

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810072

研究課題名(和文)高分子末端のダイナミクス

研究課題名(英文)Dynamics of the Polymer Chain End

研究代表者

三輪 洋平 (Miwa, Yohei)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：10635692

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：ポリスチレンの分子鎖末端の動的な挙動を赤外分光測定と重水素ラベル法を利用して評価した。まず、固体および溶液中の両方において、分子鎖末端では主鎖の途切れによって繰り返し単位間の相互作用が局所的に低下しているために、分子鎖内部と比較して結合振動が速いことを発見した。さらに、振動数の温度依存性から、それぞれのラベル部位近傍領域のガラス転移温度(T_g)を測定し、分子鎖末端と内部部位の近傍でT_gにほとんど差が無いことを明らかにした。この結果は、T_g近くの温度では、隣接する高分子セグメント間の協同性が強く、そのために高分子末端ですら独立的に緩和できないことを示していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Glass transition temperature (T_g) and vibrational properties at the chain end of polystyrene (PS) were selectively determined utilizing Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. In this method, PSs selectively deuterated at the midchain (M-PS) or the chain end (E-PS) were synthesized and the asymmetric stretching vibration of the main chain CD₂ (Vas(CD₂)) were analyzed in detail. We found that the temperature dependence of the Vas(CD₂) frequency shows a clear inflection at the calorimetric T_g of PS. The inflection temperature was defined as T_g(FTIR), which represents the T_g at the local region around the deuterated sites. Although higher segmental mobility at the chain end had been shown above the T_g in our earlier work, this study found that the T_g(FTIR)s of the M-PS and E-PS are the same. On the other hand, the Vas(CD₂) frequency of the E-PS was by a few cm⁻¹ higher than that of the M-PS because of reduced interactions between repeat units along the chain at the chain end.

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子末端 重水素ラベル 赤外分光 ガラス転移 伸縮振動

1. 研究開始当初の背景

分子鎖末端は環状高分子を除けば、等しくすべての高分子に存在する重合体特有の局所構造であり、その特性解明は高分子科学における最も基礎的な課題である。定性的には分子鎖の内部よりも高い分子運動性を有すると認識されている分子鎖末端であるが、その定量的な性質は、それほど解明がすすんでいない。一方で、この分子鎖末端は、しばしば高分子材料全体の物性に影響を与えることが知られている。例えば、図1. に示すように、高分子のガラス転移温度 (T_g) は数平均分子量の低下にともなう末端濃度の増加におおよそ依存して低下する [1]。このことは、分子鎖末端が可塑剤として作用することを示している。また、分子シミュレーションや中性子反射率測定などの実験結果から、末端が表面や界面に優先的に凝集する性質があることが明らかにされており、この表面における分子鎖末端の凝集が、表面領域の局所的な T_g の低下の要因の一つであると考えられている [2]。これらのことは、分子鎖末端の特性を解明することは、高分子の基本的な性質を理解するためだけでなく、高分子材料の機能発現のメカニズムを解明する上でも大変重要であることを示しており、その特性の定量的な解明が渴望されている。

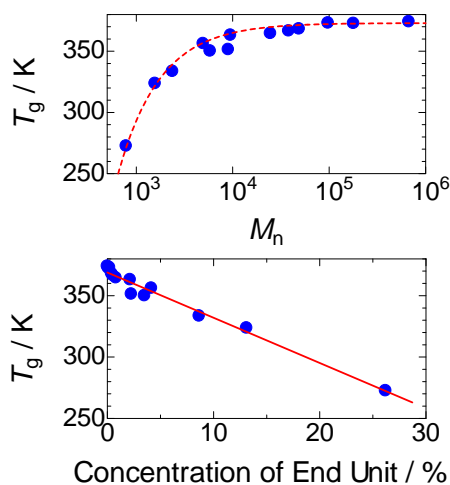


図1. ポリスチレンのガラス転移温度 (T_g) の数平均分子量 (M_n) および、末端濃度依存性。

2. 研究の目的

現状では、固体高分子における末端の分子運動についての定量的評価は、申請者らによるポリスチレン (PS) 末端のセグメント運動性 [3][4] と、Welp らによる PS 末端の拡散運動 [5] に限られている。しかしながら、これら以外にも、高分子には運動規模の異なる運動モードが存在しており、それぞれが末端の特性を反映すると考えられる。そこで本研究では、末端の特性を詳細に解明するために、重水素により末端をラベルした PS の赤外分光

(FT-IR) 測定をおこない、振動運動とガラス転移という、それぞれ規模の異なる運動モードの定量的評価をおこなった。

3. 研究の方法

図2. に示すように、分子鎖内部もしくは末端を選択的に重水素でラベルした PS を合成した。分子鎖内部および末端をラベルした PS をそれぞれ D2-M-PS と D2-E-PS と表記する。これらのラベル PS は原子移動ラジカル重合により合成され、D2-M-PS および D2-E-PS の数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) はそれぞれ、10700 および 1.22、10300 および 1.23 であった。これらの PS は KBr 板上で約 500 μ m の膜状に成形し、自作の加熱セルを用いて窒素雰囲気中で温度可変 FT-IR 測定を行った。炭素 - 重水素結合は、対称および非対称伸縮振動による赤外吸収を 2100 および 2190 cm^{-1} という、PS 由来の他の吸収と重ならない位置に示す。このために、ラベル部位のみの局所的な振動スペクトルを得ることができる。しかしながら、重水素は低濃度でされるために、PS 由来の微弱な吸収ですら正確なピーク形状の観察の障害となる。そこで、図3. に示すように、ノンラベル PS の FT-IR スペクトルを引き去ることで、目的の重水素由来の FT-IR スペクトルのみを得た。

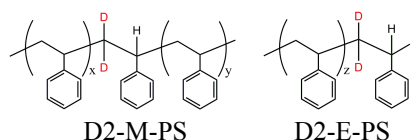


図2. 重水素ラベルした PS の化学構造。

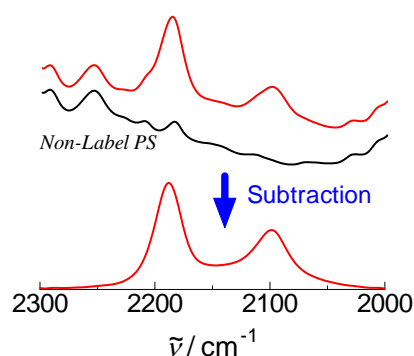


図3. 重水素ラベル PS とノンラベル PS の FT-IR スペクトルの引き算。

4. 研究成果

(1) “分子鎖末端における CD₂ の伸縮振動速度”

図4.(A)(B)に示すように、炭素-重水素(CD₂)伸縮振動は、約2000-2300 cm⁻¹に孤立した赤外吸収を示すために、ラベル部位の振動状態をFT-IRによって選択的に観察できる。室温のバルク状態でD2-E-PSとD2-M-PSのCD₂伸縮振動数を比較したところ、D2-E-PSの方が数cm⁻¹高く、すなわち、結合振動速度が速いことがわかった[6]。一般的に、バルク状態の分子鎖末端近傍には大きな自由体積が存在すると考えられている。そのために、この分子鎖末端における速い伸縮振動が、その大きな自由体積によって分子間相互作用が低下した効果を反映している可能性が考えられる。そこで、検証のためにラベルPSをトルエンに溶解させてFT-IRスペクトルを測定した。トルエン溶液中では、ラベル部位近傍の分子間相互作用がバルク状態とは大きく異なることが予想される。しかしながら、図4.(C)(D)に示すように、バルク状態と比較して振動数がほとんど変化しないことがわかった。このことは、分子鎖末端の速い伸縮振動が、分子間相互作用の影響ではなく、むしろ末端における繰り返し構造の不連続性にもなう、分子内相互作用の低下によるものであることを示している。さらに、真空中で孤立状態にあるスチレンオリゴマーについて密度汎関数法による振動計算を

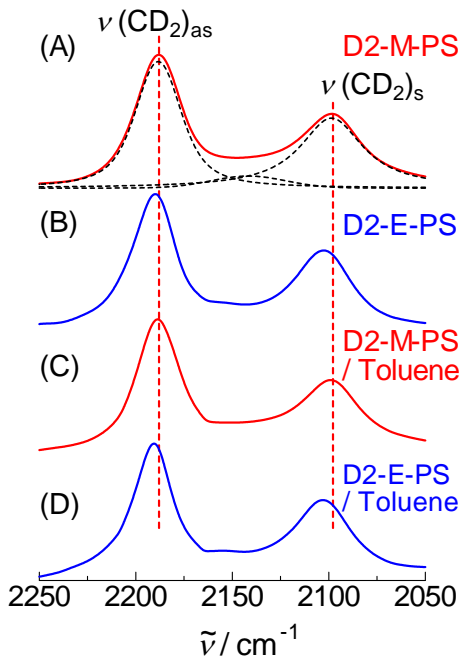


図4. 固体状態における(A) D2-M-PSと(B) D2-E-PS、10 wt%のトルエン溶液中における(C) D2-M-PSと(D) D2-E-PSのFT-IRスペクトル。(A)に示された破線は、波形分離により得られたそれぞれのスペクトル成分を示す。

おこなったところ、末端ユニットにおいてのみ高いCD₂伸縮振動数が得られることがわかった。この結果は、分子鎖末端の速い伸縮振動が、末端における繰り返し構造の不連続性にもなう、分子内相互作用の低下によるものであることを支持している。

(2) “分子鎖末端近傍の領域におけるガラス転移温度”

図1.に示すように、高分子のガラス転移温度(T_g)は数平均分子量の低下にもなう末端濃度の増加におおよそ依存して低下する[1]。このことは、分子鎖末端が可塑剤として作用することで、高分子材料全体の T_g を低下させる作用を有することを示している。それでは、分子鎖末端近傍領域では局所的に T_g は低下しているのだろうか？これを検証するためにラベル部位近傍の T_g 測定を試みた。図5.のようにCD₂の非対称伸縮振動($\nu(\text{CD}_2)_{\text{as}}$)の振動数を温度に対してプロットしたところ、熱量測定で決定された T_g ($T_{g,\text{DSC}}$)付近において明確な屈曲を示すことがわかった。そこで、この屈曲点を $T_{g,\text{FTIR}}$ と定義し、それぞれのラベル部位の近傍領域における局所的なガラス転移温度を反映していると考えた。そうしたところ、D2-E-PSとD2-M-PSでは、 $T_{g,\text{FTIR}}$ にほとんど差が無いことがわかった[7]。このことは、以前の我々の研究で T_g 以上のゴム状態では、分子鎖末端が内部部位と比べて明らかに高いセグメント運動性を示した結果[3]とは異なり、 T_g 付近の温度領域では両者の差がほとんど無いことを示している。近年では、温度低下にもなう隣接する高分子セグメント間に働く動的な協同性が増加すると考えられている[8]。すなわち、この結果は、 T_g 付近の温度領域では隣接するセグメント間に働く協同性が強く、そのために末端セグメントであっても、独立に運動できない状況にあることを示していると考えられる。

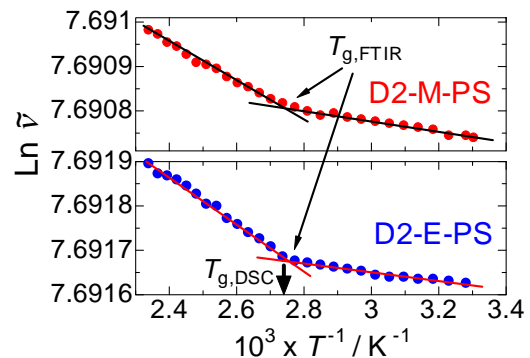


図5. D2-M-PSおよびD2-E-PSのCD₂非対称伸縮振動数の温度依存性。それぞれの屈曲温度を $T_{g,\text{FTIR}}$ と定義した。

<引用文献>

- [1] Fox, T. G. et al. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21*, 581–591.
[2] Kajiyama, T. et al. *Macromolecules* **1997**, *30*, 280–285.
[3] Miwa, Y. et al. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7192–7199.
[4] Miwa, Y. et al. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 1282–1288.
[5] Welp, K. A. et al. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5127–5138.
[6] Miwa, Y. et al. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 126–129.
[7] Miwa, Y. et al. *Polymer* **2015**, *59*, 194–199.
[8] Adam, G. et al. *J. Chem. Phys.* **1965**, *28*, 373–383.

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2件)

Miwa, Y.; Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Kutsumizu, S. “Selective Determination of Glass Transition Temperature and Vibrational Properties at the Chain End of Polystyrene by Fourier Transform Infrared Measurement in Combination with Deuterium-Labeling” *Polymer* (査読有) **2015**, *59*, 194–199.

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.01.021

Miwa, Y.; Udagawa, T.; Urakawa, O.; Nobukawa, S.; Kutsumizu, S. “Rapid Stretching Vibration at Polymer Chain End” *ACS Macro Lett.* (査読有) **2014**, *3*, 126–129.

DOI: 10.1021/mz400628b

[学会発表](計14件)

三輪洋平 “ラベル法による高分子末端の分子運動性の解明” 第64回高分子学会年次大会 2015年5月27日~29日 札幌コンベンションセンター(札幌市)

三輪洋平 “ラベル法およびプローブ法による高分子材料中の局所物性の測定” 粘着研究会第142回(1月度)例会 2015年1月23日 大阪市立工業研究所(大阪市)

加藤宏晃・三輪洋平・沓水祥一 “FT-IRおよびDFT計算をもちいたポリスチレン分子末端の運動性と分子間相互作用の解明” 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 2014年11月29日~30日 中部大学(春日井市)

三輪洋平・浦川理・信川省吾・寺守拓也・平野朋広・沓水祥一 “重水素ラベル法による高分子末端の特性解明” 第63回高分子討論会 2014年9月24日~26日 長崎大学(長崎市)

三輪洋平 “高分子末端のダイナミック

ス” 第149回東海高分子研究会講演会 2014年9月5日~6日 湯ノ山温泉 湯元 グリーンホテル(菟野市)

三輪洋平 “ラベル法による高分子の局所ダイナミックスの選択解析” 第60回高分子研究発表会(神戸) 2014年7月24日~25日 兵庫県民会館(神戸市)

加藤宏晃・三輪洋平・沓水祥一 “FT-IRによるポリスチレン分子末端の運動性と分子間相互作用の解明” 第63回高分子学会年次大会 2014年5月28日~30日 名古屋国際会議場(名古屋市)

三輪洋平・宇田川太郎・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “Rapid Stretching Vibration at the Polymer Chain End” 第63回高分子学会年次大会 2014年5月28日~30日 名古屋国際会議場(名古屋市)

三輪洋平・宇田川太郎・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “高分子末端のダイナミックス” 日本化学会年次大会 2014年3月27日~30日 名古屋大学(名古屋市)

三輪洋平 “Molecular Dynamics at Chain Ends of Polystyrene” 247th ACS National Meeting 2014.3.16–20 Dallas Convention Center (Dallas, USA)

三輪洋平・宇田川太郎・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “ラベル法による高分子末端のダイナミックスの研究” レオロジー討論会 2013年9月25日~27日 山形大学(米沢市)

三輪洋平・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “ポリスチレン末端近傍のガラス転移温度の分子量依存性” 第62回高分子討論会 2013年9月11日~13日 金沢大学(金沢市)

三輪洋平・宇田川太郎・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “同位体ラベル法によるポリスチレン末端の局所ダイナミックス解析” 第62回高分子討論会 2013年9月11日~13日 金沢大学(金沢市)

三輪洋平・浦川理・信川省吾・沓水祥一 “ポリスチレンの末端近傍のガラス転移温度” 第62回高分子学会年次大会 2013年5月29日~31日 国立京都国際会館(京都市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三輪 洋平 (MIWA, Yohei)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号: 10635692

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし