

## 論文内容の要旨

### Abstract of Dissertation

氏名Name 飯塚 悠介

高分解能ラテックス NMR 法は、物質の三態とは異なる不均一系の状態で存在している実用材料の構造解析法になると期待されている。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、高分解能 NMR スペクトルを得ることができる。ラテックス NMR スペクトルの分解能へ影響を及ぼす因子として、分散質濃度、界面活性剤濃度、分散質の粒子径、ガラス転移温度が検討されてきた。しかしながら、分散質および分散質中の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検討されていない。それ故、物質の三態とは異なる不均一系の状態で存在している実用材料の構造解析法を開拓するには、これらの運動がラテックス NMR スペクトルの分解能へ及ぼす影響を詳細に検討する必要がある。本研究では、アクリル系ポリマーを用いて分散質の運動、分散質中の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へ与える影響を詳細に検討し、さらに、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開拓することを目的とした。

第 1 章では、総合序論として、本研究の背景、意義および目的について述べた。

第 2 章では、測定温度 ( $T$ ) をパラメーターとしてポリアクリル酸ブチル (PBA) のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行い、半値幅 ( $\nu_{1/2}$ ) 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高分子の局所運動の効果を検討した。側鎖の炭素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、主鎖の炭素の半値幅の値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  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能は、測定温度の影響を受け、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  $^{13}\text{C}$ -NMR のスペクトルの半値幅の値および  $T_2$  の値を用いることにより、 $T$  と基準温度 ( $T_x$ ) の差 ( $T-T_x$ ) 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  $^{13}\text{C}$ -NMR の緩和は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、主鎖の炭素が一番大きく、側鎖末端の炭素ほど小さかった。このことから側鎖の末端に近い炭素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、PBA、ポリアクリル酸イソブチル (PIBA)、ポリアクリル酸エチル (PEA)、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、さらに粒径を変えた PBA の横緩和時間 ( $T_2$ ) 測定を行うことにより、高分子のペンダント基の構

造および分散質の粒径がラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に及ぼす影響を検討することを目的とした。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、温度依存性を示した。PBA の半値幅の値の逆数の対数  $\ln(n/\Delta\nu_{1/2})^{-1}$  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。PBA、PEA および PHA のマスターカーブの傾きと  $\ln(n/\Delta\nu_{1/2})^{-1}$  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、 $\ln(n/\Delta\nu_{1/2})^{-1}$  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。PBA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -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。以上より、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、分散質の運動および分散質中の高分子の運動に加え、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、PMMA を用いて、分子運動が凍結している高分子のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの分解能に良溶媒が与える効果を検討することを目的とした。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。架橋 PMMA サスペンションにトルエンを添加し、368 K で測定することにより得られたラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには、MMA 単位に由来するシグナルが現れた。シグナルの半値幅の値を溶液 NMR スペクトルのシグナルの半値幅の値と比較したところ、トルエンを添加した架橋 PMMA の C5 のシグナルの半値幅の値は 45.0 Hz であり、PMMA のラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR および溶液  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける C5 の半値幅の値はそれぞれ 16.5 Hz および 12.0 Hz であった。以上より、ガラス状高分子を分散質とするサスペンションに良溶媒を添加することにより高分解能  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルが得られることが明らかとなった。

以上の結果より、エマルションでは、アクリル系ポリマーを用いて、ラテックス NMR スペクトルのシグナルの分解能が、分散質の運動、高分子の側鎖の運動と密接に関係していることを明らかにした。一方、サスペンションでは、ガラス転移温度が 100 °C 以上のポリメタクリル酸メチルを用いて、ポリマーの良溶媒を加えることによりラテックス  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにシグナルが定量的に現れることを見出した。