

## 4P048

### 固体高分解能 NMR によるポリビニルフェノール/ポリビニルメチルエーテル 高分子ブレンドのダイナミクスの研究

(金沢大院・自然\*, Akron Univ. \*\*) ○内藤 昭\*, 水野 元博\*, 大橋 竜太郎\*, Chang Dae Han\*\*

#### 【序】

高分子ブレンドの相溶性はブレンドの物性に大きく影響する。相溶性高分子ブレンドであるポリビニルフェノール/ポリビニルメチルエーテルブレンド(PVPh/PVME)(Fig.1)は、ブレンド比を変化させることで、ガラス転移温度が広い範囲で変化することがわかっている<sup>1</sup>。しかし、ブレンド内部の詳細な構造についてはわかっていない。高分子ブレンドの相溶性の研究において、ブレンド内の静的な構造とともに動的な構造の解析は重要である。

本研究では、PVPh/PVME のブレンド比が 90/10、50/50 の 2 種類の試料について固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルおよび、 $^1\text{H}$  のスピン-格子緩和時間( $T_1$ )、回転系における緩和時間( $T_{1\rho}$ )を測定し、ブレンド内のドメインの大きさや均一性及びガラス転移と高分子鎖の運動性の関係を調べた。

#### 【実験】

$^{13}\text{C}$  NMR の測定は Chemagnetics CMX-300 を用いた。 $^{13}\text{C}$  の共鳴周波数は 75 MHz で測定を行った。 $^{13}\text{C}$  の初期磁化の準備には交差分極(CP)または、シングルパルスを用いた。固体高分解能スペクトルはマジック角回転(MAS)とプロトンデカップリングによって得た。スピニングサイドバンドの消去には TOSS 法を用いた(CP/TOSS, DD/TOSS)。ブレンド内の均一性を調べるために、CP 法を用いて、 $^1\text{H}$  の  $T_1$  測定、 $T_{1\rho}$  測定を行った。 $T_1$  の測定には反転回復法を用いた。また、DSC の測定を行い、ガラス転移温度を調べた。DSC の測定には Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を用いた。223~473K の温度範囲、変温速度 20 K/min で測定した。

#### 【結果と考察】

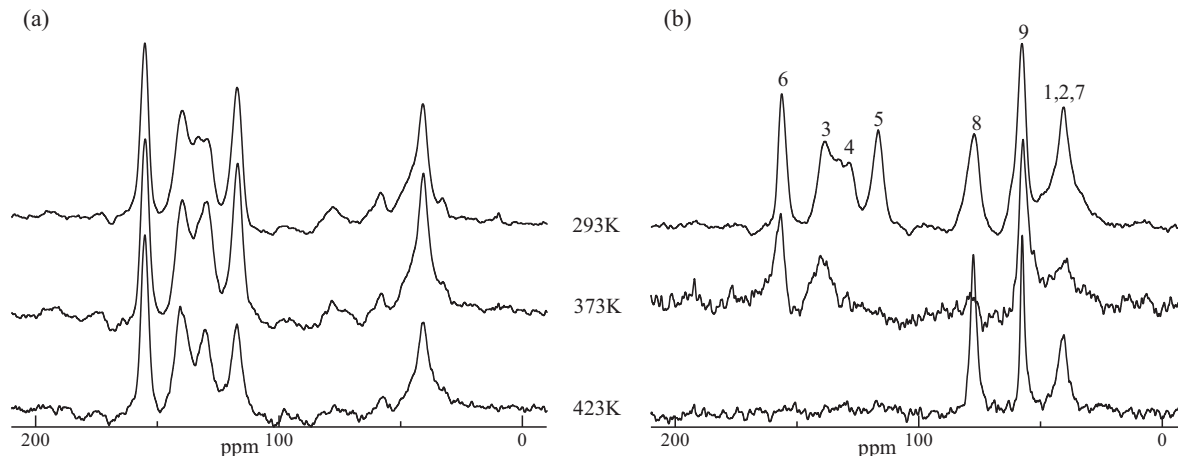


Fig.2 PVPh/PVME の CP/TOSS NMR スペクトルの温度変化 (a)90/10 (b)50/50

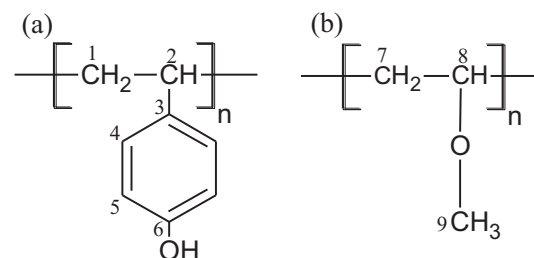


Fig.1 PVPh(a)

PVME(b)

DSC 測定より、PVPh/PVME=90/10、50/50 のガラス転移温度はそれぞれ 415K、333K であった。Fig.2 に  $^{13}\text{C}$  CP/TOSS NMR スペクトルの温度変化を示す。各ピーク上の数字は Fig.1 の各炭素に対応している。

PVPh/PVME=50/50 の試料ではガラス転移に伴い、フェノール部分の炭素のピークが消失した。これはガラス転移点を超えて、高分子の運動が激しくなったことを示す。Fig.3 に PVPh/PVME=50/50 の主鎖とメチル基の CP/TOSS スペクトルの線幅の温度変化を示す。373K 付近で C8、C1,2,7 のピークの線幅が最大となった。線幅の増大は  $^1\text{H}$  デカップリングの効率が低下することにより生じ、分子運動の速さが  $^1\text{H}$  デカップリング強度(約 50kHz)と一致するとき最大となる。このことから 373K では高分子主鎖は約 50kHz の速さで運動していることがわかる。DD/TOSS スペクトルの温度変化でも線幅に関し、同様の結果が得られたが、高温でのスペクトル強度を比較すると、DD/TOSS の方が明らかに強度が強かった(Fig.4)。これは温度上昇により、運動が激しくなり CP 効率が低下したことを示す。

Fig.5 にフェノール部分の C5 の CP/TOSS スペクトルの線幅の温度変化を示す。PVPh/PVME=90/10 の試料では 453K 以上まではスペクトルの線幅に大きな変化は見られなかったが、483K で C5 のピークに顕著なブロードニングがみられた。PVPh/PVME=50/50 では、373~443K の温度領域では C5 のピークはスペクトルのブロードニングにより観測できなかったが、453K 以上で再び観測することができた。この結果はガラス転移温度の低い PVPh/PVME=50/50 は 90/10 に比べ、運動性が高いことを示している。

また、 $^1\text{H}$  の  $T_1$ 、 $T_{1\rho}$  測定において、磁化の回復のが単一指数関数となった。また PVPh 部分と PVME 部分の  $T_1$  及び  $T_{1\rho}$  の値が一致した。これらの結果から PVPh/PVME=50/50 では各ドメインの大きさが 25~35nm 以上であり、またどちらの試料でも PVPh、PVME 両成分は 2nm 以下まで接近し、相溶していることがわかった。

#### 【参考文献】

1 Z. Yang, C. D. Han, *Macromolecules*, **41**, 2104–2118 (2008)

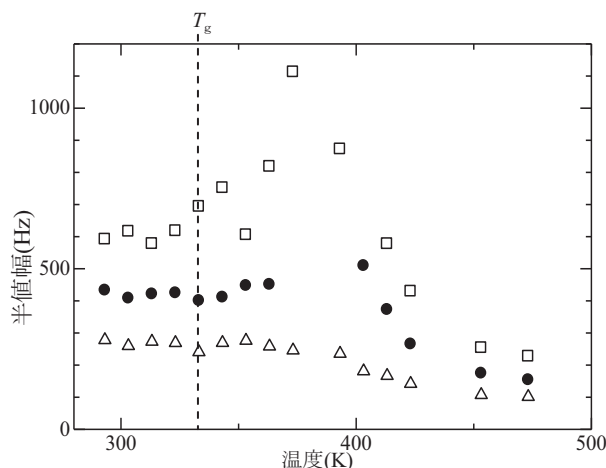


Fig.3 PVPh/PVME=50/50 の CP/TOSS スペクトルの線幅の温度変化 □8, △9, ●1,2,7

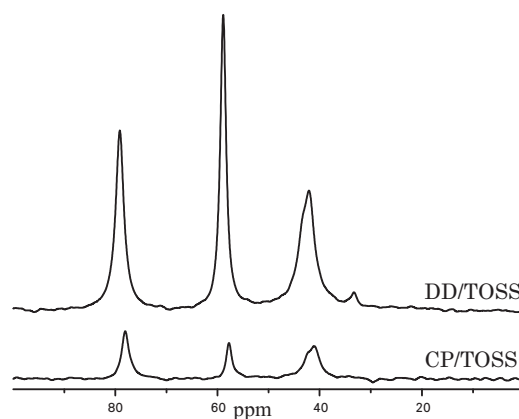


Fig.4 PVPh/PVME=50/50 の 453K における CP/TOSS と DD/TOSS のスペクトルの強度の比較

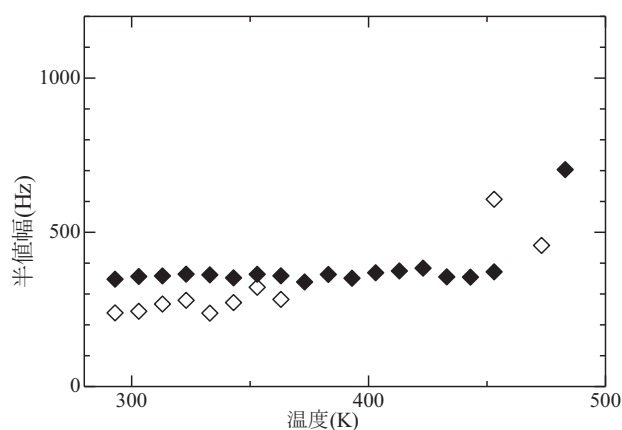


Fig.5 PVPh/PVME=90/10 と 50/50 の C5 の CP/TOSS スペクトル線幅の温度変化 ◆90/10 ◇50/50