

固体高分解能¹³C NMR法による

高分子複合体の構造解析：

PMAA/PVAcブレンドと PVA/clayコンポジットを中心として

防衛大学校 応用科学群 応用化学科

浅野 敦志

asanoa@nda.ac.jp



第14回固体NMR・材料研究会 議案：2009/09/30 at 大阪府堺市 大阪エッセイ化学工業（株）堺工場

高分子複合体

ゴムと炭（タイヤ）

天然／合成高分子同士のブレンド、
アロイ化（共重合体）

本日のトピックス PMAA/PVAcブレンド、
PC/PMMAブレンド、PS/PVMEブレンド

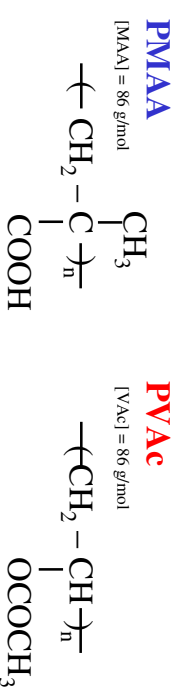
合成／天然高分子と天然／合成無機物
（ナノコンポジット、ハイブリット）

本日のトピックス
PVA/clay、nylon6/clayナノコンポジット

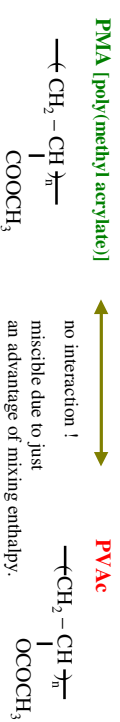
1. ポリマーブレンド

2. ポリマーコンポジット （ポリマー/ハイブリット）

【ポリマーブレンド】（相溶性解析、分子運動、相互作用）

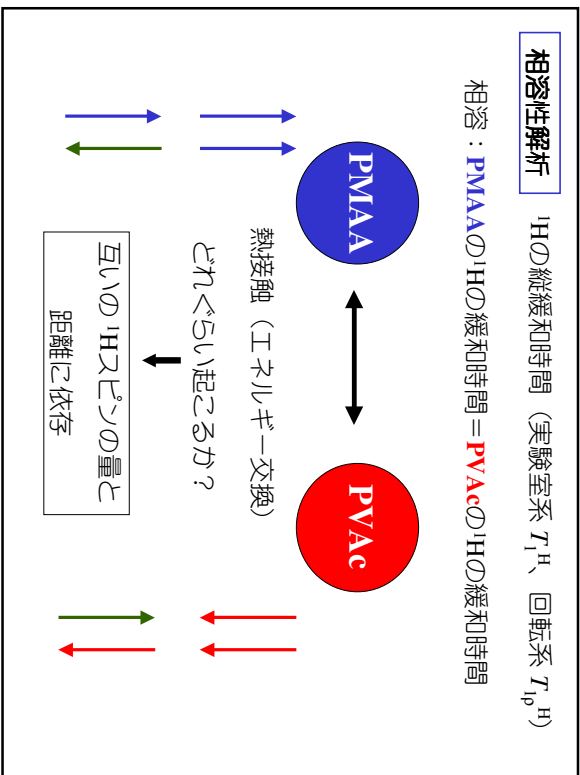
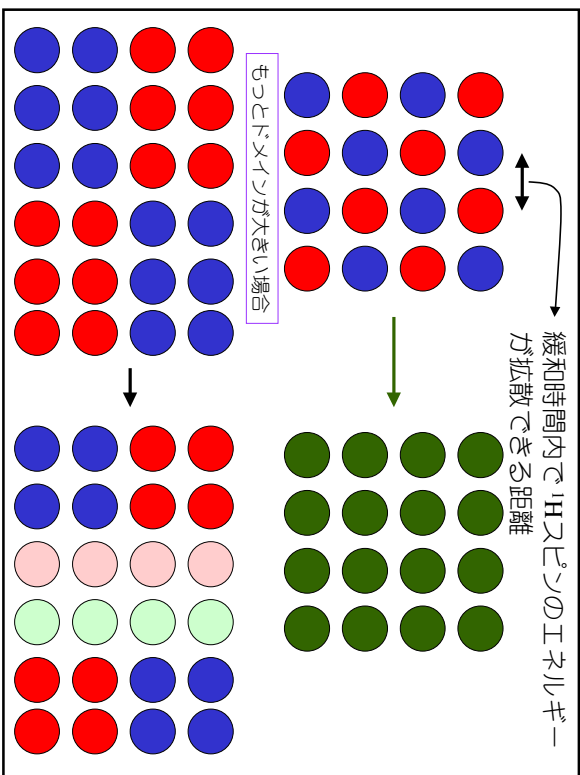
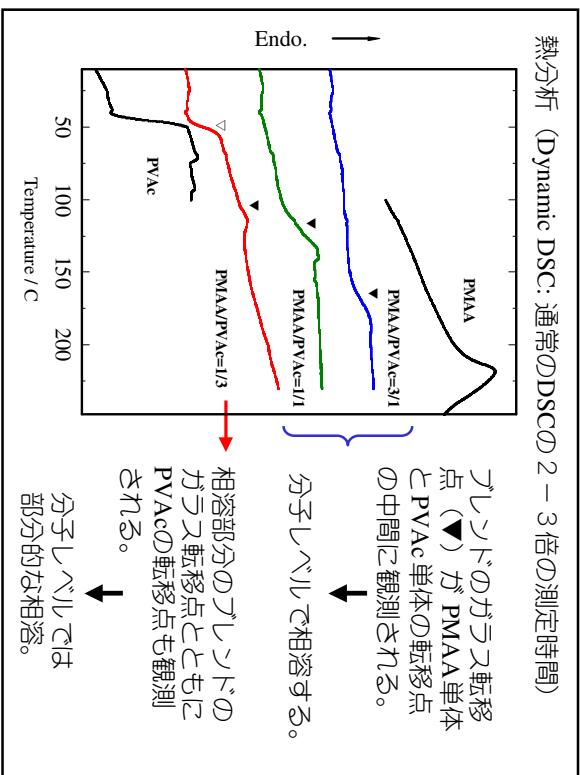


Asano et al., *Macromolecules*, 2002, 35, 8819-8824.



1) Nandi et al., *Macromolecules*, 1985, 18, 1454-1460.

2) Takegoshi et al. *Polym. J.* 1993, 25, 59-64.



ガラス転移中の緩和時間の計算値

$$\frac{1}{T_{1ave}} = f \frac{1}{T_{1H \text{ of PMMA}}} + (1-f) \frac{1}{T_{1H \text{ of PMMA}}} \frac{1}{T_{1PVAc}}$$

$f_{H \text{ of PMMA}}$ は PMMA/PVAc ガラス転移中の PMMA の H の比率

拡散距離

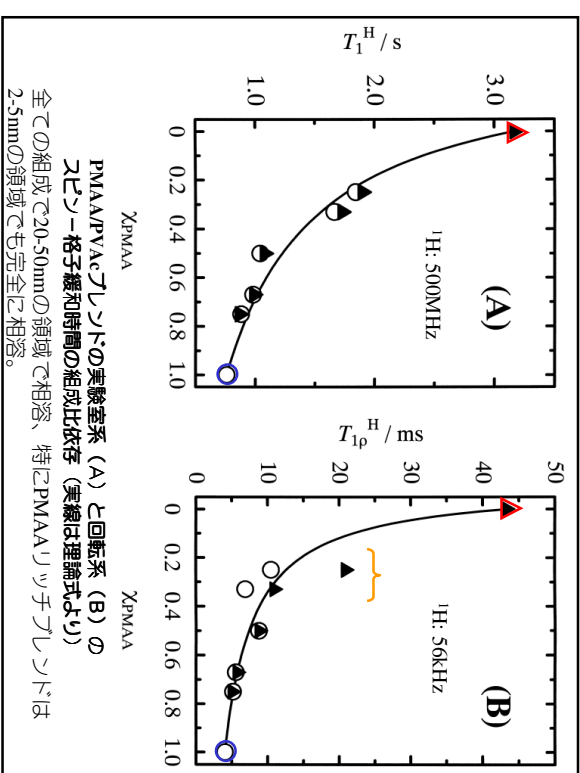
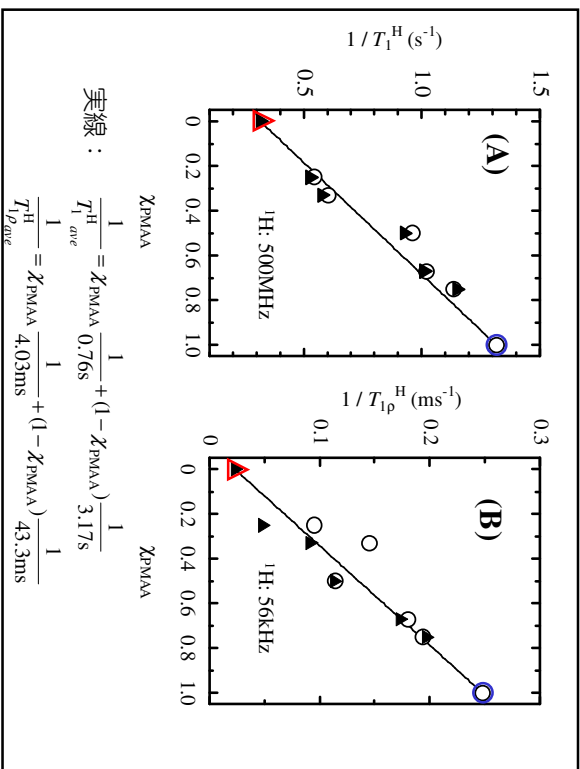
$$\langle r^2 \rangle \approx 6Dt \iff t \equiv T_1$$

通常のポリマー

$$D \approx 10^2 - 10^3 \text{ nm}^2/\text{s}$$

T_{1H} : 0.5-1s; 20-50 nm

$T_{1\rho H}$: 1-50ms; 2-5 nm



【相溶性解析】

- ^1H 緩和時間 ($T_1^H, T_{1\rho}^H$) を測定

数+nmの相溶性と数mmの相溶性を議論できる。

PMMAリッチ/PVAcブレンド：2-5nmで均一に相容。

PMMA/PVAcリッチブレンド：

20-50nmで均一。2-5nmでは完全に一致しないが、緩和時間 ($T_{1\rho}^H$) は大きく影響を受けている。

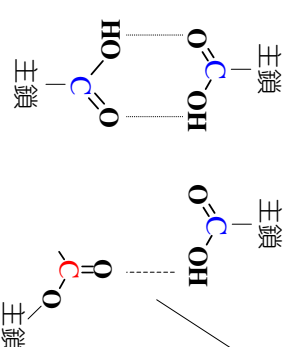
PVAcの $T_{1\rho}^H = 43\text{ms}$ \rightarrow $(6 \times 3.4 \times 10^2 \times 0.0043)^{1/2} \sim 10\text{nm}$

PVAcの $T_2^H \sim 80\mu\text{s}$

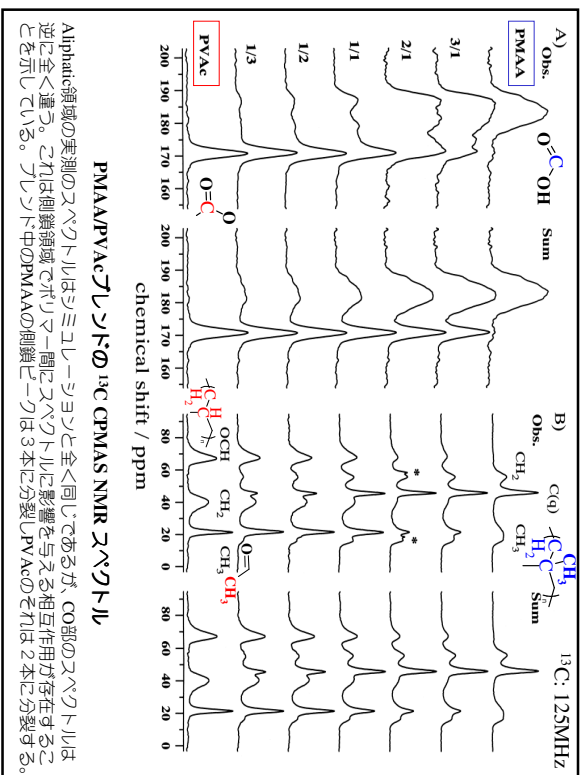
$D = 2.74 \times 10^4 T_2^H (\mu\text{s}) [\text{nm}^2 \text{s}^{-1}]$ R.A. Assink, *Macromolecules*, 1978, 11, 1233.

【相互作用と分子運動】

^{13}C NMRスペクトル
 (化学シフト変化)



T_1^C の組成比依存や温度依存性
 相互作用している部分の分子運動は、ある程度互いに協同的な運動をするだろう

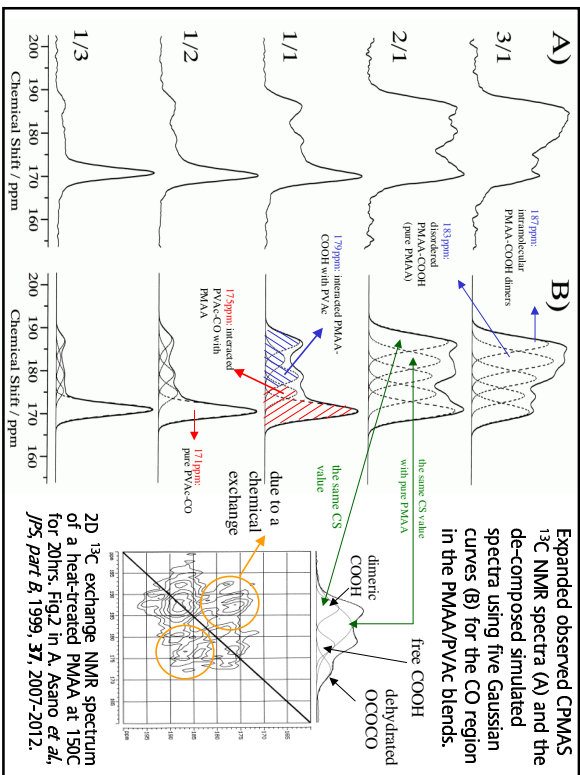
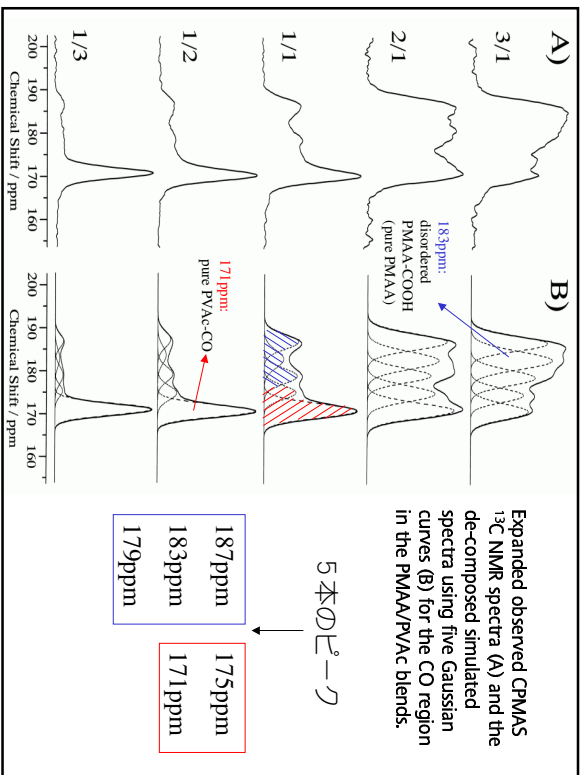


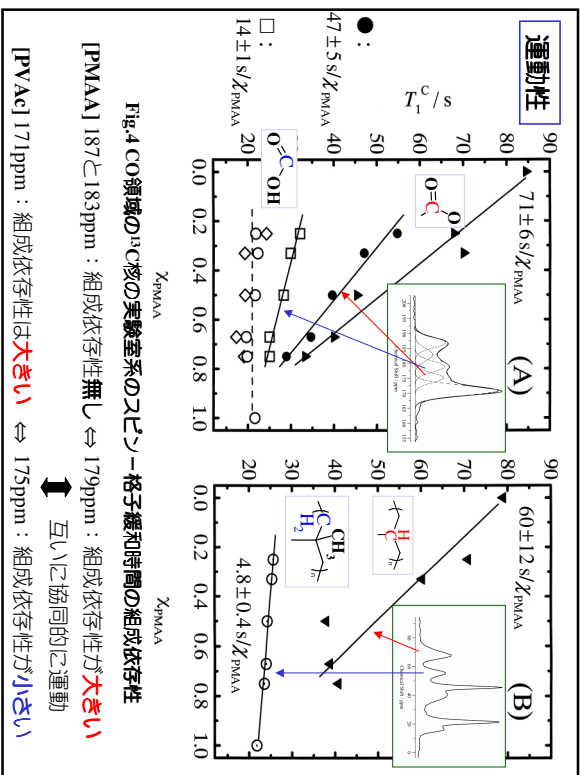
Relative areas (in %) of the carboxyl peak (COOH) for PMAA and the carbonyl peak (COO) for PVAc obtained from decomposed ^{13}C spectra.^a

PMAA(183ppm) *			PVAc(171ppm)		
χ_{PMAA}	187ppm	183ppm	175ppm	171ppm	
3/1[175%]	22	28	19	14	17
2/1[67%]	22	21	16	18	23
1/1[50%]	17	11	16	14	42
1/2[33%]	10	7	11	13	58
1/3[25%]	7	5	9	6	73

^a The peaks at 187, 183 and 179 ppm are attributed to PMAA and those at 175 and 171 ppm to PVAc.

*: [PMAA] ratio in the blends obtained from the simulated area ratios.



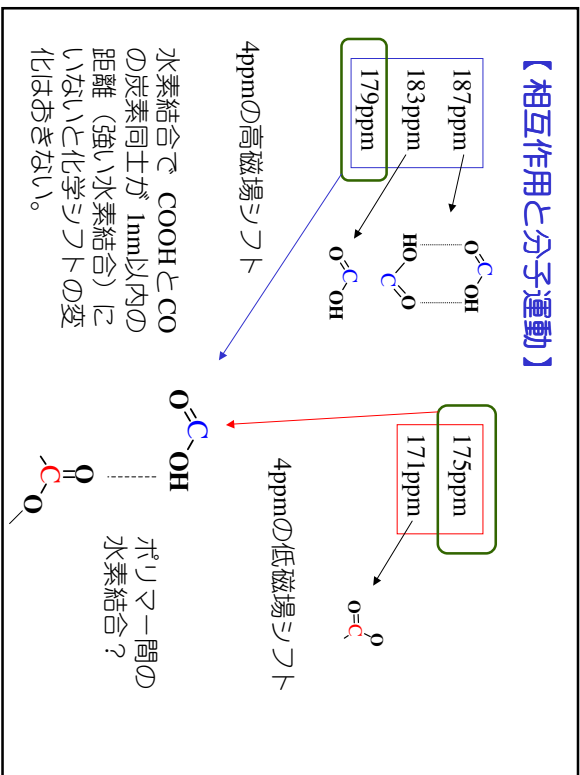


相互作用部位の化学量論比

179ppmに観測されるPMMAのCOOH基
175ppmに観測されるPVAcのCOO基

x:yの比率で相互作用すると仮定すれば ↓
全ての組成比で成り立つはず

	PMMA(183ppm)		PVAc(171ppm)	
X _{PMMA}	187ppm	183ppm	175ppm ^b	171ppm + 175ppm
3/1	22	28	19 (27%)	14 (45%) 17 33
2/1	22	21	16 (27%)	18 (44%) 23 34
1/1	17	11	16 (36%)	14 (25%) 42 30
1/2	10	7	11 (39%)	13 (18%) 58 24
1/3	7	5	9 (43%)	6 (8%) 73 15



例：3/1ブレンド

PMMAのユニットの内 27% が相互作用
PVAcのユニットの内 45% が相互作用 } 全体に占める割合は 33%

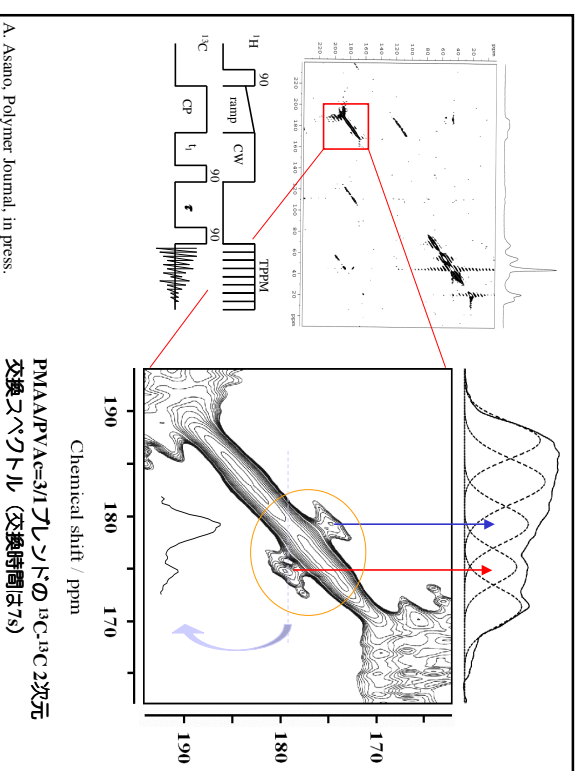
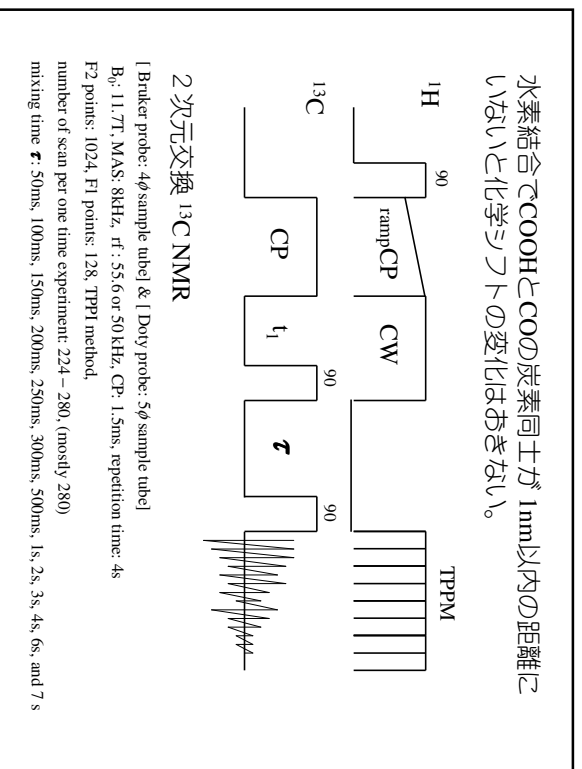
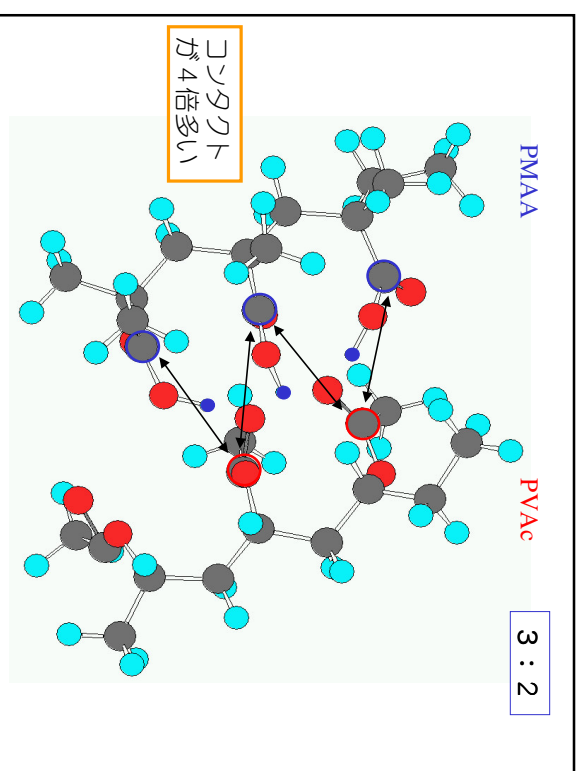
x:y = 3:2だと仮定する

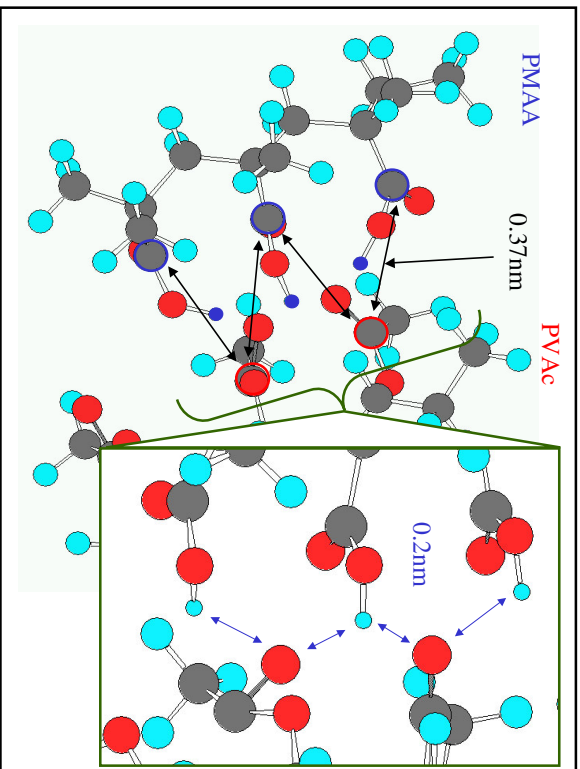
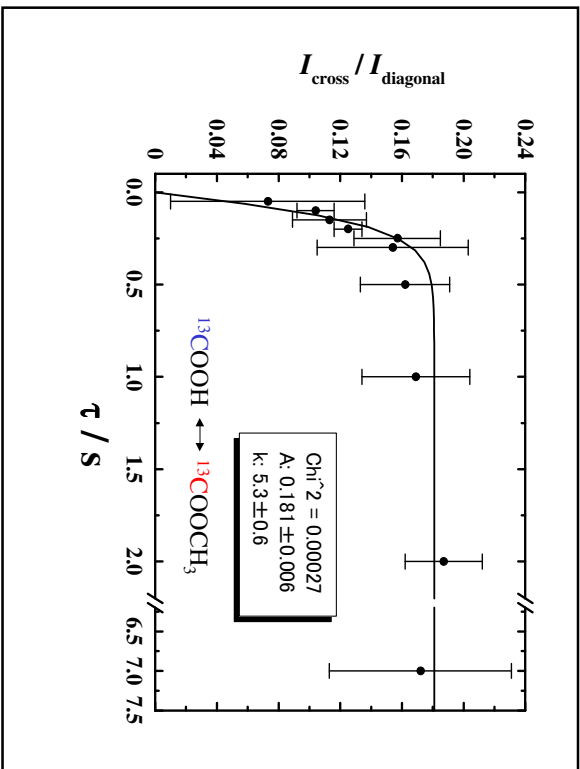
3/1ブレンド = 12/4ブレンドの16ユニットからなる

PMMA: 3/12 = 25% 全体に占める相互作用部位の割合
PVAc: 2/4 = 50% 5/16 = 31%

PMMA/PVAcブレンド中の相互作用部位のユニット比 [MMA]/[VAc] を 3/2 と仮定したときのピーク強度の実測の相対値と計算値との比較

χ_{MMA}	PMMA(179ppm)		PVAc(175ppm)
	ブレンド中	全COOH中	全OCOCH ₃ 中
3/1	obs. 33%	27%	45%
(12/4)	cal. 31%	25%	50%
2/1	obs. 34%	27%	44%
(10/5)	cal. 33%	30%	40%
1/1	obs. 30%	36%	25%
(8/8)	cal. 31%	38%	25%
1/2	obs. 24%	39%	18%
(7/14)	cal. 24%	43%	14%
1/3	obs. 15%	43%	8%
(7/21)	cal. 18%	43%	9%





$$\frac{I_{\text{cross}}}{I_{\text{diagonal}}} = A \left\{ \frac{1 - \exp(-2k\tau)}{1 + \exp(-2k\tau)} \right\} \quad \text{----- eq. 1}$$

solid line: $A = 0.181, k = 5.3 (\pm 0.6) \text{ s}^{-1}$

On the basis of the spin-diffusion rate between the distance for ^{13}C - ^{13}C of 0.235 nm is 19.0 s^{-1} for ^{13}C double labeled PET obtained from M. Linder *et al.*^{*}, we estimate the distance if we can assume that the transition probability is the same and the rate is 4 times greater than a normal 1:1 ^{13}C - ^{13}C contact (see scheme 1) as follows:

$$\frac{(5.3 \pm 0.6) / 4}{19} = \frac{0.235^6}{x^6}, \quad x = \sqrt[6]{0.235^6 \times 19 \times 4 / (5.3 \pm 0.6)} = 0.37 \pm 0.04 \text{ nm}$$

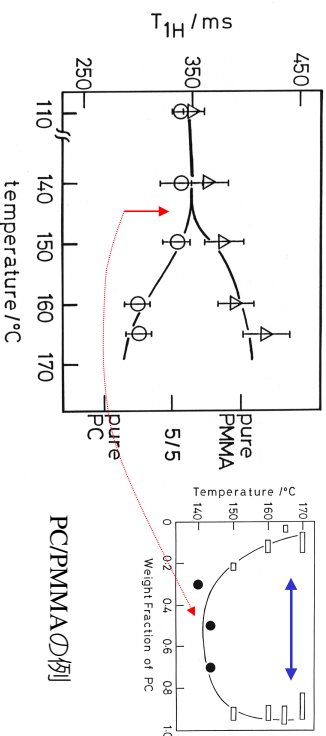
^{*}: "Use of carbon-carbon nuclear spin diffusion for the study of the miscibility of polymer blends", M. Linder, P.M. Henriets, J.M. Hewitt, D.J. Massa, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82(3), 1585-1598.

まとめ

- PMMA/PVAcブレンドはPMMAリッチでは2-5 nm以内で相溶であり、
- PVAcリッチブレンドでは5-10 nmで相溶である。
- この相溶性はPMMAのカルボキシル基とPVAcのカルボニル基との間の水素結合(様相互作用)による。
- COOHの水素とCOの酸素の距離は0.2nmと接近している。
- 水素結合の割合は、PMMAリッチブレンドで30%程度、PVAcリッチブレンドで20%以下となる。
- 水素結合による相互作用部位の化学量論比は [MAA]/[VAc]=3/2である。
- PVAcの分子運動はPMMAにより大きく影響を受け、PMMAのモル比に比例している。

【相分離過程】

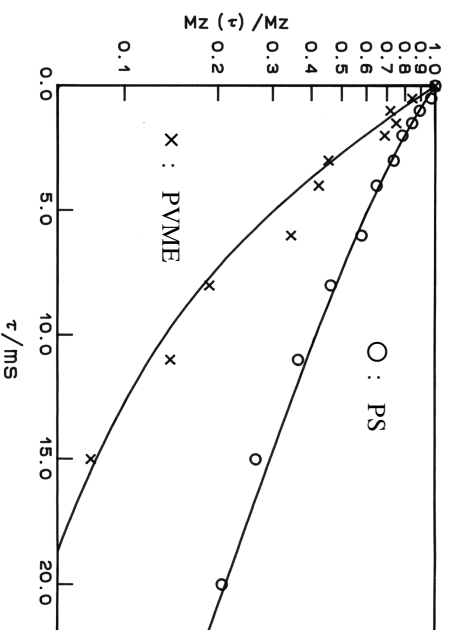
H緩和時間 → 相溶なら平均値 (互いに等しい値)
 完全な非相溶なら元の値



Asano et al. *Polym. J.* **1992**, 24, 555-562.

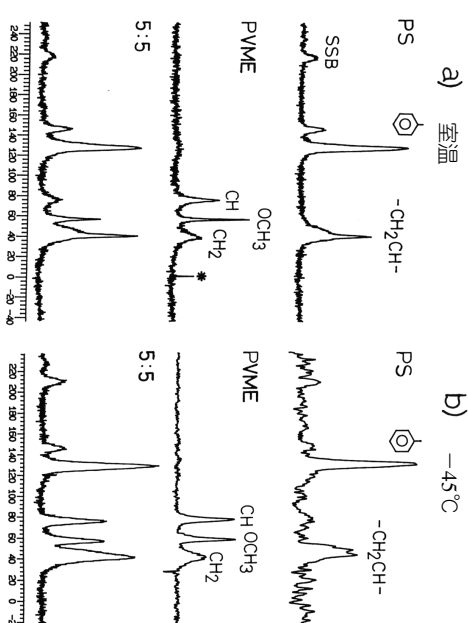
— 10°Cの緩和時間

140°Cで2分間熱処理した後、
 -10°Cで観測



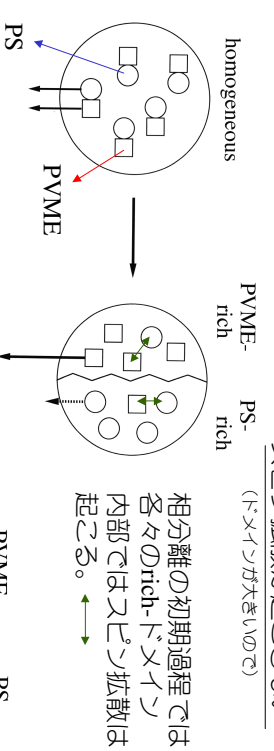
Asano et al. *Polymer*, **1994**, 35, 5630-5636.

PS/PVMEグリップ



Asano et al. *Polymer*, **1994**, 35, 5630-5636.

相分離過程の緩和機構



相分離の初期過程では
 各々のrich-ドメイン
 内部ではスピナル拡散は
 起こる。↕

$$M_{PS}(\tau) = \chi_{PS}^E \exp(-\tau/T_1^E) + (1 - \chi_{PS}^E) \exp(-\tau/T_1^S)$$

$$M_{PVME}(\tau) = \chi_{PVME}^E \exp(-\tau/T_1^E) + (1 - \chi_{PVME}^E) \exp(-\tau/T_1^S)$$

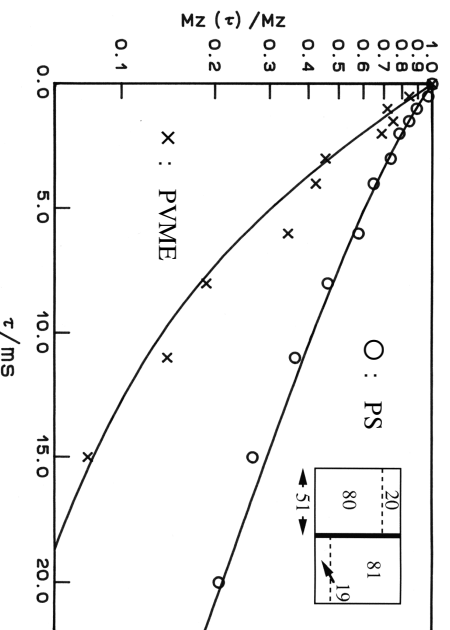
$$\chi_{PS}^E = \frac{\Phi_{PS}^E \cdot r}{\Phi_{PS}^0}$$

$$PS : \Phi_{PS}^0 = 5:5$$

$$\chi_{PVME}^E = \frac{(1 - \Phi_{PS}^E) \cdot r}{\Phi_{PS}^0}$$

$$\Phi_{PS}^E \cdot r + \Phi_{PS}^S \cdot (1-r) = \Phi_{PS}^0$$

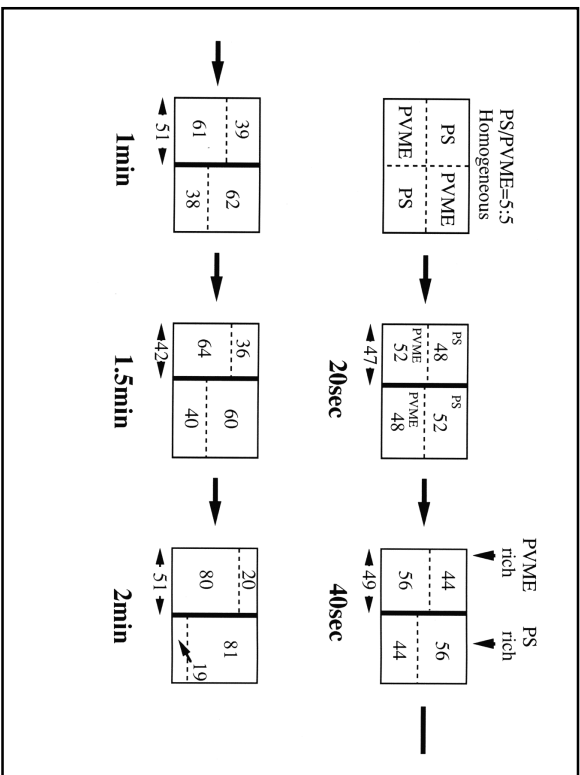
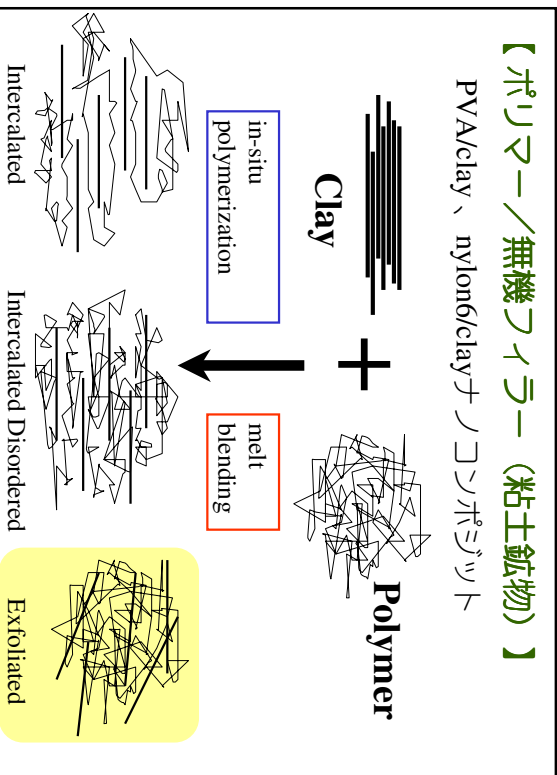
— 10°Cの緩和時間
140°Cで2分間熱処理した後、
-10°Cで観測



Asano et al. *Polymer*, 1994, 35, 5630-5636.

1. ポリマーブレンド

2. ポリマーコンポジット (ポリマーハイブリット)



Crystal Structure of Clay (Montmorillonite)

● : Al, Fe, Mg
 ○ : OH
 ○ : Si (partially Al)
 ○ : O

天然に産出されるモンモリロナイト中の Al や Mg 位置には、数% ほど Fe^{3+} イオンが置換して混入している。

Fe^{3+} は γ ピン 5 / 2 で常磁性である。

ポリマー中に粘土層が分散したサンプルを用意する。

【試料】 ポリマー：水溶性のPVA $-(CH_2-CH(OH))_n-$

和光純薬：完全けん化型 [96mol%以上]

DP=400~600 ($M_n \approx 22000$ 程度)

粘土：モンモリロナイト(線がかった土色)、サポナイト(純白)

クニミネ工業(クニピエF, P, W, スマトンSA)

%	クニピエF(1)	クニピエP(2)	クニピエW(3)	スマトンSA
SiO ₂	64.4	63.8	63.2	56.4
Al ₂ O ₃	25.9	24.9	25.0	5.8
Fe ₂ O ₃	3.5	2.7	4.4	< 0.01
MgO	2.4	3.6	2.9	33.2

粘土中の常磁性鉄イオン (Fe^{3+}) 存在量とPVA 1H 緩和時間の減少効果

1H 緩和時間の測定 →

- 粘土の分散性
- 混合比率の分析
- モンモリロナイトのFe組成の予測
- モルフォロジー解析

T_1^H

1H 180° CP dec.

^{13}C CP

70-80°CでPVAを純水に溶解

粘土を純水に分散(混濁液)

1時間程度攪拌

キヤスト後、フィルムを3日間80°Cで真空乾燥(乾燥試料)

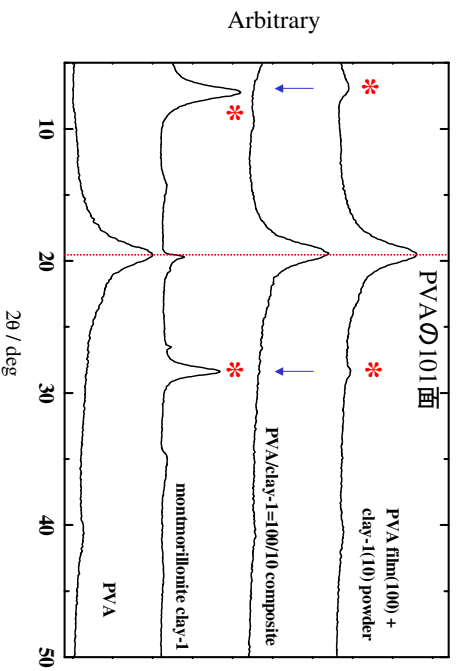
PVA/montmorillonite = 100/10

PVA/saponite = 100/10

PVAフィルム

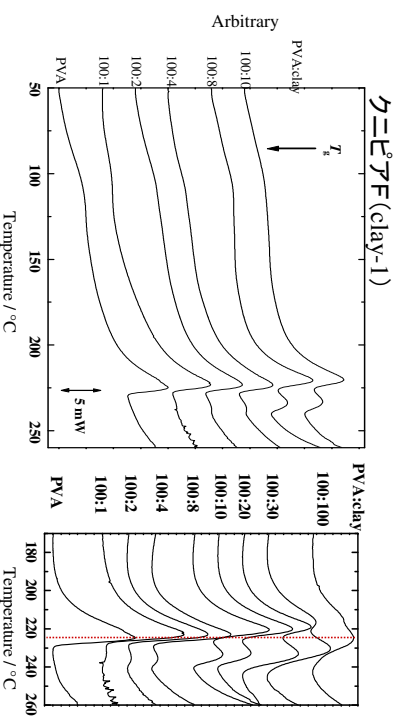
PVA/粘土コンポジットのプロパティ

XRDパターン

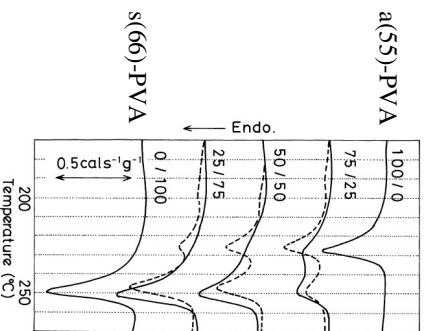


Ogata, Kawakage, Ogihara,
J. Appl. Polym. Sci., 1997, 66, 573.
 Strawhecker and Manias,
Chem. Mater., 2000, 12, 2943.

PVA + montmorillonite
 熱的に安定なもう一つの結晶相



a(55)-PVA



T. Tamigami et al.,

Eur. Polym. J., 1999, **35**, 1165. &
Polymer, 1994, **35**, 1970.

syndiotactic PVA [s(66)-PVA]

diad(r) : 66%, triad(rr) : 43%

$T_m = 250^\circ\text{C}$

atactic PVA [a(55)-PVA]

diad(r) : 55%, triad(rr) : 30%

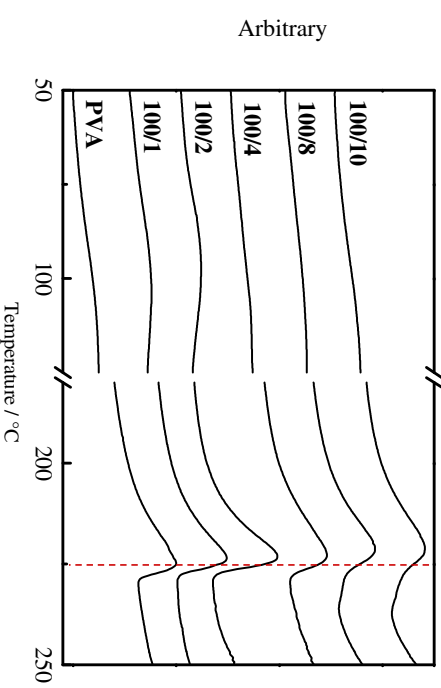
$T_m = 228^\circ\text{C}$

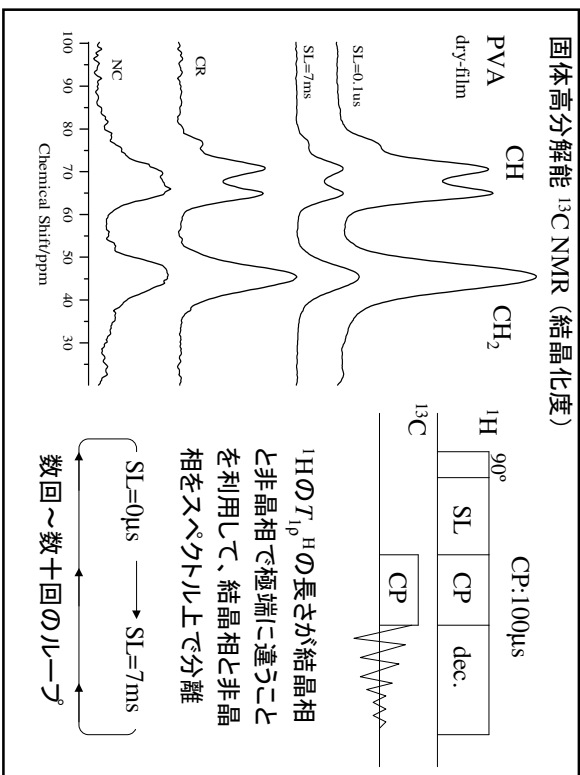
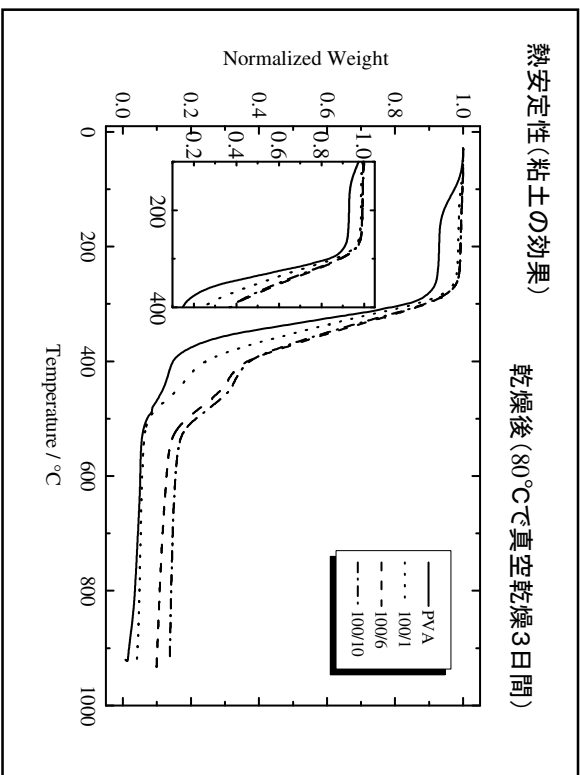
Fig. 2. Comparison of two DSC traces between the real blend (shown by the solid line) and the pseudo-blend (by the broken line) for the a(55)-PVA/s(66)-PVA blend. The pseudo-blend means the physically stacked films of the corresponding two neat PVA films. The blending ratio shown in the figure is the weight ratio of a(55)-PVA/s(66)-PVA.

PVA/サボナートのDSCカーブ

1次粒子径

モンモリロナイト: 100-2000nm
 サボナート: 10-100nm





PV/A/clay : 容易にExfoliate状態コンポジットが作成可能

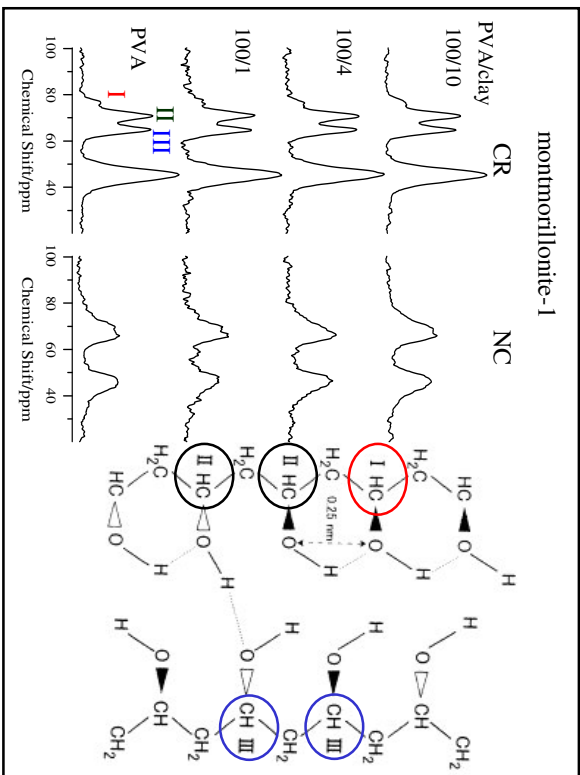
PV/A/モンモリロナイト : 熱的に安定な結晶相の新規生成

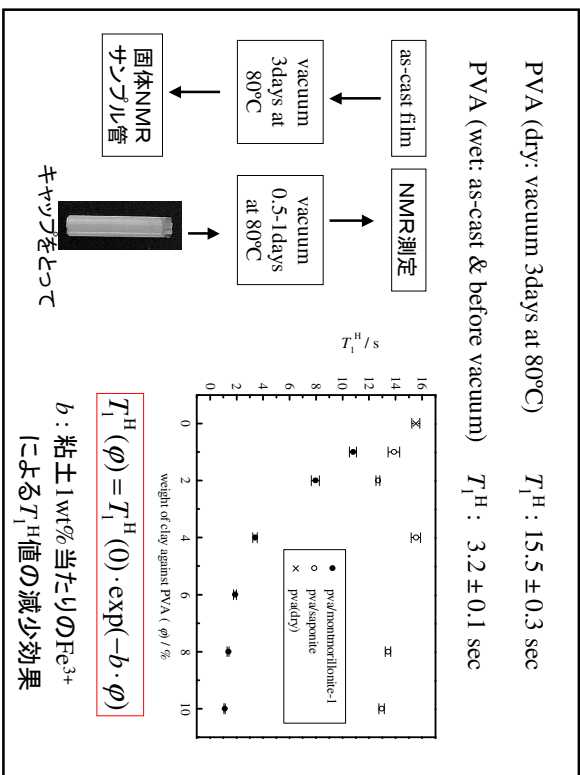
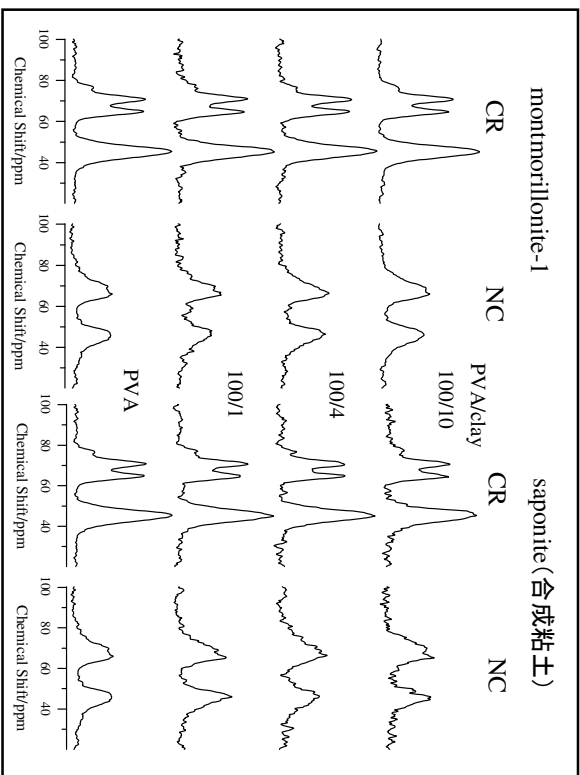
結晶相由来の融解熱ピーク(DSC)
 235°C近傍(オリジナル=225°C近傍)

PV/Aの分子内、分子間水素結合をケラレが阻害する(TGA)

PV/A/サポナイト : 熱的に安定な結晶相が現れない
 (非常に少ない)

固体NMR法から、より詳細な構造情報





結晶化度 (誤差 ±5%)						
PV A	100/1	100/2	100/4	100/8	100/10	
モンモリロナイト	62%	62%	60%	59%	58%	
サポナイト	62%	62%	61%	59%	58%	

PV A単体と比べて
 結晶化度に変化なし : 粘土のポリマー中への分散は
 結晶相の成長を妨げない
 結晶ピークに変化なし : 2種類の結晶相由来は、通常の
 1次元スペクトルでは観測できない。

