

理研NMR施設利用報告書

(トライアルユース)

課題受付番号：15-500-050

利用機関名	株式会社 LIXIL	
実施部署名	技術研究本部 分析・評価センター	
実施責任者管理職名・氏名	センター長 井須 紀文	
実施部署所在地	千葉県野田市中里 3000	
実施部署連絡先		
利用課題名	機能性添加剤の結合状態の構造解析	
利用目的・内容	<p>・ 建築部材(浴室・洗面・サッシなど)の樹脂材料の高機能化のためには、製品表面に機能化添加剤成分を長期安定的に付着させる事が極めて重要であるが、成分の化学的な修飾について当社が保有する分析機器では分析が難しく、製品の性能評価でのみ検証を行なっているのが現状である。</p> <p>・ 添加剤の硬化状態および樹脂材料との結合状態を、核磁気共鳴装置(NMR)によって構造解析を試み、機能性樹脂材料の材料設計の最適化に繋げていく事を目的とする。</p>	
利用実施時期及び期間	平成 27年 4月 9日 ~ 平成 27年 9月 27日	
	<p>当初計画変更</p> <p>(変更理由)</p> <p>・ 当初、固体NMRのみの利用予定でしたが、ご厚意により、最終日に溶液NMRも追加して実施しました。</p>	
利用施設	NMR 装置	<p>利用装置①</p> <p>・ () 600MHz、(<input checked="" type="radio"/>) 700MHz、() 800MHz、() 900MHz</p>

	(該当部分に ○)	()低温プローブ付 (○)固体プローブ付 ()サンプルチェンジャー付 利用期間1:平成27年4月9日～平成27年4月12日 利用期間2:平成27年5月21日～平成27年5月24日 利用期間3:平成27年7月16日～平成27年7月20日 利用期間4:平成27年8月10日～平成27年8月18日 利用期間5:平成27年8月28日～平成27年9月1日 利用期間6:平成27年9月24日～平成27年9月27日 <hr/> 利用装置② ・()600MHz、()700MHz、()800MHz、(○)900MHz ()低温プローブ付 ()固体プローブ付 ()サンプルチェンジャー付 利用期間1:平成27年9月24日～平成27年9月27日
	立体構造解析 パイプライン	・発現確認 : 利用回数 回 <hr/> ・フォールド判定 : 利用回数 回 <hr/> ・大量調製 : 利用回数 回 <hr/> ・構造決定 : 利用回数 回
利用満足度 (複数選択不可)	(○)大いに満足、()ほぼ満足、()やや不満、 ()大いに不満	

成果の概要	実施内容	<p>・樹脂表面へ機能性添加剤の密着・耐久性を向上させる有力候補として、シラン系カップリング剤により化学的に修飾する方法を検討しているが、使用するシラン系カップリング剤は塗布量が少なく、表面を薄膜の状態では反応機構を解明することは極めて困難である。高磁場 NMR 装置により測定を試みた。</p> <p>【実施方法 1】 《固体 ^{29}Si-NMR 法、CP/MAS 法》</p> <p>・樹脂を微粉碎して表面積を増やしコーティングする事でシラン系カップリング剤の量を増やし、硬化状態を NMR 法によって構造解析を検討した。</p> <p>・シラン系カップリング剤の Si の硬化状態は、M 型(アルコキシ基 1 個, 化学シフト 20~0ppm)、D 型(2 個, 0~-25ppm)、T 型(3 個, -55~-70ppm)、Q 型(4 個, -90~-120ppm)に分類されるが、コーティング剤の硬化状態を確認した。</p> <p>【実施方法 2】 《固体 ^{13}C-NMR、DD/MAS 法、CP/MAS 法》</p> <p>・シラン系カップリング剤処理した樹脂に構造変化が無い(結合構造が無い)かを確認した。</p> <p>・硬化させたシラン系カップリング剤の構造状態を確認した。</p> <p>【実施方法 3】 《溶液 ^{13}H-NMR、^{13}C-NMR、2 次元(COSY、TOCSY、HSQC)》</p> <p>・シラン系カップリング剤原液で成分(数%)がそのまま測定できるか、溶媒ピークを潰し、補正をして測定を試みた。</p>
-------	------	--

<p>本課題により得られた成果、当初目標と結果との比較</p>		<p>【実施方法 1】 《固体 ^{29}Si-NMR 法、CP/MAS 法》</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ シラン系カップリング剤の Si の反応状態として、T 型(3 個, -55 ~ -70ppm)、Q 型(4 個, -90 ~ -120ppm)を検出し、シラノールの反応結合状態が、T1~T3、Q1~Q4 である事を確認した。濃度が試薬単品で濃い場合、1hr 程度で検出できたが、濃度が約 1%と薄くなる場合、1 晩~数日と長時間を要したが、測定可能であった。 <p>【実施方法 2】 《固体 ^{13}C-NMR、DD/MAS 法、CP/MAS 法》</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 樹脂については塗布前後で大きな変化が見られなかった。 ・ シラン系カップリング剤は、硬化状態に対応して未反応物がある事が確認できた。 <p>【実施方法 3】 《溶液 ^1H-NMR、^{13}C-NMR、2 次元(COSY、TOCSY、HSQC)》</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ シラン系カップリング剤について、低濃度であっても 900MHz を用いて溶媒の大きなピークを潰し、gauss 補正する事で ^1H、TOCSY で微量成分まで良好に検出し構造を推定できた。^{13}C、COSY、HSQC では感度が得られず、サンプルの再検討が必要であった。
<p>今後の展開、課題</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・ 固体 ^{29}Si-NMR 法により、シランカップリング剤の硬化状態が分かったが、濃度が数%に薄くなると長時間測定が必要であった。短時間で測定するために、濃度の濃いサンプルで検討する必要がある。 ・ 固体 NMR で定量化については十分な結果が得られていない。ピークがブロードになるため、カーブフィッティングを検討したり、DD/MAS の緩和時間を最適に長くして検討する必要がある。 ・ 添加剤と樹脂材料との結合状態についてもっと詳細な分析の必要がある。
<p>社会・経済への波及効果の見通し</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・ 機能性添加剤を効果的に表面修飾するために、どのように結合・硬化反応しているか、分析・評価が可能となる事で、成分配合・製造条件の最適化や耐久性向上など機能向上が期待でき、様々な建築材料への展開が期待できる。
<p>成果公開延期の希望の有無</p>		<p>() あり : (O) なし</p> <p>「あり」の場合理由:</p> <p>延長希望期間: (利用報告書提出日より最大 2 年)</p>

理研 NMR 施設利用における感想	<ul style="list-style-type: none"> ・ 固体NMRは初めてで分からない点も多い中、解析法についても丁寧にご指導頂き、大変勉強になりました。また、高磁場NMR装置で感度良い測定を試す事ができて良かったと思います。 ・ 連続測定でデータを取りに行けない時に、Web のデータベースからダウンロードできるようにして頂いたのは助かりました。 ・ W i - F i がNMR室内でも使えるようになり、便利になったと思います。
利用周辺環境に関する希望	<ul style="list-style-type: none"> ・ 多種類のNMRの中で固体NMRが1台なので、測定の負荷量から固体NMRの充実の検討をして頂きたいと思います。
今後の利用形態の予定	<p>(<input type="radio"/>)再度本事業への申請を考えている。</p> <p>(<input type="checkbox"/>)成果の非公開を前提とした「外部利用」(有料)を考えている。</p> <p>(<input type="checkbox"/>)その他理研との共同研究等を考えている。</p> <p>具体的に：</p> <p>(<input type="checkbox"/>)未定</p>
今後期待するその他のサービス	<p>(<input type="checkbox"/>) NMR 装置利用の教育 (これまで NMR を使用した経験の無い方に対する教育も含む)</p> <p>(<input type="radio"/>) NMR 装置利用の技術的なサポート</p> <p>(<input type="checkbox"/>) その他</p> <p>具体的に</p>
文部科学省の共用ナビ (研究施設共用総合ナビゲーションサイト) に対する感想・改善について	<p>(http://kyoyonavi.mext.go.jp/)</p> <p>(<input type="radio"/>) 見た : (<input type="checkbox"/>) 見ていない</p> <p>感想等：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 施設や事例など分類して、検索しやすくできると利用しやすくなると思います。
その他	<p>(上記の項目以外でご意見等お願いします。)</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ NMR共用プラットフォームは非常に有益な制度なので、続けて頂きたいです。 ・ 有機構造の詳細分析にNMRは不可欠ですが、保有するとなると維持管理が難しく、先端的なNMRを一般にも開放して頂き大変ありがたいと思います。今後とも宜しくお願い致します。

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別

途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。