

4P035 固体高分解能 ^{13}C NMR を用いた水素結合を有する 高分子ブレンドの相溶性の研究

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

【序】

高分子ブレンドは、優れた機能を持った高分子材料の開発に広く用いられている。通常、高分子ブレンドの相溶性はあまり高くないが、成分間に水素結合などの強い分子間相互作用がある場合には高い相溶性を示すことが知られている[1],[2]。高分子ブレンドの性質はブレンドの相溶性や各高分子の運動性の影響を受けるということが知られている。そこで、本研究では、ポリビニルフェノール(PVPh)を用いた高分子ブレンドについて、水素結合性と相溶性の関係を調べた。ブレンドに用いた高分子は PVPh と水素結合を形成することが分かっているポリビニルメチルエーテル(PVME)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリ 2-ビニルピリジン(P2VP)、ポリ 4-ビニルピリジン(P4VP) の 4 種類である。それぞれの試料の固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル及び、 ^1H の回転系での緩和時間($T_{1\rho}$)を測定し、ブレンド内のドメインサイズを見積もり、ブレンドの成分間距離を比較した。また、比較的ガラス転移温度の低い PVPh/PVME に関しては固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルと ^1H $T_{1\rho}$ の温度変化から、ガラス転移と高分子鎖の運動性の関係についても調べた。

【実験】

PVPhにPVME, PVAc, P2VP, P4VPをそれぞれ 50/50 でブレンドしたもの 4 種類と PVPh と PVME を 90/10 でブレンドしたもの計 5 種類を試料として用いた[3]。

DSC 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。 ^{13}C NMR の測定には JEOL ECA-300 分光器を用いた。 ^{13}C の共鳴周波数は 75MHz で測定を行った。固体高分解能 ^{13}C NMR 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。パルス系列は交差分極(CP)法を用いた。PVPh/PVME の温度変化の測定は MAS=4kHz、スピニングサイドバンドの消去に TOSS 法を用いた。その他の測定は MAS=12kHz で行い、TOSS 法は用いなかった。ブレンド内の均一性を調べるために、CP 法とスピンロッキングを用いて、 ^1H $T_{1\rho}$ 測定を行った。PVPh/PVME=90/10, 50/50 の 2 種類に関してはガラス転移前後の物性を調べるため、293K~473K の範囲で測定を行い、その他の試料に関してはガラス転移点以下(313K)で測定を行った。

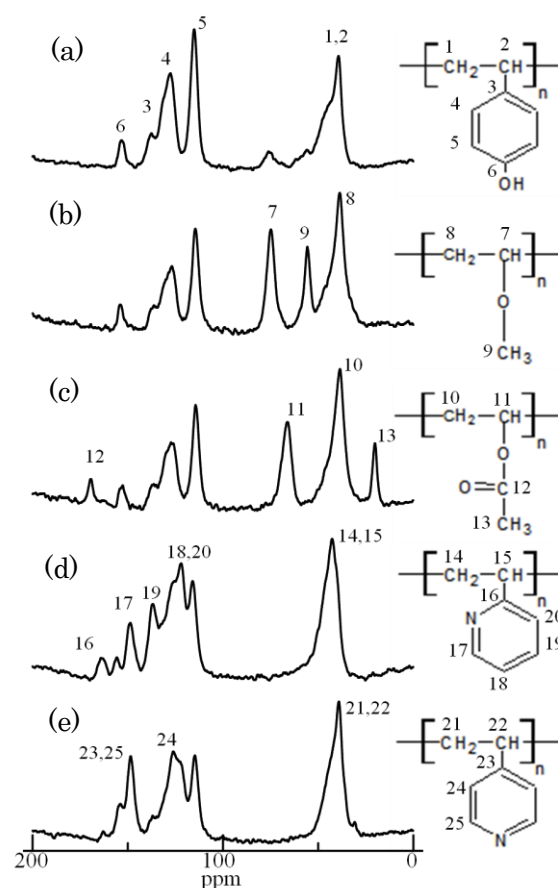


Fig.1 ^{13}C CP-MAS NMR スペクトルとピークの帰属
(a)PVPh/PVME=90/10,
(b)PVPh/PVME=50/50, (c)PVPh/PVAc=50/50,
(d)PVPh/P2VP=50/50, (e)PVPh/P4VP=50/50
MAS=12kHz, ^1H dec=100kHz

【結果・考察】

・DSC 測定

DSC 測定で、PVPh/PVME=90/10、50/50 のガラス転移温度(T_g)はそれぞれ 415K、333K とわかった。

・ ^{13}C CP-MAS NMR スペクトル

Fig.2 に PVPh/PVME=50/50,90/10 の線幅の温度変化を示す。50/50 では 373K 付近で高分子主鎖部分のピークの線幅が最大となった。線幅の増大は ^1H 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 ^1H デカップリング強度と一致するとき、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。また、フェノール部分に注目すると、ガラス転移点以上で、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。一方、90/10 では、ガラス転移に伴い、フェノール部分では運動性の上昇がみられたが、主鎖部分では運動性の上昇はみられなかった。PVPh/PVME は PVME の比率が増えると、より低温から運動性が上がることがわかる。またその運動性の上昇は 90/10 ではフェノール部分のみだが、50/50 ではブレンド全体に及ぶ。

・ ^1H $T_{1\rho}$ 測定

各試料の ^1H $T_{1\rho}$ の値を Table 1 に示す。PVPh/PVME=50/50 及び、PVPh/P4VP=50/50 の 2 種類に関しては両成分間で $T_{1\rho}$ の値が一致した。これは両成分の ^1H スピンが近接しており、スピン拡散により、 $T_{1\rho}$ が平均化されたためと考えられる。このことから、ブレンドの成分間距離は最大有効拡散距離 $L=(6 \times 10^{-12} \times T_{1\rho})^{1/2} \approx 2.5\text{nm}$ 以下と見積もられた。これに対し、PVPh/P2VP では両成分間でスピン拡散による $T_{1\rho}$ の平均化はみられなかった。つまり、PVPh/PVME=50/50 及び、PVPh/P4VP=50/50 ほどは相溶していないといえる。PVPh/P2VP=50/50 と PVPh/P4VP=50/50 の構造の違いはピリジン環の N 原子の位置である。P2VP ではピリジン環の N 原子が主鎖に近いのに対し、P4VP はピリジン環の N 原子が主鎖と逆に位置する。そのため、P4VP の方が水素結合しやすく、相溶性が高くなると予想される。

【参考文献】

- [1]T. Wagler, L. Rinaldi, C. D. Han, H. Chun, *Macromolecules*, **33**,1778–1789 (2000)
 [2]S. W. Kuo, F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**, 5224–5228 (2001)
 [3]Z. Yang, C. D. Han, *Macromolecules*, **41**, 2104–2118 (2008)

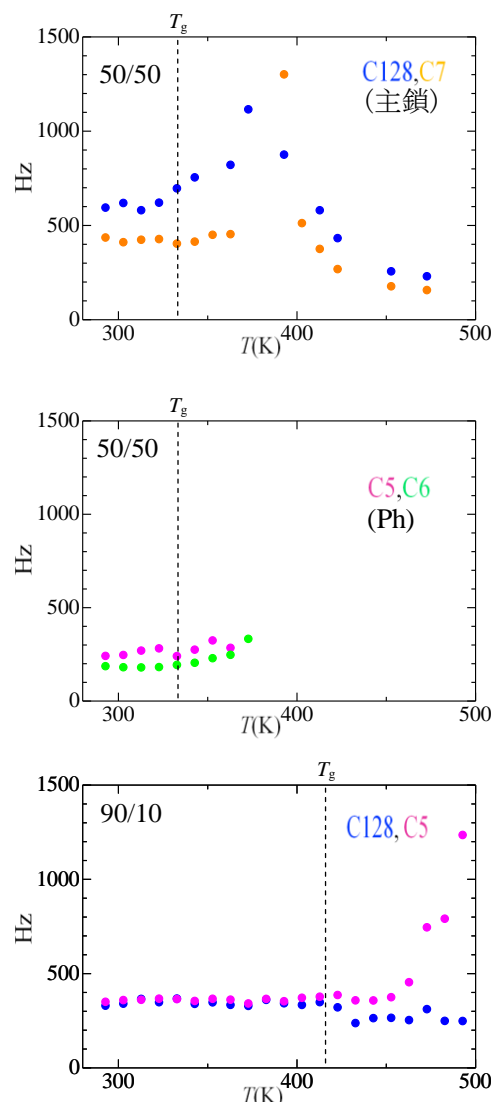


Fig.2 PVPh/PVME の ^{13}C CP-TOSS NMR スペクトルの線幅の温度変化
 MAS=4kHz, ^1H dec=50kHz

Table 1 各試料の ^1H $T_{1\rho}$

PVPh/other=50/50	$T_{1\rho}(\text{ms})$	
	PVPh	other
PVME	8.5	8.7
P2VP	9.7	8.7
P4VP	10.6	10.8