

2P138 振動相関 Moving-Window 二次元相関分光法による ポリメタクリル酸メチルの温度依存赤外スペクトルの解析

関西学院大理工 森田成昭, 出口章時, ○尾崎幸洋

【はじめに】我々はアクリレート系高分子への物質吸着にガラス転移温度との相関をみいだしており^[1], このことから, アクリレート系生体適合性高分子材料の機能発現機構にガラス転移に伴う分子構造変化が重要な役割を果たしていると考えられるようになった. そこで今回は代表的なアクリレート系高分子であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) について, ガラス転移温度 ($T_g \sim 105^\circ\text{C}$) 付近における温度依存赤外スペクトルを測定することによって, T_g 近傍における分子構造変化に関する知見を得ることを試みた. 得られた温度依存スペクトルは振動相関 moving-window 二次元 (PCMW2D) 相関分光法によって解析を行った.

【実験】温度依存赤外スペクトルの測定は $40\text{--}200^\circ\text{C}$ の範囲で 1°C 毎に行った. 得られたスペクトルの C-O 伸縮振動領域を図1に示す. この領域における帰属を表1にまとめる. C-O 伸縮振動領域における4つのバンド ($\nu_1\text{--}\nu_4$) はピーク強度とピーク位置の変化がみられ, 温度に対して敏感であることがわかった. ν_1 バンドと ν_2 バンドはそれぞれ $\text{C}^\alpha\text{-CO}$ 結合のトランス型とシス型に敏感であることが知られている.^[2] 温度上昇に伴い, ν_1 バンド強度は増加し, ν_2 バンド強度は減少した. このことから PMMA は温度上昇に伴い側鎖エステル基をシス型からトランス型にコンフォメーション変化させていることが示唆された.

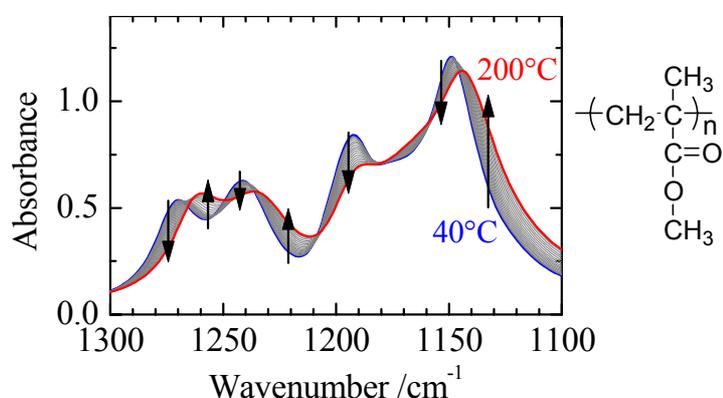


Figure 1. Temperature-dependent IR spectra of PMMA.

Table 1. Assignments of PMMA C-O stretching region.

| | wavenumber / cm^{-1} | assignment | sensitive moiety |
|---------|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| ν_1 | 1270-1260 | out-of-plane C-C-O stretching | $\text{C}^\alpha\text{-CO}$ (trans) |
| ν_2 | 1241-1237 | in-plane C-C-O stretching | $\text{C}^\alpha\text{-CO}$ (cis) |
| ν_3 | 1192-1187 | C-O-C stretching | methoxy group |
| ν_4 | 1148-1145 | C-O stretching + skeletal C-C rocking | backbone |

【解析】PCMW2D 相関解析は次の同時相関及び異時相関スペクトルによって特徴づけられる.

$$\Pi_{\Phi, j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \tilde{p}_J, \quad \Pi_{\Psi, j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \sum_{K=j-m}^{j+m} M_{JK} \cdot \tilde{p}_K$$

ここで $y(\nu, p)$ はスペクトル変数(波数) ν , 摂動(温度) p において得られたデータ(吸光度)であり, M は次によってあらわされる Hilbert-Noda 変換行列である.

$$M_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{if } j = k \\ \frac{1}{\pi(k-j)} & \text{otherwise} \end{cases}$$

図2に C-O 伸縮振動領域における PCMW2D 相関スペクトルを示す. 同時相関スペクトルは4つのバンドに対し, それぞれ高波数側と低波数側に対となった負と正の相関ピークがあり, 温度の上昇に伴って相関ピークが低波数シフトしていることがわかる. この負と正の相関ピーク対は原スペクトルの低波数シフトをあらわしており, ν_1, ν_2, ν_4 のバンドは T_g 付近で相関強度の急激な変化がみられる. また, 異時相関スペクトルも同様の対となった相関ピークがみられ, ν_1, ν_2, ν_4 のバンドは T_g 付近でピークを持つことがわかった. PCMW2D 相関スペクトルは原スペクトルの摂動方向微分と次のような関係にあることがわかっている.

$$\Pi_{\Phi}(\nu, p) \sim \left(\frac{\partial y(\nu, p)}{\partial p} \right)_{\nu}, \quad \Pi_{\Psi}(\nu, p) \sim - \left(\frac{\partial^2 y(\nu, p)}{\partial p^2} \right)_{\nu}$$

このことから ν_1, ν_2, ν_4 のバンドは T_g 付近で急激な変化をしていることがわかり, T_g 付近において, 主鎖の環境変化と側鎖エステル基のシス型からトランス型へのコンフォメーション変化が急激に起こっていることが示唆された.

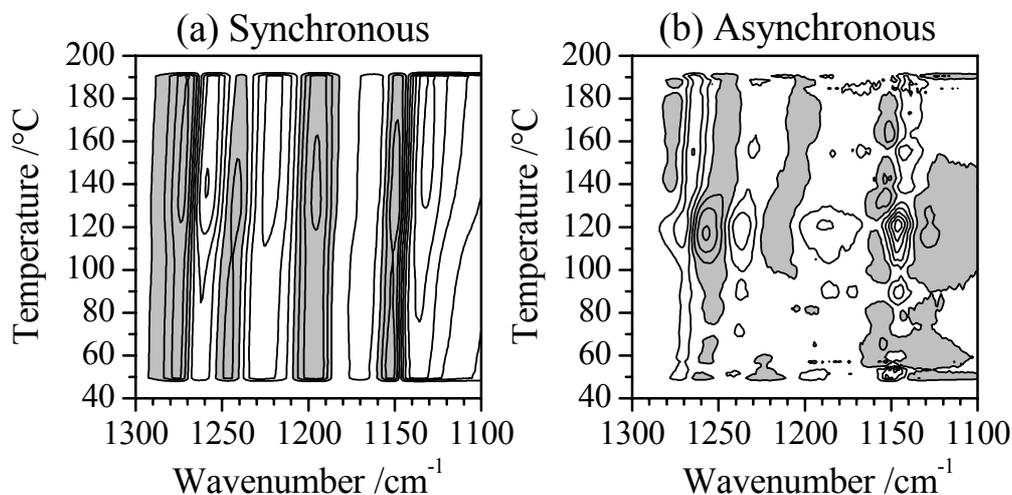


Figure 2. (a) synchronous and (b) asynchronous PCMW2D correlation spectra.

【参考】

- [1] Shigeaki Morita, *et al.*, Vib. Spectrosc., 35, 15-19, (2004).
- [2] Oleg Tretinnikov, *et al.*, Macromolecules, 35, 7343-7353, (2002).