

学位論文題名

Molecular Motion and Phase Separation of  
Polystyrene/Poly (vinyl methylether)  
Blend by Solid State Deuterom NMR

(固体重水素 NMR によるポリスチレン/  
ポリビニルメチルエーテルブレンドの分子運動と相分離の研究)

学位論文内容の要旨

本論文は、固体重水素NMRを用いてポリスチレン (PS) /ポリビニルメチルエーテル (PVME) ブレンドの分子運動と相分離過程を研究した結果をまとめたもので6章からなる。

第1章では、本論文の背景と目的が述べられている。力学緩和、誘電緩和等の緩和現象を通してのPSの分子運動に関する研究を概観し、NMRによる研究についても紹介している。最近のパルスNMRと重水素NMRについて解説し、分子運動を解析するのに重水素NMRが最適であることを強調している。

近年、様々な機能や特性が高分子素材に要求されるようになり、2種類以上の高分子がブレンドされて利用されるようになった。これまでに相分離したドメインのサイズを光散乱法により観測することによって、ポリマーブレンドの相図や相分離過程が研究されてきた。一方、NMRにより分子運動やドメイン内の組成が研究されてきた。本論文の目的は固体重水素NMRを用いてPS/PVMEブレンドの分子運動と相分離過程を調べることである。

第2章では、重水素NMRの基本となる四重極相互作用と、パルスNMRによる実験方法について述べている。重水素の共鳴周波数は、四重極相互作用のみによって決まり、CH(D) ボンドと静磁場とのなす角に依存する。分子が運動するとCH

(D)ボンドと静磁場とのなす角が変わるのでスペクトルに変化が現れ、その変化を解析することにより分子運動を調べることができる。

パルスNMRでは、パルスの組み合わせにより、様々なスペクトルを観測することができる。得られるスペクトルの特徴は、密度行列を計算することにより、容易に理解される。四重極エコー法では、測定機器のデッドタイムの影響をうけることなくスペクトルが測定できる。二次元交換NMR法では、ミキシングタイムの前後での共鳴周波数の変化を通して、分子運動を研究することができる。

第3章では、重水素NMRスペクトルの線形計算のアルゴリズムについて述べている。実測のスペクトルの解析は、運動のタイプと速度を様々な仮定して計算したスペクトルと比較して行う。スペクトル計算を迅速に行うことは実用上非常に重要である。無定型の高分子では結晶と異なり分子が様々な方向を向いている。その計算スペクトルは、様々な方向を向いた結晶のスペクトルを足し合わせたものとなる。結晶の向きを細かい刻みで変えて計算する必要があるが、計算時間がかかる。そこで、荒い刻みで計算して、その間は補完法を用いて計算時間を短縮するように工夫した。さらに、分子運動をしている場合のスペクトルの計算ができるように改良した。

第4章では、分子運動のタイプと速度の温度と組成依存性を調べた結果について述べている。PVMEとブレンドしたPSでは、PSが運動していることを示す二次元交換NMRスペクトルがPS単体より低い温度で観測された。ブレンド中でのPSの分子運動はPS単体の分子運動と同じ等方的回転拡散運動でマイクロブラウン運動に対応し、PVMEとブレンドすることにより運動が速くなることがわかった。

ブレンドの四重極エコーNMRスペクトルを、マイクロブラウン運動と振動運動により解析した。スペクトルは、運動が遅いPSに由来する幅の広い成分(Pakeダブレット)と、運動の速いPSに起因する溶液にみられるシャープな成分の重ね合わせであった。マイクロブラウン運動の速度には広い分布があることがわかった。これは、ブレンドのマイクロな構造が不均一であることを示している。分布の幅は温度の上昇と共に減少する。PS分率の大きいブレンドでは、PSのマイクロブラウン運動の開始温度とガラス転移温度との間に相関がある。振動運動の振動角度は主に組成に依存し、PVME分率が上がるにつれて広がる。速度は温度の上昇と共に速くなることがわ

かった。

第5章では、相分離過程の研究について述べている。四重極エコーNMRスペクトルには、PS/PVME=20/80のブレンドにおいて373Kでは遅い分子運動を示す幅の広い成分は観測されないが、393Kでは幅の広い成分が観測される。これは相分離によって生成したPSリッチ相中で遅い分子運動をしているPSに起因している。遅い運動をしているPSの量の時間変化を測定した。150分までの初期過程では強度が増加して、その後減少した。初期過程ではスピノーダル分解によりPSリッチ相が増加して、それ以降は、微細構造が均一化して分子運動の速度分布が狭くなり、遅い成分が減少すると考えられる。相分離過程において、スピノーダル分解直後の微細構造は均一ではなく、続くゆっくりと進む均一化の過程によって熱平衡状態になることがわかった。

第6章では、本研究の結果を要約している。

スペクトル計算のプログラムのソースコードを付録に載せた。

# 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 助教授 佐々木 直 樹

学 位 論 文 題 名

## Molecular Motion and Phase Separation of Polystyrene/Poly (vinyl methylether) Blend by Solid Deuterom NMR

(固体重水素 NMR によるポリスチレン/  
ポリビニルメチルエーテルブレンドの分子運動と相分離の研究)

本論文は、固体重水素NMRを用いてポリスチレン (PS) /ポリビニルメチルエーテル (PVME) ブレンドの分子運動と相分離過程を研究した結果をまとめたもので6章からなる。

第1章では、本論文の背景と目的が述べられている。力学緩和、誘電緩和等に基づいたPSの分子運動の研究を概観し、これまでのNMRによる研究についても紹介している。最近のパルスNMRと重水素NMRについて解説し、分子運動を解析するのに重水素NMRが最適であることを強調している。一方、高分子材料として、2種類以上の高分子がブレンドされて利用されるようになってきた現状を概観し、これまでに相分離したドメインのサイズを光散乱法により観測することによって、ポリマーブレンドの相図や相分離過程が研究されてきた背景を述べて、本論文で固体重水素NMRを用いてPS/PVMEブレンドの分子運動と相分離過程を調べる意義を明らかにしている。

第2章では、重水素NMRの基本となる四重極相互作用と、パルスNMRによる実験方法について述べている。重水素NMRスペクトルの密度行列による計算、二次元交換NMR法について紹介している。

第3章では、重水素NMRスペクトルの線形計算のアルゴリズムについて述べている。実測スペクトルの解析は、運動のタイプと速度を様々に仮定して計算したスペクトルと比較して行う。スペクトル計算を精度良くかつ迅速に行うことが重要である。このため、補間法を応用して、計算精度を落とさず計算時間を短縮するように工夫した。分子運動をしている場合も含めて計算ができるスペクトルシミュレーションプログラムの開発を行った。付録とし

て、WS上で動くC言語で書かれたソースプログラムが付いている。

第4章では、分子運動のタイプと速度の温度と組成依存性を調べた結果について述べている。PVMEとブレンドしたPSでは、PSが運動していることを示す二次元交換NMRスペクトルがPS単体より低い温度で観測された。ブレンド中でのPSの分子運動はPS単体の分子運動と同じ等方的回転拡散運動でマイクロブラウン運動に対応し、PVMEとブレンドすることにより運動が速くなることを見出した。

ブレンドの四重極エコーNMRスペクトルを、マイクロブラウン運動と振動運動を仮定し、開発したシミュレーションプログラムで解析した。スペクトルは、運動が遅いPSに由来する幅の広い成分と、運動の速いPSに起因するシャープな成分の重ね合わせで、マイクロブラウン運動の速度が空間的に広く分布していることを見出した。これはブレンドの微視的な構造が不均一であることを示すもので、重要な知見である。分布の幅は温度の上昇と共に減少する。PS分率の大きいブレンドでは、PSのマイクロブラウン運動の開始温度とガラス転移温度との間に相関がある；振動運動の振動角度は主に組成に依存し、PVME分率が上がるにつれて広がる；速度は温度の上昇と共に速くなること等を見出した。

第5章では、相分離過程について述べている。PS/PVME=20/80のブレンドにおいて373Kでは遅い分子運動を示す幅の広い成分は観測されないが、高温の393Kでは幅の広い成分が観測される。これは相分離によって生成したPSリッチ相中で遅い分子運動をしているPSに起因している。遅い運動をしているPSの量の時間変化を測定した。150分までの初期過程では強度が増加して、その後減少した。初期過程ではスピノーダル分解によりPSリッチ相が増加して、それ以降は、微細構造が均一化して分子運動の速度分布が狭くなり、遅い成分が減少することがわかった。相分離過程において、スピノーダル分解直後の微細構造は均一ではなく、続くゆっくりと進む均一化の過程によって熱平衡状態になると結論している。

第6章では、本研究で得られた結果を要約している。

本論文は、固体重水素NMR法を用いて高分子ブレンドの分子運動を解析した結果からブレンドの微視的な相溶性について重要な知見を提出しており、また、相分離過程について新しい事実を見出すなど、高く評価される。審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を得る十分な資格があると認めた。