

固体高分解能 ^{13}C NMR によるポリスチレン - ポリイソプレンブロック共重合体のダイナミクスの研究

高橋 宏和^a、稲川 茉耶^b、水野 元博^a、遠藤 一央^a、Chang Dae Han^c
(金沢大院自然^a、金沢大理^b、The University of Akron^c)

【序】

互いに非相溶な高分子種からなるブロック共重合体は低温ではミクロ相分離による秩序構造を形成しているが、温度が上昇すると秩序 - 無秩序転移に伴い、ミクロ相分離構造が消失し無秩序な構造になる。ミクロ相分離構造や無秩序相の形態は高分子の分子運動と密接な関係がある。そこで本研究ではポリスチレン - ポリイソプレンブロック重合体(SI, Fig. 1)についてミクロ相分離構造を有する秩序相とミクロ相分離構造が消失した無秩序相での局所構造と高分子の運動性を固体高分解能 ^{13}C NMR を用いて解析し、ポリスチレン(PS)とポリイソプレン(PI)の単一ポリマーとの違いを考察した。

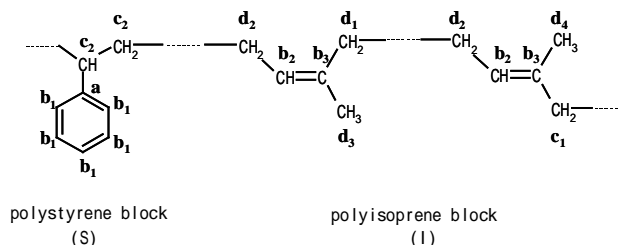


Fig.1 Molecular structure of SI.

【実験】

^{13}C NMR の測定は CMX-300 を用い、固体高分解能 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。また、スピニングサイドバンドを消去するため TOSS 法を用いた。共鳴周波数 75.04 MHz、MAS 速度 4 kHz で測定を行った。パルス系列は、秩序 - 無秩序転移点(T_{ODT})以下では交差分極(CP)法、 T_{ODT} 以上ではシングルパルス法を用いた。

【結果と考察】

Fig.2 に SI-8(ポリスチレンの分子量: 10700、ポリイソプレンの分子量: 10300、 T_{ODT} : 459 K、ポリスチレンのガラス転移点(T_g):355 K)の ^{13}C NMR スペクトル及びそのピーク帰属を示す。383 K では炭素 a, b, c のスペクトルにブロードニングが観測された。これは高分子の運動によりプロトンデカップリングの効率が低下したためであると考えられる。Fig.3 に炭素 a のスペクトルの半値幅の温度変化を示す。図中のようなフィッティングから、秩序相における高分子の運動の活性化エネルギーは 79

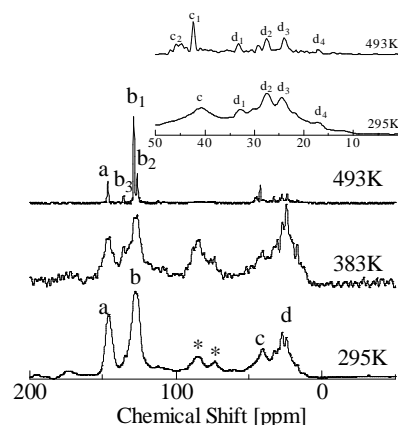


Fig.2 ^{13}C NMR spectra and peak assignments of SI-8 at 295 K, 383K and 493K.

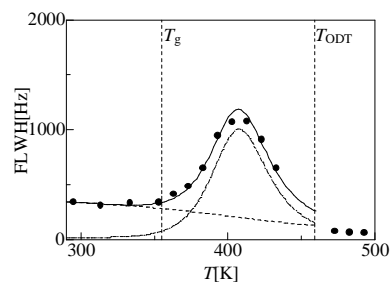


Fig.3 Temperature dependence of the full line width at half-height (δ) of ^{13}C NMR spectra for carbon a of SI-8.

kJ/mol と見積もられた。同様のブロードニングは PS(分子量: 34800、 T_g : 374 K)の炭素 a, b, c でも観測された。PS の炭素 a について活性化エネルギーを見積もったところ、126 kJ/mol となり、SI より高い活性化エネルギーを示した。これは運動の容易なポリイソプレン部分が入った SI の方が PS よりも運動を起こしやすいためと考えられる。SI-8 のポリイソプレンブロックの炭素 d では、温度上昇に伴いスペクトルの線幅は減少し、ブロードニングは観測されなかった。これは SI のポリイソプレンブロックでは速い分子運動が低温ですでに起こっており、この分子運動の揺らぎの振幅が温度上昇に伴って大きくなっていくことで、化学シフトの分布が平均化されるためであると考えられる。

Fig.4 に PS の炭素 a における T_1 の温度変化を示す。 T_g 以上では T_1 は温度が上昇するにつれて指数関数的に減少した。 T_1 の温度変化に Arrhenius の活性化過程を仮定して活性化エネルギーを見積もると、34 kJ/mol となった。活性化エネルギーの値から、 T_g 以上ではフェニル基の 2 回軸周りの運動が起こっていると考えられる。Fig.5 には PI(分子量: 5580、 T_g : ~213 K、融点(T_m): ~298 K)の炭素 d_1 における T_1 の温度変化を示す。PI においても T_1 は各相で指数関数的な変化を示した。 $T > T_m$ で T_1 の温度変化の傾きから分子運動の活性化エネルギーを見積もったところ、13 kJ/mol となった。この低い活性化エネルギーは高分子鎖のコンフォメーション変化が少ない複数の C-C 結合軸周りの回転が相関を保って起こす運動に対するエネルギーだと考えられる。さらに Fig.6 に SI-2(ポリスチレンの分子量: 5500、ポリイソプレンの分子量: 4900、室温で無秩序相)の炭素 d_1 における T_1 の温度変化を示す。炭素 d_1 においては 380 K 付近に T_1 の極小が観測された。 T_1 の温度変化を 2 種類の運動を考慮して解析すると活性化エネルギーがそれぞれ 10 kJ/mol、33 kJ/mol と見積もられた。このうち活性化エネルギーの低い運動は PI の $T > T_m$ で観測された高分子鎖のコンフォメーション変化が少ない複数の C-C 結合軸周りの回転を伴った運動であると考えられる。SI-2 ではさらに高分子鎖のコンフォメーションを大きく変化させる高い活性化エネルギーの運動が存在することが示唆された。

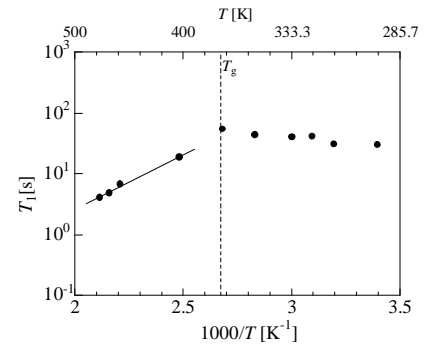


Fig.4 Temperature dependence of ^{13}C NMR T_1 of carbon a of PS.

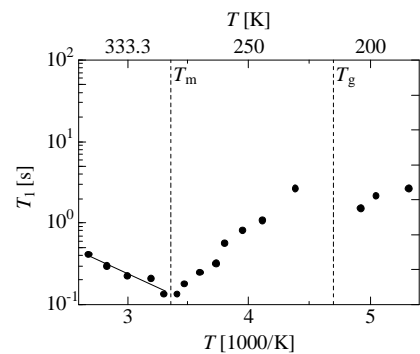


Fig.5 Temperature dependence of ^{13}C NMR T_1 of carbon d_1 of PI.

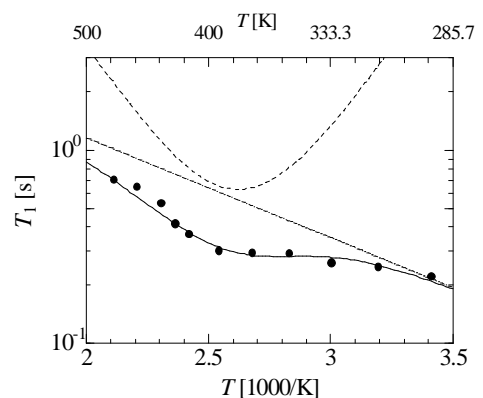


Fig.6 Temperature dependence of ^{13}C NMR T_1 of carbon d_1 of SI-2.