

氏 名	み よ し と し か ず 三 好 利 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 1825 号
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	NMR 法によるガス存在下における高分子構造の研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 寺 尾 武 彦 助 教 授 竹 腰 清 乃 理 教 授 三 木 邦 夫

論 文 内 容 の 要 旨

固体の磁気共鳴 (NMR) 法は固体物質の研究には不可欠である。特に、長距離秩序構造を持たない非晶性高分子の微視的な構造や運動性を研究するために、固体の ^{13}C NMR 法が広く用いられている。しかしながら、高分子の物性の特徴づける高分子の隙間 (自由体積) に関する分光学的な研究は、隙間に原子が存在しないために行われていない。本研究では ^{129}Xe ガスを高分子の隙間に導入し、その NMR を測定することで、高分子の自由体積に関する知見を得ること、及び、その定量的な評価を行った。さらに、高圧の炭酸ガスを導入した試料で ^{13}C の NMR を行うことにより、ガスが高分子構造に及ぼす影響を微視的に調べることを可能にした。

^{129}Xe 核は比較的感度よく観測できる核であるうえ、 ^{129}Xe を取りまく環境に極めて敏感である。本研究では ^{129}Xe を高分子混合体の微視的構造を探すスパイ核として利用する狙いで、ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル (PS/PVME) ブレンドに Xe を導入し、 ^{129}Xe NMR 測定を行った。PS, PVME の自由体積に入った ^{129}Xe の信号は異なる化学シフトを示した。この結果から、PS と PVME の自由体積の大きさは異なることが示された。重量比 50/50 の PS/PVME ブレンドに溶解した ^{129}Xe 信号は、それぞれの単体に溶解した ^{129}Xe の化学シフト値のほぼ中央に観測された。この結果は、ブレンドすることにより、各々が単体がミクロに混ざり合い、 ^{129}Xe を取りまく構造が、混合前とは変化したことを表している。また得られたスペクトルを解析した結果、1 次元スペクトルから検出できるドメインの上限は 90 nm であることを示した。

組成の異なるすべてのブレンドにおいても、単一の ^{129}Xe の信号が観測された。得られた化学シフト値は混合前後における自由体積で説明され、ブレンドにより成分高分子の自由体積が加算則で与えられる自由体積よりも減少することが示された。

さらに、 ^{129}Xe NMR 法を 140 度で熱処理した重量比 50/50 の PS/PVME ブレンドに適用し、スピノーダル分解が ^{129}Xe のスペクトルにどのように反映するのかを調べた。熱処理前は、単一の信号が観測され

たが、熱処理を施したブレンドでは、熱処理時間の増加とともに線形が変化して、3分以上の熱処理後では2本に分裂した線形が観測された。2本の信号は2相に分離したPS-rich/PVME-rich相を示し、それぞれの相が90 nm以上のサイズであることを示している。又、10分以上の熱処理後では、それ以上の線形変化は観測されなかった。この結果は相分離が進行して共存曲線に到達したことを示している。0～10分間の熱処理による線形変化から、相分離初期過程による濃度揺らぎを定量的に評価した。又、相分離後期過程に2次元交換 ^{129}Xe -NMR法を適用して、ドメインサイズを検出できることを示した。例えば、30分熱処理したブレンドの平均のドメインサイズは2000 nmと決定した。

本研究では、さらに、高压のガスが高分子構造に及ぼす影響を固体NMR法を用いて検討している。高压下での固体高分解能 ^{13}C NMR法の測定は実験的困難さから試みられていなかったが、本研究ではポリスチレン(PS)を肉厚のガラス管に7MPaの二酸化炭素と共に封じ、セラミックスの回転子におさめて回転することにより、高压下での固体高分解能 ^{13}C NMRの測定に成功した。この方法を適用して高压下の炭酸ガスによりPSの運動性がどのように変化するか検討した。比較のために行った温度変化測定では、主鎖のメチン炭素と側鎖の芳香環の運動性が温度上昇とともに促進することが示された。また、炭酸ガスの圧力実験においても、炭酸ガスの圧力が上昇するにつれて、PSの主鎖と側鎖の両方の運動性が促進することが明らかになった。しかし、温度と炭酸ガスがPSの構造に及ぼす影響を緩和時間の成分比率から調べた結果、両者には、大きな違いがあることがわかった。温度変化では、温度が上昇するにつれて、分子鎖の端のほうから鎖がほどけていくことを明らかにした。一方、炭酸ガスはPSに溶けて、温度同様に、分子鎖間距離を押し広げるが、その広げ方は温度とは異なり、PS鎖全体を一様に広げることがわかった(可塑化)。このように、高压下での固体高分解能NMR測定により可塑化の微視的なモデルを提出することができた。

論文審査の結果の要旨

高分子ブレンドの分子設計を効率的に進めるためには、異種高分子間の相溶状態や、相構造に関する知見が必要である。このような情報を得る優れた手段として利用されている固体NMR法は分子レベルの混合度合いに関しては非常に有利な情報を与えるが、数10 nm以上の構造情報を調べることは困難である。実際に、数10 nm～1000 nm程度の相構造をもつブレンドが用いられるように、このオーダーで相構造を検出出来る分光法が求められている。申請者はより大きな構造情報を取得するため不活性ガスのXeを用いて、ポリスチレン/ポリビニルメチルエーテル(PS/PVME)ブレンドの構造研究を行った。その結果、1次元スペクトルから混合前後における構造変化を検出できることを示した。さらに得られたスペクトルから検出できる最大のドメインサイズは90 nmであることを明らかにし、従来のNMR法では、見分けられない大きなドメインサイズを持ったブレンドに適用できることを示した。また、申請者は高分子ブレンドに溶解した ^{129}Xe の化学シフトと高分子ブレンドの自由体積には密接な関係があることを示し、自由体積を ^{129}Xe の化学シフトから求める簡単な方法を提案した。さらに、申請者は ^{129}Xe NMR法をPS/PVMEブレンドの相分離過程の研究に適用し、初期過程におけるスピノーダル分解の濃度揺らぎが ^{129}Xe の1次元スペクトルから求められることを明らかにし、実際に相分離初期過程の濃度揺らぎの時間発展を

定量的に解析した。さらに、相分離の後期過程において2次元交換 ^{129}Xe NMR法を適用し、1000～10000 nm程度の範囲でドメインサイズの拡大する様子を検出できることを示した。

申請者はさらに高压下でのガスが高分子構造に及ぼす影響を固体NMR法を用いて検討した。高压ガスは、(1)高分子に圧力媒体として働き、高分子の運動性を低下させる圧力効果と、(2)溶解したガスが高分子間距離を広げて運動性を促進させる可塑化効果の2つの相反する効果を及ぼし、これらの効果がガス中での高分子の物性、構造を支配していると考えられている。しかし、このような高压ガスの影響は微視的なレベルからは十分に検討されていない。

固体高分解能NMR法は固体高分子の構造を微視的に研究できる方法であるが、高压下では、その実験的困難さから行われていない。申請者はPSを肉厚のガラス管に7 MPaの二酸化炭素と共に封じ、セラミックスの回転子におさめて回転することにより、世界で初めて高压下での固体高分解能 ^{13}C NMRの測定に成功した。そして、炭酸ガスによるポリスチレンの可塑化の機構を検討し、はじめて、その微視的なモデルを提出した。

以上、本申請論文では、高分子ブレンドの構造解析を行うための ^{129}Xe NMRを用いた種々の方法論を詳細に検討し、定量化した。さらに、高压下における固体高分解能NMR法を世界で初めて達成するとともに、炭酸ガスによるポリスチレンの可塑化のモデルを提出した。これらの成果は今後、高分子の分野に大きく貢献するものと思われる。従って、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心としてこれに関連した分野について諮問した結果、合格と認めた。