

高分子分析研究懇談会 第 380 回例会

第 380 回を迎えた高分子分析研究懇談会の例会は、平成 27 年 12 月 10 日に東京のお茶の水にある明治大学の紫紺館にて開催された。今回はこれまでの平均参加者数を超える 80 名の参加申し込みで会場はほぼ満席となり盛況であった。また、未会員の体験参加者が 12 名でこれも従来よりも多く、将来の会員増加が期待された。

佐藤委員長からの開会のあいさつ後、2 件の講演と 2 件のワークショップがあった。最初、京都工芸繊維大学の坂井准教授より「高分子材料の劣化およびその反応解析について」と題した講演を行っていただいた。これまで、分析的手法で劣化の解析を進めたことで高分子材料の耐久性は著しく向上したものの、いまだに不明な点も少なくない。そのような状況で先生らは、劣化の主要要因であるラジカル反応機構の解析やその中間体の同定を電子スピン共鳴法 (ESR) やスピントラップ法の併用で取り組んでおられ、ラジカルは濃度が低いため、 -20°C に冷却して機械的応力によるラジカル種を同定するなど工夫をされていた。光劣化については、ポリマー中の官能基のモル吸光係数も考慮して解析し、微量な不純物や構造欠陥に由来する場合もあることを紹介した。ESR の活用ではニトロキソ基を有する化合物を用いて生成した短寿命のラジカルと反応させて長寿命のスピアダクトとして測定し、構造推定やラジカル反応機構の解析を行った。これにより、ポリブレンテレフタレートやポリ乳酸の劣化反応を解析し、ラジカルによる主鎖の切断がどの部分で起こるのかがわかり、劣化防止の指針を得ることができた。

次に、ワークショップの 1 件目として星光 PMC 株式会社の外城さんより、「示差屈折率増分と SEC 測定」と題目で講演をいただいた。ポリマーの分子量分布などの情報を得るための SEC 測定は重要な手段であり、その妥当性を検証することも必要であるとのことであった。特にカラムへの吸着による劣化は避けられず、どの時点でそのカラムを交換するかを判断することが重要とのことであった。そのためにはカラム通過後のポリマーの回収率を測定することであり、その回収率は理論的に示差屈折率増分 (dn/dc) が分かると計算することができるものであるとのことであった。示差屈折率増分は、文献から類推する方法もあるが、実験的には標準的なサンプルでシリンジポンプを用いた測定でも可能であるとのことであった。

ワークショップの 2 件目として、三菱化学の松原さんより「NMR による高分子分析：最近の研究例」と題して講演いただいた。タイトルに NMR を入れた *Macromolecules* の論文数は 1995 年ごろまでは増加の一途であったが、その後は減少気味である。でも、*Macromolecules* の論文中のどこかに NMR がある論文数では 2009 年ごろまでは増加していることがわかった。この傾向は NMR がルーチン化していることとより高度な測定がおこなわれていることが示された。実際の論文を見てみると複雑なマルチブロック共重合体のミクロ構造解析やポリマーの結晶／非晶界面の構造や運動性などの定量、さらには水などを含んだ場合の挙動変化を把握する等の動的性質を把握するための手段となりつつあることが紹介された。

最後に北海道大学の澤田教授より、「表面増強赤外吸収分光—何に使える？」と題して講演をいただいた。この分光法は、金属表面に吸着した分子・イオンの赤外吸収が100～1000倍に以上に増大することを利用したものである。これは表面の数分子層に限定されたものであることから、固液界面や固固界面の選択的分析に有効なものである。また、表面に垂直な振動双極子を持つ振動が選択的に観測されることから、表面での分子配向性も明らかにすることができるものである。当初、薄膜サンプル調製は真空蒸着法で行ったが、安価な無電解メッキでも同じようなサンプル調製ができることがわかり適用範囲が広がったとのことであった。具体的に、最初は電極表面での反応について解析を行ったが、表面に吸着した高分子などの測定にも応用できたとのことであった。測定の工夫の一つとしては、入射光は、界面よりサンプルを下から入れて反射光を見ることにした点があげられる。これまでに電極表面での水素生成機構の解明などが行われており、今後の具体的な応用例としてバイオセンサーなどがあげられていた。単に静的な構造探索だけでなく動的な構造変化についても応用の可能性があることを感じさせるものであった。

これらの講演ではそれぞれ質疑応答も行われ、関心の高さが伺えた。懇親会の間でも、熱心に質問したり、参加者間での情報交換が行われたりと、分析技術のレベルアップが期待される雰囲気であった。次回は2月22日に大阪に場所を移して開催される予定である。西日本の方にとっては近くでの開催なのでぜひ多くのご参加をお願いしたい。