

学 位 論 文 題 名

Application of NMR to the Miscibility and Morphology
of Polymer Blends

(ポリマーブレンドの相溶性と相構造の核磁気共鳴法による研究)

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は6章より構成され、NMR分光法による高分子ブレンドの研究が系統的に記述されている。分子レベルから数100 Åにおける相溶性、分子間力、不均一混合体における相構造や組成、各領域の大きさ、混合の熱安定性や分子運動に及ぼす効果などの研究結果が述べられている。対象となった高分子はガラス状、ゴム状性、結晶性の高分子である。

第1章では最近の高分子ブレンドの研究について、特に、NMR法の有効性についてまとめられている。本研究の主題についても述べられている。

本研究の特徴は近年発達した種々のNMR手法を併用して高分子ブレンドを研究している点にあり、本研究で用いられたNMR観測量は、溶液NMR法においては、化学シフト、線幅、核オーバーハウザー効果(NOE)などであり、固体NMR法では、化学シフト、スピン緩和時間、スピン拡散時間、交差分極時間などである。用いられたNMR手法の原理及び観測量と高分子ブレンドの微視的構造や物性との関係が、第2章に詳しく論じられている。また、実験条件や具体的な実験方法が第3章に記述されている。

第4章においてはポリビニルアルコール(PVA)を含むブレンドの結果が論じられている。検討されたブレンドはPVA/ポリメタクリリク酸(PMAA)、PVA/ポリアクリリク酸(PAA)、PVA/ポリビニルピロリドン(PVP)である。主な結論を以下にまとめた。

(1) 多くのブレンドは溶液で混合することにより作られるために、溶液状態での相互作用を検討することは混合体の理解に不可欠である。そこで¹HスペクトルとNOEを検討した。顕著な分子間NOEと特徴的な化学シフトが観測されジメチルスルホキシド溶液中でPVA/PAA、PVA/PMAA両系ともに分子間水素結合で結合し、その平均的分子間距離は

4 Å 程度であることがわかった。

(2) ^{13}C スペクトルの解析により、固体状態においても、分子内水素結合が切れて分子間水素結合が生じていることが示唆された。観測された信号は特徴的な低磁場シフトを示し、分子間水素結合の強度や割合は温度や組成比に依存することがわかった。また、PVA/PVPにおいては分子間交差文極が観測され、両高分子が非常に近接していることが示唆された。

以上よりこれらのブレンドにおいては、分子間水素結合が異なる高分子を微視的に混合する主因となっていることが分かった。各構成高分子の占める領域の大きさは約200–300 Åであり、PVAの比が少ないブレンドにおいては約20–30 Åとなり、PVAの結晶相は消失することが示された。

(3) 分子間水素結合により混合している系においては下限相溶温度型(LCST)の相分離を起こす。PVA/PAA = 1/1, PVA/PMAA = 1/1の両ブレンドをガラス転移温度より少し高い433 Kで3時間加熱すると分子間水素結合が切れ相分離が起こることが示された。

(4) PVA/PAA = 1/1, PVA/PMAA = 1/1の両混合系をさらに高い温度で熱処理すると脱水反応を起こすことが示された。反応生成物は純粋な高分子を熱処理した際の生成物と同じであったが、反応温度はブレンドの方が低いことがわかった。この反応温度の低下は、PVAにおいては、その安定な結晶相の混合による消滅に、また、PAAとPMAAにおいては、混合によるガラス転移温度の低下によるものと結論された。

(5) ^1H のスピン格子緩和を検討することによりブレンドの相溶性が調べられる。混合により分子運動の速さが変化する系においては、スピン格子緩和は相溶性と分子運動の両方を考慮して検討しなければならないことを示した。PVA/PVPにおいてそのような検討がなされ、相溶した相とPVA相の組成図を得た。

第5章においてはポリ(4-ビニルフェノール)(PVPh)/ポリメチルアクリレート(PMA)とPVPh/ポリメチルメタクリレート(PMAA)とのブレンドの結果を論じている。これらの混合体においてもPVA系と同様に分子間水素結合が異なる高分子を微視的に混合する主因となっていて、PVPh/PMAにおいては各構成高分子の占める領域の大きさは約20–30 Åであり、PVPh/PMAAにおいては200–300 Åであることが示された。PVPh/PMAA系においては分子間水素結合が弱いことが示唆された。

また、 ^{13}C 線幅、 ^{13}C 、 ^1H の緩和時間、スピン拡散時間などの測定より、PVPh/PMA

A系における混合が分子運動に及ぼす影響を検討した。低温においては混合によりPMAの主鎖の運動が凍結され、側鎖の運動はあまり影響を受けないことが示された。高温ではPVPhの運動に混合が影響を及ぼしている様子が観測された。このような混合の運動に対する影響は組成依存を示すこともわかった。

最終章においては總括的な結論が述べられている。

本研究で示されているようなブレンドの微視的構造評価により新たな性質を示すブレンドの設計が進展することが期待される。

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

主 査 教 授 引 地 邦 男

副 査 教 授 戸 倉 清 一

副 査 教 授 山 岸 皓 彦

副 査 教 授 堤 耀 広

(工学研究科)

本論文は6章より構成され、NMR分光法による高分子ブレンドの研究が系統的に記述されている。分子レベルから数100 Åにおける相溶性、分子間力、不均一混合体における相構造(ドメイン構造)や組成、ドメインの大きさ、混合の熱安定性や分子運動に及ぼす効果などの研究結果が述べられている。対象となった高分子はガラス状、ゴム状性、結晶性の高分子である。

第1章では、これまでの高分子ブレンド研究を総括し、NMR法の有効性についてふれ、本論文の目的を述べている。本研究の特徴は近年発達した種々のNMR手法を用いて高分子ブレンドを研究している点である。本研究で用いられたNMR観測量は、溶液NMR法においては、化学シフト、線幅、核オーバーハウザー効果(NOE)などであり、固体NMR法では、化学シフト、スピン緩和時間、スピン拡散時間、交差分極時間などである。用いられたNMR手法の原理及び観測量と高分子ブレンドの微視的構造や物性との関係が、第2章に詳しく論じられている。また、実験条件や具体的な実験方法が第3章に記述されている。第4章においてはポリビニルアルコール(PVA)を含むブレンドの結果が論じられている。検討されたブレンドはPVA/ポリメタクリル酸(PMAA)、PVA/ポリアクリル酸(PAA)、PVA/ポリビニルピロリドン(PVP)である。第5章においてはポリ(4-ビニルフェノール)(PVPh)/ポリメチルアクリレート(PMA)とPVPh/ポリメチルメタクリレート(PMMA)とのブレンドの結果を論じている。

本論文で述べられている主な結論を以下にまとめる。

(1) 溶液状態での相互作用を、¹Hスペクトルの化学シフトとNOEより検討した。

ジメチルスルホキシド溶液中でPVA/PAA、PVA/PMAA両系ともに顕著な分子間NOEと特徴的な化学シフトが観測され、分子間水素結合の存在と、ブレンド高分子間距離は4Å程度であることがわかった。

(2) ^{13}C スペクトルの解析により、固体状態において、分子間水素結合の存在が示唆された。分子間水素結合の強さや割合は温度や組成比に依存することがわかった。また、PVA/PVPにおいては分子間交差分極が観測され、両高分子が非常に近接していることが示唆された。相構造のドメインの大きさは約200–300Åであり、PVAの比が少ないブレンドにおいては約20–30Åとなり、PVAの結晶相は消失することが示された。

(3) PVA/PAA = 1/1、PVA/PMAA = 1/1 両ブレンドをガラス転移温度より高い温度で加熱すると分子間水素結合が切れ相分離が起こることが示された。

(4) PVA/PAA = 1/1、PVA/PMAA = 1/1 の両混合系をさらに高い温度で熱処理すると脱水反応を起こすことが示された。

(5) ^1H のスピン格子緩和より、ブレンドの相溶性が調べられた。混合により分子運動が変化する系においては、相溶性と分子運動の両方を考慮して、相溶相とPVA相の組成図を得た。

(6) PVP_h/PMAにおいては各相のドメインの大きさは約20–30Åであり、PVP_h/PMAAにおいては200–300Åであることが示された。PVP_h/PMAA系においては分子間水素結合が弱いことが示唆された。低温においては混合によりPMAの主鎖の運動が凍結され、側鎖の運動はあまり影響を受けないことが示された。高温ではPVP_hの運動に混合が影響を及ぼしている様子が観測された。このような混合の運動に対する影響は組成依存を示すこともわかった。

最終章においては総括的な結論が述べられている。

以上のように、この論文は高分子ブレンドに関するNMRを用いた新しい研究方法を提案し、かつ、それを用いて得られた高分子ブレンドの物性についての多くの新しい結果を示しており、高く評価される。審査員一同は申請者が理学博士の学位を受けるのに十分な資格を持つものと認めた。