

長岡技術科学大学大学院 工学研究科  
博士後期課程 博士論文

高分解能ラテックス NMR 法の開発に  
関する研究

2020 年 材料工学専攻

筆 者：飯塚 悠介

指導教官：河原 成元

# 目次

第1章 緒論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 高分解能核磁気共鳴 (NMR) 分光法	2
1.2.1 溶液 NMR 分光法	2
1.2.2 高分子の固体 NMR 分光法	3
1.2.3 ラテックス NMR 分光法	4
1.3 ラテックス NMR 測定の最適条件の決定と定量解析	4
1.4 ラテックス NMR スペクトルの分解能に影響を及ぼす因子	5
1.5 本研究の目的	6
1.6 参考文献	8
第2章 ポリアクリル酸ブチルのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法の分解能に関する研究	10
2.1 緒言	10
2.2 実験	11
2.2.1 試薬・試料	11
2.2.2 ポリアクリル酸ブチル (PBA) ラテックスの調製	11
2.2.3 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定	11
2.2.4 示差走査熱量測定	11
2.2.5 粒度分布測定	12
2.3 結果および考察	12
2.3.1 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定	12
2.3.2 PBA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定	13
2.3.3 PBA の体積平均粒径測定	14
2.3.4 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの分解能の温度依存性	15
2.3.5 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅と緩和の特性温度の関係	17
2.3.6 PBA ラテックスの $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅および $T_2$ と $(T-T_x)$ の関係	19
2.4 結論	23
2.5 参考文献	24
第3章 ポリアルキルアクリレートのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に関する研究	25
3.1 緒言	25
3.2 実験	26
3.2.1 試料・試薬	26
3.2.2 ポリアルキルアクリル酸エステルラテックスの調製	26
3.2.3 ポリアルキルアクリル酸エステルのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定	26

3.2.4	粒度分布測定.....	27
3.2.5	示差走査熱量測定.....	27
3.2.6	脱タンパク質化天然ゴムラテックスの調製.....	28
3.2.7	DPNR-graft-PBA ラテックスの調製.....	28
3.2.8	BA 単位含有率およびグラフト効率.....	28
3.3	結果および考察.....	29
3.3.1	ポリアクリル酸エチル (PEA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	29
3.3.2	ポリアクリル酸イソブチル (PIBA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	30
3.3.3	ポリアクリル酸ヘキシル (PHA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	31
3.3.4	ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (PEHA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	32
3.3.5	PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性の比較.....	33
3.3.6	PBA と PEA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較.....	36
3.3.7	PBA と PHA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較.....	38
3.3.8	PBA と PIBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較.....	40
3.3.9	PBA と PEHA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較.....	42
3.3.10	ラテックス状態とゴム状態における $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能の比較.....	44
3.3.11	PBA ラテックスの $T_2$ の粒径依存性.....	49
3.3.12	DPNR-graft-PBA の PBA 含有率、グラフト効率.....	51
3.3.13	DPNR-graft-PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	52
3.3.14	DPNR-graft-PBA と PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の比較.....	52
3.4	結論.....	55
3.5	参考文献.....	56
第4章 ポリメタクリル酸メチルのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法における有機溶媒の役割.....		58
4.1	緒言.....	58
4.2	実験.....	59
4.2.1	試薬・試料.....	59
4.2.2	PMMA ラテックスの調製.....	59
4.2.3	有機溶媒を添加した PMMA サスペンションのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	60
4.2.4	溶液 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定.....	61
4.2.5	粒度分布測定.....	61

4.2.6 示差走査熱量測定 .....	61
4.3 結果および考察 .....	62
4.3.1 PMMA サスペンションのラテックス <sup>13</sup> C-NMR 測定 .....	62
4.3.2 PMMA および架橋 PMMA サスペンションの体積平均粒子径測定 .....	63
4.3.3 PMMA および架橋 PMMA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定 .....	64
4.3.4 PMMA サスペンションのラテックス <sup>13</sup> C-NMR 測定における良溶媒の添加量の検討 .....	65
4.3.5 ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した PMMA のラテックス <sup>13</sup> C-NMR スペクトルの比較 .....	66
4.3.6 架橋 PMMA のラテックス <sup>13</sup> C-NMR 測定における攪拌時間の検討 .....	68
4.3.7 良溶媒を添加した PMMA および架橋 PMMA のラテックス <sup>13</sup> C-NMR スペクトルの半値幅の温度依存性 .....	70
4.4 結論 .....	73
4.5 参考文献 .....	74
第5章 結論 .....	76
研究業績 .....	80
謝辞 .....	81

# 第1章 緒論

## 1.1 本研究の背景

高分解能ラテックス NMR 法は、コロイド分散系の構造解析に応用できる新しい分析技術としてその応用展開が期待されている。この NMR 法は、分散質の運動により残余双極子-双極子相互作用の効果を消去することにより、ゼーマンエネルギーのみを測定することが可能な開発途上の技術である。これまでの研究では、分散質濃度、界面活性剤濃度、分散質の粒子径、ガラス転移温度等がラテックス NMR スペクトルの分解能に影響を及ぼす因子として検討されてきた。しかしながら、分散質および分散質内に存在する高分子の側鎖の運動がラテックス NMR スペクトルの分解能に及ぼす影響はいまだに検討されていない。それ故、コロイド分散系の構造解析法を確立するためには、分散質および分散質内に存在する高分子の側鎖の運動がラテックス NMR スペクトルの分解能および緩和時間に及ぼす影響を解明する必要がある。本研究では、アクリル系およびメタクリル系ポリマーを用いて分散質の運動、分散質内に存在する高分子の側鎖の運動がラテックス NMR スペクトルの分解能に及ぼす影響を詳細に検討した。また、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いてラテックス NMR 法のポリマーサスペンションへの応用を検討することにより、コロイド分散系の構造解析法を確立することを目的とした。

過去の研究では、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法により、水に分散した PMMA 表面の加水分解の観測<sup>1)</sup>、天然ゴムラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定と  $T_1$  測定<sup>2)</sup>、*cis*-1,4-ポリイソプレンのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能と全固形分含有率(TSC)、界面活性剤濃度、試料管の回転および粒子径との関係が検討された<sup>3-5)</sup>。また、架橋ポリブタジエンのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルは未架橋ポリブタジエンの溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルと同程度に高分解であることが報告された<sup>3,4,6)</sup>。これらの結果に基づき、最適条件が決まり、定量分析は行われるようになったが、ラテックス NMR スペクトルの分解能に影響を及

ぼす因子は未だに解明されていない。それ故、ラテックス NMR 分光法における高分解能スペクトルを得る条件を論理的に検討する必要がある。

本研究では、アクリル系およびメタクリル系ポリマーをモデル化合物とし、粒子径および側鎖の運動がラテックス NMR スペクトルの分解能および緩和時間に及ぼす影響を詳細に検討した。具体的には、アクリル系およびメタクリル系ポリマーのラテックスを用い、水に分散した高分子の粒子径および側鎖の局所運動とラテックス NMR スペクトルの分解能および緩和時間の関係を検討した。

## 1.2 高分解能核磁気共鳴 (NMR) 分光法

### 1.2.1 溶液 NMR 分光法

核磁気共鳴 (NMR) 分光法は、原子核を静磁場に置いたとき、分裂した 2 つのエネルギー準位の差を測定する分光法である<sup>7-9)</sup>。この分裂をゼーマン分裂と呼び、2 つのエネルギー準位の差をゼーマンエネルギーという。NMR スペクトルは、1-1 式で表されるように、ゼーマン項 ( $H_Z$ ) だけではなく双極子-双極子相互作用項 ( $H_D$ ) や化学シフトの異方性項 ( $H_{CSA}$ ) 等を反映している<sup>10)</sup>。

$$\psi E = \psi H$$

$$H = H_Z + H_D + H_{CSA} \dots \quad 1-1$$

高分解能 NMR スペクトルは、双極子-双極子相互作用項および化学シフトの異方性項等を消去および相殺することにより得られる。双極子-双極子相互作用項は 1-2 式<sup>9)</sup>、化学シフトの異方性項は 1-3 式<sup>11)</sup>でそれぞれ表される。

$$H_D \propto \sum_{i < j} ((3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \times (I_i I_j - 3 I_{iz} I_{jz})) \quad 1-2$$

ここで、 $\theta$  は双極子と磁場とのなす角度、 $I$  はスピン量子数である。

$$H_{\text{CSA}} \propto (B_x, B_y, B_z) \begin{bmatrix} S_{xx} & S_{xy} & S_{xz} \\ S_{yx} & S_{yy} & S_{yz} \\ S_{zx} & S_{zy} & S_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{bmatrix} \quad 1-3$$

ここでは、 $B$  は静磁場、 $S$  は化学シフトテンソル、 $I$  はスピン量子数である。

### 1.2.2 高分子の固体 NMR 分光法

高分子の固体 NMR 分光法は、高分子の運動が緩慢もしくは運動が凍結されているため、双極子-双極子相互作用の効果および化学シフトの異方性の効果の影響により分解能が低下する。そこで、高分子の固体 NMR 測定ではマジック角回転 (MAS)、交差分極 (CP)、高出力デカップリング (DD) および多重パルスなどを用いることにより高分解能 NMR スペクトルが得られている<sup>9)</sup>。ゴム状高分子の場合、マジック角回転と高出力デカップリングを併用した DD-MAS 固体 NMR 測定が行われている<sup>4)</sup>。

MAS 法は試料を充填したローターを静磁場に対して 54.44°傾けて回転させることにより、高分解能 NMR スペクトルを得る方法である。通常、1-2 式における角度依存性項 ( $3\cos^2\theta_j - 1$ ) をゼロにすることにより、双極子-双極子相互作用の効果を消去することができる<sup>9,12,13)</sup>。しかしながら、この方法では双極子-双極子相互作用の効果を消去するために  $\sim 10^5$  Hz 以上で高速回転する必要があるが、高速 MAS が困難であるため  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間に生じる異種核間の双極子-双極子相互作用の効果を完全に消去することはできない。それ故、多くの場合、高出力のパルスを  $^1\text{H}$  に照射することにより、 $^1\text{H}$  の磁気モーメントを平均化する高出力  $^1\text{H}$ -デカップリングが併用されている。すなわち、DD-MAS 固体 NMR 測定では、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間の相関を検討することは困難であり、得られる情報は限定される。

一方、多重パルス法は 1-2 式における ( $I_i I_j - 3I_{iz} I_{jz}$ ) 項をゼロにすることにより双極子-双極子相互作用の効果を消去する方法である。例えば、複数のパルスを種々の方向から試料に照射することにより、( $I_i I_j - 3I_{iz} I_{jz}$ ) 項をゼロにすることが検討されている<sup>9,12,13)</sup>。この方法では、きわめて幅の狭いパルスを用いる必要があるため、実験は難しく、ゴム

の構造解析には使用されていない。

### 1.2.3 ラテックス NMR 分光法

ラテックス NMR 分光法は、水中に分散したゴム状高分子の構造解析のために開発された新規 NMR 法である<sup>3-6)</sup>。ゴム状高分子は、ガラス状高分子および結晶性高分子とは異なり、高分子が緩慢な運動をしているため、化学シフトの異方性の効果は相殺される。そのため、ゴム状高分子では、残余双極子-双極子相互作用の効果を消去できれば高分解 NMR スペクトルが得られる。この NMR 法では、分散質の回転運動により、分散質内に存在するゴム状高分子は様々な方向よりパルスを当てられることになる。それ故、多重パルス法と同様に、1-2 式における  $(I_i I_j - 3I_{iz} I_{jz})$  項をゼロにすることにより双極子-双極子相互作用の効果を消去することができる。したがって、ラテックス NMR 分光法は、分散質の運動と分散質内に存在する高分子の運動が重畳することにより高分解能 NMR スペクトルが得られる<sup>14-16)</sup>。また、多重パルスおよび高出力  $^1\text{H}$  デカップリングを用いず、溶液と同じパルス系列を用いることにより、 $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  間の情報を残したままゴム状高分子の NMR 測定ができるという利点を有している。

### 1.3 ラテックス NMR 測定の最適条件の決定と定量解析

ラテックス NMR スペクトルの分解能は、これまでの研究により、試料管の回転、分散質濃度、界面活性剤濃度および分散質の粒子径に依存することが見出され、測定の最適条件が決定されている。すなわち、高分解能 NMR スペクトルは、試料管を回転させず<sup>3-4)</sup>、分散質の全固形分濃度を 10 w/w%、界面活性剤の濃度を 0.1 w/w% に調整することにより得られるこ



とが報告されている。この決定された最適条件で、未架橋および架橋ポリブタジエンについてラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定が行われ、溶液および固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定の結果と比較も行われている。例えば、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値は、未架橋ポリブタジエンの溶液 NMR、ラテックス NMR、固体 NMR スペクトルでほぼ同じであるが、架橋ポリブタジエンのラテックス NMR スペクトルで最も小さくなり、溶液 NMR および固体 NMR スペクトルで大きくなることを見出されている。さらに、溶液 NMR 測定と同様に異性構造単位の含有率が解析され、同じ値になることが報告されている。これらの結果より、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、架橋ポリブタジエンの異性構造単位を定量的に解析する方法として有効であると考えられている<sup>3,6)</sup>。

#### 1.4 ラテックス NMR スペクトルの分解能に影響を及ぼす因子

ラテックス NMR スペクトルの分解能に影響を及ぼす因子は、これまでの研究により、ガラス転移温度すなわち分散質内に存在する高分子の主鎖の運動であることが明らかになっている。しかしながら、分散質の運動および分散質内に存在する高分子の側鎖の運動はいまだに検討されていない。それ故、コロイド分散系の構造解析法を開発するためには、分散質の運動、分散質内に存在する高分子の側鎖の運動および側鎖の構造がラテックス NMR スペクトルに及ぼす影響を詳細に検討する必要がある。

## 1.5 本研究の目的

本研究では、アクリル系およびメタクリル系ポリマーを用いて分散質の運動および分散質内に存在する高分子の側鎖の運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に与える影響を解明することを目的にした。具体的には、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響、分散質内に存在する高分子の側鎖の構造および分散質自身の運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響、分散質内に存在する高分子の運動が凍結しているポリマーサスペンションへのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法の応用を検討した。

第 2 章では、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響を明らかにすることを目的とした。具体的には、PBA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を測定温度 323–368 K の範囲で 10 K ずつ温度を変えながら行い、得られたスペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性を調べることにより、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響を検討した。

第 3 章では、分散質内に存在する高分子の側鎖の構造および分散質自身の運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響を明らかにすることを目的とした。具体的には、異なるエステルアルキル基をもつポリアルキルアクリル酸エステルのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を測定温度 323–368 K の範囲で 5 K ずつ温度を変えなが

ら行い、得られたスペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性を調べることにより、側鎖の構造がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に及ぼす影響を検討した。さらに、ラテックスから製膜した PBA およびポリアクリル酸ヘキシル (PHA) を重水に浸して  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行い、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値と比較することにより分散質の運動がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響を検討した。また、シード重合により調製された粒子径の異なる PBA のスピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) 測定を行うことにより、粒子径の違いがラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの分解能および緩和時間に与える影響を検討した。

第 4 章では、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法を分散質内に存在する高分子の運動が凍結しているポリマーサスペンションに適応することを目的とした。メタクリル酸メチル (PMMA) の良溶媒であるジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを PMMA および架橋 PMMA サスペンションに添加することにより、PMMA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルを検出できるか検討した。具体的には、クロロホルムを用いた良溶媒の添加量の検討、各良溶媒を添加したときの PMMA および架橋 PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性の比較、架橋 PMMA を用いて良溶媒の添加後のかくはん時間の比較を行った。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章の研究成果を総括し、論を結んだ。

## 1.6 参考文献

- 1)Tarcha, P. J.;Fritdh, R. M.; Jalinski, L. W. *Science and Technology of Polymer Colloids*, **1983**, 12, 589 – 589.
- 2)Ang, T. T.; Roberts, J. D. *Plastics and Rubber: Materials and Applications August*,**1979**, 4, 138 – 139.
- 3)Kawahara, S.; Washio, K.; Morita, T.; Tanaka, Y.; Isono, Y. *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 295 – 302.
- 4)河原成元, *日本ゴム協会誌*, **2014**, 87, 344 – 350.
- 5)Kawahara, S. *Latex State and Solid – State NMR Spectroscopy of Elastomers*, In *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*, Cheng, H. N.; Asakura, T.; English, A. D., ACS SYMPOSIUM SERIES, American Chemical Society, **2011**, 475 – 494.
- 6)Kawahara,S.; Bushimata, S.; Sugiyama, T.; Hashimoto, C.; Tanaka,Y. *Rubber Chem. Technol.*, **1999**, 72, 844 – 853.
- 7)J. W. AKITT 著, 広田 穰 訳, *NMR 入門*, 東京化学同人, **1975**.
- 8)T. C. FARRAR, E. D. BECKER 共著, 赤坂 一之, 井元 敏明 共訳, *パルスおよびフーリエ変換 NMR*, 吉岡書店, **1976**.
- 9)安藤勲, *高分子の固体 NMR*, 講談社サイエンティフィク, **1994**.
- 10)Ando, I.; Matsukawa, S.; Kurosu, H.; Yasunaga, H.;Amiya, S. *Chapter 4 NMR Spectroscopy in Polymer Science*, Academic Press, **2000**.
- 11)荒田洋治, *NMR の書*, 丸善株式会社, **2000**.
- 12)Duer, J, M,. *Introduction to Solid – State NMR Spectroscopy*, Blackwell Publishing, **2004**.

- 13)井上祥平, *高分子学会編 新高分子実験学 5 高分子の構造(1) 磁気共鳴法*, 共立出版株式会社, **1995**.
- 14)福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一郎, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集*, **2015**, 72, 22 – 30.
- 15)Iizuka, Y.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S., *Colloid and Polymer Science*, **2019**, 297, 133 – 139.
- 16)飯塚悠介, 今井美友, 渡邊和哉, 山本祥正, 河原成元, *材料技術*, **2017**, 35, 172 – 179.

## 第2章 ポリアクリル酸ブチルのラテックス $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法の分解能に関する研究

### 2.1 緒言

ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能および緩和時間は、分散質内に存在する高分子の主鎖の運動のみならず側鎖の局所運動と密接に関係している<sup>1-2)</sup>。なぜなら、側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの緩和挙動と相関を示すからである。これまでの研究では、ポリアクリル酸ブチル (PBA) およびアクリル酸ブチルとメタクリル酸ブチルのランダム共重合体 (poly(BA-*stat*-BMA)) ラテックスを用いて、ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の依存性が検討され、 $T_g$  と測定温度との差が 70 K 以上で高分解能スペクトルが得られることが報告されている<sup>3)</sup>。このように、 $T_g$  すなわち分散質内に存在する高分子の主鎖の運動がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能に与える影響は検討されているが、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響は明らかになっていない。それ故、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動を詳細に解析する必要がある。そこで、第2章では、測定温度をパラメーターとして、分散質内に存在する高分子の側鎖の炭素 1 つ 1 つの運動を詳細に解析することを目的とした。乳化重合によりポリアクリル酸ブチル (PBA) ラテックスを調製し、キャラクターゼーションとして  $^{13}\text{C-NMR}$  測定、ガラス転移温度測定および粒子径測定を行った。温度をパラメーターとして PBA のラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  測定を行い、半値幅の値から横緩和時間 ( $T_2$ ) を求め、PBA の運動がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能に与える影響を検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 試薬・試料

アクリル酸ブチル ((BA)、EP) は東京化成工業 (株) 製をそのまま使用した。ドデシル硫酸ナトリウム ((SDS)、特級)、過硫酸アンモニウム ((APS)、特級) はキシダ化学 (株) 製を用いた。試料の精製等に用いたメタノール (特級)、アセトン (特級) はナカライテスク (株) 製をそのまま用いた。

### 2.2.2 ポリアクリル酸ブチル (PBA) ラテックスの調製

PBA の乳化重合は、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS)  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 水溶液を 10 分間窒素置換してからモノマーを含む水溶液に滴下し、80 °C で 2 時間反応させることにより行った。乳化重合後、得られたラテックスに含まれる未反応モノマーはロータリーエバポレーターを用いて減圧留去を行うことにより除去した。全固形分含有率 (TSC) は 10 w/w% に調整した。

### 2.2.3 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

PBA ラテックスは、全固形分含有率 (TSC) を 10 w/w% となるように調整した。このラテックスに重水を加え、15 分間窒素置換を行ってから、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定に供した。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、JEOL FT-NMR ECA-400 を用いて PBA ラテックスに対して、45 °パルス、パルス繰り返し時間 5 s、積算回数 1000 回、測定温度 323-368 K の条件で行った。

### 2.2.4 示差走査熱量測定

示差走査熱量 (Differential Scanning Calorimeter、DSC) 測定は、SII ナノテクノロジー (株) 製 DSC7020 を用いて行った。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定は、試料約 10 mg を

アルミニウムパンに封入し、これを DSC チャンバーに移し、液体窒素を用いて低温にして行った。測定温度範囲および昇温速度は、それぞれ  $-150\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  および  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  とした。

## 2.2.5 粒度分布測定

粒度分布測定は、Beckman Coulter (株) 製 LS230 を用いて偏光差動散乱法 (PIDS) により行った。測定は、蒸留水で満たした少量モジュールに PIDS 濃度が 45~55% になるまでラテックスを滴下してから測定時間 90 秒、測定回数 3 回で行った。体積平均粒径は作成した光学モデルを用いて見積もった。測定に使用した光学モデルは、水の屈折率 1.333、PBA の屈折率 1.474 を用いて作成した<sup>4)</sup>。

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 1 に測定温度 368 K における PBA の (a) ラテックスおよび (b) 溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。ラテックスおよび溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、14、20、31、36、42、64、および 175 ppm にシグナルが現れた。これらは文献に従って図中に示す C1 から C7 の炭素に帰属した<sup>5-6)</sup>。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの C7 のシグナルの半値幅の値は 6.9 Hz であり、溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの C7 のシグナルの半値幅の値は 7.9 Hz であるので、高分解能 NMR スペクトルを得ることができた。これは、分散質内に存在する高分子の運動と分散質の運動が重畳されるからである。



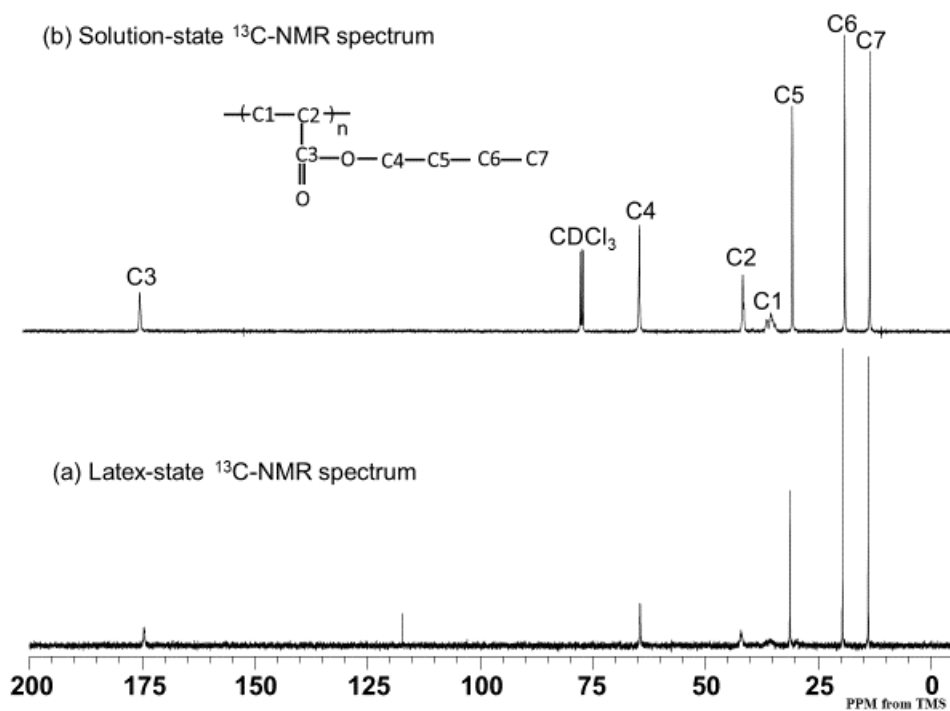


Figure1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for PBA.

(a) Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra at 368 K, (b) Solution-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum at 298 K.

### 2.3.2 PBA のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定

Figure 2 に PBA の DSC サーモグラムを示す。PBA のサーモグラムでは、226 K にガラス転移に対応するベースラインのシフトが確認された。PBA の  $T_g$  は 219 K である<sup>3)</sup>と報告しており、ほぼ同じ結果となることが確認された。

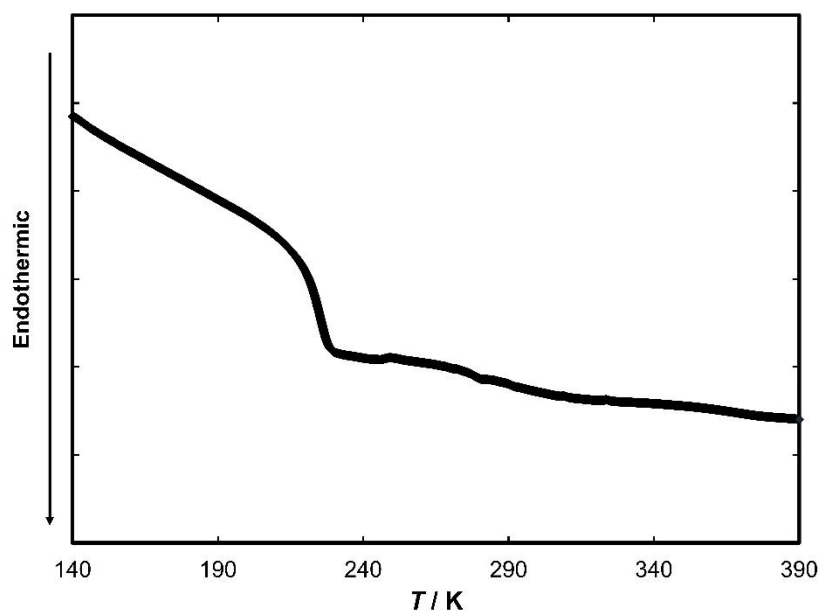


Figure 2 DSC thermogram for PBA.

### 2.3.3 PBA の体積平均粒径測定

Figure 3 に PBA ラテックスの粒子径分布曲線を示す。粒子分布曲線は単峯性であり、ピークトップは、 $0.07 \mu\text{m}$  であった。この分布曲線から求めた PBA の体積平均粒子径は  $0.076 \mu\text{m}$  であった。同様な条件で重合した PBA の体積平均粒径は  $0.078 \mu\text{m}$  である<sup>3)</sup>と報告しており、ほぼ同じ結果となることが確認された。

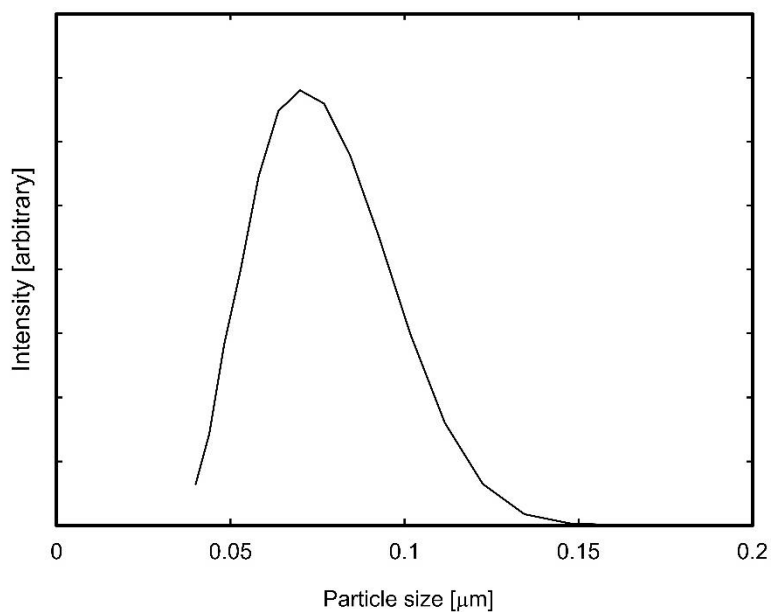


Figure 3 Particle size distribution of PBA latex.

### 2.3.4 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの分解能の温度依存性

Figure 4 に測定温度 323、343、353、368 K における PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。すべての温度において 14、19、30、64 および 174 ppm にシグナルが現れた。しかしながら、35 および 41 ppm の主鎖の炭素 (C1 と C2) の半値幅の値は、固体 NMR で報告されたように、323 K で大きく、温度の増加に伴い小さくなり、高温でより高分解能  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが得られることが示唆された。

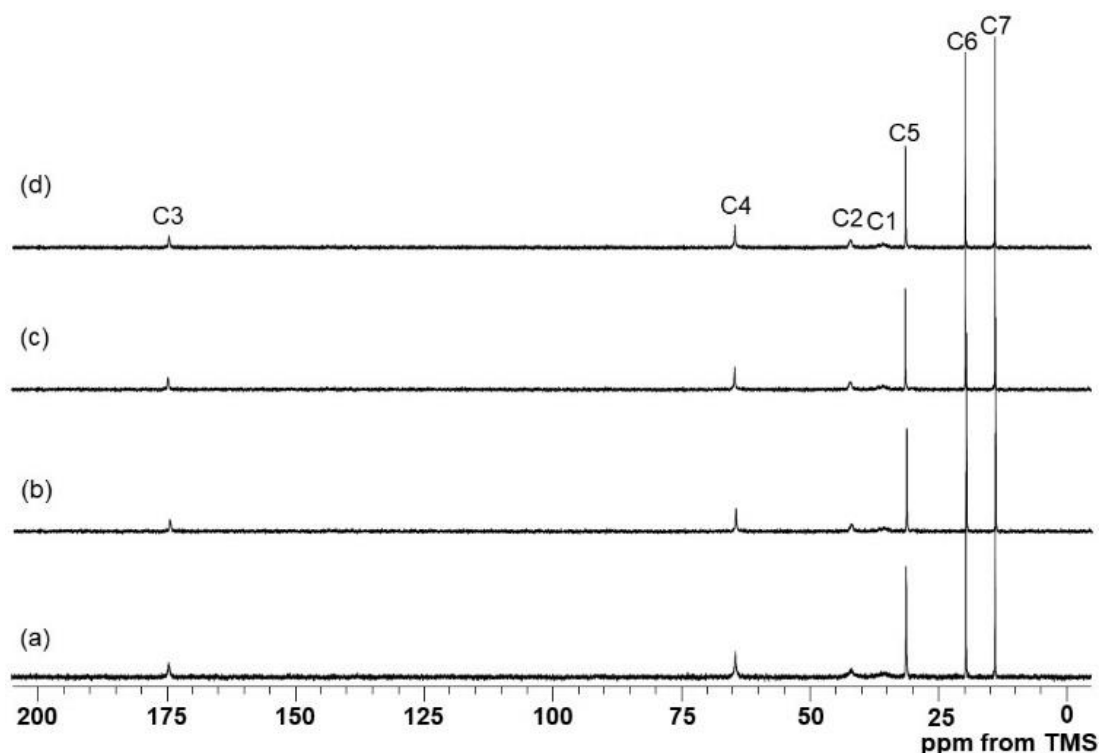


Figure 4 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR NMR spectra for PBA at (a)323K, (b)343K, (c)353K and (d)368 K.

Figure 5 に PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の温度依存性を示す。C7、C6、C5、C4、C3、および C2 のシグナルの半値幅はすべての測定温度で求めることができた。しかし、C1 は 323 および 328 K ではノイズが大きかったため、半値幅を求めることができなかった。側鎖の C7 のシグナルの半値幅は測定温度が 323 K では 4.7 Hz だったのに対し、368 K では 2.8 Hz まで減少した。一方、主鎖の C1 のシグナルは 323 および 328 K ではノイズが大きかったため、半値幅を求めることができなかった。

よび 328 K では半値幅を求めることができなかったが、368 K では 118 Hz であった。測定温度が高温になるにつれて高分解能なスペクトルを得られることが示唆された。一般に分子の運動が活発になると、シグナルは鋭くなり、強度は高くなることが知られている<sup>7-8)</sup>。この温度によるシグナルの分解能の変化は、分子運動性の変化によるものであると考えられる。測定温度 368 K における C7、C6、C5、C4、C3、C2 および C1 のシグナルの半値幅は 2.8、2.8、5.7、16、22、45 および 118 Hz となった。半値幅の値は末端に近い炭素ほど小さくなる傾向を示したため、分子内の局所運動に違いがあることが示唆された。

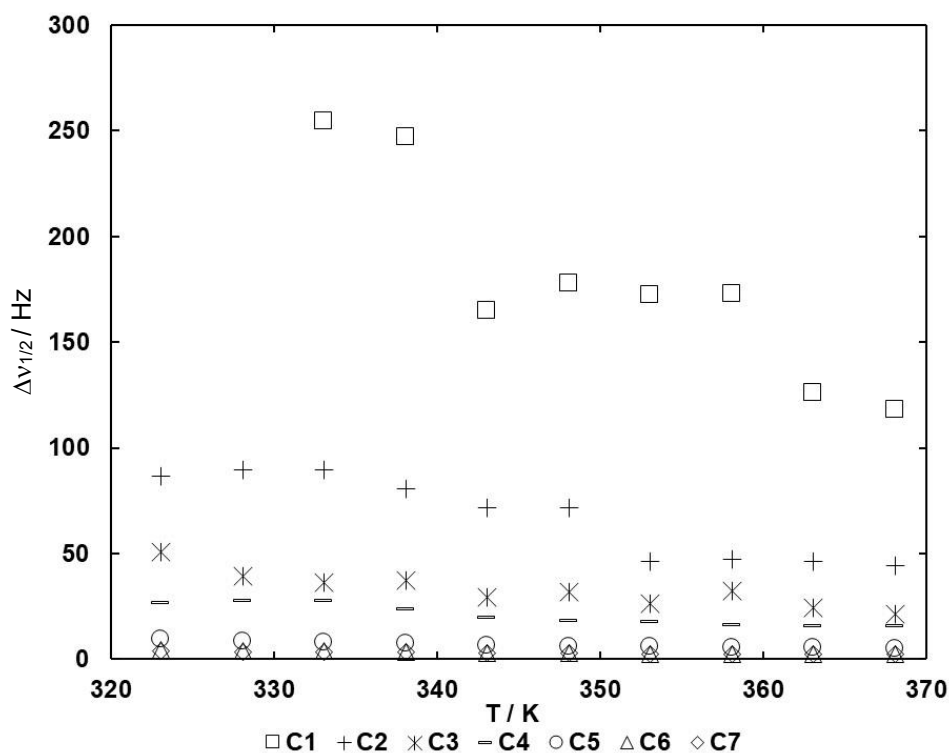


Figure 5 Temperature dependence of the half width for PBA.

NMR の緩和は分子の運動性と密接な関係があることが知られている。高分子の運動は、主に主鎖の炭素の運動 ( $\alpha$ 緩和)、主鎖に直接結合した炭素の運動 ( $\beta$ 緩和) およびそれ以外の置換基の炭素の運動 ( $\gamma$ 緩和) に分けて解析されている<sup>9-12)</sup>。Mothanty らはグルタミン酸の固体 NMR 測定より得られた  $T_1$  および  $T_2$  の温度依存性から、NMR の緩和

挙動は主鎖の運動のみならず側鎖の局所的な運動にも影響を受けることを報告した<sup>13)</sup>。また、ハイゼンベルグの不確定性原理を用いて 2-1 式で表すように  $T_2$  は半値幅と関係があると報告されている<sup>14)</sup>。

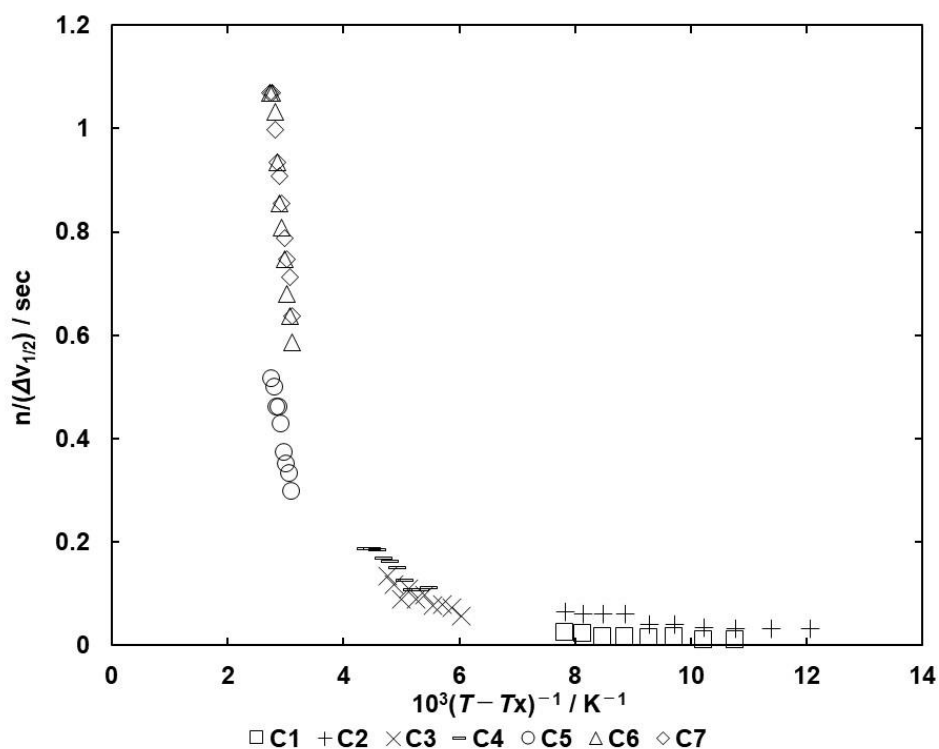
$$T_2 = \frac{1}{\pi \cdot \Delta\nu_{1/2}} \quad 2-1$$

ここで、 $\pi$  は円周率、 $\Delta\nu_{1/2}$  はシグナルの半値幅を示す。以上のことから、PBA の炭素の位置による半値幅の値の違いは分子内における局所運動の違いによるものであると考えられる。

### 2.3.5 PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅と緩和の特性温度の関係

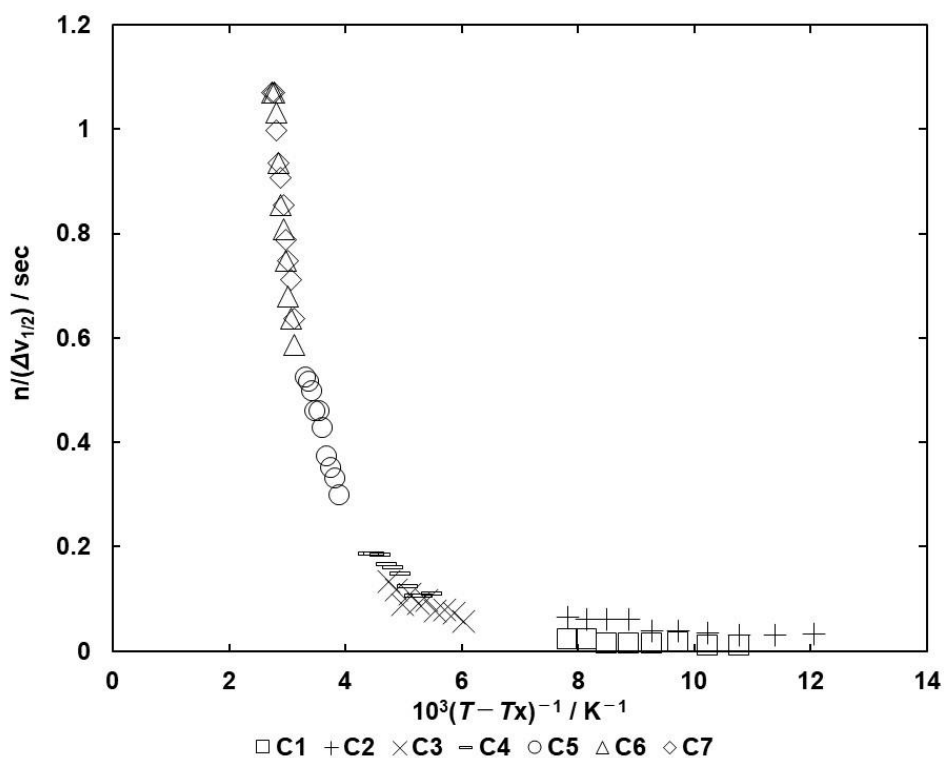
高分子の運動は、 $\alpha$ 緩和、 $\beta$ 緩和および $\gamma$ 緩和に分けて解析することができる<sup>6-8)</sup>。それ故、高分子の $\alpha$ 緩和、 $\beta$ 緩和および $\gamma$ 緩和を考慮することによりラテックス NMR スペクトルの分解能への高分子の運動の効果を検討できると考えられる。それぞれの緩和について報告された  $T_\alpha$  (240 K)、 $T_\beta$  (157 K) および  $T_\gamma$  (140 K) を基準温度  $T_x$  として用いることにより、PBA ラテックスの NMR シグナルの半値幅への温度の効果を検討した。

Figure 6 に PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の逆数  $n/(\Delta\nu_{1/2})$  の温度依存性を示す。ここで、 $n$  は注目する炭素に直接結合したプロトンの数であり、C3 は  $n=1$  と仮定した。 $T_x$  の値は、主鎖の C1 および C2 には  $T_\alpha$ 、主鎖に直接結合した C3 には  $T_\beta$ 、側鎖の C4 には  $T_\gamma$ 、それ以外の側鎖の C5 から C7 は液体のように活発な運動をしていると仮定して  $T_x$  を 0 K とした。Figure 6 に示すように、C5 以外の炭素について  $n/(\Delta\nu_{1/2})$  は一本の曲線に重ね合わさることができた。しかしながら、C5 は得られた一本の曲線上に重ね合わせるができなかった。それ故、C5 は基準温度が 0 K より高いと推定し、一本の曲線に重ね合わせるため、C5 の  $n/(\Delta\nu_{1/2})$  に任意のシフトファクターを用いて重ね合わせを検討した。C5 について  $T_x$  を 65 K にしたところ、一本の曲線に重ね合わせる事ができた。



**Figure 6** Plot of  $n/(\Delta \nu_{1/2})$  versus  $(T-T_x)^{-1}$  for PBA, where  $T_x$  for C1 and C2 was  $T_\alpha$  (240 K),  $T_x$  for C3 was  $T_\beta$ (157 K),  $T_x$  for C4 was  $T_\gamma$ (140 K) and  $T_x$  for C5, C6 and C7 was 0 K.

Figure 7 に、C5 の  $T_x$  を 65 K にして重ね合わせを行った、PBA ラテックスの  $n/(\Delta \nu_{1/2})$  の  $(T-T_x)^{-1}$  に対するマスターカーブを示す。  $n/(\Delta \nu_{1/2})$  の値は C3 から C7 に向かって増加することが示された。これは、主鎖から側鎖末端に向けて、分子運動が活発になることを反映していると考えられる。これにより、ラテックス NMR の緩和挙動は高分子の局所運動と強い相関があることが明らかとなった。



**Figure 7** Plot of  $n/(\Delta \nu_{1/2})$  versus  $(T-T_x)^{-1}$  for PBA, where  $T_x$  for C1 and C2 was  $T_\alpha$  (240 K),  $T_x$  for C3 was  $T_\beta$  (157 K),  $T_x$  for C4 was  $T_\gamma$  (140 K) and  $T_x$  for C6 and C7 was 0 K.  $T_x$  used for C5 was 65 K as a fitting parameter.

### 2.3.6 PBA ラテックスの $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅および $T_2$ と $(T-T_x)$ の関係

Figure 7 の結果から、高分子の主鎖および側鎖の運動はラテックス NMR 測定における半値幅および  $T_2$  と強い相関があることが明らかとなった。そこで、 $T_2$  と分子の運動性を 2-2 式で示せると仮定した。

$$\ln \left( \frac{n}{T_2} \right) \propto BF(T) \quad 2-2$$

ここで、 $B$  は定数、 $F(T)$  は分子の運動性に比例するパラメーターである。Figure 7 において、ラテックス NMR 測定で、 $(T-T_x)$  に対して、半値幅の値を一本の曲線に重ね合わせる事ができたことから、2-3 式で示すように、分子の運動は  $(T-T_x)$  に依存すると

考えられる。

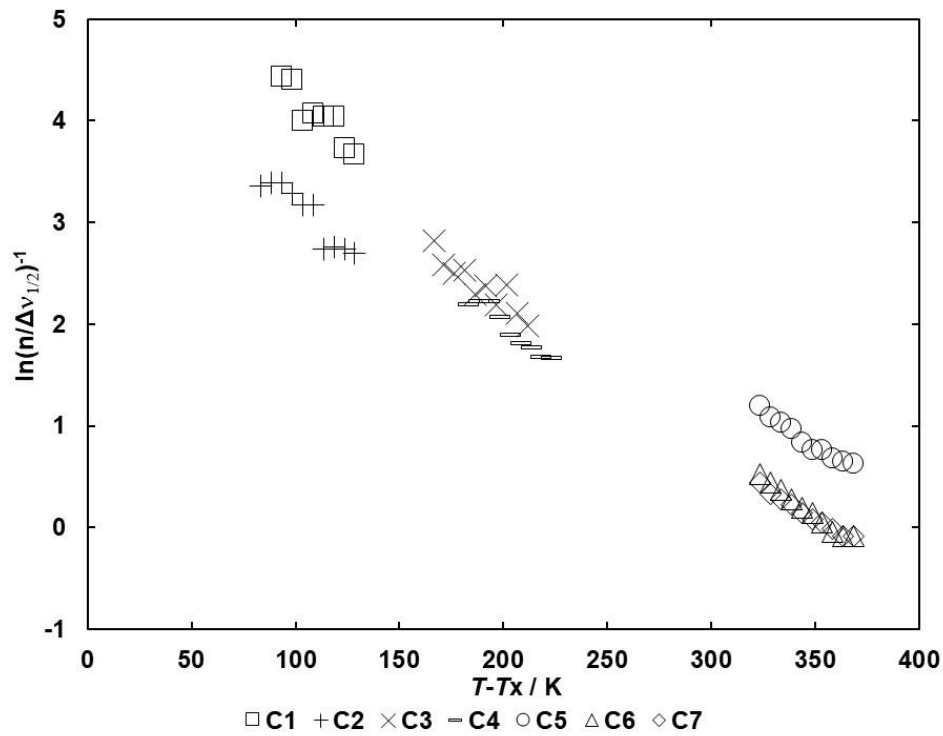
$$F(T) = F_0 + K(T - T_X) \quad 2-3$$

ここで、 $K$ は定数、 $F_0$ は基準温度における分子運動を表すパラメーターである。以上より、ラテックス NMR 法では、2-4 式のように、 $T_2$ を  $(T - T_X)$  と関係付けることができると考えられる。

$$\ln\left(\frac{n}{T_2}\right) \propto (T - T_X) \quad 2-4$$

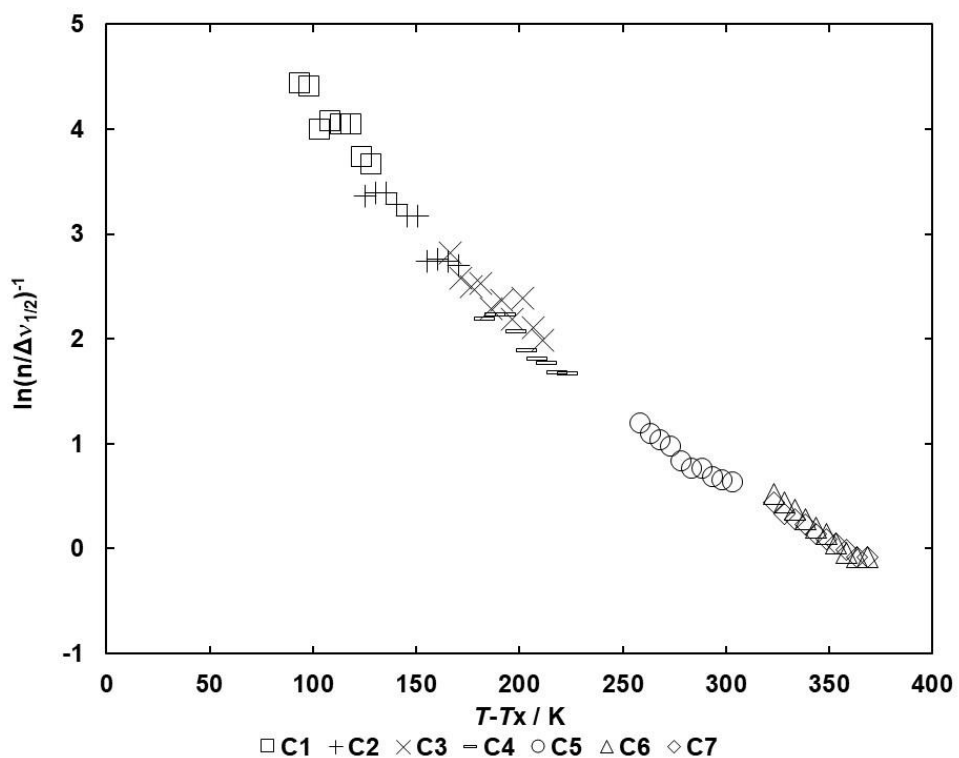
Figure 8 に PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の  $(T - T_X)$  への依存性を示す。縦軸は  $\ln(n / \Delta\nu_{1/2})^{-1}$  を、横軸は  $(T - T_X)$  をプロットした。 $\ln(n / \Delta\nu_{1/2})^{-1}$  の値は C7、C6、C4、C3 および C1 の炭素においては、 $(T - T_X)$  の増加に伴い、直線的に減少する傾向を示した。しかしながら、C5 および C2 の炭素においては一本の直線上に重ね合わせることができなかった。これは、C5 および C2 において、 $T_X$  をそれぞれ 0 K および 240 K と設定したためであると考えられる。そこで、Figure 7 と同様に、C5 および C2 の  $T_X$  に任意の値を用いて重ね合わせの検討を行った。





**Figure 8** Plot of  $\ln(n / \Delta v_{1/2})^{-1}$  versus  $(T-T_x)$  for PBA, where  $T_x$  for C1 and C2 was  $T_\alpha$  (240 K),  $T_x$  for C3 was  $T_\beta$  (157 K),  $T_x$  for C4 was  $T_\gamma$  (140 K) and  $T_x$  for C5, C6 and C7 was 0 K.

Figure 9 に C5 の  $T_x$  を 65 K とし、C2 の  $T_x$  を 198 K とし、としてプロットした  $\ln(n / \Delta v_{1/2})^{-1}$  の  $(T-T_x)$  への依存性を示す。C1 から C7 の全ての  $\ln(n / \Delta v_{1/2})^{-1}$  の値を  $(T-T_x)$  について一本の直線で重ね合わせることができた。以上の結果から、側鎖の運動は末端に近づくほど活発であり、特に末端の C7 および C6 は非常に活発であることが明らかとなった。



**Figure 9** Plot of  $\ln(n / \Delta v_{1/2})^{-1}$  versus  $(T - T_x)$  for PBA, where  $T_x$  for C1 and C2 was  $T_\alpha$  (240 K),  $T_x$  for C3 was  $T_\beta$  (157 K),  $T_x$  for C4 was  $T_\gamma$  (140 K) and  $T_x$  for C6 and C7 was 0 K.  $T_x$ s used for C2 and C5 were 198 K and 65 K, respectively.

## 2.4 結論

PBA ラテックスを用いてラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行い、温度をパラメーターとして分子運動がラテックス NMR スペクトルの分解能に及ぼす影響を検討した。側鎖の C7 および C6 の半値幅の値は測定温度が上昇するとわずかに減少したが、主鎖の C1、C2 の半値幅の値は測定温度が上がると著しく減少した。それ故、ラテックス NMR スペクトルの分解能は測定温度の影響を受けることおよび側鎖の末端の炭素は温度依存性が小さく、主鎖の炭素は温度依存性が大きいことが明らかとなった。ラテックス NMR のスペクトルの半値幅の逆数の対数は、 $(T-T_x)$  に対してほぼ一本の直線に重ね合わせることができた。このことからラテックス NMR の緩和は分散質の高分子の局所運動と強い相関があることが示唆された。重ね合わせることで得られた  $T_x$  の値は、主鎖の炭素原子が一番大きく、側鎖末端の炭素原子ほど小さかった。このことから側鎖末端の炭素原子ほど活発な運動をしていることが示唆された。

## 2.5 参考文献

- 1)Iizuka, Y.; Yamamoto Y.; Kawahara, S., *Colloid and Polymer Science*, **2019**, 297, 133–139.
- 2)飯塚 悠介, 今井 美友, 渡邊 和哉, 山本 祥正, 河原 成元, *材料技術*, **2017**, 35, 172–179.
- 3)福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一郎, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集*, **2015**, 72, 22-30.
- 4)Brandrup, J.; Immergut, E, H.; Grulke, E, A., *POLYMER HANDBOOK 4<sup>th</sup> EDITION Volume2*, Wiley-Interscience: 1999.
- 5)Lovell, P. A.; Shah, T. H.; Heatley, F. *polymer communications*,**1991**, 32, 98-103.
- 6)Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K. *Macromol.Chem.Phy.*, **1995**,196, 3415-3424
- 7)斎藤肇、安藤勲、内藤晶、*NMR 分光学 基礎と応用*、化学同人, **2008**.
- 8)阿久津秀雄、嶋田一夫、鈴木榮一郎、西村善文、*NMR 分光法 原理から応用まで*、学会出版センター, **2003**.
- 9)Kikuchi, H.; Tokumitsu, H.; Seki, K. *Macromolecules*, **1993**, 26, 7326-7332.
- 10)Voelkel, R. *Angewandte Chemie International Edition English*, **1988**, 27, 1468-1483.
- 11)Ribelles, J. L. G.; Duenas, J. M. M.; Pradas, M. M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 38, 1145-1157.
- 12)Gaborieau, M.; Graf, R.; Kahle, S.; Pakula, T.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6249-6256.
- 13)Mohanty, B.; Watanabe, J.; Ando, I.; Sato, K. *Macromolecules*, **1990**, 23, 4908-4911.
- 14)SILVERSTEIN.WEBSTER.KIEMLE 著 荒木峻、益子洋一郎、山本修、鎌田利紘 訳 *有機化合物のスペクトルによる同定法 第7版*、東京化学同人, **1994**.

## 第3章 ポリアルキルアクリレートのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペク

### トルの分解能に関する研究

#### 3.1 緒言

ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間は、第2章の研究により、分散質内に存在する高分子の側鎖の局所運動と強い相関があることが明らかとなった<sup>1-2)</sup>。しかしながら、高分子の側鎖の局所運動は、側鎖の構造が異なれば1つ1つの炭素の運動も変わると考えられる。それ故、アクリル酸ブチル (PBA) だけではなく側鎖の構造が異なるポリアルキルアクリル酸エステルを用いて側鎖の構造がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に与える影響を明らかにする必要がある。そこで、第3章では、ポリアクリル酸エチル (PEA)、ポリアクリル酸ブチル (PBA)、ポリアクリル酸イソブチル (PIBA)、ポリアクリル酸ヘキシル (PHA) およびポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (PEHA) のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行うことにより、高分子の側鎖の構造がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間に及ぼす影響を検討することを目的とした。具体的には、PBA、PIBA、PEA、PHA、PEHA のラテックスを乳化重合により調製し、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行うことによりシグナルの半値幅の値の温度依存性を検討した。また、PBA ラテックスおよび PEHA ラテックスから成膜した PBA および PEHA を重水に浸して  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行い、半値幅を比較することにより、ラテックス中の分散質がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に与える影響の検討を行った。さらに、シード重合により粒径を変えて調製した PBA のスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) 測定を行うことにより、粒子の大きさがラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に与える影響を検討した。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料・試薬

アクリル酸エチル ((EA)、EP)、アクリル酸ブチル ((BA)、EP)、アクリル酸イソブチル ((IBA)、EP)、アクリル酸ヘキシル ((HA)、EP) およびアクリル酸2-エチルヘキシル ((EHA)、EP) は東京化成工業 (株) 製をそのまま使用した。

ドデシル硫酸ナトリウム ((SDS)、特級)、過硫酸アンモニウム ((APS)、特級)、tert-ブチルヒドロパーオキシド ((TBHPO)、68%)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) およびトリエチレングリコール (TEG、特級) はキシダ化学 (株) 製を用いた。尿素 (特級) は Nacalai tesque (株) 製を用いた。

試料の精製等に用いたメタノール (特級)、アセトン (特級) は、ナカライテスク (株) 製をそのまま用いた。

天然ゴムラテックスは市販の高アンモニア天然ゴム ((HANR)、全固形分濃度 (TSC) 60.7 w/w%) Golden-Hope 社製を使用した。

### 3.2.2 ポリアルキルアクリル酸エステルラテックスの調製

ポリアルキルアクリル酸エステルの乳化重合は、開始剤である過硫酸アンモニウム (APS)  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 水溶液を 10 分間窒素置換してからモノマーを含む水溶液に滴下し、80 °C で 2 時間反応させることにより行った。乳化重合後、得られたラテックスに含まれる未反応モノマーはエバポレーターを用いて減圧蒸留を行うことにより除去した。全固形分濃度 (TSC) は 10 w/w% に調整した。

### 3.2.3 ポリアルキルアクリル酸エステルのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

ポリアルキルアクリル酸エステルラテックスは、全固形分含有率 (TSC) を 10 w/w% となるように調整した。これらのラテックスに重水を数滴加え、15 分間窒素置換を行

ってから、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定に供した。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、JEOL FT-NMR AL-400 を用いてポリアルキルアクリル酸エステルラテックスに対して、 $45^\circ$  パルス、パルス繰り返し時間 5 s、積算回数 1000 回、測定温度 323-353 K の条件で行った。 $T_2$  (spin-spin relaxation time) 測定は、JEOL FT-NMR EX-400 を用いて、 $180^\circ$  パルスを求めてから、CPMG (Carr-Purcell Meiboom-Gill) 法により行った。

### 3.2.4 粒度分布測定

ポリアルキルアクリル酸エステルラテックスの粒度分布測定は、Beckman Coulter (株) 製 LS230 を用いて偏光差動散乱法 (PIDS) により行った。測定は、蒸留水で満たした少量モジュールに PIDS 濃度が 45~55 % になるまでラテックスを滴下してから測定時間 90 秒、測定回数 3 回で行った。体積平均粒径は作成した光学モデル用いて見積もった。測定に使用した光学モデルは、水の屈折率 1.333、PBA の屈折率 1.474、PIBA の屈折率 1.469、PEA の屈折率 1.465、PHA の屈折率 1.472、PEHA の屈折率 1.473 を用いて作成した<sup>3)</sup>。

### 3.2.5 示差走査熱量測定

示差走査熱量 (Differential Scanning Calorimeter、DSC) 測定は、SII ナノテクノロジー (株) 製 DSC7020 を用いて行った。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定は、試料約 10 mg をアルミニウムパンに封入し、これを DSC チャンバーに移し、液体窒素を用いて低温にして行った。測定温度範囲および昇温速度は、それぞれ  $-150\sim 150^\circ\text{C}$  および  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

### 3.2.6 脱タンパク質化天然ゴムラテックスの調製

脱タンパク質化天然ゴムラテックス (DPNR) の調製は、HANR ラテックスを 30 w/w% に希釈した後、SDS と尿素をそれぞれ 1.0 w/w% および 0.1 w/w% になるように添加してから 1 時間室温でインキュベーションすることにより行った<sup>4)</sup>。得られたラテックスは 30 分間、10,000 g にて遠心分離することにより洗浄し、クリーム画分を 0.5 w/w% SDS 水溶液となるように調整した後、再分散させた。さらに、この洗浄の操作を SDS の濃度が 0.1 w/w% および 0 w/w% となるように 2 回行った後、DRC 30 w/w% に調整することにより DPNR ラテックスを得た。

### 3.2.7 DPNR-graft-PBA ラテックスの調製

DPNR 粒子表面に BA をグラフト共重合することにより、DPNR-graft-PBA を調製した。DRC 30 w/w% の DPNR ラテックス 200 g を攪拌しながら 30 °C で 1 時間窒素バブリングを行うことで、ラテックス中の溶存酸素を除去した。その後、DPNR ラテックスを攪拌機を用いて 400 rpm で攪拌しながら、有機レドックス系開始剤である TBHPO-TEPA を  $6.6 \times 10^{-2}$  mol/kg-rubber 加え、5 分間攪拌した後、BA モノマーを滴下して 30 °C で 2 時間反応を行った<sup>5)</sup>。得られたラテックスに含まれる未反応のモノマーはエバポレーターを用いて減圧蒸留を行うことにより除去した。反応中に析出したゴム分はメタノールを用いて凝固させ、1 週間減圧乾燥を行った後に秤量した。

### 3.2.8 BA 単位含有率およびグラフト効率

得られた DPNR-graft-PBA ラテックスの BA 単位含有率は仕込みモノマー量および重生成物の重量より 3-1 式を用いて算出した。

$$\text{BA 単位含有率(wt\%)} = \frac{(W_{\text{rubber, react}} - W_{\text{rubber, before}})}{W_{\text{rubber, react}}} \times 100$$

3-1



ここで、 $W_{\text{rubber, react}}$  はグラフト反応後のゴムの重量 (g)、 $W_{\text{rubber, before}}$  は反応前のゴムの重量 (g) を示す。得られた DPNR-graft-PBA ラテックスをシャーレ上に展開し、減圧乾燥することによりフィルムを作成した。フィルム片をソックスレー抽出器を用いて窒素雰囲気下で 24 時間アセトンを用いて還流することにより、PBA ホモポリマーの抽出を行った。グラフト共重合体の抽出前後の重量変化より、3-2 式を用いて BA モノマーのグラフト効率を算出した。

$$\text{グラフト効率 (wt\%)} = \frac{W_{\text{BA, grafted}}}{W_{\text{BA, polymerized}}} \times 100 \quad 3-2$$

ここで、 $W_{\text{BA, grafted}}$  はグラフト重合したモノマーの重量 (g)、 $W_{\text{BA, polymerized}}$  は重合したすべてのモノマーの重量 (g) を示す。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 ポリアクリル酸エチル (PEA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 1 に 323 K、338 K および 353 K での PEA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。測定は、323~353 K まで 5 K ずつ温度を上げて行った。ここで用いたラテックスの体積平均粒径は 70 nm であり、ガラス転移温度は  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$  であった。すべての測定温度において、14、36、42、61 および 175 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って、EA 単位の C5、C1、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>6)</sup>。323 K において C1 および C2 のシグナルはブロードであった。これは、PBA と同様に 323K において分散質の中に存在する高分子の運動と分散質の運動が緩慢であることによると考えられる。これらの炭素のシグナルは、測定温度の上昇とともにシャープになった。C5 のシグナルの半値幅の値は 323 K では 13.7 Hz だったのに対し、353 K では 9.8 Hz に減少し、主鎖以外の炭素のシグナルでも温度上昇による分解能の向上が見られた。

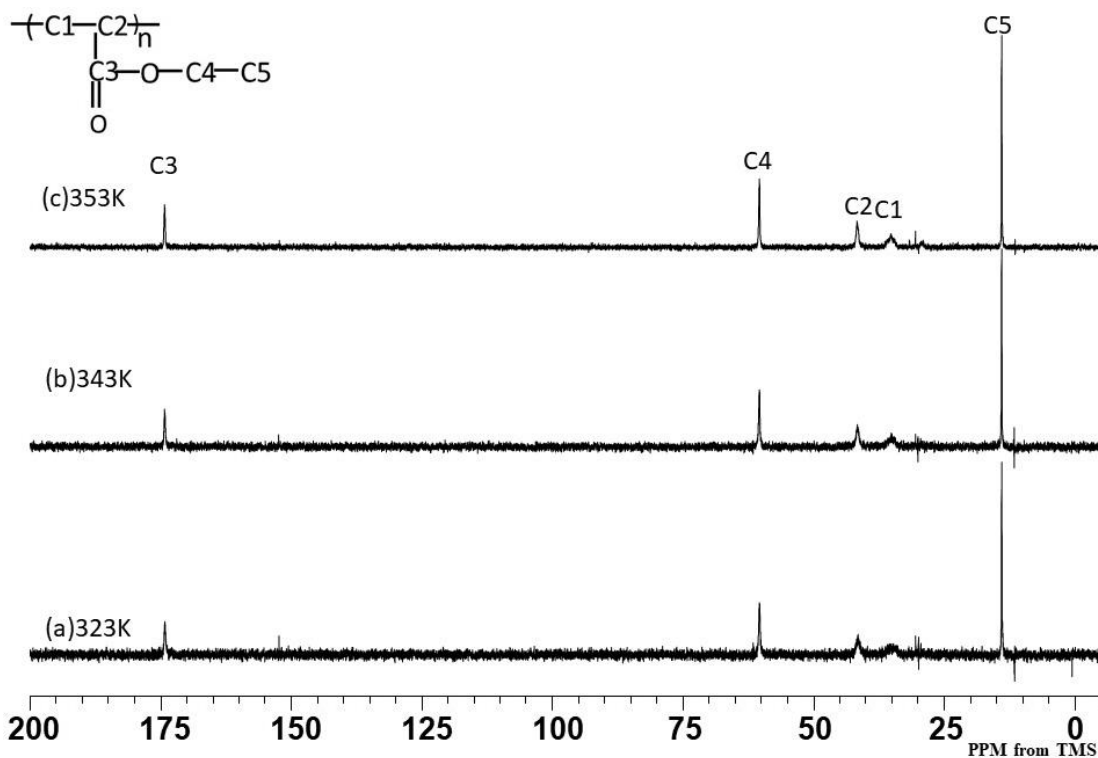


Figure 1 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for PEA at (a)323 K, (b)343 K and (c)353 K.

### 3.3.2 ポリアクリル酸イソブチル (PIBA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 2 に 323 K、338 K および 353 K での PIBA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。測定は、323~353 K まで 5 K ずつ温度を上げて行った。ここで用いたラテックスの体積平均粒径は 70 nm であり、ガラス転移温度は  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  であった。すべての測定温度において 14、27、35、41、70 および 173 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って、IBA 単位の C6、C5、C1、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>6)</sup>。323 K において C1、C2、C3 および C4 のシグナルはブロードであった。これは、PBA と同様に 323 K において分散質の中に存在する高分子の運動と分散質の運動が緩慢であることによると考えられる。これらの炭素のシグナルは、測定温度の上昇とともにシャープになった。C6 のシグナルの半値幅の値は 323 K では 8 Hz だったのに対し、353 K では 3 Hz に減少し、主鎖以外の炭素のシグナルでも温度上昇による分解能の向上が見られ

た。側鎖の構造の違いがラテックス NMR 測定の緩和挙動に及ぼす影響を検討するため、PIBA は第 2 章で測定した PBA との温度依存性の比較検討に用いた。

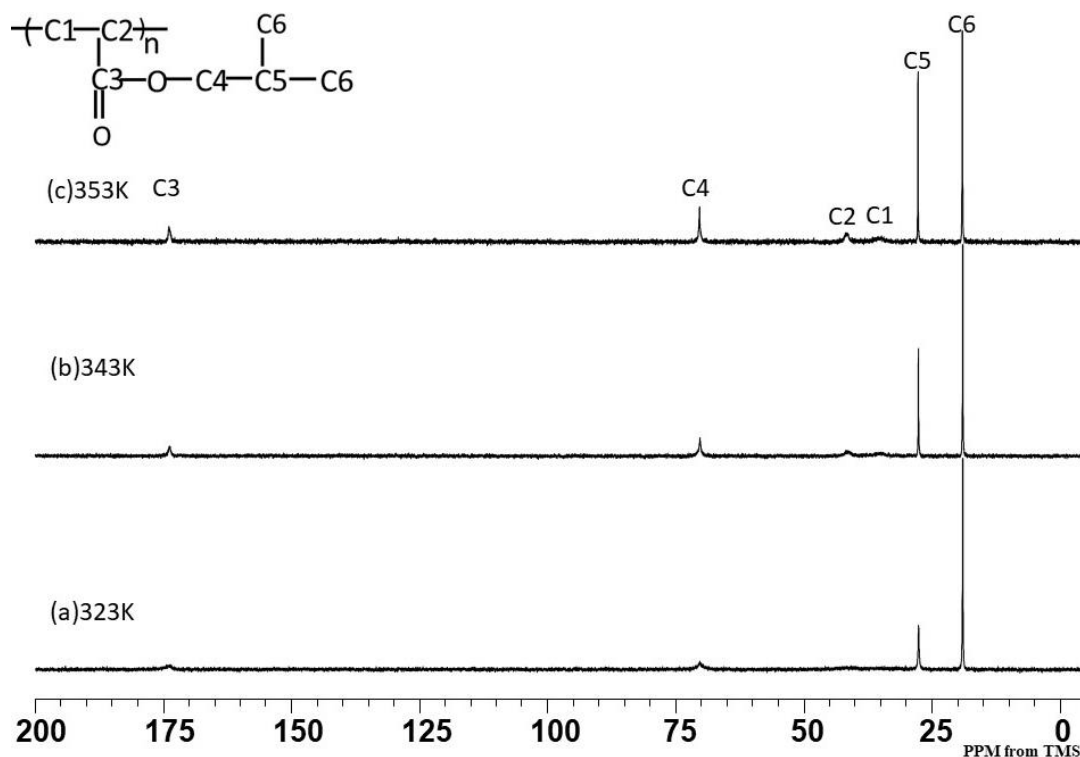


Figure 2 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for PIBA at (a)323 K, (b)343 K and (c)353 K.

### 3.3.3 ポリアクリル酸ヘキシル (PHA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 3 に 323 K、338 K および 353 K での PHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。測定は、323~353 K まで 5 K ずつ温度を上げて行った。ここで用いたラテックスの体積平均粒径は 79 nm であり、ガラス転移温度は  $-59\text{ }^\circ\text{C}$  であった。すべての測定温度において、14、22、25、29、31、35、41、64 および 174 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って、HA 単位の C9、C8、C5、C7、C6、C1、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>7)</sup>。323 K において C1、C2 および C3 のシグナルはブロードであった。これは、PBA と同様に 323 K において分散質の中に存在する高分子の運動と分散質の運動が緩慢であることによると考えられる。これらの炭素のシグナルは、測定温度の上

昇とともにシャープになった。C9 のシグナルの半値幅の値は 323K では 3.6 Hz だったのに対し、353K では 3.1Hz に減少し、主鎖以外の炭素のシグナルでも温度上昇による分解能の向上が見られた。

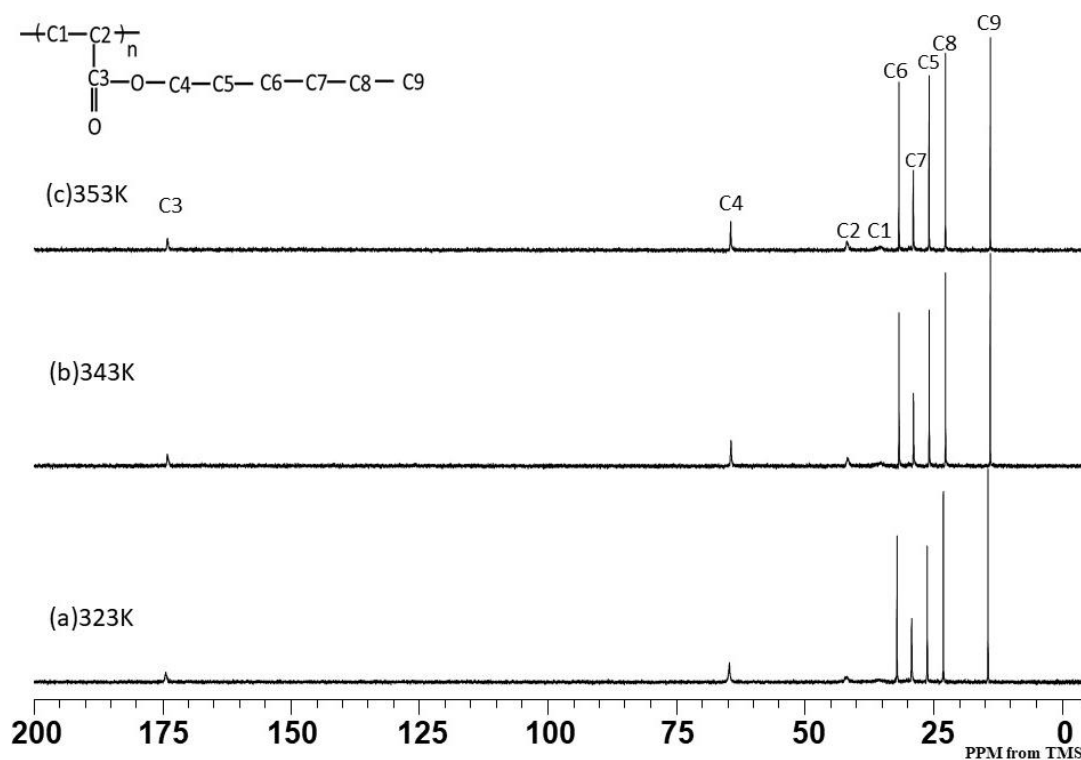


Figure 3 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for PHA at (a)323 K, (b)343 K and (c)353 K.

### 3.3.4 ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (PEHA) のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 4 に 323 K、338 K および 353 K での PEHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。測定は、323K~353K まで 5 K ずつ温度を上げて行った。ここで用いたラテックスの体積平均粒径は 100 nm であり、ガラス転移温度は  $-65^\circ\text{C}$  であった。すべての測定温度において、10.8、13.9、23、23.7、29、30.3、35.7、38.8、41.6、67.2 および 174 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って、EHA 単位の C11、C9、C8、C10、C7、C6、C1、C5、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>7)</sup>。323K において C1、C2 およ

び C3 のシグナルはブロードであった。これは、PBA と同様に 323K において分散質の中に存在する高分子の運動と分散質の運動が緩慢であることによると考えられる。これらの炭素のシグナルは、測定温度の上昇とともにシャープになった。C11 のシグナルの半値幅の値は 323 K では 10.5 Hz だったのに対し、353 K では 6.5 Hz に減少し、主鎖以外の炭素のシグナルでも温度上昇による分解能の向上が見られた。

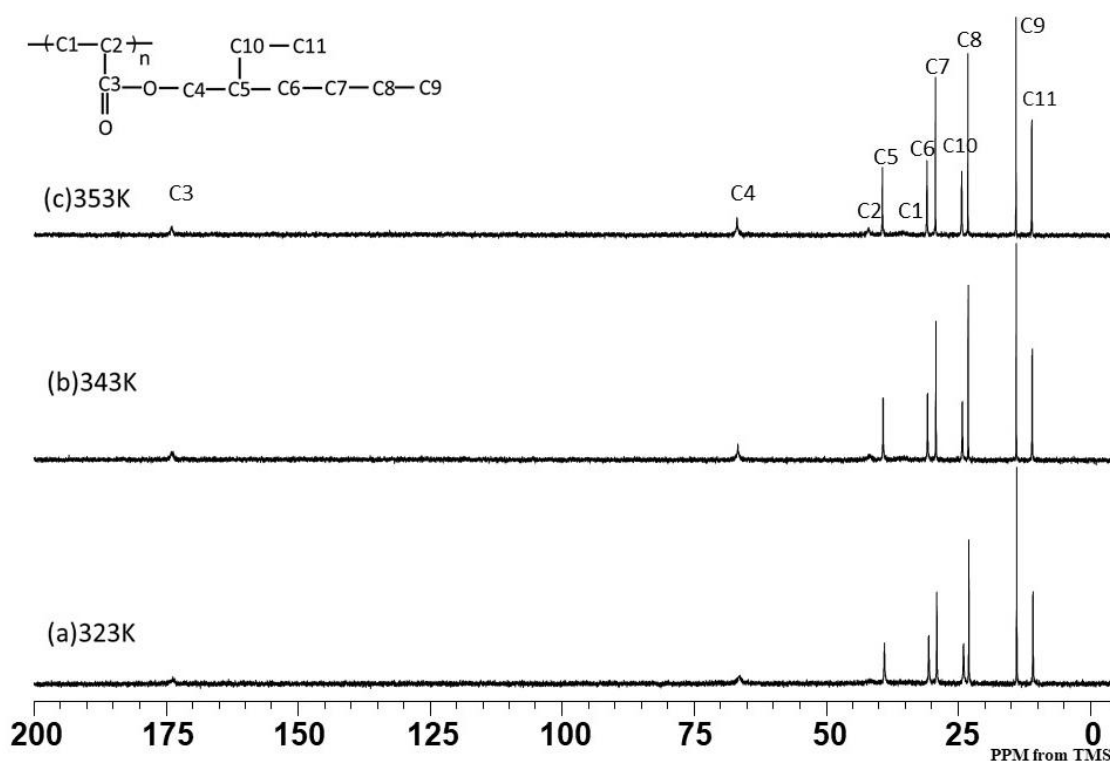


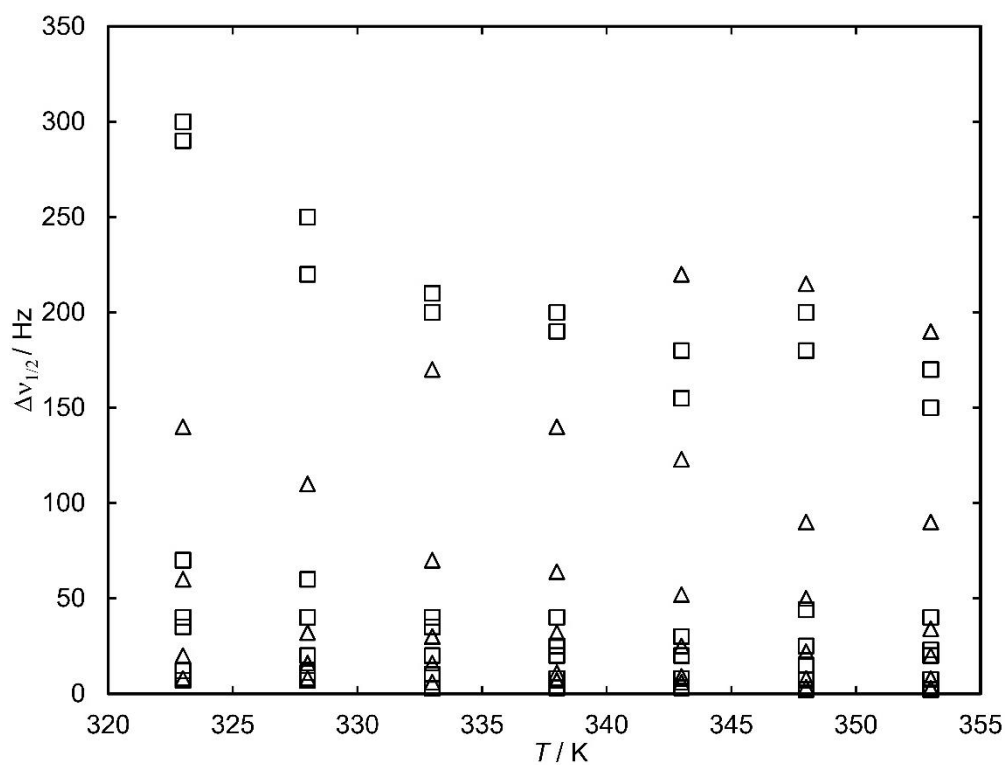
Figure 4 Latex-state <sup>13</sup>C-NMR spectrum for PEHA at (a)323 K, (b)343 K and (c)353 K.

### 3.3.5 PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA のラテックス <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性の比較

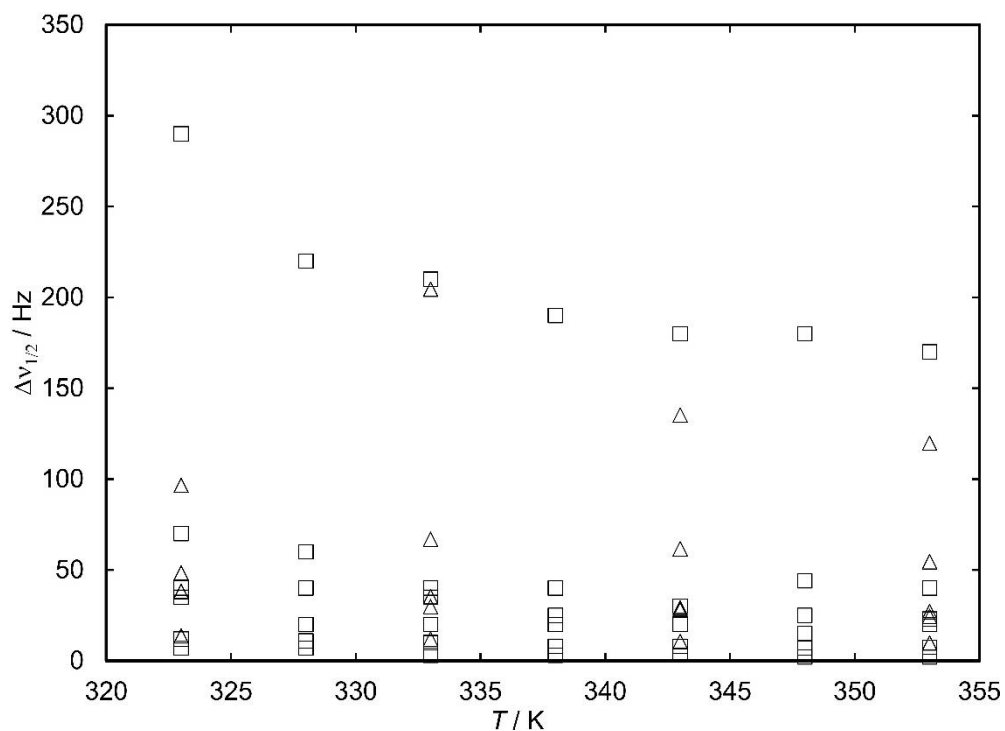
Figure 5 に PBA と PIBA、Figure 6 に PBA と PEA、Figure 7 に PHA と PEHA のラテックス <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性を示す。半値幅の値は、PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA において測定温度の上昇に伴い減少する傾向を示した。

また、PBA、PIBA および PEA の半値幅の値は側鎖の末端の炭素で最も小さく、末端に近い炭素ほど小さくなる傾向を示した。これは、PIBA および PEA の分子運動は、PBA と同様に主鎖の炭素で緩慢であり、側鎖の末端に近い炭素ほど活発であることによると考えられる。一方、PHA および PEHA では、半値幅の値は末端に近い炭素ほど小さくなる傾向を示さなかった。例えば、PHA では、半値幅の値は、C7 よりも C5 のほうが大きくなった。

PBA と PIBA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値を比較すると各炭素において PBA の半値幅の値は PIBA の値よりも小さくなった。PBA と PEA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値を比較すると、C1 以外の炭素の半値幅の値は PBA のほうが小さいことがわかった。一方、PHA と PEHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値を比較すると、各炭素において PHA の半値幅の値が PEHA の値よりも小さいことがわかった。これらの違いは、PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA のそれぞれの局所運動が異なるためであると考えられる。以上より、高分子のペンダント基の構造がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に影響を及ぼすことが明らかになった。



**Figure 5** Half width *versus* Temperature for ( $\square$ )PBA and ( $\triangle$ ) PIBA latex.



**Figure 6** Half width *versus* Temperature for ( $\square$ )PBA and ( $\triangle$ )PEA latex.

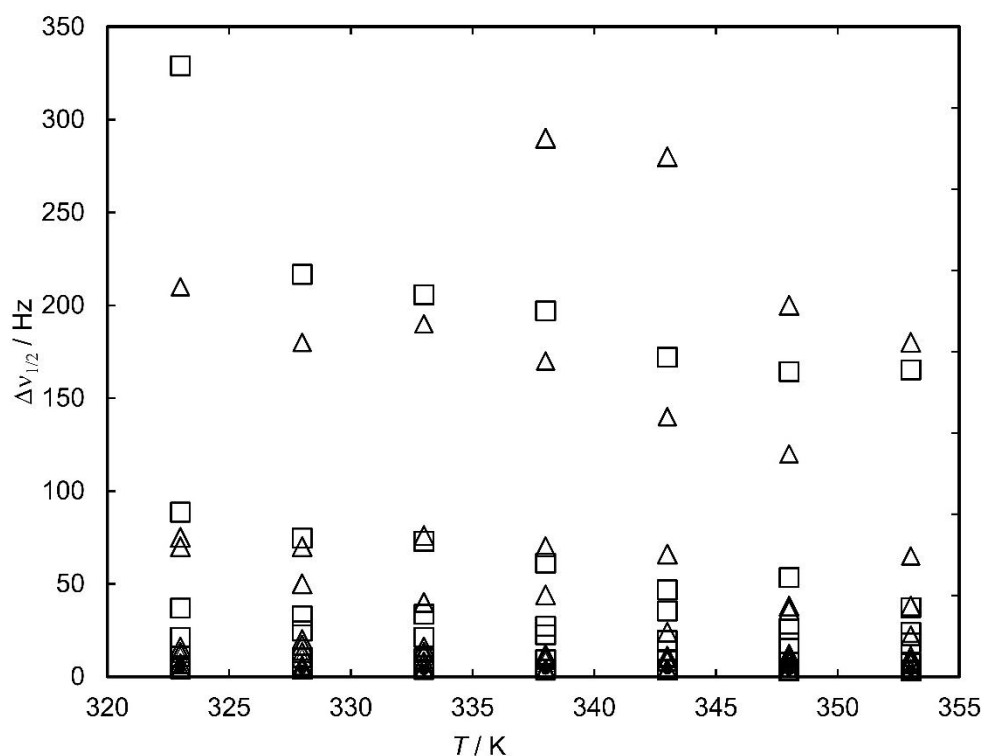


Figure 7 Half width versus Temperature for (□)PHA and (△)PEHA latex.

### 3.3.6 PBA と PEA のラテックス <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較

Figure 8 に PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA の DSC サーモグラムを示す。PBA の DSC サーモグラムには、 $-50^{\circ}\text{C}$  付近にガラス転移に対応する定圧比熱 ( $C_p$ ) の不連続な変化が確認された。変曲点として求めた PBA のガラス転移温度は  $-47^{\circ}\text{C}$  (226 K) であった。同様にして求めた PIBA、PEA、PHA および PEHA のガラス転移温度は、それぞれ  $-27^{\circ}\text{C}$  (246 K)、 $-13^{\circ}\text{C}$  (260 K)、 $-59^{\circ}\text{C}$  (214 K) および  $-65^{\circ}\text{C}$  (208 K) であった。



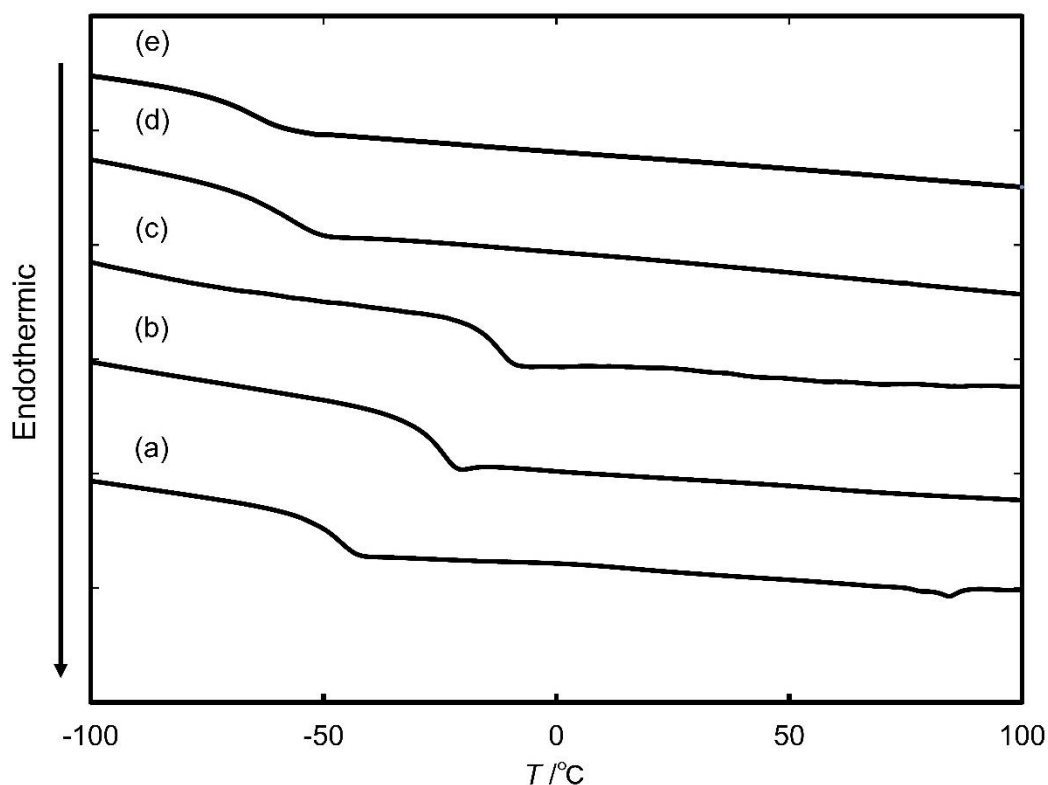


Figure 8 DSC thermogram for (a)PBA、(b)PIBA、(c)PEA、(d)PHA and (e)PEHA.

第2章で求めたPBAのマスターカーブとPIBA、PEA、PHAおよびPEHAのマスターカーブを比較するため、3-3式のようにPBAの誘電緩和率測定で得られた $T_{\alpha}$ <sup>8-9)</sup>とDSC測定で得られたガラス転移温度 $T_g$ の差を補正值Aとし、各アクリルポリマーのガラス転移温度 $T_g$ から補正值Aを引くことにより、それぞれの $T_{\alpha}$ を決定した。

$$T_g(\text{PBA}) = T_{\alpha}(\text{PBA}) + A$$

$$T_{\alpha}(\text{各ポリマー}) = T_g(\text{各ポリマー}) - A \quad 3-3$$

ここで、補正值Aの値は、-14 Kである。

Figure 9にPEAのラテックス<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのシグナルの半値幅を $(T-T_x)$ に対してプロットした結果を示す。ここで、縦軸は $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$ 、横軸は $(T-T_x)$ 、nは観測核(C)に直接結合したプロトンの数であり、C3に関してはn=1と仮定した。半値幅の値は、上からC1、C2、C3、C4およびC5のものである。 $T_x$ の値は、主鎖であるC1お

よび C2 には 3-3 式から求められた  $T_a$  (274 K) を用いた。一方、C3、C4 および C5 には  $T_x$  を横移動因子として用いることによりデータの重ね合わせを行った。これにより、PEA の  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は  $(T-T_x)$  に対して 1 本のマスターカーブに重ね合わせることができた。得られた換算温度  $T_x$  は、それぞれ C3; 200 K、C4; 153 K および C5; 70 K あった。以上の結果から、PEA の側鎖の運動は、PBA と同様に末端に近づくほど活発であることが明らかとなった。さらに、PEA の C3 および C4 の  $T_x$  の値は、PBA の C3 および C4 の  $T_x$  の値より大きく、各炭素の運動は PEA の方が、PBA よりも緩慢であることが示唆された。

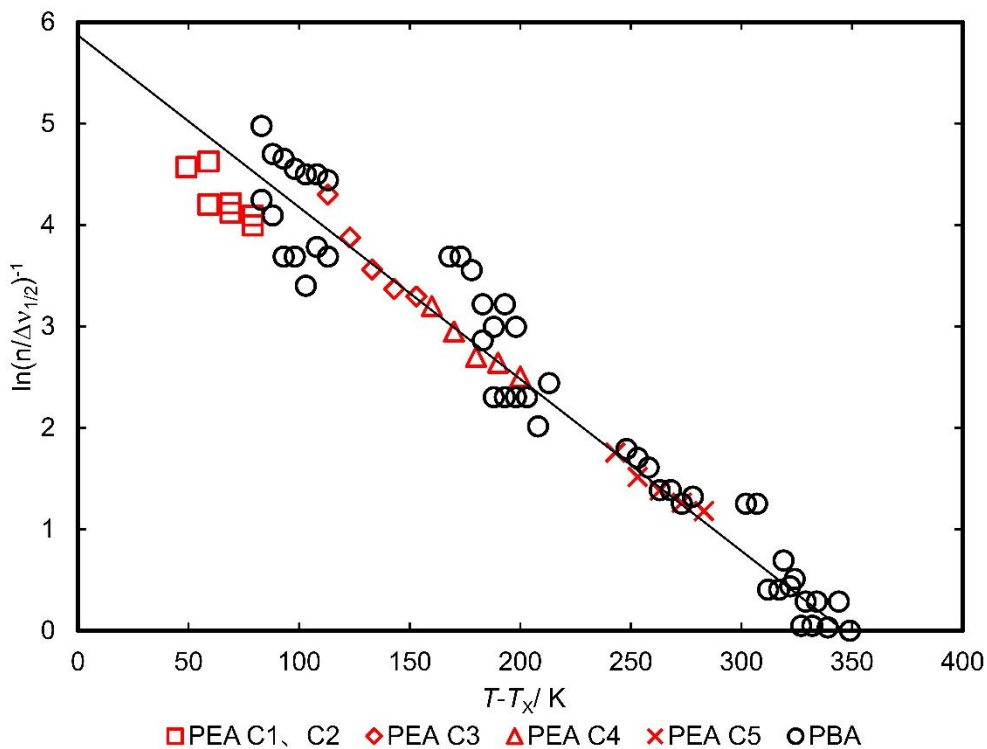


Figure 9 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PEA latex.

### 3.3.7 PBA と PHA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の $(T-T_x)$ への依存性の比較

Figure 10 に PHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅を  $(T-T_x)$  に対してプロットした結果を示す。ここで、縦軸は  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$ 、横軸は  $(T-T_x)$ 、 $n$  は観測

核 (C) に直接結合したプロトンの数であり、C3 に関しては  $n=1$  と仮定した。半値幅の値は、上から C1、C2、C3、C4、C7、C5、C6、C8 および C9 のものである。 $T_x$  の値は、主鎖である C1 および C2 には 3-3 式から求めた  $T_a$  (228 K) を用いた。一方、C3、C4、C5、C6、C7、C8 および C9 には  $T_x$  を横移動因子として用いることによりデータの重ね合わせを行った。これにより、PHA の  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は  $(T-T_x)$  に対して 1 本のマスターカーブに重ね合わせることができた。得られた換算温度  $T_x$  は、それぞれ C3; 190 K、C4; 130 K、C5; 30 K、C6; 30、C7; 80 K、C8; 25 K および C9; 0 K あった。PHA のマスターカーブは、PBA の誘電緩和率測定から求めた特性温度<sup>8-9)</sup>を用いて作成したマスターカーブとよく一致していた。以上の結果から、PHA の側鎖の運動は、PBA と同様に末端に近づくほど活発であることが分かった。さらに、PHA の各炭素の  $T_x$  の値は PBA の各炭素の  $T_x$  の値より小さかったことから、各炭素の運動は PHA の方が PBA よりも活発であることが示唆された。

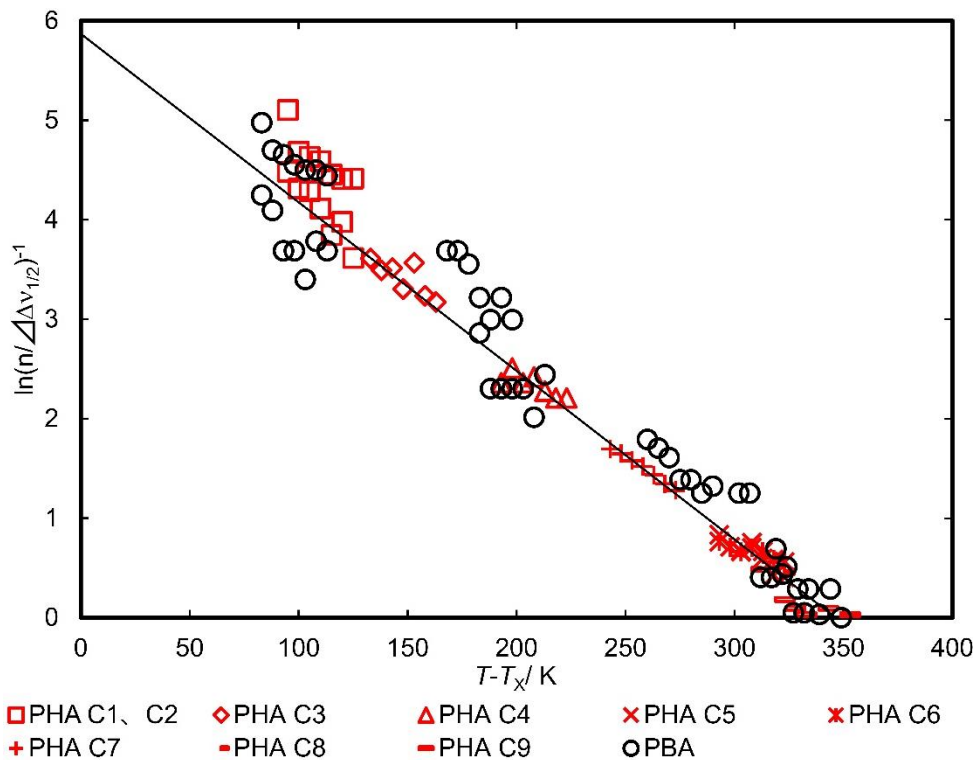


Figure 10 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PHA latex.

Figure 11 に PBA、PEA および PHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅を  $(T-T_x)$  に対してプロットした結果を示す。PEA および PHA のマスターカーブは PBA のマスターカーブとほぼ一致していた。以上より、ペンダント基の構造が直鎖である場合、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は  $(T-T_x)$  に対して一つのマスターカーブに重ね合わせることが可能であることが明らかとなった。

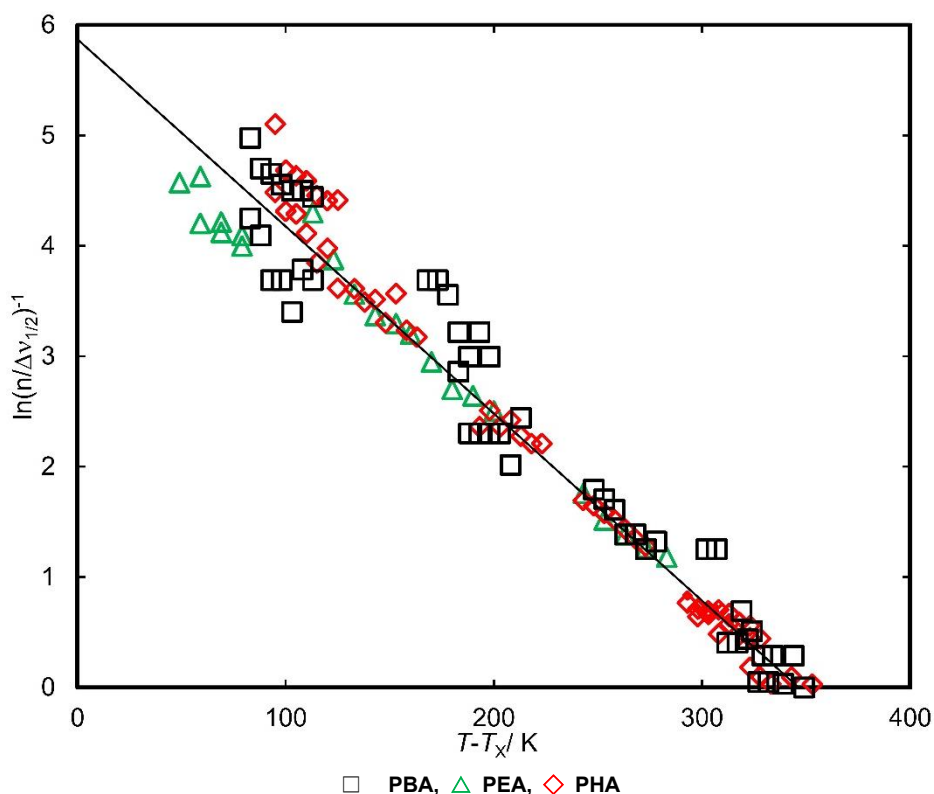


Figure 11 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PEA, PBA and PHA latex.

### 3.3.8 PBA と PIBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の $(T-T_x)$ への依存性の比較

Figure 12 に PIBA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅を  $(T-T_x)$  に対してプロットした結果を示す。ここで、縦軸は  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$ 、横軸は  $(T-T_x)$ 、 $n$  は観測核 (C) に直接結合したプロトンの数であり、C3 に関しては  $n=1$  と仮定した。半値幅の値は、上から C1、C2、C3、C4、C5 および C6 のものである。 $T_x$  の値は、主鎖である

C1 および C2 には 3-3 式から求められた  $T_a$  (260 K) を用いた。一方、C3、C4、C5 および C6 には  $T_x$  を横移動因子として用いることによりデータの重ね合わせを行った。これにより、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は  $(T-T_x)$  に対して 1 本のマスターカーブに重ね合わせることができた。得られた換算温度  $T_x$  は、それぞれ C3; 235 K、C4; 185 K、C5; 180 K および C6; 120 K であった。以上の結果から、PIBA の側鎖の運動は、PBA と同様に末端に近づくほど活発であることが分かった。また、側鎖のペンダント基の構造が直鎖である PBA、PEA および PHA のマスターカーブと比較すると、傾きが大きく異なることがわかった。これは、PIBA の側鎖が分岐していることによるものであると考えられる。

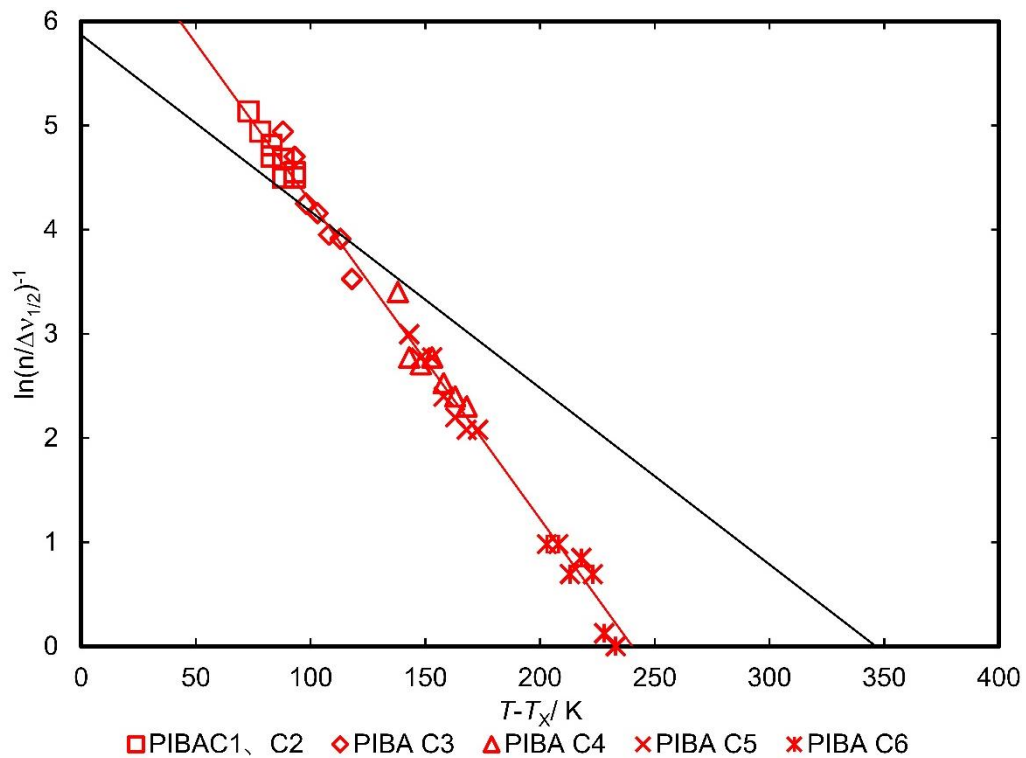
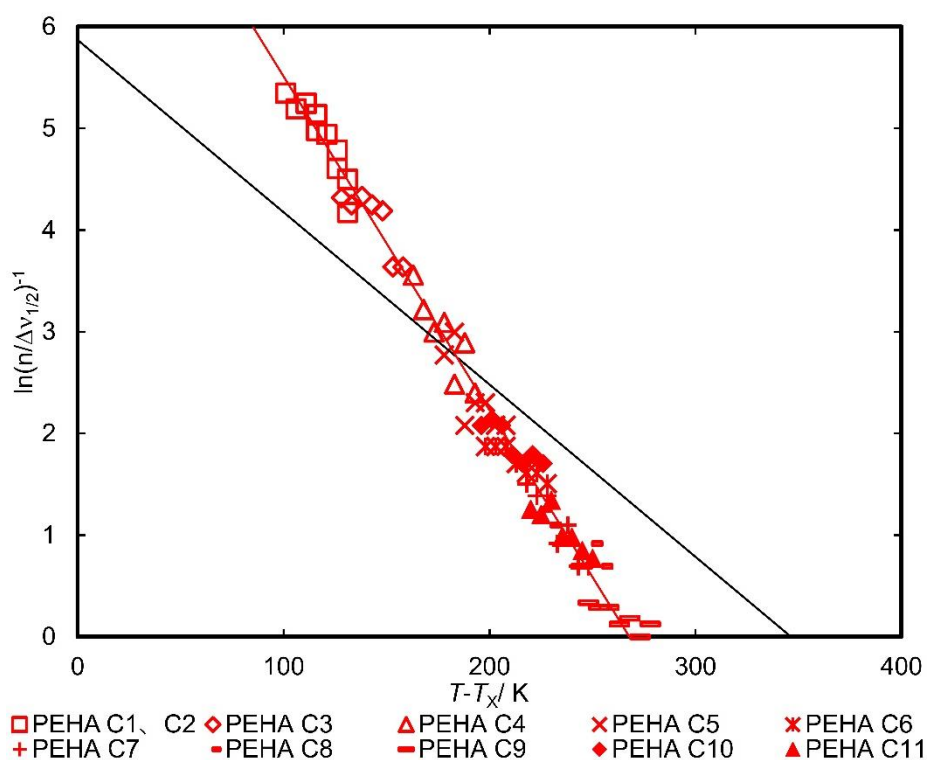


Figure 12 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PIBA latex.

### 3.3.9 PBA と PEHA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の ( $T-T_x$ ) への依存性の比較

Figure 13 に PEHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅を ( $T-T_x$ ) に対してプロットした結果を示す。ここで、縦軸は  $\ln(n/\Delta\nu_{1/2})^{-1}$ 、横軸は ( $T-T_x$ )、 $n$  は観測核 (C) に直接結合したプロトンの数であり、C3 に関しては  $n=1$  と仮定した。半値幅の値は、上から C1、C2、C3、C4、C5、C10、C6、C7、C11、C8 および C9 のものである。 $T_x$  の値は、主鎖である C1 および C2 には 3-3 式から求めた  $T_a$  (222 K) を用いた。一方、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10 および C11 には  $T_x$  を横移動因子として用いることによりデータの重ね合わせを行った。これにより、 $\ln(n/\Delta\nu_{1/2})^{-1}$  は ( $T-T_x$ ) に対して 1 本のマスターカーブに重ね合わせることができた。得られた換算温度  $T_x$  は、それぞれ C3; 195 K、C4; 160 K、C5; 145 K、C6; 125 K、C7; 105 K、C8; 98 K、C9; 75K、C10; 127 K および C11; 103 K であった。以上の結果から、PEHA の側鎖の運動は、C10 および C11 を除けば PBA と同様に末端に近づくほど活発であることが分かった。また、側鎖のペンダント基の構造が直鎖である PBA、PEA および PHA のマスターカーブと比較すると、傾きが大きく異なることが示唆された。これは、PIBA と同様、PEHA は側鎖が分岐していることによるものであると考えられる。



**Figure 13 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PEHA latex.**

Figure 14 に PIBA および PEHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅を  $(T-T_x)$  に対してプロットした結果と PBA、PEA および PHA から得られたマスターカーブを重ねて示す。PIBA および PEHA のマスターカーブの傾きは互いに同じであったが、PBA、PEA および PHA から得られたマスターカーブの傾きと大きく異なっていた。しかしながら、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  軸の切片の値は PEHA の値の方が PIBA の値よりも大きくなった。これは、分岐の構造が PIBA ではメチル基であり、PEHA ではエチル基であるという違いによるものであると考えられる。すなわち、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅と  $(T-T_x)$  の関係を解析することにより、ペンダント基が直鎖のポリマーとペンダント基に分岐を持つポリマーを区別できることがわかった。これは、残余双極子-双極子の  $T_2$  の傾きの違いによるものであると考えられる。

以上より、高分子のペンダント基の構造がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR のスペクトルの緩和時間および分解能に影響を及ぼすことが明らかとなった。

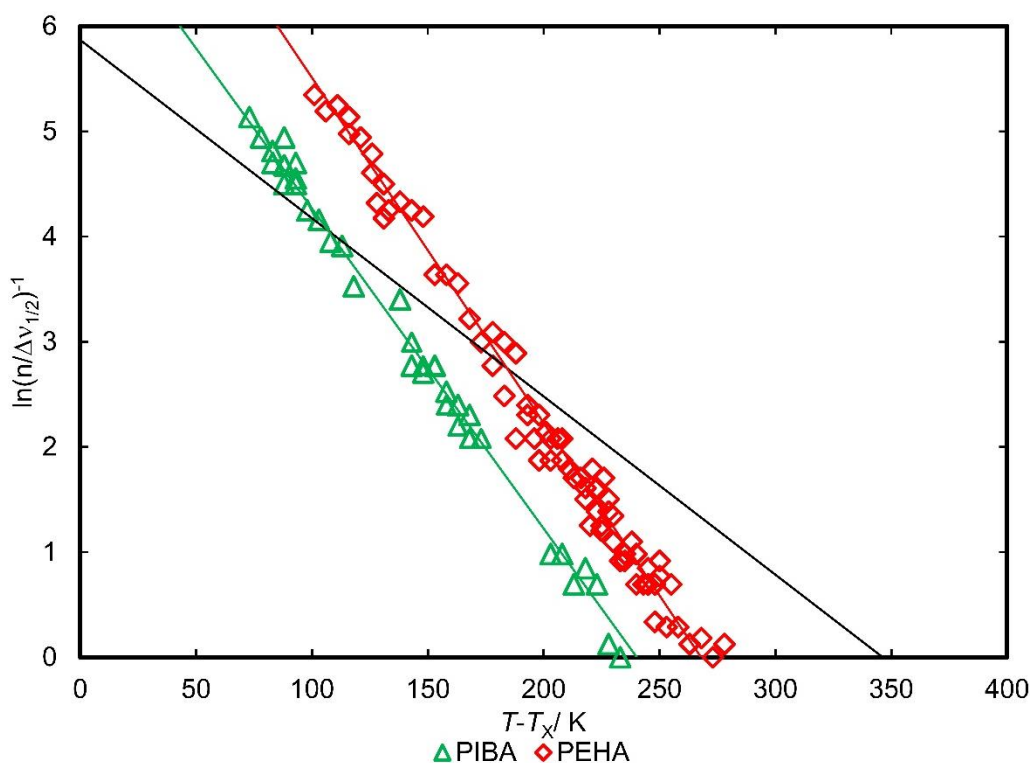
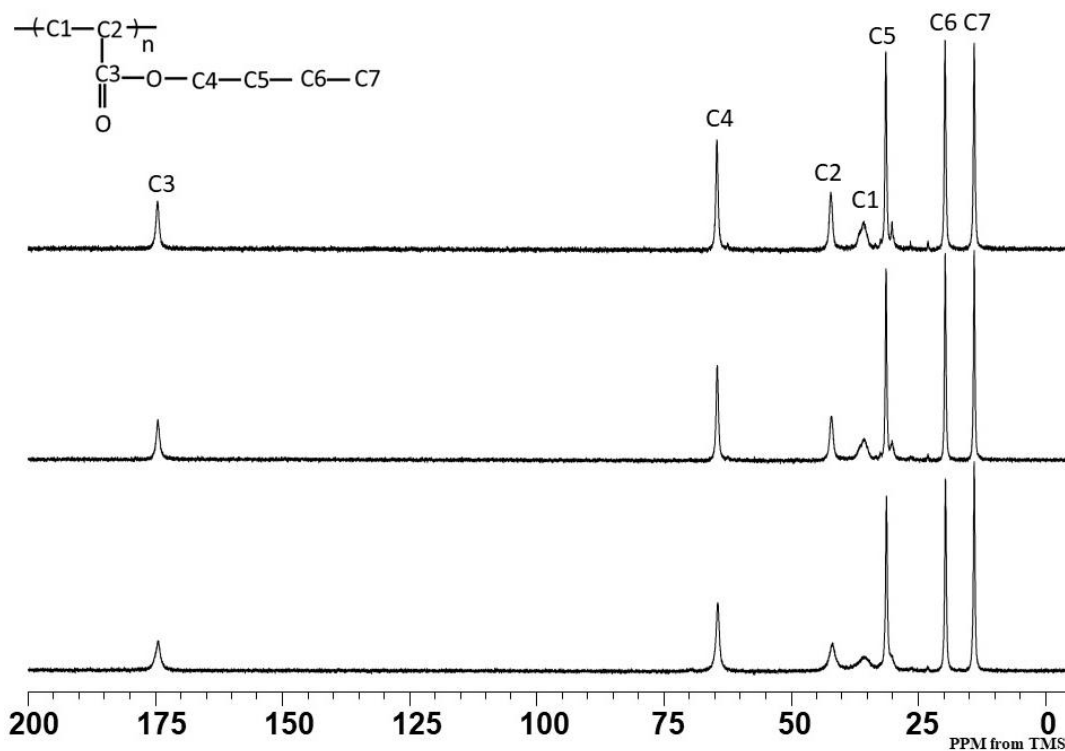


Figure 14 Half-width versus  $(T-T_x)$  for PIBA and PEHA latex.

### 3.3.10 ラテックス状態とゴム状態における $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能の比較

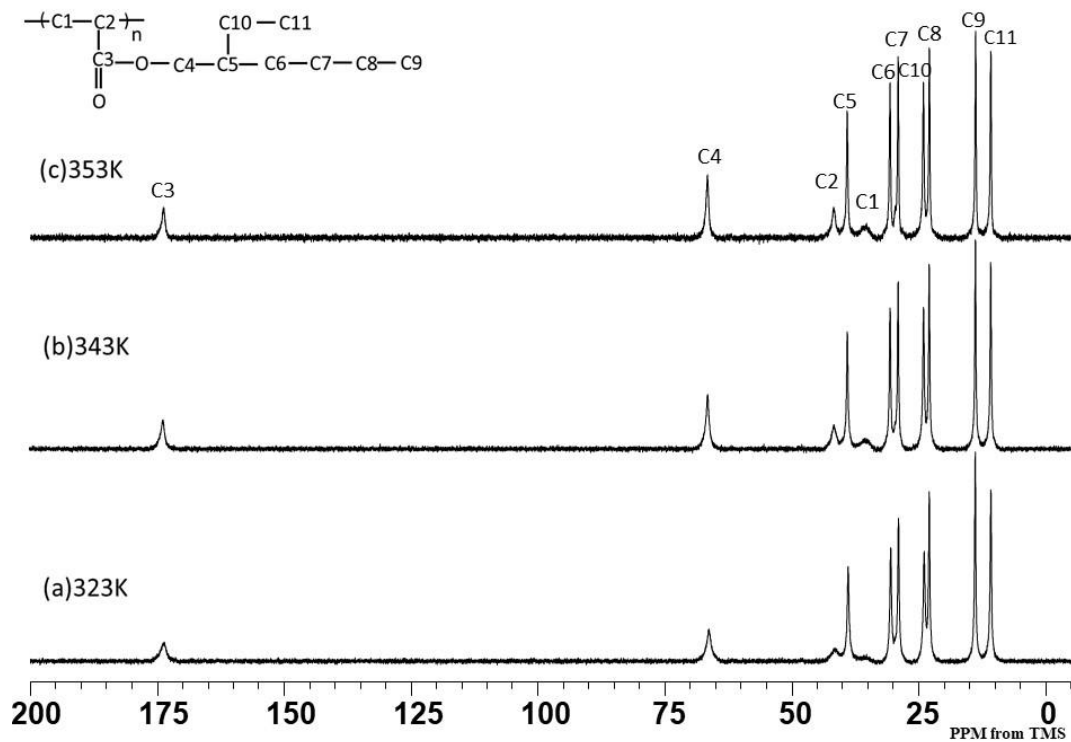
Figure 15 に重水に浸した PBA（固体）の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。ここで、測定温度は 323 K、338 K および 353 K である。全ての測定温度において、14、19、30、35、41、64 および 174 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って、BA 単位に由来する C7、C6、C5、C1、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>10-12</sup>。





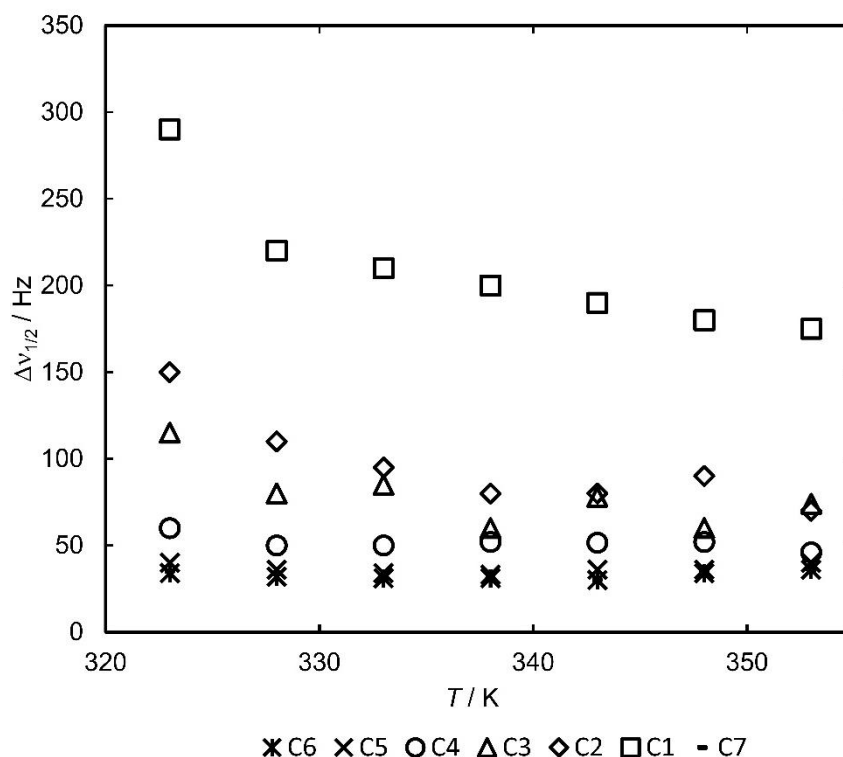
**Figure 15**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for PBA soaked by  $\text{D}_2\text{O}$  at (a)323 K, (b)343 K and 353 K.

Figure 16 に重水に浸した PEHA（固体）の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。323 K、338 K および 353 K の全ての測定温度で、10.8、13.9、23、23.7、29、30.3、35.7、38.8、41.6、67.2 および 174.2 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは、文献に従って、EHA 単位の C11、C9、C8、C10、C7、C6、C1、C5、C2、C4 および C3 に帰属した<sup>6)</sup>。ここで、C3 および C4 以外の炭素のシグナルはバックグラウンドの影響で互いに重なっていた。



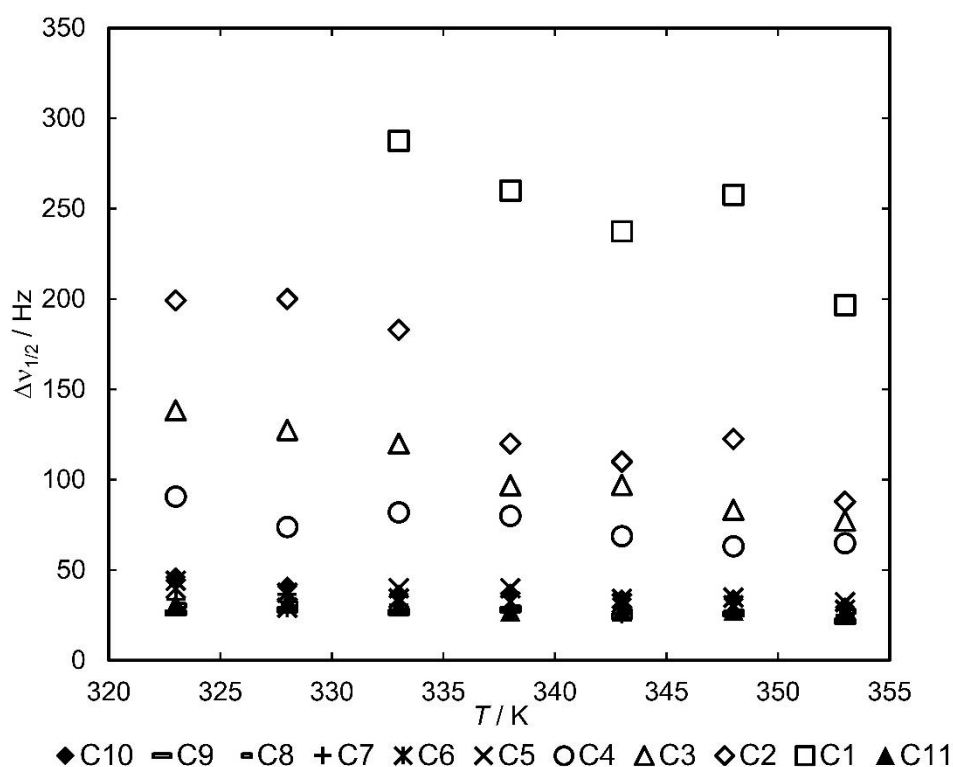
**Figure 16**  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for PEHA soaked by  $\text{D}_2\text{O}$  at (a)323 K, (b)343 K and 353 K.

Figure 17 に 323 K～353 K の温度範囲で測定した重水に浸した PBA の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性を示す。PBA のゴム状態の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値は、測定温度の上昇とともに小さくなった。特に、主鎖の炭素である C1 および C2 において、半値幅の値の減少は顕著であった。C1 のシグナルの半値幅の値は 323 K では 290 Hz であったのに対し、353 K では 175 Hz に減少した。



**Figure 17 Half-width versus Temperature for PBA soaked by D<sub>2</sub>O.**

Figure 18 に 323 K~353 K の温度範囲で測定した重水に浸した PEHA の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の温度依存性を示す。PEHA のゴム状態の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値は、測定温度の上昇とともに小さくなった。とりわけ、主鎖の炭素である C1 および C2 半値幅の値は、PBA と同様に著しく減少した。C1 のシグナルの半値幅の値は 323 K では 289 Hz だったのに対し、353 K では 197 Hz に減少した。以上の結果から、PBA (固体) および PEHA (固体) の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅は、ラテックス <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅と同じく温度依存性を示すことがわかった。



**Figure 18 Half-width versus Temperature for PHA soaked by D<sub>2</sub>O.**

第2章の Figure 5 (PBA)と Figure 20 および Figure 9 と Figure 21 を比較したところ、PBA および PEHA のラテックス <sup>13</sup>C-NMR スペクトルに示されたシグナルの半値幅の値は PBA (固体) および PEHA (固体) の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値よりも小さくなった。また、PBA と PHA の乾燥させたフィルムを NMR 管に詰め D<sub>2</sub>O で浸した試料では、半値幅の値を (T-T<sub>x</sub>) に対して1本のマスターカーブに重ね合わせることができなかった。これは、ラテックスの分散質の運動がラテックス NMR スペクトルに重要な役割を担っていることを示唆している。すなわち、固体はラテックスとは異なり分散質の運動が重畳されないため、残余双極子—双極子相互作用の効果により、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  を1本のマスターカーブに重ね合わせることができなかったと考えられる。

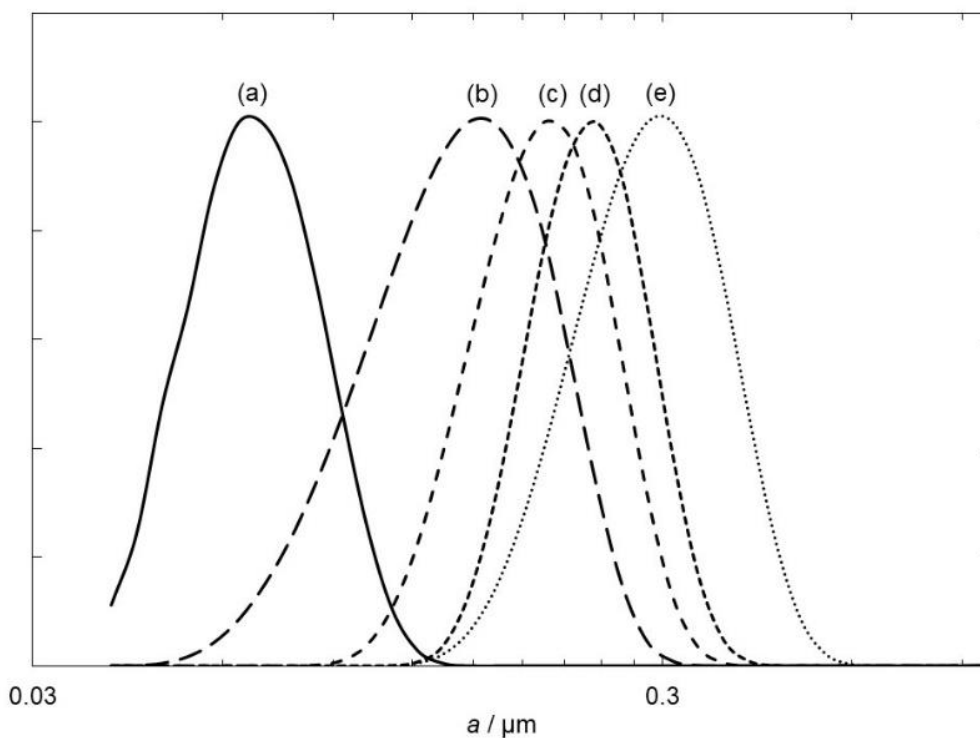
以上より、ラテックス <sup>13</sup>C-NMR 測定では、分散質の運動により 1-1 式におけるハミルトニアンの中極子—双極子相互作用項 (H<sub>D</sub>) を消去し、高分解能スペクトルが得られていることが明らかとなった。

### 3.3.11 PBA ラテックスの $T_2$ の粒径依存性

Figure 19 にシード重合により調製した PBA ラテックスの粒径分布を示す。PBA ラテックスの粒径分布は全てのラテックスで単分散であり、平均粒径はそれぞれ 78、150、212、250 および 300 nm であった。ラテックス中の分散質の回転ブラウン運動はアインシュタイン-ストークスの 3-4 式より、分散質の粒径に依存することが知られている。そのため、粒径が小さなラテックスほど、活発な回転ブラウン運動を行っていると考えられる<sup>13)</sup>。

$$\theta = 8\pi\eta a^3 \quad 3-4$$

ここで、 $\theta$  は回転ブラウン運動係数、 $\eta$  は分散媒である水の粘度、 $a$  は分散質の半径を示している。



**Figure 19 Particle size distribution of PBA latex. Average particle size is (a) 78 nm, (b) 150 nm, (c) 212 nm, (d) 250 nm, and (e) 300 nm.**

Figure 20 に 353 K での PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR の  $T_2$  の体積平均粒径への依存性を示す。主鎖の C1 および C2 では、シグナルの S/N 比の値が小さかったため、 $T_2$  を測定することができなかった。C3~C7 の  $T_2$  の値は粒子が大きくなると減少した。これは、ラテックスの粒子が小さな場合、回転ブラウン運動がより活発になり、双極子-双極子相互作用の寄与が小さくなるためであると考えられる。Whennerstorm は 3-4 式を用いて、回転ブラウン運動に関する相関時間  $\tau_{rot}$  を 3-5 式のように示した<sup>14)</sup>。

$$\frac{1}{\tau_{rot}} = \frac{3Tk_B}{4\pi\eta a^3} \quad 3-5$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数を示す。

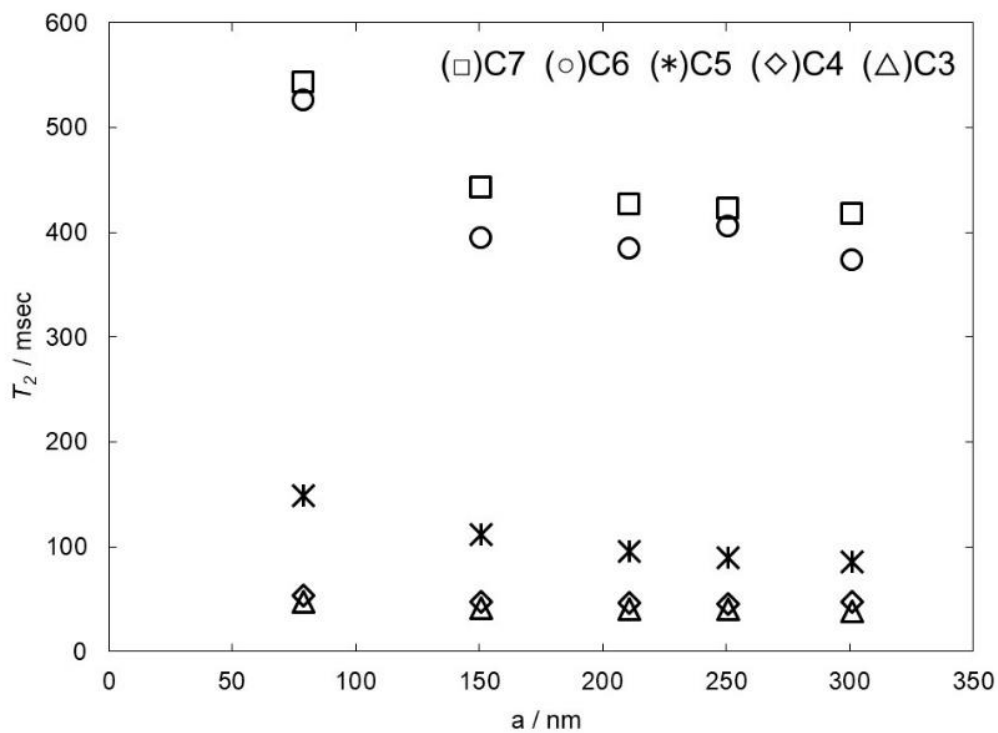


Figure 20  $T_2$  versus the average particle size for PBA latex.

Figure 21 に  $T_2$  の  $\tau_{rot}$  への依存性を示す。縦軸は  $T_2$  の値を、横軸は 3-9 式にラテックスの分散質の体積平均粒径を用いて計算された回転ブラウン運動の相関時間の逆数を示している。得られた  $T_2$  の値は  $(\tau_{rot})^{-1}$  に対して直線的に減少することが示された。これにより、ラテックス中の分散質の回転運動がラテックス NMR の緩和挙動に影響を及ぼすことが示唆された。

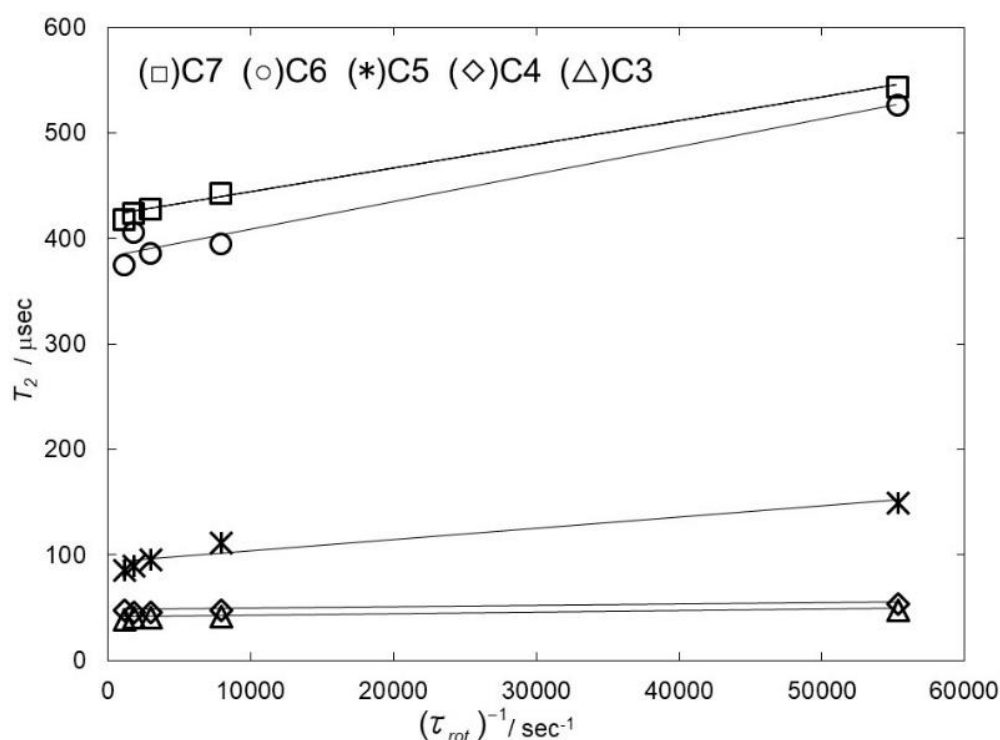


Figure 21  $T_2$  versus reciprocal  $\tau_{rot}$  for PBA latex.

### 3.3.12 DPNR-graft-PBA の PBA 含有率、グラフト効率

分散質表面の PBA 分子の拡散運動が、NMR の緩和時間におよぼす影響を検討するために DPNR-graft-PBA の調製を行った。調製した DPNR-graft-PBA の PBA 含有率およびグラフト効率はそれぞれ 7.94 w/w% および 80.0 w/w% だった。高いグラフト効率が得られたことからほとんどの PBA は DPNR 粒子にグラフト共重合していると考えられる。

### 3.3.13 DPNR-graft-PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 22 に DPNR-graft-PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。測定に用いた DPNR-graft-PBA ラテックスの体積平均粒径は 670 nm であった。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには 24、26、32、125 および 135 ppm にシグナルが現れた。これらのシグナルは文献に従って図中に示すような *cis*-1,4-イソプレンの炭素に帰属した<sup>15)</sup>。また、14.3 および 19.7 ppm の小さなシグナルは PBA の C7 および C6 の炭素に帰属した。しかしながら、PBA の C7 および C6 以外のシグナルは、DPNR のシグナルと重なるか S/N 比の値が小さいため、検出することができなかった。

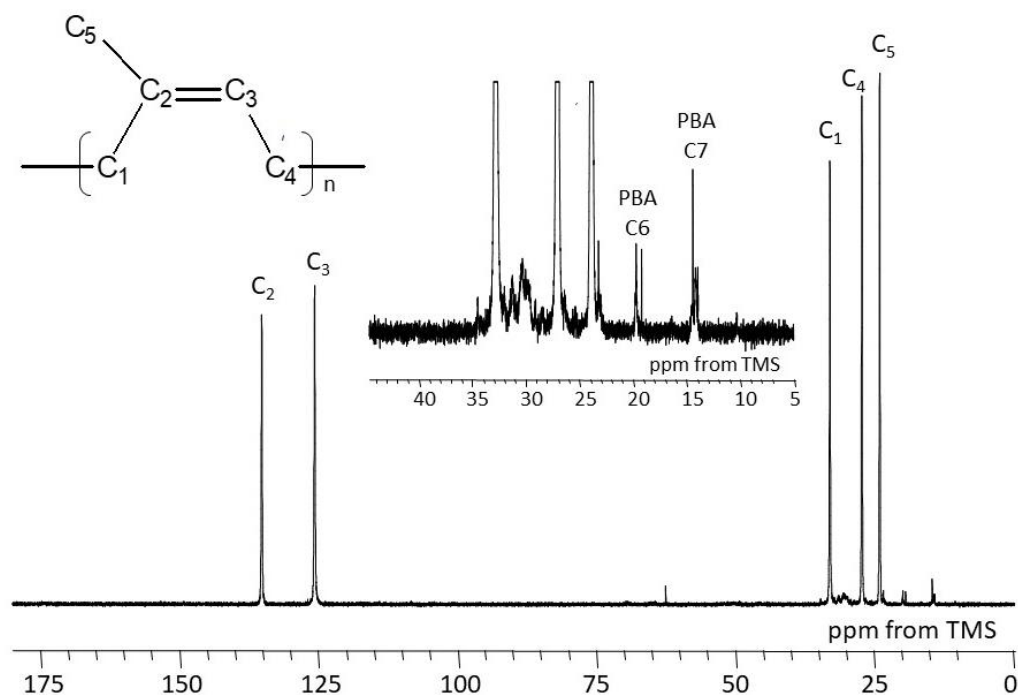


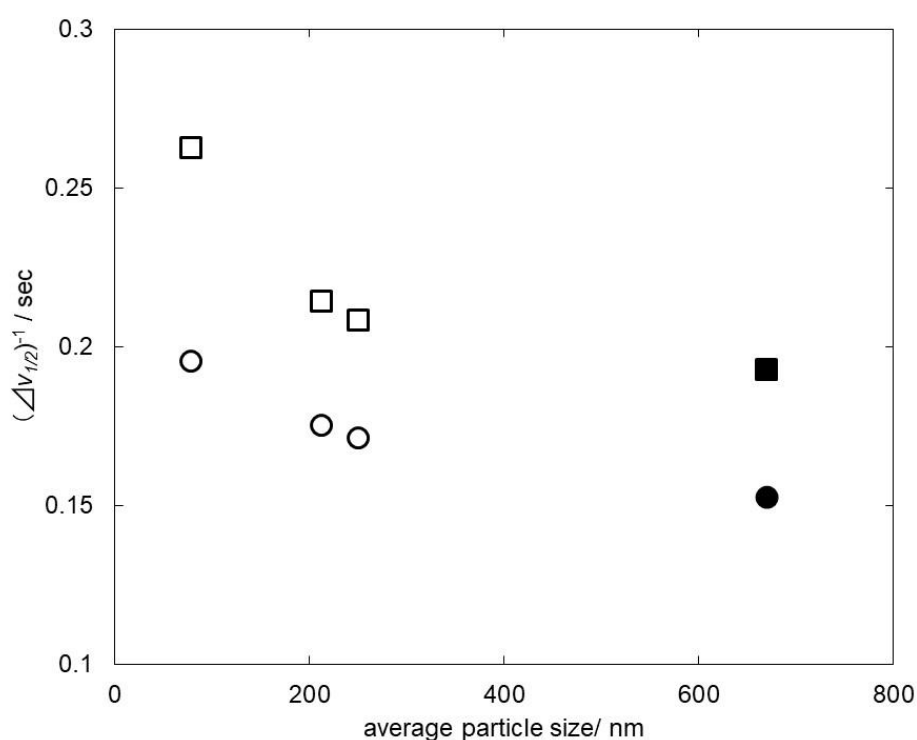
Figure 22 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for DPNR-graft-PBA.

### 3.3.14 DPNR-graft-PBA と PBA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の比較

Figure 23 に PBA ラテックスおよび DPNR-graft-PBA の C7 および C6 の  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の逆数を、分散質の体積平均粒径に対してプロットした図を示す。測定



は体積平均粒径が 70、210 および 250 nm の 3 種類の PBA ラテックスと体積平均粒径が 670 nm の DPNR - *graft* - PBA ラテックスについて行った。PBA ラテックスの半値幅の逆数の値は、粒子が大きくなると減少した。また、DPNR-*graft*-PBA ラテックスでは得られた半値幅の逆数の値は、PBA ラテックスの値よりも小さかった。分散質表面の PBA が活発な拡散運動をしているならば、拡散運動が双極子-双極子相互作用の相殺に寄与し、分解能は向上すると考えられる。



**Figure 23 Half width versus average particle size for PBA latex (□) and DPNR-*graft*-PBA latex (■) (□) C7, (○) C6**

Figure 24 に PBA ラテックスおよび DPNR-*graft*-PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅を回転ブラウン運動の相関時間に対してプロットした結果を示す。PBA ラテックスのシグナルの半値幅の逆数は相関時間に対して直線的に減少した。しかしながら、DPNR-*graft*-PBA ラテックスの半値幅の値は PBA ラテックスから得られた直線よりも僅かに低分解能側に位置しており、分解能が向上するという予想とは逆の結果が得られ

た。そのため、分散質-水界面に存在する PBA 鎖の運動性は分散質内部の分子よりも緩慢になり、双極子-双極子相互作用の寄与が大きくなることが示唆された。

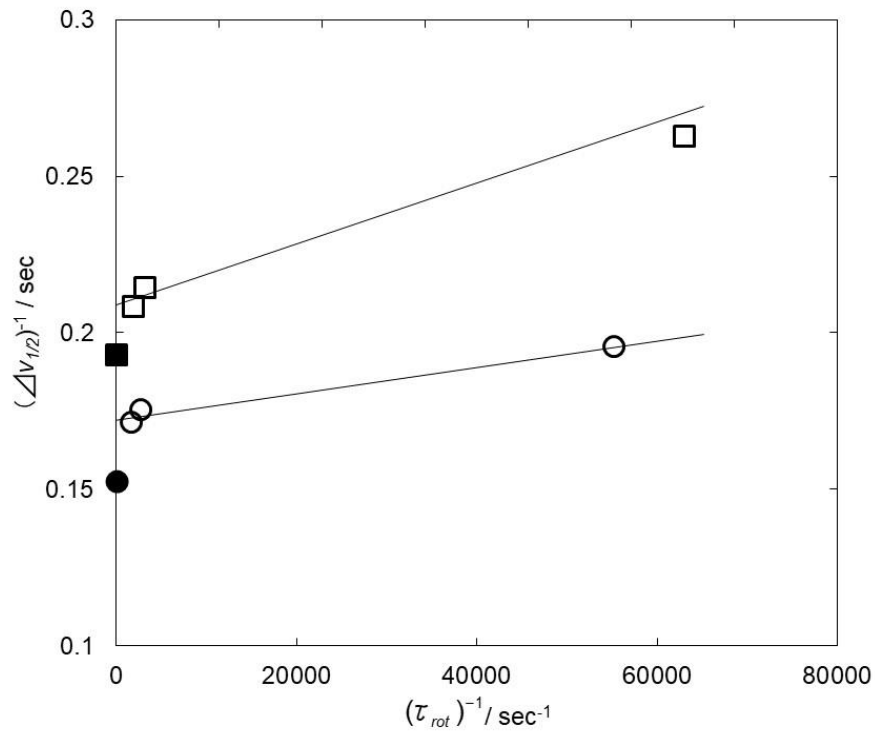


Figure 24 Half width versus  $(\tau_{rot})^{-1}$  for PBA latex (□) and DPNR-graft-PBA (■)  
(□) C7, (○) C6

### 3.4. 結論

乳化重合により調製された PBA、PIBA、PEA、PHA および PEHA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおけるシグナルの半値幅の値は、測定温度が高くなると小さくなった。半値幅の値は、PBAの方がPIBAよりも小さく、PHAの方がPEHAよりも小さくなり、ペンダント基の構造が分解能に影響を及ぼしていることがわかった。PBAの半値幅の値の逆数の対数  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は、誘電緩和率測定により得られた特性温度と換算温度  $T_x$  を用いることにより  $(T-T_x)$  に対して1本のマスターカーブに重ね合わせることができた。PEA および PHA のマスターカーブは PBA のマスターカーブとほぼ一致していたが、PIBA および PEHA のマスターカーブの傾きは大きく異なっていた。すなわち、PBA、PEA および PHA のマスターカーブの傾きと  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  軸の切片の値はほぼ同じであった。一方、PIBA および PEHA のマスターカーブの傾きは互いに同じであったが PBA、PEA および PHA とは異なり、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  軸の切片の値は PEHA の値の方が PIBA の値よりも大きくなった。これは、ペンダント基の分岐の構造が PIBA ではメチル基であり、PEHA ではエチル基であるという違いによるものであると考えられる。PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR の  $T_2$  の値は分散質の体積平均粒径より算出した回転ブラウン運動の相関時間に対して直線的に減少した。また DPNR-graft-PBA ラテックス中の PBA と PBA ラテックスの  $^{13}\text{C}$ -NMR シグナルの半値幅の値を検討した結果、PBA の半値幅の値は DPNR 粒子にグラフト共重合することにより増加することが示された。以上より、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間は、 $(T-T_x)$  で換算された高分子の局所運動に依存することがわかった。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの緩和時間および分解能は、分散質の運動（粒径依存性）および分散質中の高分子の運動（温度依存性）に加え、高分子のペンダント基の構造にも影響を受けることが明らかとなった。

### 3.5 参考文献

- 1)Iizuka, Y.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S., *Colloid and Polymer Science*, **2019**, 297, 133-139.
- 2)飯塚悠介;今井美友;渡邊和哉;山本祥正;河原成元 *材料技術* **2017**, 35, 172-179.
- 3)J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION Volume2*, **1999**.
- 4)W. Klinklai, T. Saito, S. Kawahara, K. Tashiro, Y. Suzuki, J. T. Sakdapipanich, Y. Isono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 93, 555-559.
- 5)Hayati, Y. N.; Kawahara, S.; Ma'zam Md. S.; , *journal of Rubber Research*, **2008**, 11, 97-110.
- 6)Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1995**, 196, 3415-3424.
- 7)Brandolini, A. J.; Hills, D. D. *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*, CRC Press, **2000**.
- 8)Ribelles, J. L. G.; Duenas, J. M. M.; Pradas, M. M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 38, 1145-1157.
- 9)Gaborieau, M.; Graf, R.; Kahle, S.; Pakula, T.; Spiess, H. W. *Macromolecules*, **2007**, 40, 6249-6256.
- 10)Wang, Q.; Xia, H.; Liao, Y.; Yu, X.; Baxter, S. M.; Slone, R. V.; Wu, S.; Swift, G.; Westmoreland, D. G. *Polym. Int.*, **2001**, 50, 1252-1259.
- 11)Zhang, H.; Jiang, Y.; Zhang, K.; Duan, R.; Li, H.; Wang, J. *Polym. Bulletin*, **2005**, 55, 447-456.
- 12)福原吏奈, 箕輪淳, 小杉健一朗, 山本祥正, 石井宏幸, 河原成元, *高分子論文集*, **2015**, 72, 22-30.
- 13)Holmberg, K.; Shah, D. O.; Schwuger, M. J.; 辻井薫, 高木俊夫, 前田悠, *応用界面・コロイド化学ハンドブック 17 版*, **2006**.
- 14)Wennerstrom, H.; Lindman, B.; Soderman, O.; Drakenberg, T.; Rosenholm, J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6860-6864.

15) Thuong, N. T.; Yamamoto, Y.; Nghia, P.T.; Kawahara, S. *poly. Degrad. Stabil.* **2016**, *123*, 155-161.

## 第4章 ポリメタクリル酸メチルのラテックス $^{13}\text{C-NMR}$ 分光法における有機溶媒の役割

### 4.1 緒言

ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  法は、第3章までの研究によりエマルジョンに適用できることが明らかとなった。この方法をエマルジョンのみならずサスペンションを含んだコロイド分散系の構造解析法にするためには、サスペンションで高分解能スペクトルを得る必要がある。しかしながら、サスペンションは、これまでの研究でラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルにシグナルが現れないため、この測定法の適用外であると考えられてきた。

ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  法は、固態と液態の中間の状態にある物質について、分散質の運動により残余双極子-双極子相互作用の効果を消去することにより、静磁場に置かれた核スピンの固有の二つのエネルギー準位の差を測定する方法である<sup>1-4)</sup>。それ故、双極子-双極子相互作用の効果が大きければ、分散質の運動を活発にする必要があり、この相互作用の効果が小さければ分散質の運動を活発にする必要はない。例えば、架橋天然ゴムでは、架橋点の形成により分子運動が緩慢になるため<sup>5-6)</sup>、分散質の運動を活発にして残余双極子-双極子相互作用の効果を消去する必要がある。一方、未加硫ゴムでは、分子運動が活発であるため、分散質の運動を活発にする必要なく残余双極子-双極子相互作用の効果が消去される<sup>7-9)</sup>。しかしながら、サスペンションは、分子運動が凍結した固体が粒子として水に分散しているため、このままではラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルにシグナルが現れることはない。それ故、分子運動が凍結した固体を固態と液態の中間の状態にある物質に変換する必要がある。

第4章では、サスペンションの分散質を固態から固態と液態の中間の状態に移させるため、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) のサスペンションに良溶媒を添加し、ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  測定を行うことにした。過去の研究では、天然ゴムラテックスにモノ

マーを加え、数時間攪拌してからグラフト共重合を行っても、ラテックスは凝固せず、安定化していることが報告されている<sup>10-12)</sup>。また、合成シスポリイソプレンラテックス<sup>13-14)</sup>やマイクロカプセル<sup>15-16)</sup>はポリマーを揮発性の非プロトン性有機溶媒に溶解してから水に加え、有機溶媒を蒸発することにより調製されているが、造粒工程で分散液が凝固することはない。これらの研究を考慮すると、ラテックスに良溶媒を添加しても、粒子が互いに融着したり凝集したりすることは無く、分散質が良溶媒によって可塑化されたラテックスとして安定に存在すると考えられる。

本研究では、乳化重合により PMMA および架橋 PMMA のサスペンションを調製し、良溶媒としてジクロロメタン、クロロホルム、トルエンを添加することにより、ラテックス <sup>13</sup>C-NMR 法によるシグナルの検出を試みた。さらに、ラテックス <sup>13</sup>C-NMR 法により定量的に構造解析する検討を行った。

## 4.2 実験

### 4.2.1 試薬・試料

メタクリル酸メチル(MMA)、一級)、クロロホルム(特級)、ジクロロメタン(特級)およびトルエン(特級)はナカライテスク(株)製をそのまま使用した。ジメタクリル酸-1,9-ノンジオール(NDMA)モノマーは、日油(株)製をそのまま使用した。ドデシル硫酸ナトリウム ((SDS), 特級) およびペルオキシ二硫酸アンモニウム ((APS), 特級) はキシダ化学(株)製を用いた。

### 4.2.2 PMMA ラテックスの調製

イオン交換水 200 ml に SDS を 0.2 w/w%加えた後、MMA モノマー 20 ml (0.19 mol) を加え、353 K で攪拌モーターを用いて 400 rpm でかくはんしながら 1 時間窒素置換を行った。PMMA サスペンションの乳化重合は、開始剤である APS  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 水溶

液を 10 分間窒素置換してからモノマーを含む水溶液に滴下し、353 K で 2 時間反応させることにより行った。乳化重合後、得られたラテックに含まれる未反応モノマーはエバポレーターを用いて、368 K で 90 分間減圧留去を行うことにより除去し、PMMA サスペンションを得た。架橋 PMMA サスペンションの乳化重合は、MMA モノマー 40 ml (0.38 mol) に対して NDMA モノマーを 1/100 倍 ( $0.38 \times 10^{-2}$  mol) を加え、PMMA サスペンションと同様の条件で行った。

#### 4.2.3 有機溶媒を添加した PMMA サスペンションのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

PMMA および架橋 PMMA のサスペンションは、全固形分含有率 (TSC) を 10 w/w% となるように調整した。サスペンション中の PMMA と等量、5 倍量、10 倍量のクロロホルムを PMMA サスペンションに添加し、1 時間かくはんを行った。また、架橋 PMMA サスペンションには、サスペンション中の PMMA の 10 倍量クロロホルム、ジクロロメタンおよびトルエンを添加し、1 時間かくはんを行った。これらのサスペンションに重水を加え、15 分間窒素置換を行ってから、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定に供した。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、JEOL FT-NMR JNM-EX400 および JEOL FT-NMR JNM-ECA400 を用いて PMMA および架橋 PMMA サスペンションに対して、 $45^\circ$ パルス、パルス繰り返し時間 5 s、積算回数 1000 回、298–368 K の温度で行った。定量  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、JEOL FT-NMR JNM-ECA400 を用いてクロロホルムを添加した PMMA サスペンションに対して、 $45^\circ$ パルス、パルス繰り返し時間 5 s、積算回数 9000 回、323 K の温度で行った。パルスシーケンスは、核オーバーハウザー効果 (NOE) が現れないようにゲート付きデカップリングを適用した。



#### 4.2.4 溶液 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定に用いた試料は、PMMA を 10 mm  $\phi$  のサンプルチューブに入れ重クロロホルムを用いて 323 K で 3 日間放置し、溶解させることで調製した。溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定は、JEOL FT-NMR JNM-EX400 を用いて PMMA の溶液に対して、45°パルス、パルス繰り返し時間 5 s、積算回数 1000 回、298 K の温度で行った。

#### 4.2.5 粒度分布測定

PMMA および架橋 PMMA サスペンションの粒度分布測定は、大塚電子（株）製 ゼータ電位・粒径・分子量測定システム ELSZ-2000 をゼータ電位・粒径測定装置（大塚電子（株））を用いて行った。測定は、蒸留水で希釈したサスペンションをガラスセルに入れて、測定温度 25  $^{\circ}\text{C}$ 、積算回数 25 回、測定回数 3 回で行った。使用した水の屈折率は、1.3328 である。

#### 4.2.6 示差走査熱量測定

示差走査熱量（Differential Scanning Calorimeter; DSC）測定は、SII ナノテクノロジー（株）製 DSC7020 を用いて行った。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) の測定は、試料約 10 mg をアルミニウムパンに封入し、これを DSC チャンバーに移し、液体窒素を用いて低温にして行った。測定温度範囲および昇温速度は、それぞれ 223~473 K および 10 K/min とした。

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 PMMA サスペンションのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定

Figure 1 に 295 K における (a) クロロホルムを添加していない PMMA サスペンションおよび (b) クロロホルムを添加した PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。クロロホルムを添加した PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、16.0、18.2、44.3、51.3、53.9、176.5 及び 177.4 ppm に MMA 単位に由来するシグナルが現れたが、クロロホルムを添加していない PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにはシグナルは現れなかった。スペクトルに現れたシグナルは文献に従って図中に示す C1 から C5 の炭素に帰属した<sup>17-19</sup>。これにより、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法では、クロロホルムを添加することにより PMMA のシグナルを検出できることが明らかとなった。

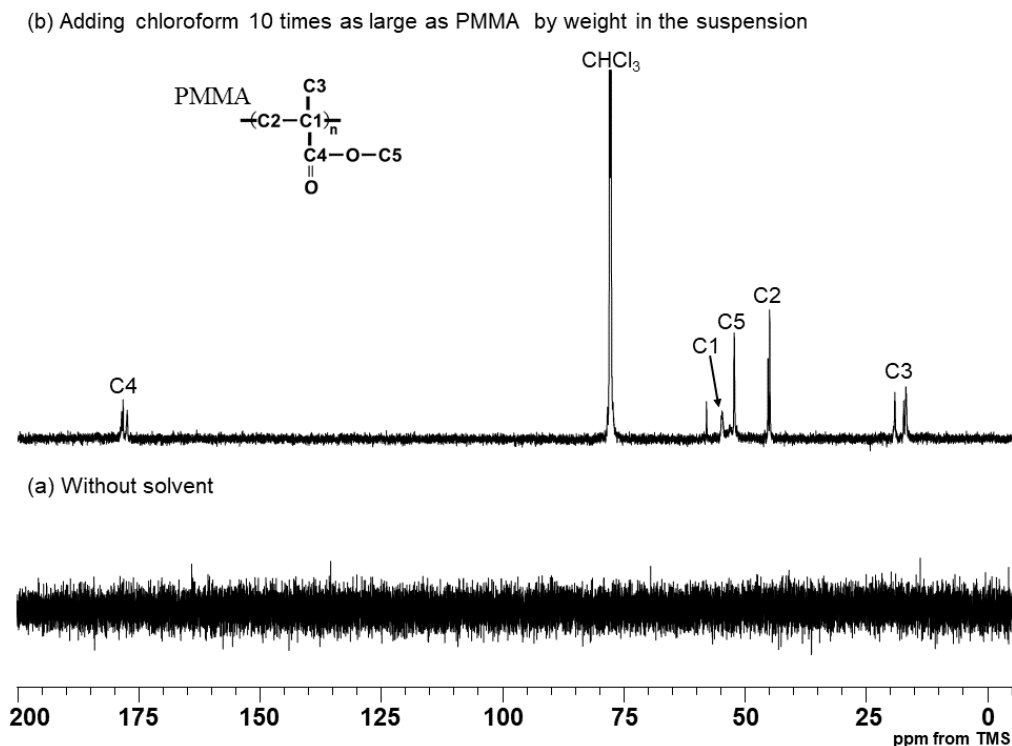


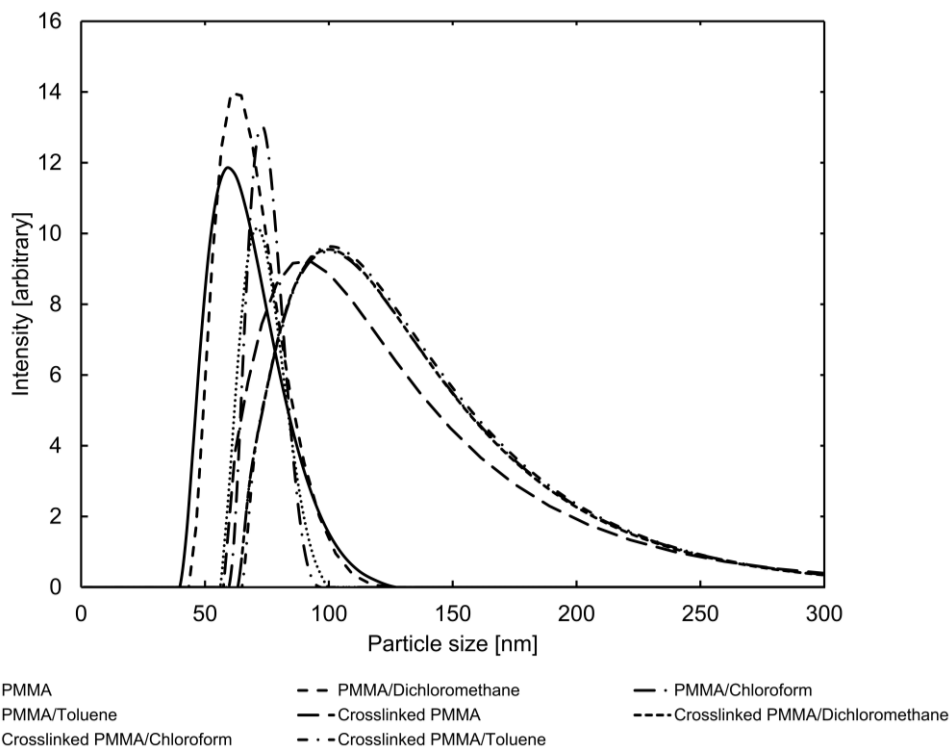
Figure 1 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for PMMA at 298 K.

(a) without chloroform and (b) adding chloroform 10 times as large as PMMA by weight in the suspension.

#### 4.3.2 PMMA および架橋 PMMA サスペンションの体積平均粒子径測定

Figure 2 に PMMA および架橋 PMMA サスペンションの粒子径分布曲線を示す。粒子径分布曲線は単峯性であり、PMMA ではピークトップは 58 nm、架橋 PMMA ではピークトップは 93 nm であった。この分布曲線から求めた PMMA の体積平均粒子径は 71 nm、架橋 PMMA の体積平均粒子径は 168 nm であった。また、ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した PMMA および架橋 PMMA サスペンションの粒子径分布曲線は単峰性であり、ピークトップはジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した PMMA の順に 61 nm、73 nm および 71 nm であった。これらの分布曲線から求めた、体積平均粒子径は、ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した PMMA の順に 72 nm、75 nm および 75 nm であった。一方、ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した架橋 PMMA の粒子径分布曲線のピークトップは 100 nm、113 nm および 90 nm であり、PMMA の体積平均粒子径は 163 nm、168 nm および 159 nm であった。

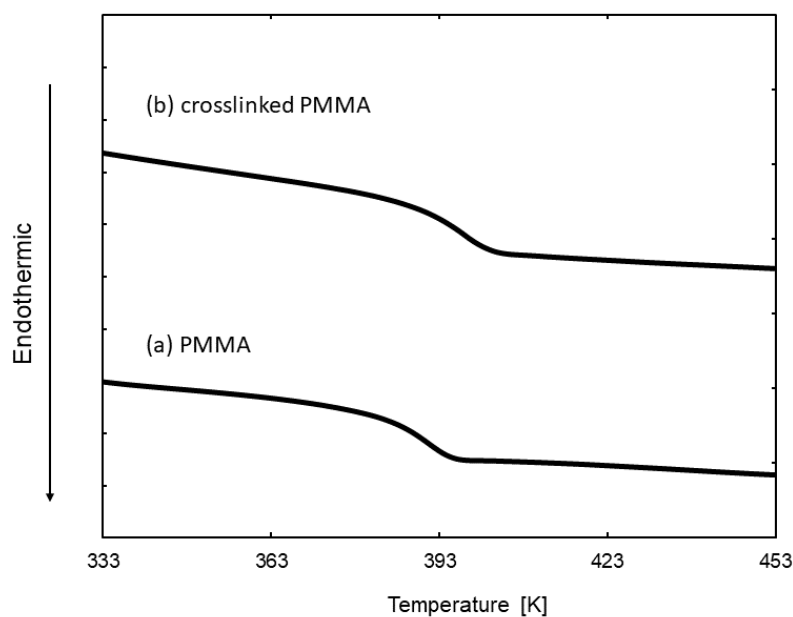
PMMA および架橋 PMMA とともにジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加することにより膨潤していることが分かった。また、各溶媒を添加した場合の体積平均粒子径を比較すると、PMMA および架橋 PMMA においてそれぞれ溶媒による粒子径の違いがなかったことより、膨潤度は良溶媒の種類に依存しないことが確認できた。



**Figure 2 Particle size distribution of PMMA and crosslinked PMMA suspension.**

#### 4.3.3 PMMA および架橋 PMMA のガラス転移温度 ( $T_g$ )の測定

Figure 3 に PMMA および架橋 PMMA の DSC サーモグラムを示す。PMMA のサーモグラムには、388.3 K でガラス転移に対応するベースラインのシフトが確認された。架橋 PMMA のサーモグラムには、395.6 K でガラス転移に対応するベースラインのシフトが確認された。



**Figure 3 DSC thermogram for (a) PMMA, (b) crosslinked PMMA**

#### 4.3.4 PMMA サスペンションのラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定における良溶媒の添加量の検討

Figure 4 に測定温度 293 K におけるクロロホルムの添加量を変えた PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。(d) クロロホルムをサスペンション中の PMMA の 10 倍量添加した試料では、16.0、18.2、44.3、51.3、53.9、176.5 及び 177.4 ppm に MMA 単位に由来するシグナルがラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルに現れた。スペクトル中に現れたシグナルは文献に従って図中に示す C1 から C5 の炭素に帰属した<sup>17-19</sup>。一方、(a) クロロホルム無添加およびクロロホルムをサスペンション中の PMMA の (b) 等量、(c) 5 倍量添加した試料では MMA 単位に由来するシグナルはスペクトルに現れなかった。これは、2 章および 3 章より、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの分解能は  $T_g$  に依存することから、クロロホルムを PMMA の 10 倍量添加したときに、PMMA が可塑化され  $T_g$  が低下し、 $T_g+70$  K の高分解能ラテックス測定条件を満

たしたからであると考えられる。以上より、PMMA のシグナルは、クロロホルムの添加量が PMMA の 10 倍量から現れることが分かった。したがって、他の良溶媒の添加量も PMMA の 10 倍量にすることに決定した。

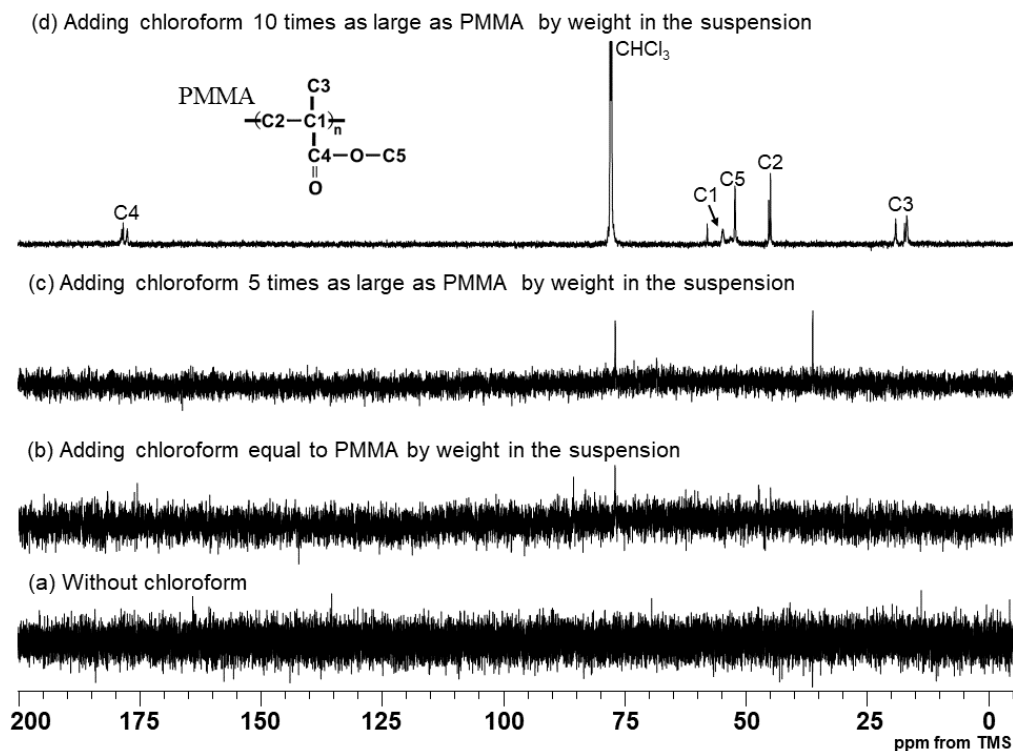


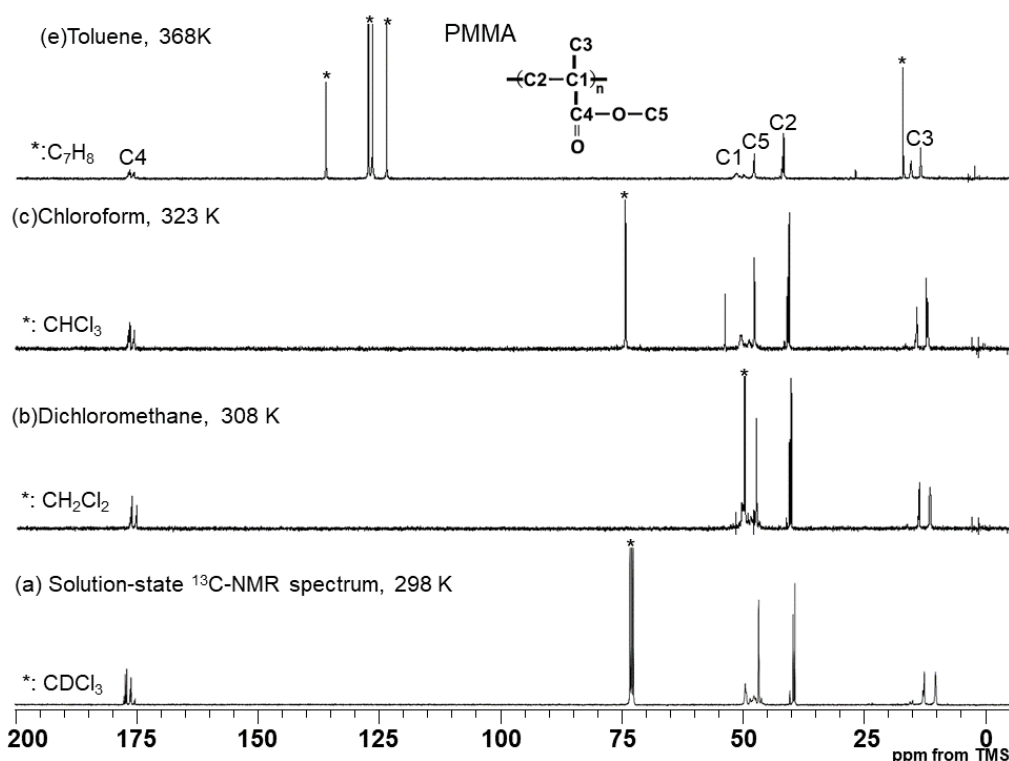
Figure 4 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for PMMA at 298 K.

(a) without chloroform, (b) adding chloroform equal to PMMA by weight in the suspension, (c) adding chloroform 5 times as large as PMMA by weight in the suspension, (d) adding chloroform 10 times as large as PMMA by weight in the suspension.

#### 4.3.5 ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した PMMA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの比較

Figure 5 に 298 K における PMMA の (a) 溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルおよび (c) ジクロロメタン、(d) クロロホルムおよび (e) トルエンを添加した PMMA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。(a) 298 K における溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、16.4、18.9、

44.8、51.7、54.4、176.1、177.7 および 178.3 ppm にシグナルが現れた。これらは文献に従って図中に示す C1 から C5 の炭素に帰属した<sup>17-19)</sup>。クロロホルムおよびトルエンを添加した試料では、全ての MMA 単位に由来するシグナルがラテックス<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに現れた。一方、ジクロロメタンを添加した PMMA サスペンションのラテックス<sup>13</sup>C-NMR スペクトルにはジクロロメタンと C1 のシグナルが重なるため、C1 以外の MMA 単位に由来するシグナルが現れた。ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加した試料の C5 のシグナルの半値幅の値はそれぞれ 10.0 Hz、10.0 Hz および 40 Hz であり、ジクロロメタンおよびクロロホルムは溶液<sup>13</sup>C-NMR スペクトルでの C5 の半値幅の値の 12.0 Hz とほぼ同じであったが、トルエンを添加した値は約 4 倍の値になった。

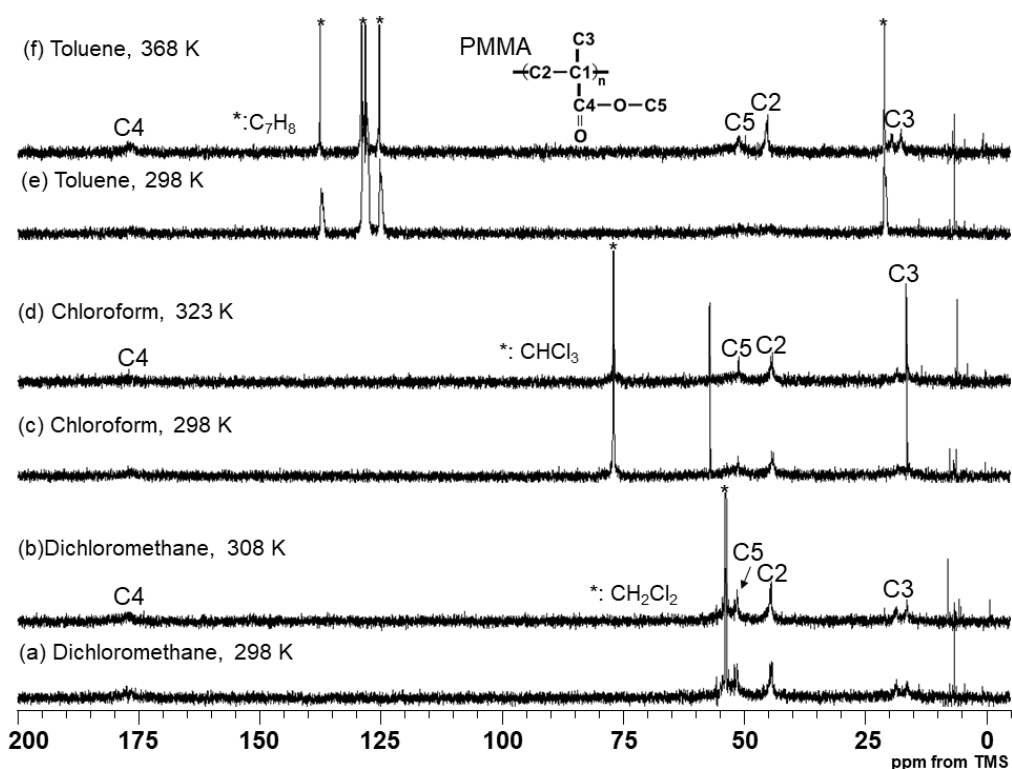


**Figure 5 (a) Solution-state spectrum for PMMA at 298 K and Latex-state <sup>13</sup>C-NMR spectra for PMMA. (b) with dichloromethane at 308 K, (c) with chloroform at 323 K, (d) with toluene at 368 K.**

#### 4.3.6 架橋 PMMA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR 測定における攪拌時間の検討

Figure 6 にジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加し、1 時間かくはんした架橋 PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。ジクロロメタンを添加して 1 時間かくはんした PMMA サスペンションの 295 K および 308 K でのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、MMA 単位に由来する C2、C3、C4 および C5 のシグナルが現れた。C1 のシグナルは、ジクロロメタンのシグナルと重なっているため確認できなかった。ジクロロメタンのシグナルは、54 ppm に現れた。測定温度を 295 K から 308 K に上昇させると C5 のシグナルの半値幅の値は、20.0 Hz から 15.5 Hz に減少した。クロロホルムを添加して 1 時間かくはんした PMMA サスペンションの 295 K および 323 K でのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、C1 以外の MMA 単位に由来するシグナルが現れた。測定温度を 295 K から 323 K に上昇させると C5 のシグナルの半値幅の値は、20.0 Hz から 14.0 Hz に減少した。トルエンを添加して 1 時間かくはんした PMMA サスペンションの 368 K でのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、C1 以外の MMA 単位に由来するシグナルが現れたが、295 K でのスペクトルには MMA 単位に由来するシグナルは現れなかった。これは、295 K では緩慢であった PMMA の分子運動が 368 K では活発になったからであると考えられる。

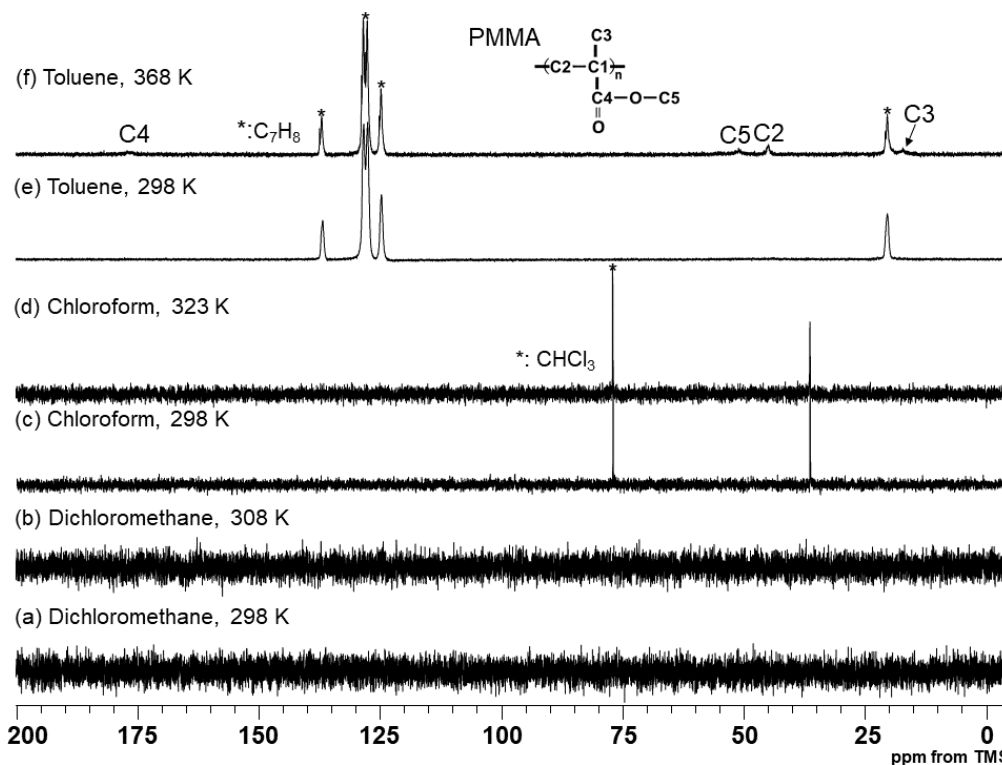




**Figure 6 Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for crosslinked PMMA (Stirring for 1 hour). (a) with dichloromethane at 295 K, (b) with dichloromethane at 308 K, (c) with chloroform at 295 K, (d) with chloroform at 323 K, (e) with toluene at 295 K, (f) with toluene at 368 K.**

Figure 7 にジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加し、24 時間かくはんした架橋 PMMA サスペンションのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。トルエンを添加して 24 時間かくはんした PMMA のサスペンションの 368 K でのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、MMA 単位に由来する C2、C3、C4、C5 のシグナルが現れたが、298 K でのスペクトルには MMA 単位に由来するシグナルが現れなかった。また、1 時間かくはんしたときのスペクトルと比較するとブロードであった。一方、ジクロロメタンおよびクロロホルムを添加して 24 時間かくはんした PMMA サスペンションの各温度でのスペクトルには MMA 単位に由来するシグナルが現れなかった。これは、かくはん後のラテックスの目視観察から長時間のかくはんによりラテックスが凝集し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能が低下したためであると考えられる。

以上のことより、良溶媒を添加してかくはんする時間は、1時間が適切であることが明らかとなった。



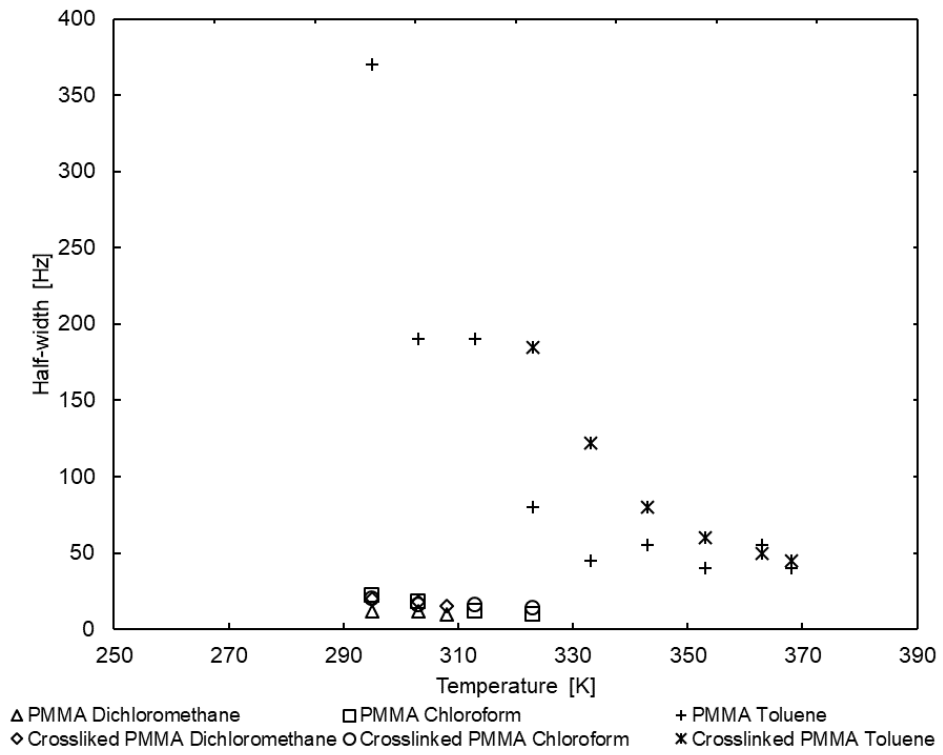
**Figure 7** Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra for crosslinked PMMA (Stirring for 24 hour). (a) with dichloromethane at 295 K, (b) with dichloromethane at 308 K, (c) with chloroform at 295 K, (d) with chloroform at 323 K, (e) with toluene at 295 K, (f) with toluene at 368 K.

#### 4.3.7 良溶媒を添加した PMMA および架橋 PMMA のラテックス $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの半値幅の温度依存性

Figure 8 に良溶媒を添加した PMMA および架橋 PMMA サスペンションのラテックス NMR スペクトルの半値幅の温度依存性を示す。ジクロロメタンおよびクロロホルムに関しては、未架橋、架橋にかかわらず溶液 NMR スペクトルにおけるシグナルの半値幅の値と同じであった。一方、トルエンを添加した PMMA および架橋 PMMA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値は、架橋の影響を受けることが分かった。クロロホルムを PMMA サスペンションに添加することによりガラス転移温度が 200

K に低下したため、PMMA のシグナルを検出できることを確認した。ジクロロメタンおよびトルエンもクロロホルムと同様にガラス転移温度が低下したためシグナルが検出できたと考えられる。また、膨潤後の粒子径を比較したところ、良溶媒の種類により粒子径は変わらなかったことより、膨潤度は同じであると考えられる。したがって、トルエンが架橋の影響を受ける原因として溶解度の違いが考えられる。そこで、Mark-Houwink-Sakurada の式における定数 K の値<sup>2)</sup>を比較したところ、クロロホルムでの値が  $0.43 \times 10^2$ 、ジクロロメタンでの値が  $0.53 \times 10^2$ 、トルエンでは  $0.70 \times 10^2$  でありトルエン中での値が一番大きかった。よって、トルエン中では PMMA の鎖がジクロロメタンおよびクロロホルム中よりも広がっており高分子鎖同士が絡まっているため、トルエン添加では架橋の影響を受けると考えられる。

以上のことより、ジクロロメタンおよびクロロホルムを添加することにより、架橋の有無にかかわらず高分解能ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルが得られることが明らかとなった。



**Figure 8 Temperature dependency of the half-width of the latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR for uncrosslinked PMMA and crosslinked PMMA.**

#### 4.4 結論

ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法をガラス状高分子のサスペンションに適用するため、未架橋 PMMA および架橋 PMMA サスペンションにポリマーの良溶媒を加え、ラテックスの状態に構造解析を行った。未架橋 PMMA サスペンションにクロロホルムを PMMA の 10 倍量添加したとき  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにシグナルが現れた。未架橋および架橋 PMMA サスペンションにジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加して 1 時間かくはんすることにより、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法で PMMA のシグナルを検出することができた。シグナルの半値幅の値を溶液 NMR 測定と比較したところ、未架橋 PMMA の C5 のシグナルの半値幅の値は、ジクロロメタン添加では 10 Hz、クロロホルム添加では 10 Hz およびトルエン添加では 40 Hz であり、架橋 PMMA の C5 のシグナルの半値幅の値は、ジクロロメタン添加では 15.5 Hz、クロロホルム添加では 14 Hz およびトルエン添加では 45 Hz であり、溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける C5 の半値幅の値は 12.0 Hz であった。以上より、良溶媒であるジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを PMMA サスペンションに添加することによりシグナルを検出することができ、さらにジクロロメタンおよびクロロホルムを添加したとき高分解能  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが得られることを実証した。したがって、高分子の良溶媒をサスペンションに添加することにより、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法をポリマーサスペンションに適用できることが明らかとなった。

#### 4.5 参考文献

- 1)Kawahara, S.; Bushimata, S.; Sugiyama, T.; Hashimoto, C.; Tanaka, Y. *Rubber Chem. Technol.*, **1999**, 72, 844-853.
- 2)Kawahara, S.; Washio, K.; Morita, T.; Tanaka, Y.; Isono, Y. *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 72, 295-302.
- 3)Kawahara, S. Latex State and Solid-State NMR Spectroscopy of Elastomers. In *NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative Strategies for Complex Macromolecules*, Cheng. H, N.; Asakura, T.; English, A, D., ACS SYMPOSIUM SERISE, American Chemical Society, 2011;475-494.
- 4)Kawahara, S *Nippon Gomu Kyokaishi* **2014**, 87, 344-350.
- 5)Folland, R.; Charlesby, A.; *Polymer*, **1979**, 20, 207-210.
- 6)Folland, R.; Charlesby, A.; *Polymer*, **1979**, 20, 211-214(1979).
- 7)Fukuhara, R; Minowa, J; Kosugi, K; Yamamoto, Y; Ishii, H; Kawahara, S *Kobunshi Ronbunshu* **2015**, 72, 22-30.
- 8)Iizuka, Y.; Yamamoto, Y.; Kawahara, S. *Colloid and Polymer Science*, **2019**, 297, 133-139.
- 9)Iizuka, Y; Ima, M; Watanabe, K; Yamamoto, Y;Kawahara, S *Material Technology* **2017**, 35, 172-179.
- 10)Bloomfield, G.F.; Swift, P. M. *J. Applied Chem.*, **1995**, 5, 605-615.
- 11)Allen, P. W.; Merrett, F. W. *J. Polym. Sci.*, **1956**, 22, 193-201.
- 12)Cockbain, E. G.; Pendle, T. D.; Turner, D. T. *J. Polym. Sci.*, **1959**, 39, 419-426.
- 13)Hirai, K.; Okamura, T.; Fujii, K. U.S. Patent 3,971,746, 1976.
- 14)Kawaguchi, H; Muroi, S *Polymer Colloid*, Kyoritsu Shuppan Co., LTD.: Tokyo, 1989;pp 24-25.

- 15)Tanaka, M; Sato, H; Kimura, I; Saito, N *Shikizai Kyokaishi* **1993**, *66*, 449-460.
- 16)O'Donnell, P. B.; McGinity, J. W. *Advan. Drug Deliverry Rev.*, **1997**, *28*, 25-42.
- 17)Ferguson, R. C.; Ovenall, D. W. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 1245-1248.
- 18)Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1993**,  
*14*, 719-724
- 19)Kawamura, T.; Toshima, N.; Matsuzaki, K. *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 2677-2681.
- 20)Munk, P.; Halbrook, M. E. *Macromolecules*, **1976**, *9*, 3, 441-446

## 第5章 結論

本研究では、コロイド分散系の構造解析法を開発するために、分散質の運動および高分子の側鎖の局所運動がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能および緩和時間に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。アクリル系ポリマーを用いて高分子の側鎖の局所運動および分散質の運動とラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能と緩和時間の関係を検討した結果、密接に関係していることが明らかとなった。また、PMMA の良溶媒を PMMA サスペンションに添加することにより、PMMA のラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  シグナルを検出できたことより、ラテックス NMR 法をポリマーサスペンションに適用するが可能であることが明らかになった。以下に各章で得られた結論を述べる。

第2章では、「ポリアクリル酸ブチルのラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能に関する研究」と題して、温度をパラメーターとして PBA のラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  測定を行い、半値幅の値から横緩和時間( $T_2$ )を求め、ラテックス NMR スペクトルの分解能へ与える分子の運動性の効果を検討した。側鎖の C7、C6 の半値幅の値は測定温度の上昇に伴い、わずかに減少した一方で、主鎖の C1、C2 の半値幅は測定温度が上がると顕著に減少した。そのため、ラテックス NMR スペクトルの分解能は測定温度の影響を受けることおよび側鎖の末端の炭素は温度依存性が小さく、主鎖の炭素は温度依存性が大きいことが明らかとなった。ラテックス NMR のスペクトルの半値幅および  $T_2$  の値を用いることにより、 $(T-T_x)$  に対してほぼ一本の直線に重ね合わせることができた。このことからラテックス NMR の緩和は分散質の高分子の局所運動と強い相関があることが示唆された。重ね合わせることで得られた  $T_x$  の値は、主鎖の炭素原子が一番大きく、側鎖末端の炭素原子ほど小さかった。このことから側鎖末端の炭素原子ほど活発な運動をしていることが示唆された。



第3章では、「ポリアルキルアクリレートのラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能に関する研究」と題して、ポリアクリル酸エチル (PEA)、ポリアクリル酸イソブチル (PIBA)、ポリアクリル酸ヘキシル (PHA) およびポリアクリル酸 2-エチルヘキシル (PEHA) のラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  測定を行い、さらにシード重合で粒子径を変えた PBA のスピン-スピン緩和時間 ( $T_2$ ) 測定を行うことにより、分散質内に存在する高分子の側鎖の構造および分散質の粒子径がラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルの分解能および緩和時間に与える影響を明らかにすることを目的とした。乳化重合により調製された PEA、PIBA、PHA および PEHA のラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルにおけるシグナルの半値幅の値は、測定温度が高くなると小さくなった。半値幅の値は、第2章で求めた PBA の方が PIBA よりも小さく、PHA の方が PEHA よりも小さくなり、ペンダント基の構造が分解能に影響を及ぼしていることがわかった。PBA の半値幅の値の逆数の対数  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  は、誘電緩和率測定により得られた特性温度と換算温度  $T_x$  を用いることにより ( $T-T_x$ ) に対して1本のマスターカーブに重ね合わせることができた。PEA および PHA のマスターカーブは PBA のマスターカーブとほぼ一致していたが、PIBA および PEHA のマスターカーブの傾きは大きく異なっていた。すなわち、PBA、PEA および PHA のマスターカーブの傾きと  $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  軸の切片の値はほぼ同じであった。一方、PIBA および PEHA のマスターカーブの傾きは互いに同じであったが PBA、PEA および PHA とは異なり、 $\ln(n/\Delta v_{1/2})^{-1}$  軸の切片の値は PEHA の値の方が PIBA の値よりも大きくなった。これは、ペンダント基の分岐の構造が PIBA ではメチル基であり、PEHA ではエチル基であるという違いによるものであると考えられる。PBA ラテックスの  $^{13}\text{C-NMR}$  の  $T_2$  の値は分散質の体積平均粒径より算出した回転ブラウン運動の相関時間に対して直線的に減少した。また、DPNR-graft-PBA ラテックス中の PBA と PBA ラテックスの  $^{13}\text{C-NMR}$  シグナルの半値幅の値を検討した結果、PBA の半値幅の値は DPNR 粒子にグラフト共重合することにより増加することが示された。

以上より、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能および緩和時間は、 $(T-T_x)$  で換算された高分子の側鎖の局所運動に依存することがわかった。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの緩和時間および分解能は、分散質の運動（粒径依存性）および分散質中の高分子の運動（温度依存性）に加え、高分子のペンダント基の構造にも影響を受けることが明らかとなった。

第4章では、「ポリメタクリル酸メチルのラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法における有機溶媒の役割」と題し、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 分光法を分散質内に存在する高分子の運動が凍結しているポリマーサスペンションに適応することを目的とした。ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法をガラス状高分子のサスペンションに適用するため、未架橋 PMMA および架橋 PMMA サスペンションにポリマーの良溶媒を加え、ラテックスの状態で構造解析を行った。未架橋 PMMA サスペンションにクロロホルムを PMMA の 10 倍量添加したとき  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにシグナルが現れた。未架橋および架橋 PMMA サスペンションにジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを添加して 1 時間かくはんすることにより、ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 法で PMMA のシグナルを検出することができた。シグナルの半値幅の値を溶液 NMR 測定と比較したところ、未架橋 PMMA の C5 のシグナルの半値幅の値は、ジクロロメタン添加では 10 Hz、クロロホルム添加では 10 Hz およびトルエン添加では 40.0 Hz であり、架橋 PMMA の C5 のシグナルの半値幅の値は、ジクロロメタン添加では 15.5 Hz、クロロホルム添加では 14.0 Hz およびトルエン添加では 45.0 Hz であり、溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける C5 の半値幅の値は 12.0 Hz であった。以上より、良溶媒であるジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンを PMMA サスペンションに添加することによりシグナルを検出ことができ、さらにジクロロメタンおよびクロロホルムを添加したとき高分解能  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが得られることを実証した。したがって、ポリマーの良溶媒をポリマーサスペ

ンションに添加することにより、ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  法をポリマーサスペンションに適用できることが明らかとなった。

以上の結果より、ラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  スペクトルのシグナルの分解能が、分散質の運動、高分子の側鎖の局所運動と密接に関係していることを明らかにした。さらに、ポリマーの良溶媒を加えることにより、分散質内に存在する高分子の運動が凍結しているポリマーサスペンションのラテックス  $^{13}\text{C-NMR}$  シグナルを定量的に検出できることが明らかとなった。

## 研究業績

### 1.論文リスト

- 1)飯塚 悠介, 今井 美友, 渡邊 和哉, 山本 祥正, 河原 成元: ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に関する研究. 材料技術, **2017**, 35, 172-179
- 2)Iizuka Yusuke, Yamamoto Yoshimasa, Kawahara Seiichi: Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for Poly(butyl acrylate). *Colloid and Polymer Science*, **2019**, 297, 133-139

### 2.学会発表 (口頭発表およびポスター発表)

- 1)飯塚 悠介、森田 展成、河原 成元：ポリアルキルアクリレートのラテックス NMR スペクトルの分解能と温度の関係、2017 年度 NMR 研究会 (ポスター発表)
- 2)Yusuke Iizuka、Jun Minowa、Kazuya Watanabe、Seiichi Kawahara: Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for Poly alkyl acrylate、APRC 2017 Thailand (口頭発表)
- 3)飯塚 悠介、渡邊 和哉、箕輪 淳、森田 展成、河原 成元: ポリアルキルアクリレートのラテックス NMR に関する研究、第 28 回エラストマー討論会 (口頭発表)
- 4)Yusuke Iizuka、Jun Minowa、Kazuya Watanabe、Seiichi Kawahara: Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for Poly alkyl acrylate、4<sup>th</sup> Thailand-Japan Rubber Symposium (口頭発表)
- 5)Yusuke Iizuka、Seiichi Kawahara: Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for poly (alkyl acrylate)、8<sup>th</sup> The international polymer conference of Thailand (口頭発表)
- 6)Yusuke Iizuka、Seiichi Kawahara: Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for poly (butyl acrylate)、2019 年日本ゴム協会年次大会 (口頭発表)
- 7)飯塚 悠介、森田 展成、河原 成元:ラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能とガラス転移温度の関係、2019 年度 NMR 研究会、2019 (ポスター発表)
- 8)飯塚 悠介、森田 展成、山本 祥正、河原 成元：Role of Organic Solvent in Latex-state  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy for PMMA、2020 年日本ゴム協会年次大会 (口頭発表)

## 謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり、指導教官として熱心にご指導・ご鞭撻して下さいました長岡技術科学大学 物質材料工学専攻 河原成元教授に謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり適切なご指導および激励をして下さった東京工業大学 物質工学科 山本祥正准教授に心より感謝いたします。

実験装置の使用法ならびにメンテナンス等多岐にわたりご教授いただきました、長岡技術科学大学 小杉健一朗技術職員に心より感謝いたします。

研究室生活において、様々な面でご助力下さった中川麻美子秘書、に心より感謝いたします。

学生生活や研究活動などの多岐にわたり適切なご指導、有益なご助言を頂いた研究室の先輩である磯憲明氏、金田圭介氏、野口賢至氏、Nurul Hayati Yusof 氏、Nguyen Thu Ha 氏、Nghiem Thi Thuong 氏、Kewwarin Saeheng 氏、Nuorn Choothong 氏、Asangi Gannoruwa 氏、岩瀬由佳氏、名倉拓実氏、周遠兵氏に心より感謝いたします。

研究室生活を一緒に盛り上げて、よく理解してくれた後輩である愛甲晋氏、石田拓馬氏、今井美友氏、遠藤航太氏、紺野綾子氏、森田展成氏、太田翔也氏、佐藤皓大氏、西岡央成氏、三原大空氏、Luu Thanh Huyen 氏、程傲然氏、山野将輝氏、渡部健人氏、鈴木大輔、津野貴之氏、山口颯毅氏、瀬下涼太氏、羽鳥碧氏、Pamanuluk Krittidech 氏、白石涼香氏、馬場翔太氏、西山良氏、李斗南氏に心より感謝いたします。

本研究で筆者と苦楽を共にした今井美友氏、森田展成氏に重ねて心より感謝いたします。

最後に、27年間温かく見守り、博士後期課程進学へのご理解、経済的支援ならびに精神的な支持を賜りました筆者の父、母、祖父、祖母、妹に厚く御礼申し上げます。

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

材料工学専攻

飯塚 悠介