動性に関するさまざまな情報を得ることができる。実際に ^{19}F MAS NMR 法から得られる解析結果は、ほかの構造解析手法や物性測定による結果と一致する場合が多く、しかも分子レベル、原子レベルでの構造や運動性に関する詳細な情報が得られる点で優れている。今後、ハードウェアとソフトウェア両面での技術的な進展により、パーフルオロ高分子のキャラクタリゼーションにおける ^{19}F MAS NMR 法の役割は、ますます大きくなると考えられる。

文 献

- 1) 里川孝臣編, “ふっ素樹脂ハンドブック”, 日刊工業新聞社, 東京 (1990).

- 2) R. K. Harris and P. Jackson, *Chem. Rev.*, **91**, 1427 (1991).
- 3) R. K. Harris, S. A. Carss, R. D. Chambers, P. Holstein, A. P. Minoja, and U. Scheler, *Bull. Magn. Reson.*, **17**, 37 (1995).
- 4) J. M. Miller, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **28**, 255 (1996).
- 5) R. K. Harris, G. A. Monti, and P. Holstein, "Solid State NMR of Polymers", I. Ando and T. Asakura, eds., Elsevier Science (1998), p. 253, p. 667.
- 6) S. Ando, R. K. Harris, and Ulrich Scheler, "Fluorine-19 NMR of Solids Containing Both Fluorine and Hydrogen", Supplement of Encyclopedia Nucl. Magn. Reson., 9 (Advances in NMR), John Wiley & Sons, Chichester, UK (2002), pp. 531–550.
- 7) S. F. Dec, R. A. Wind, and G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.*, **70**, 355 (1986).
- 8) W. W. Fleming, C. A. Fyfe, J. R. Lyela, H. Vanni, and C. S. Yannoni, *Macromolecules*, **13**, 460 (1980).
- 9) A. T. Kreinbrink, C. D. Sazavasky, J. W. Pyrz, D. G. A. Nelson, and R. S. Honkonen, *J. Magn. Reson.*, **88**, 267 (1990).
- 10) G. H. Bowers and E. R. Lovejoy, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1**, 89 (1962).
- 11) E. R. Lovejoy, M. I. Bro, and G. H. Bowers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 401 (1965).
- 12) A. Oshima, Y. Tabata, H. Kudoh, and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **45**, 269 (1995).
- 13) Y. Tabata, A. Oshima, K. Takashika, and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **48**, 563 (1996).
- 14) J. S. Forsythe and D. J. T. Hill, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 101 (2000).
- 15) J. Sun, Y. Zhang, X. Zhong, and X. Zhu, *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 655 (1994).
- 16) A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, and Y. Tabata, *Radiat. Phys. Chem.*, **49**, 279 (1997).
- 17) E. Katoh, H. Sugisawa, A. Oshima, Y. Tabata, T. Seguchi, and T. Yamazaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **54**, 165 (1999).
- 18) B. Fuchs and U. Scheler, *Macromolecules*, **33**, 120 (2000).
- 19) S.-F. Liu and K. Schmidt-Rohr, *Macromolecules*, **34**, 8416 (2001).
- 20) C. R. Savage, R. B. Timmons, and J. W. Lin, "Advances Chem. Ser.", **236**, American Chemical Society, Washington, DC (1993), p. 745.
- 21) S. J. Limb, D. J. Edell, E. F. Gleason, and K. K. Gleason, *Plasma Polym.*, **4**, 21 (1999).
- 22) K. K. S. Lau and K. K. Gleason, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6839 (1997).
- 23) A. Bielecki, D. P. Burum, D. M. Rice, and F. E. Karasz, *Macromolecules*, **24**, 4820 (1991).
- 24) K. Schmidt-Rohr, J. Clauss, and H. W. Spiess, *Macromolecules*, **25**, 3273 (1992).
- 25) K. K. S. Lau and K. K. Gleason, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 5977 (1998).
- 26) C. W. Wilson, *J. Polym. Sci.*, **56**, S 16 (1962).
- 27) A. D. English and O. T. Garza, *Macromolecules*, **12**, 351 (1979).
- 28) 小川孝生, 実桐幸男, 米森重明, 旭硝子研究報告, **40** (1), 75 (1990).
- 29) U. Scheler, *Bull. Magn. Reson.*, **19**, 52 (1999).
- 30) J. S. Forsythe, D. J. T. Hill, S. Mohajerani, and A. K. Whittaker, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 439 (2001).
- 31) K. K. Gleason, D. J. T. Hill, K. K. S. Lau, S. Mohajerani, and A. K. Whittaker, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **185**, 83 (2001).
- 32) X. Zhong, J. Sun, F. Wang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 639 (1992).
- 33) T. R. Dargaville, G. A. George, D. J. Hill, U. Scheler, and A. K. Whittaker, *Macromolecules*, **35**, 5544 (2002).
- 34) J. S. Forsythe, D. J. T. Hill, A. L. Logothetis, T. Seguchi, and A. K. Whittaker, *Macromolecules*, **30**, 8101 (1997).
- 35) V. A. Lovchikov, V. P. Sass, A. I. Konshin, I. M. Dolgopolskii, and S. V. Sokolov, *Vysokomol. Soyed.*, **B 17**, 622 (1975).
- 36) R. Dejean de la Batie, F. Laupretre, and L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2045 (1988).
- 37) R. Dejean de la Batie, F. Laupretre, and L. Monnerie, *Macromolecules*, **21**, 2052 (1988).
- 38) H. Tatsuno and S. Ando, (to be submitted).
- 39) S. Ando, R. K. Harris, J. Hirsinger, S. A. Reinsberg, and U. Scheler, *Macromolecules*, **34**, 66 (2001).
- 40) H. Tatsuno and S. Ando, (to be submitted).
- 41) N. G. Boyle, V. J. McBrierty, and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **16**, 80 (1983).
- 42) "ACS Symp. Ser.", A. Eisenberg and H. L. Yeager, eds., **180**, American Chemical Society, Washington, DC (1982), p. 79.
- 43) S. Schlick, G. Gebel, M. Pineri, and F. Volino, *Macromolecules*, **24**, 3517 (1991).
- 44) P. Aldebert, B. Dreyfus, and M. Pineri, *Macromolecules*, **19**, 2651 (1986).
- 45) G. Gebel, P. Aldebert, and M. Pineri, *Macromolecules*, **20**, 1425 (1987).
- 46) G. Meresi, Y. Wang, A. Bandis, P. T. Inglefield, A. A. Jones, and W.-Y. Wen, *Polymer*, **42**, 6153 (2001).

[Review Articles]

Characterization of Perfluoropolymers Using Solid State ^{19}F MAS NMR Spectroscopy

Hiroto TATSUNO*¹ and Shinji ANDO*¹

*¹Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, (Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Perfluoropolymers exhibit very unique properties and outstanding functionalities, but the characterization is generally difficult because of their insolubility in organic solvents and their high melting temperatures. ^{19}F magic angle spinning (MAS) NMR has considerable potential for the characterization of chemical structures, morphology, and molecular-level mobility of perfluoropolymers in the solid state. The considerable benefits from the high natural abundance, strong magnetic dipole moment and substantial range of isotropic chemical shifts of fluorine can be utilized because the technical problems that hindered the acquisition of high-resolution ^{19}F spectra with excellent quality have been overcome. In this article, we reviewed solid state ^{19}F MAS NMR studies on poly(tetrafluoroethylene) (PTFE), poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP), perfluoroalkoxy polymers (PFA), a perfluoro-elastomer (Kalrez), a perfluoro-amorphous polymer (CYTOP), a perfluoro-ionomer (Nafion), and some perfluoropolymers produced by chemical vapor deposition and some irradiated by γ -ray or electron beams.

KEY WORDS Perfluoropolymer / Fluorine-19 / MAS / NMR / Characterization / Morphology / Molecular Motion / Chemical Shift / Relaxation Parameter /

(Received December 13, 2002; Accepted January 20, 2003)

[Kobunshi Ronbunshu, **60**(4), 145–157 (2003)]