博士（理 学） 浅 野 敦 志

学 位 論 文 題 名

NMR Study of Polymer Blends : Polymer / Polymer and Polymer / Lithium-Salt Blends

（核磁気共鳴法による高分子混合体の研究：
高分子／高分子、高分子／リチウム塩　混合体）

学位論文内容の要旨

この学位論文は、核磁気共鳴法（ＮＭＲ法）を用いて高分子混合体の構造と物性を研究した結果について記述したものである。本文は全６章からなる。第１章では本論文の目的について述べ、第２章では高分子の不均一系を解析するためのＮＭＲ手法について詳説している。第３章と第４章では高分子／高分子混合体の解析結果について述べ、第５章では高分子／Ｌｉ塩混合体の解析結果について述べている。高分子／高分子混合体として、３章でポリカーボネート／ポリメチルメタクリレート（ＰＣ／ＰＭＭＡ）混合体を、４章でポリスチレン／ポリビニルメチルエーテル（ＰＳ／ＰＶＭＥ）混合体を取扱った。高分子／リチウム（Ｌｉ）塩混合体として、ポリエチレンオキサイド／過塩素酸リチウム（ＰＥＯ／$LiClO_4$）混合体を取扱った。最後に第６章で本論文の結論をまとめた。

１．ＰＣ／ＰＭＭＡ、ＰＳ／ＰＶＭＥ混合体（第３、４章）

これら２種類の高分子混合体は共に、熱分析の研究から相溶であることが示唆されている。熱分析は数千Å程度の分解能で相溶性を解析する手法である。高分子混合体の相溶性をより微視的に調べるため、ＮＭＲ法を用いた。また相分離中の組成の変化も調べた。ＰＣ／ＰＭＭＡ混合体のガラス転移点（Ｔｇ）は室温よりもかなり高く、ＰＳ／ＰＶＭＥ混合体のＴｇはＰＳが５０％以下では室温よりもかなり低い。室温で測定されたＮＭＲ法の結果におよぼすＴｇの影響についても調べた。

溶液状態と固体状態でＰＣ／ＰＭＭＡ混合体の相溶性を調べた。溶液状態では、^{13}Cのスピン－格子緩和時間（T_1）の温度依存性と核オーバーハウザー効果（ＮＯＥ）を観測した。ＰＣ、ＰＭＭＡ単一の時に比べ混合体では、ＰＣのフェニル基とＰＭＭＡのメトキシ基のT_1が高温側にシフトしており、これらの残基が相互作用していることがわかった。また、ＰＣとＰＭＭＡとの間に分子間ＮＯＥが観測された。これらのことから、溶液中でＰＣとＰＭＭＡが５Å以内に接近していることがわかった。

固体状態で実験室系と回転系の^{1}Hのスピン－格子緩和時間（T_{1H}と$T_{1\rho H}$）を測定した。混合体のＰＣとＰＭＭＡのT_{1H}は誤差範囲内で一致した。ＰＣとＰＭＭＡの$T_{1\rho H}$は互いに近い値となったが一致しなかった。このことから、ＰＣ／ＰＭＭＡ混合体が２００－３００Åの分解能では均一に混ざっているが、２０－３０Åでは不均一であることがわかった。

ＰＣ／ＰＭＭＡ混合体を熱処理し、相分離した状態で緩和時間を測定した。均一なときにはＰＣとＰＭＭＡで一致していたT_{1H}の値が、相分離して２つのドメインを形成すると、それを反映して異なる値になる。このことを利用して相図を決定した。ＮＭＲから決定した相図と曇点測定から決めた相図は良い一致を示した。

T_{1H}緩和曲線の１６０℃での熱処理時間依存性から、相分離途中の組成変化を調べた。緩和曲線は２つの指数関数の重ね合わせになった。相分離した２つのドメイン間にスピン拡散がなく、おのおののドメイン内でのみスピン拡散が起こると仮定し、実測の緩和曲線を解析した。その結果、スピノーダル分解で相分離が進行していることを見いだした。組成変化から相分離速度を算出したところ、すでに報告されている１３０℃でのＰＳ／ＰＶＭＥ混合体の相分離速度とオーダーで一致した。

重量比５対５で混合したＰＳ／ＰＶＭＥ混合体のＴｇは－１４℃である。T_{1H}と$T_{1\rho H}$を３８℃、－１０℃、－４５℃で測定した。混合体のＰＳとＰＶＭＥのT_{1H}の値が全ての温度で一致した。このことからＰＳ／ＰＶＭＥ混合体は２００－３００Åで均一に相溶していることを見いだした。しかし、$T_{1\rho H}$の値は－１０℃と－４５℃で一致したが、Ｔｇよりも高温である３８℃では一致しなかった。本来なら一致する、ＰＶＭＥの主鎖メチン基と側鎖メトキシ基の$T_{1\rho H}$の値も３８℃では一致しない。また、緩和曲線は相分離した曲線とは違っていた。分子運動がスピン拡散を阻害していると考え、スピン拡散速度を考慮した緩和曲線を計算した。これは実測の緩和曲線をよく再現した。これらの解析から、混合体が相溶であってもスピン拡散の速度が観測する緩和時間の１／１０程度の時には、構成する高分子の緩和時間は一致しない

ことがわかった。ＰＳ／ＰＶＭＥ混合体は２０－３０Åで均一に相溶していることがわかった。

ＰＳ／ＰＶＭＥ混合体を１４０℃で熱処理した時の相分離過程を解析した。$T_{1\rho H}$の緩和曲線から２０－３０Åでの組成変化を調べた。分子運動がスピン拡散を阻害しない－１０℃で解析した。実測の緩和曲線は２つの指数関数の重ね合わせになり、相分離の時間変化に応じて、ＰＳとＰＶＭＥで一致していた緩和曲線が異なる曲線となる。ＰＣ／ＰＭＭＡ混合体の解析手法と同様に相分離過程の組成変化を求めた。その結果、相分離過程はスピノーダル分解であった。相分離速度はＰＣ／ＰＭＭＡ混合系より１桁大きい。これはＰＳ／ＰＶＭＥ混合体のＴｇが低いことに由来する。ＰＳ／ＰＶＭＥ混合体では１３０℃と１５０℃の時の値がすでに報告されている。これらの値と比べると、ここで得た速度はちょうど中間の値であった。相分離速度が熱処理温度が高いと速くなることがわかった。

2．ＰＥＯ／$LiClO_4$混合体（第５章）

この系はイオン伝導性を示すことが知られている。イオン伝導の特性はイオンの種類や量とともに系の構造に左右される。ＰＥＯ／$LiClO_4$混合体は組成比６：１と３：１の錯体を形成すると報告されているが、その構造ははっきりとわかっていない。ＰＥＯ／Ｌｉ組成比２０／１、１２／１、８／１、６／１、３／１、１／１の６種類の試料を作成した。それらの固体高分解能^{13}Cスペクトルを測定したところ、組成比１２／１－３／１で高磁場側に特徴的なピークが観測された。Ｘ線等の研究結果と比較し、６６ｐｐｍに観測されたピークを組成比６：１の錯体、６９．５ｐｐｍに観測されたピークを組成比３：１の錯体由来であると帰属した。これらの混合体の非晶相由来のピークは７０ｐｐｍ付近に観測されるので、４ｐｐｍもの高磁場シフトはγ効果によるものと考えられる。このことは、６：１錯体のＣ－Ｏ結合部分のコンホメーションがＰＥＯ単一のときのトランスからゴーシュへと変化していることを示唆している。また、^{13}Cの緩和時間からこれらの錯体には運動性の良い領域と悪い領域が存在することがわかった。^{7}Liの緩和時間から求めた運動性の良いＬｉイオンの量は、Ｌｉ濃度が濃くなると減る。Ｌｉの濃度が濃くなると伝導性が悪くなるという伝導度測定結果と一致した。錯体を形成しているＬｉイオンの量と^{13}Cの測定から得られたＰＥＯの量から、３本のＰＥＯ鎖が$LiClO_4$を取り囲んでいる錯体構造モデルを提唱した。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　引　地　邦　男
副　査　教　授　長　田　義　仁
副　査　教　授　戸　倉　清　一

学位論文題名

NMR Study of Polymer Blends : Polymer / Polymer and Polymer / Lithium-Salt Blends

(核磁気共鳴法による高分子混合体の研究：高分子／高分子、高分子／リチウム塩　混合体)

本論文は、主に固体高分解能^{13}C NMR法を用いて高分子ブレンドの相溶性、相分離過程における組成変化、各相における高分子のコンホメーションを研究した結果について述べられている。固体高分解能^{13}C NMR法を用いた高分子ブレンドの研究は、これまで相溶性についての定性的な議論が主であった。申請者は相分離過程における組成変化を定量的に解析する方法を初めて考案し、これをポリカーボネート(PC)／ポリメチルメタクリレート(PMMA)ブレンド、ポリスチレン(PS)／ポリビニルメチルエーテル(PVME)、ポリエチレンオキシド(PEO)／過塩素酸リチウム($LiClO_4$)ブレンドに適用した。PEO/$LiClO_4$ブレンドはイオン伝導性を示すことが知られており、固体バッテリーとして期待されるアルカリ金属塩混合体の１つである。

本論文は６章より構成されている。第１章では、これまでの高分子ブレンドの研究について詳しく調査した結果を述べており、新規材料としての高分子ブレンドの新しい開発のためには、構造解析、特に相溶性や相構造の研究が重要であることを指摘している。

第２章では、NMR法を用いて高分子の不均一性や特異的な相互作用を調べる方法について詳細に述べている。溶液NMRではNOEにより近距離にある２つのプロトンを識別する方法、固

体NMRでは、スピン拡散による緩和時間の平均化から系の均一性を評価する方法について述べている。また、プロトンのスピン格子緩和時間、回転系のスピン格子緩和時間を固体高分解能^{13}C NMRで間接的に測定するためのパルス系列、スピン拡散を測定するためのGoldman-Shenのパルス系列、プロトンのスピンースピン緩和時間で選別したスペクトルを得るためのTorchiaのパルス系列等について詳しく述べている。

第３章では、PC/PMMAブレンドについての実験結果について述べ、考察を加えている。この章で以下の事実を明らかにしている。１）テトラヒドロフラン溶液中において、PCのベンゼン環とPMMAの側鎖メトキシ基はn-π電子相互作用をしている。２）ブレンド固体中で両高分子は200～300Åで均一に混合しているが、20～30Åのスケールでは不均一なドメインを形成している。相分離過程はスピノーダル分解で、160℃での相分離速度は$0.04min^{-1}$である。曇点測定にくらべてミクロなスケールでの相図をNMR法により作ることができることを報告している。

第４章では、PS/PVMEブレンドについて研究した結果を述べている。以下のことが明らかにされた。１）従来、室温での測定結果と低温での測定結果が矛盾することが報告されていたが、混合によって両高分子の分子運動が変化することを考慮して統一的に説明でき、両高分子は200～300Åでも、20～30Åのスケールでも均一に相溶している。２）相分離過程はスピノーダル分解で起こり、140℃での相分離速度は$0.5min^{-1}$である。

第５章は、PEO/$LiClO_4$ ブレンドについて記述されている。以下のことが明かにされた。１）PEOとLiはユニット比6/1と3/1のコンプレックスを形成するが、6/1コンプレックス中のPEOのC-O結合はゴーシュコンホメーションであるのに対し、3/1コンプレックスでは純粋なPEOに近いトランスコンホメーションをとる。コンプレックスは運動性の大きな部分と小さな部分からなり、３本のPEO鎖がLiを取り囲む。２）ブレンド内のコンプレックス相と非晶相は20～30Åより大きいドメインを形成する。

第６章は全体のまとめで、高分子ブレンドの研究に固体高分解能^{13}C NMR法が極めて有用であることを強調している。

本論文の独創性は、固体高分解能^{13}C NMR法を用いて20～300Åのスケールで高分子ブレンドの相溶性を定量的に解析できる方法を提示した点にある。特に、他の分光法では困難な相分離過程中の組成変化を定量的に調べる方法を示したことは高く評価される。

参考論文はいずれも本論文に関係深いものである。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る充分な資格があると認めた。