

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21350126
 研究課題名（和文）水素結合性高分子の流動場下偏光 ATR 赤外吸収測定による時分割分子配向評価
 研究課題名（英文）Study on Time Resolved Molecular Orientation of Hydrogen-Bonding Polymers by Polarized ATR-FTIR Measurement under a Flow Field
 研究代表者
 浦川 理 (URAKAWA OSAMU)
 大阪大学・大学院理学研究科・講師
 研究者番号：70273539

研究成果の概要（和文）：

分子間水素結合するポリ酢酸ビニルとポリビニルアルコールの共重合体について、線形および非線形のレオロジー測定と、ずり流動場下での赤外分光測定を行った。応力成長曲線では stress overshoot に引き続き shear thinning 挙動がみられた。この挙動は、流動場により水素結合が解離していることを示唆している。しかし、RHEO-ATR-FTIR 装置を用いて流動場下での水素結合の形態を調べた結果、流動印加による顕著な構造変化は見られなかった。これらの結果より、shear thinning 挙動が非常にわずかな架橋点の崩壊により起こっているか、もしくは、分子間から分子内への水素結合形態の変化が関係していることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：

We conducted linear and non-linear rheological measurements and also FTIR measurement under a shear flow for hydrogen (H) bonding polymer systems in the melts: random copolymer of vinyl acetate and vinyl alcohol, P(VAc-VOH). Stress growth function of this system showed the shear thinning behavior successively to the stress overshoot. This result suggests that H-bonding structure break up under steady shear flow. However, RHEO-ATR-FTIR measurements on the same sample revealed that the number of hydrogen bonds did not change by applying flow fields. This result suggested two possibilities: small change in the number of H-bonds and / or the structural change from inter- to intra-molecular H-bonds will be responsible for the shear thinning behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2010 年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2011 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学， 高分子・繊維材料

キーワード：レオロジー，水素結合，ATR-FTIR，高分子

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは近年、水素結合と高分子の分子運動との関係を詳しく研究しており、そ

の背景には水素結合の導入による高分子材料の物性制御という目的がある。これまでに、水酸基を有する高分子であるポリ酢酸ビニル

とポリビニルアルコールの共重合体 P(VAc-coVOH)について、特に流動領域におけるレオロジー挙動を中心に研究を進めてきた。フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 法により、この系の熔融状態における、水素結合形成(水酸基OH同士あるいはOHとカルボニル基 C=O間の結合割合等)を定量的に共重合組成の関数として評価した。一方、動的粘弾性測定により、緩和時間の異なる2つの成分(以下、長時間成分と短時間成分と呼ぶ)が観察された。この長時間成分が水素結合により形成された長寿命の会合体であると考察したが、それを証明するためには、レオメーターと赤外分光機を組み合わせ、両測定を同時に行うことが必要であるとの考えに至った。つまり、本申請研究の目的を達成することで、水素結合の構造と分子運動性の関係について詳細な情報が得られると期待できる。

2. 研究の目的

(1) 赤外分光測定により化学種(化学結合の種類)を特定した上で、せん断流動印加時における分子の配向状態や水素結合状態を調べることができる測定装置「RHEO-ATR-FTIR装置」を構築すること。

(2) 分子間で水素結合する高分子系の流動場下での水素結合状態と配向度および緩和のダイナミクスを、上記装置を用いて明らかにすること。

3. 研究の方法

下図に示すような RHEO-ATR-FTIR 装置を構築し、水素結合性高分子のずり流動場下での赤外吸収スペクトルを測定する。分子間水素結合するモデル系として、ポリ酢酸ビニルとポリビニルアルコールの共重合体 P(VAc-VOH) (PVAc のけん化反応により合成) を用いる。水素結合状態の流動場による変化を RHEO-ATR-FTIR により得られる赤外吸収スペクトルの変化としてとらえ、レオロジー挙動との対応関係を調べる。

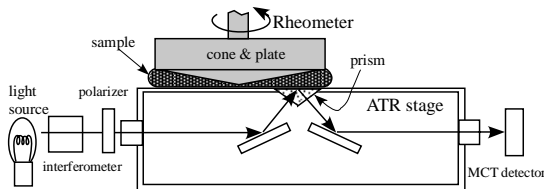


図1. RHEO-ATR-FTIR 装置の概略図

また、偏光赤外光を用いた分子配向測定も考える。この場合は、偏向方向を2方向、流動方向を2方向変化させ、合計4回のIRスペクトルの測定を行う必要がある。これを実現するために、レオメーター部位を高さ方向のみならず、XY軸方向にも移動できるよ

うに設計する。そして、ずり流動場によって起こる分子配向を、偏光赤外吸収スペクトルデータの解析により求める。

4. 研究成果

RHEO-ATR-FTIR装置を、既存のFTIRに温度変化ができるATR測定ステージとコーンプレート型レオメーターを組み合わせ構築した。(図2)



図2. 構築した RHEO-ATR-FTIR 装置

分子間水素結合によりレオロジー特性が系統的に変化するモデル系として、ポリ酢酸ビニルとポリビニルアルコールの共重合体 P(VAc-VOH)を用いた。この試料は、ビニルアルコールVOHの含率 f_{OH} を増加させると分子間水素結合の割合が増え、 $f_{OH} = 60\%$ では水素結合による分子間会合が系全体に広がったネットワーク構造が形成されることがわかった。

この $f_{OH} = 60\%$ の試料について、定常ずり流動場下で発生する応力の時間依存性を測定した結果を粘度成長関数 $\eta^+(= \sigma / \dot{\gamma})$ として図3に示す。ずり速度 $\dot{\gamma} > 0.03s^{-1}$ において、定常値に達する前に極大値がみられる非線形粘弾性挙動が観察された。これは、流動場によるネットワーク構造の破壊が始まる点であると考えられる。このピーク時間を変形量に換算した値 $\gamma_{sm}(\gamma = \dot{\gamma} t)$ は、温度によって異なる $\dot{\gamma}$ 依存性を示した。この結果から、温度に依存した架橋密度の違いがネットワークの崩壊の仕方に関係することがわかった。

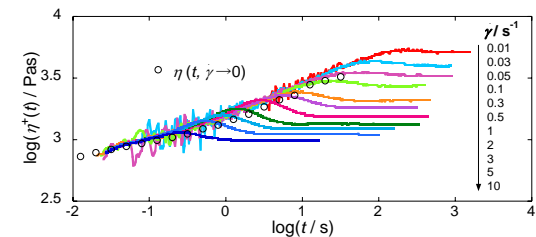


図3. P(VAc-VOH) ($f_{OH} = 60\%$) 試料の温度130°Cにおける粘度成長関数の時間依存性

P(VAc-VOH)の熔融状態におけるFTIR測定から、形成される水素結合にはVOHの水酸基とVAcのカルボニル基間および水酸基同士の2種類が存在し、特に後者が優勢にレオロジー

特性を支配していることがわかった。RHEO-ATR-FTIR装置により、一定温度で流動場を与え、上記した水素結合の構造がどのように変化するかを調べた。その結果を、図4に示す。

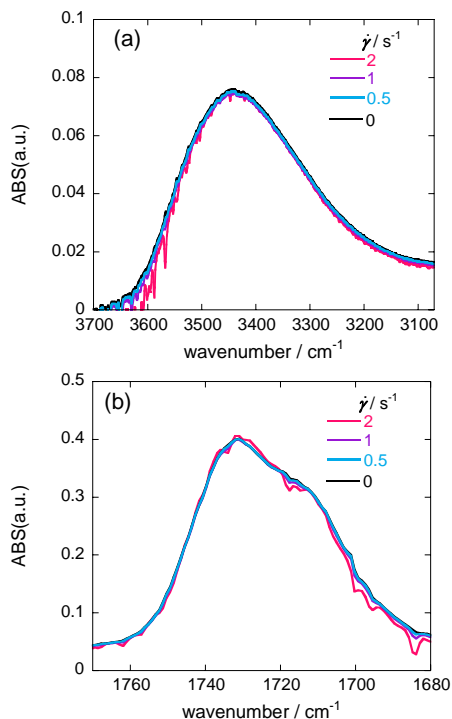


図4. 様々なずり流動場下における、P(VAc-VOH) ($f_{OH} = 60\%$) 試料の温度130°Cにおける赤外吸収スペクトル。(a) OH伸縮バンド (b) C=O伸縮バンド

これらのスペクトルには、OH...OH間およびC=O...HO間の水素結合に由来する吸収が低波数シフトした結果、ピーク形状のブロードニング(C=Oに関してはショルダー)が観察されている。図3に示した粘度成長関数で、明らかに構造変化が観察されている $\dot{\gamma} = 0 \sim 2 \text{ s}^{-1}$ の流動場を印加しても、スペクトル形状に変化は観られない。このことは、shear thinning挙動の原因として次の2つの可能性を示唆している。①非常にわずかな架橋点の崩壊により thinningが起こる、②分子間水素結合から分子内水素結合への変化が thinningの原因である。これら2つの可能性のうち、どちらが主に効いているかは今後の検討課題である。

P(VA-OH) ($f_{OH} = 60\%$) において形成されるネットワーク構造は、緩和時間が非常に長い(実験的に決定するのが困難)、例えば弾性率が平衡値に落ち着くのに、長時間を要する。例えば、150°Cで熱処理後に、時刻 $t=0$ で120°Cに温度変化させたときの平坦弾性率 G' の時間変化を、図5に実線で示す。ネットワーク構造の形成が、特性時間5000s程度の遅い過程であることがわかる。また、図中の○で表したデータは、時刻 t_1 で温度を $T_2=100^\circ\text{C}$ に下げ、時刻 t_2 で再び $T_1=120^\circ\text{C}$

に戻すという温度プロファイルを与えた結果である。 $t=t_2$ で $T_1=120^\circ\text{C}$ に昇温した時、単調に120°Cの平衡値に近づくのではなく、一度 G' の値が急激に減少した後、再び増加に転じるという特徴的な挙動を示す。また、 $t_1 \sim t_2$ のデータを除いてデータをプロットすると実線上に重なることがわかった。これは、時刻 t_1 までに経験した構造形成過程を T_2 での熱処理の間も忘れずに記憶していることを意味する。この記憶効果と呼ばれる現象は、 T_1 と T_2 の差 $T_1 - T_2$ が大きい程、顕著であることがわかった。一方、IRスペクトルより得られた OH...OH 間水素結合の割合に時間依存性は観察されなかった。従って、水素結合の割合をほとんど変化させることなく、分子間で水素結合の組み換えを起こすことで安定なネットワーク構造へと推移したと考えら

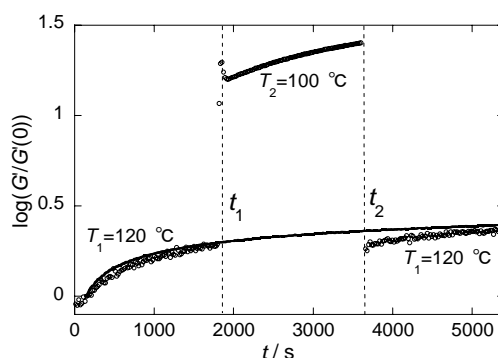


図5. P(VAc-VOH) ($f_{OH} = 60\%$) 試料の角周波数 1 s^{-1} で測定した貯蔵弾性率の時間変化。

れる。なお偏光 FTIR-ATR 測定に関しては、未だ偏光板を組み込む部分が完成しておらず、今年度以降に着手する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件) (すべて査読有)

- ① Y. Miwa, O. Urakawa, A. Doi, K. Yamamoto, S. Nobukawa, Glass Transition Temperature and Relaxation Temperature around Chain End of Polystyrene Determined by Site Specific Spin Labeling. *J. Phys. Chem. B*, 2012, 116, 4, pp 1282-1288
- ② S. Nobukawa, O. Urakawa, T. Shikata, T. Inoue, Cooperative Dynamics in Polystyrene and Low-Mass Molecule Mixtures, *Macromolecules*, 2011, 44, 20, pp 8324-8332,
- ③ M. Matsumiya, A. Uno, H. Watanabe, T. Inoue, O. Urakawa Dielectric and Viscoelastic Investigation of Segmental Dynamics of Polystyrene above Glass Transition Temperature: Cooperative Sequence Length and Relaxation Mode Distribution.

- Macromolecules*, 2011, 44, 11, pp4355-4365.
- ④ H. Watanabe, Q. Chen, Y. Kawasaki, Y. Matsumiya, T. Inoue, O. Urakawa Entanglement Dynamics in Miscible Polyisoprene / Poly(p-tert-butylstyrene) Blends. *Macromolecules*, 2011, 44, 6, pp1570-1584
- ⑤ 清水梓, 浦川理, 井上正志 ポリ酢酸ビニル/ポリメチルグリシジルエーテル混合系の相溶性とダイナミクス, *材料*, Vol.60, No.1, pp.19-23.
- ⑥ Y. Miwa, S. Shimada, O. Urakawa, S. Nobukawa Origin of High Segmental Mobility at Chain Ends of Polystyrene *Macromolecules*, 2010, 43, pp7192-7199
- ⑦ S. Nobukawa, O. Urakawa, T. Shikata, T. Inoue, Evaluation of Nematic Interaction Parameter between Polymer segments and Low-Mass Molecules in Mixtures. *Macromolecules*, 2010, 43, pp6099-6105.
- ⑧ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志 高分子に溶解した低分子のダイナミクス *日本レオロジー学会誌*, 2010, 38, pp41-46.
- ⑨ H. Watanabe, O. Urakawa, Component dynamics in miscible polymer blends: A review of recent findings. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2009, 21, pp235-244.
- ⑩ 信川省吾, 浦川理, 四方俊幸, 井上正志, 部分ヒドロキシメチル化によるポリスチレンとシアノビフェニル液晶の相溶性の制御, *材料*, 2009, 58, pp.47-52.

[学会発表] (計 20 件)

- ① 浦川理, 水素結合性高分子のメモリー効果, 高分子基礎研究会, 2012.1.28, 神奈川静雲荘
- ② 浦川理, 清水梓, 藤田美穂, 井上正志, 水素結合性高分子のレオロジー挙動の解析 (メモリー効果), 高分子討論会, 2011.9.29, 岡山大学
- ③ 浦川理, ポリ (酢酸ビニル-ビニルアルコール) 共重合体を含むポリマーブレンドの相溶性とレオロジー, ポバル会, 2011.7.2, 京都大学
- ④ 浦川理, 土井章成, 信川省吾, 井上正志, 三輪洋平, ポリスチレン鎖末端のダイナミクスとガラス転移, レオロジー年会, 2011.5.19, 京都リサーチパーク
- ⑤ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 高分子に溶解した低分子のダイナミクス: Nematic Interaction に関する考察, 高分子基礎研究会, 2011.1.30, 群馬 KKR 水上
- ⑥ Urakawa, O.; Fujita, M.; Shikata, T.; Inoue T., Miscibility and Dynamics of Hydrogen-Bonding Polymer Blends, Physical Chemistry Seminar, 2010.11.1, University of Wisconsin. (USA)
- ⑦ Urakawa, O.; Fujita, M.; Shikata, T.; Inoue T., Rheological Behavior of Hydrogen

Bonding Polymer Melts: Comparison with the Sticky Rouse Model, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2010.10.29, NIST (USA)

- ⑧ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 高分子/低分子混合系の複屈折とネマチック相互作用, 高分子討論会, 2010.9.17, 北海道大学
- ⑨ Urakawa, O.; Fujita, M.; Shikata, T.; Inoue T., Effect of Intermolecular Hydrogen Bonds on Rheological Behavior in Polymer Melts, Pacific Rim Conference on Rheology, 2010.8.2, Hokkaido University
- ⑩ 浦川理, 藤田美穂, 生田博義, 四方俊幸, 井上正志, 水素結合する高分子のレオロジー: ステイキアーラウスモデルとの比較, レオロジー年会, 2010.5.14, 東京大学
- ⑪ 浦川理, 会合性高分子のレオロジー, 高分子基礎研究会, 2010.1.30, ウェルサンピア新潟
- ⑫ Urakawa, O., Fujita M., Ikuta H, Shikata T., Inoue T., Dynamics of polymer/low mass molecule mixtures, Osaka University Macromolecular Symposium, 2009.12.13, Osaka University
- ⑬ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 高分子/低分子混合系のダイナミクスに関する分子サイズの効果, レオロジー討論会, 2009.10.5, 宇部全日空ホテル
- ⑭ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 高分子/低分子混合系のダイナミクスに関する協同性と階層性, 高分子討論会, 2009.9.16, 熊本大学
- ⑮ 浦川理, 水素結合性高分子ブレンドの相溶性と分子運動特性, 東海高分子研究会, 2009.9.5, 長良川観光ホテル石金

[図書] (計 1 件)

- ① 浦川理, ナノポリマーアロイの相溶性と混練条件の最適化, 第2章, 第4節 ポリマーアロイにおける相図の書き方と活かし方, 技術情報協会, 2010, pp.81-96

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浦川理 (URAKAWA OSAMU)
大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号: 70273539

(2) 研究分担者

井上正志 (INOUE TADASHI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 80201937

四方俊幸 (SHIKATA TOSHIYUKI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10178858