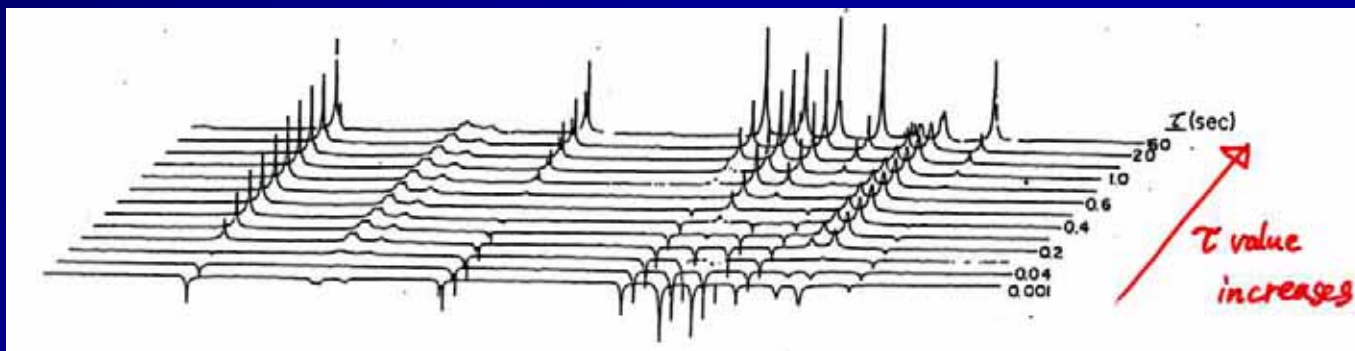
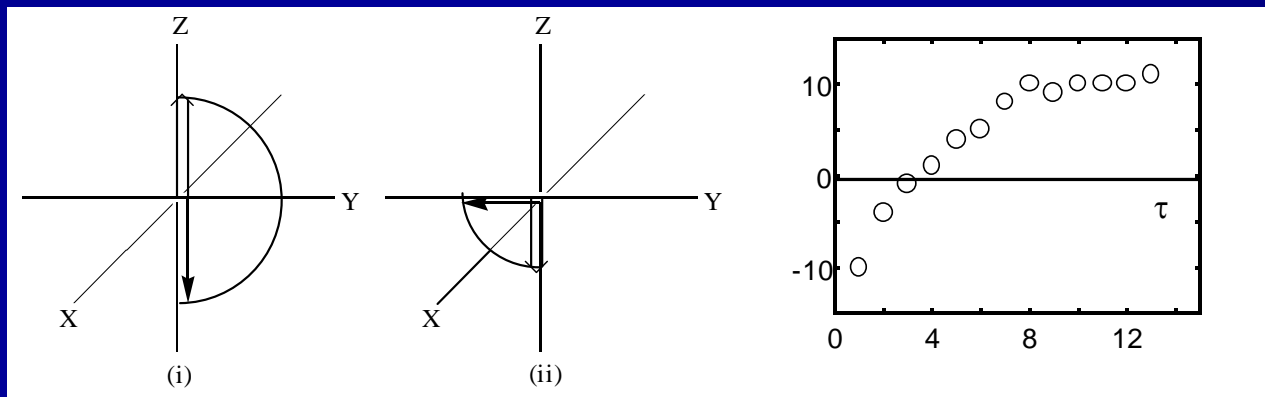


# 反転回復パルス法

$180^\circ - \tau - 90^\circ - \text{積算} - \text{待ち時間}$



スペクトルを並べて書いた例



磁化の緩和の様子

# 理論との比較のために

スペクトル密度関数 $J(\omega)$ は共鳴周波数 $\omega$ の関数

- ・測定周波数(装置)を変えて信頼性をあげる

$J(\omega)$ に含まれる相関時間 $\tau_0, \tau_1, \tau_2$ (DLMモデルの場合)

- ・温度依存性は全て同じと仮定

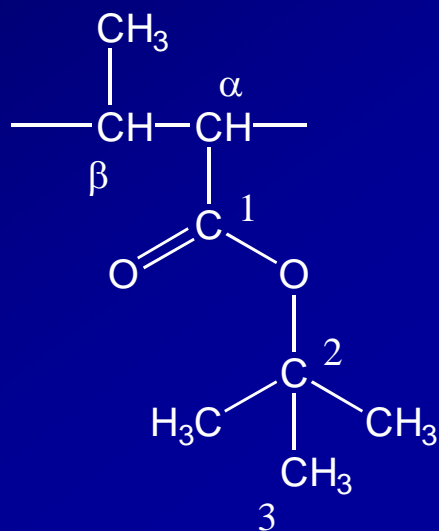
$\tau_0/\tau_1, \tau_1/\tau_2$ を決めればよい

- ・アレニウス型( $E_a$ のポテンシャル)

$$\tau = A \exp(E_a / RT)$$

# 実験例1: PTBMとPTBCの違い

## 側鎖置換基の結合位置 ( $\alpha$ , $\beta$ 位) の違い



poly(*tert*-butyl crotonate)

$\alpha$ 位置換体: poly(*tert*-butyl methacrylate)

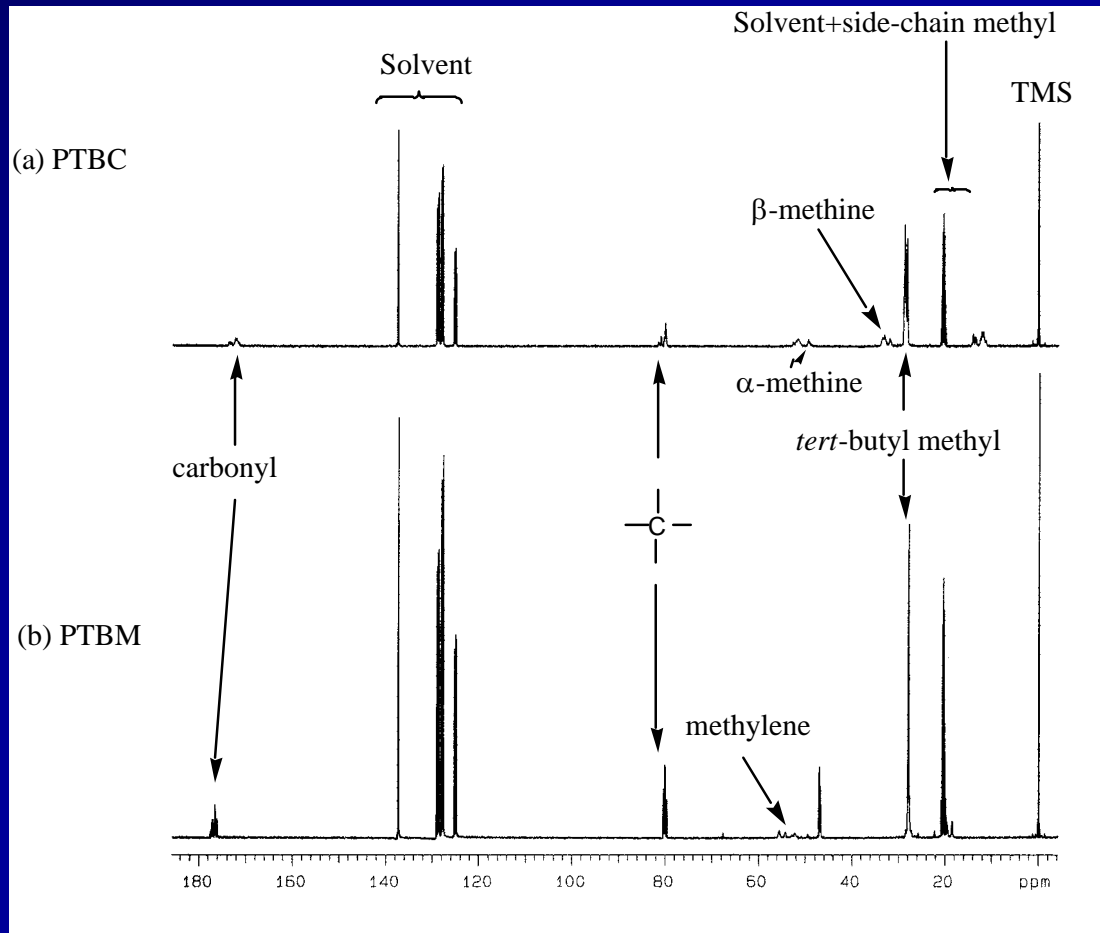
側鎖置換基が主鎖上で交互に結合



非常に大きな**立体障害**

**運動性**にも大きく影響か？

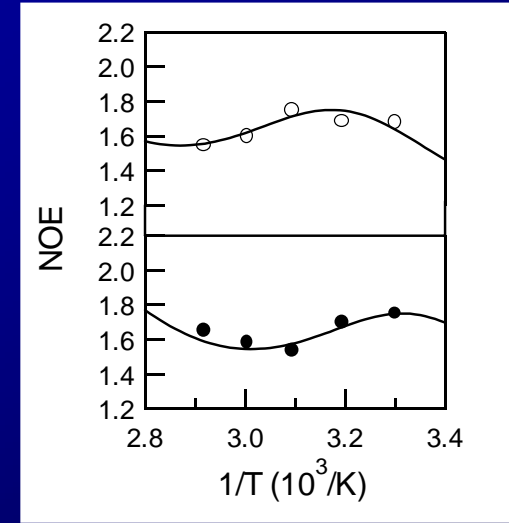
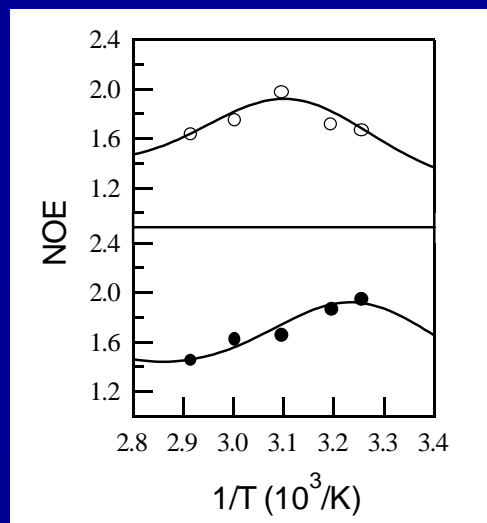
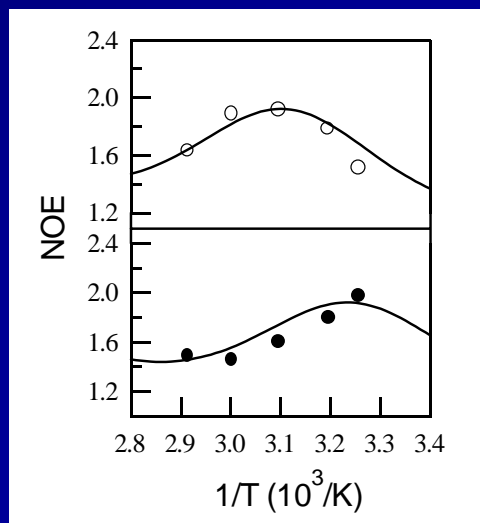
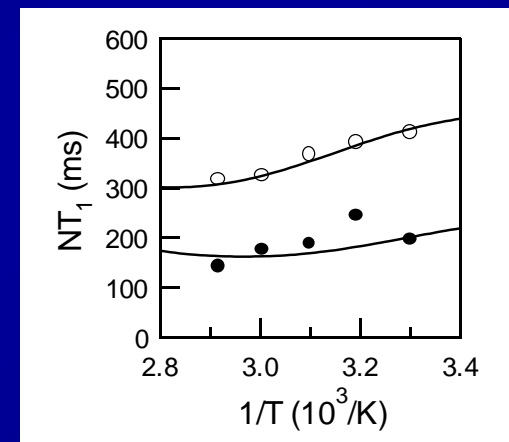
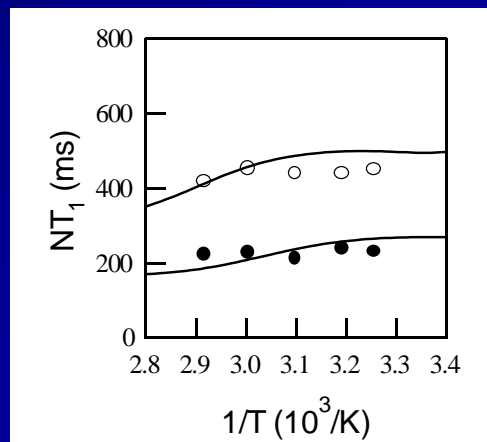
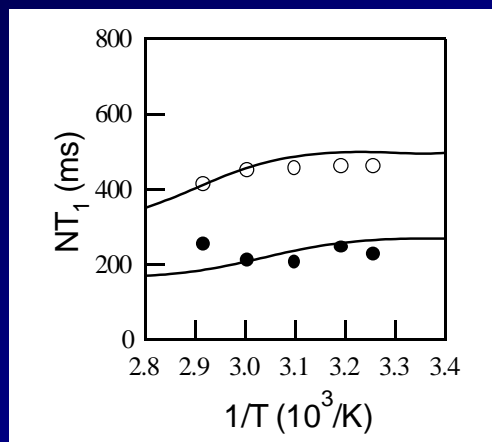
# NMRスペクトル



解析の対象は  
 $^1\text{H}$ の結合した $^{13}\text{C}$

普通の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル

# 主鎖の $T_1$ とNOE



PTBC  $\alpha$ -メチン炭素

PTBC  $\beta$ -メチン炭素

PTBMメチレン炭素

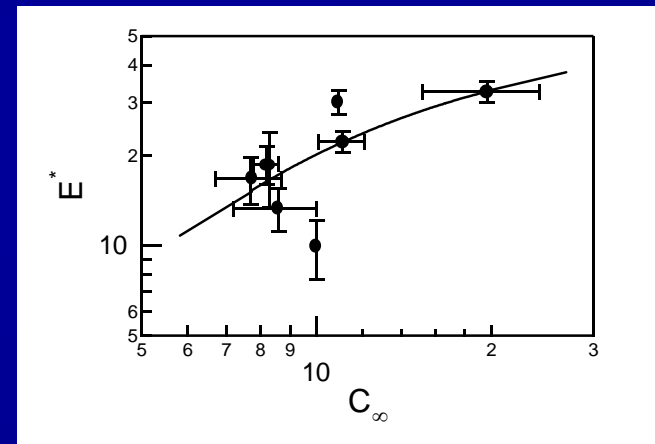
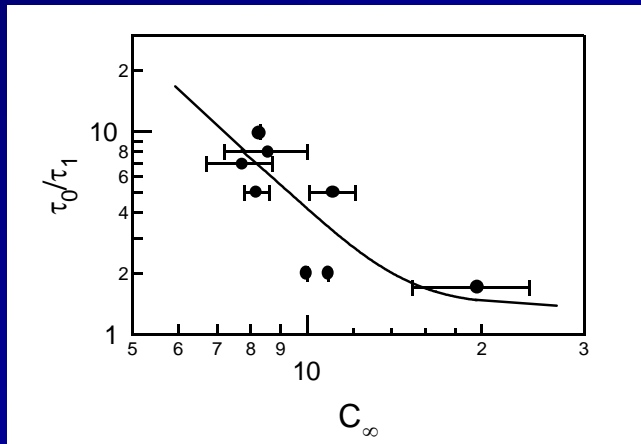
# 主鎖フィッティングパラメータ

	$\tau_0/\tau_1$	$\tau_1/\tau_2$	$E_a$ (kJ/mol)	$10^{15}A$ (s)	$\theta$
PTBC- $\alpha$	1.7	60	38.9	7.4	30.5
PTBC- $\beta$	1.7	60	38.9	7.4	30.5
PTBM	2.0	30	36.4	7.4	30.5

$\tau_0/\tau_1$ と $E_a$ に有意な違いが見られる

# 鎖の静的特性との関係

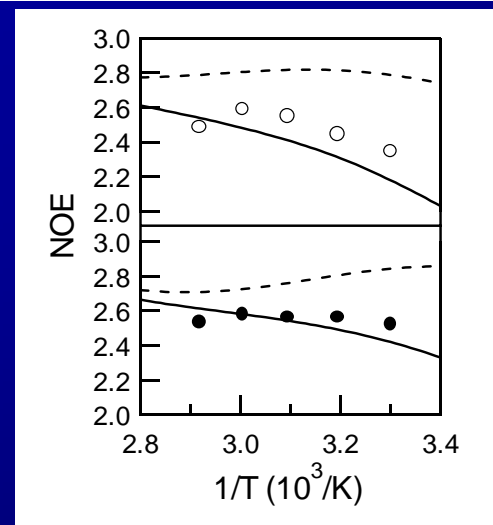
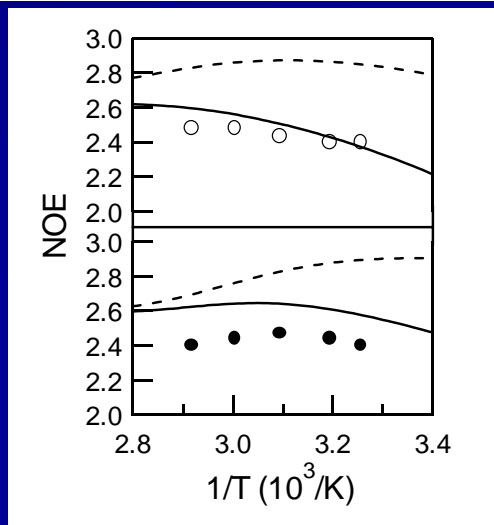
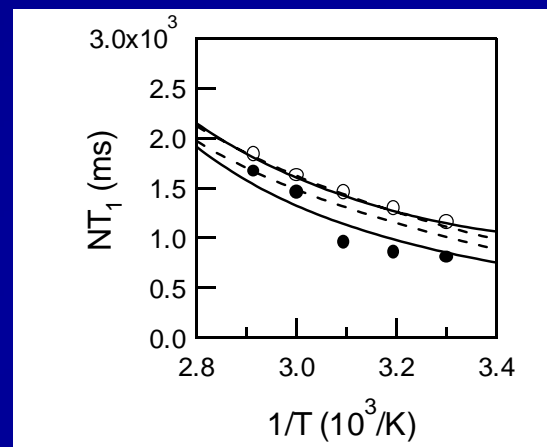
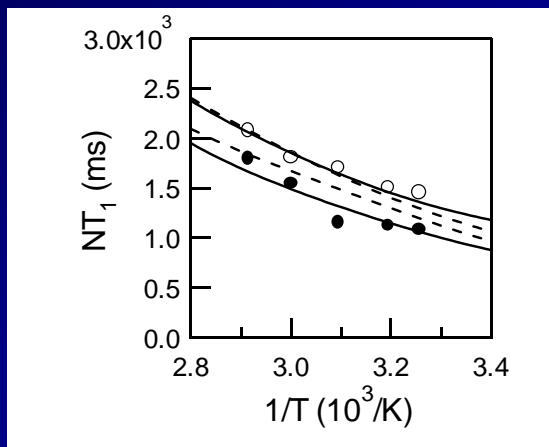
静的剛直性 $C$  と動的剛直性 $\tau_0/\tau_1$ ,  $E^*$



静的剛直性と動的剛直性の間には相関がある

# 側鎖の運動

実線:自由回転拡散  
破線:3サイトジャンプ



PTBCの側鎖メチル

PTBMの側鎖メチル

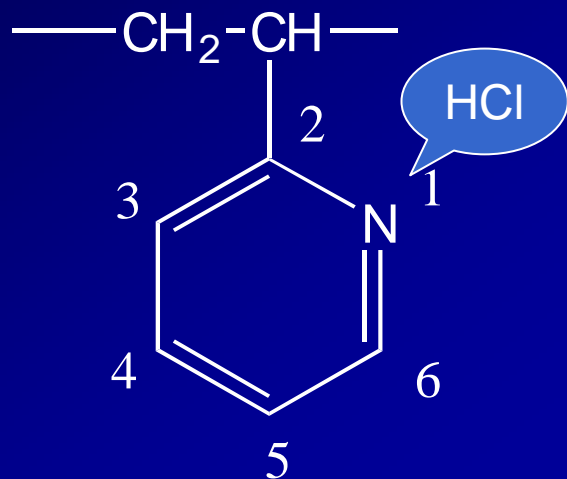


# 側鎖フィッティングパラメータ

	PTBC		PTBM	
	$E_{ir}$ (kJ/mol)	$W_0$ (s <sup>-1</sup> )	$E_{ir}$ (kJ/mol)	$W_0$ (s <sup>-1</sup> )
free rotational diffusion	19.0	$2.60 \times 10^{12}$	20.8	$3.80 \times 10^{12}$
three site jump	15.4	$1.57 \times 10^{12}$	14.0	$7.20 \times 10^{11}$

自由回転拡散のほうが実験結果を再現する  
側鎖先端は自由に運動している

# 実験例2: 電解質化の効果



poly(2-vinylpyridine)

HCl等で容易に電解質化

非電解質高分子と高分子電解質

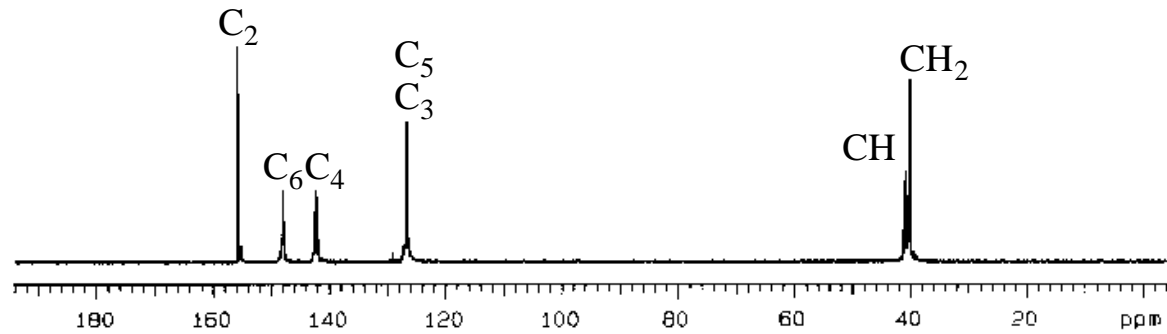


運動性に違いはあるか？

違いを検証するには電解質化によって  
構造があまり変わらないものがBest

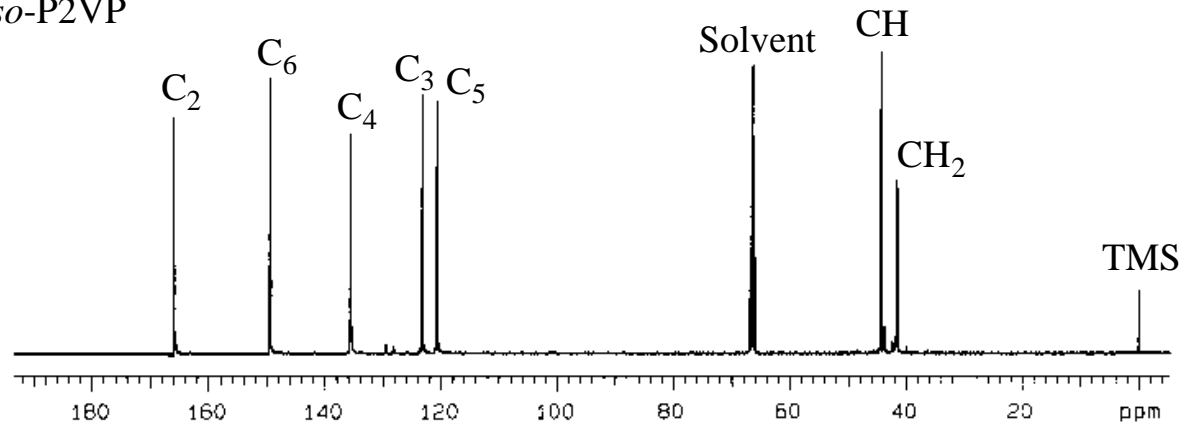
# NMRスペクトル

(a) *iso*-P2VPCl



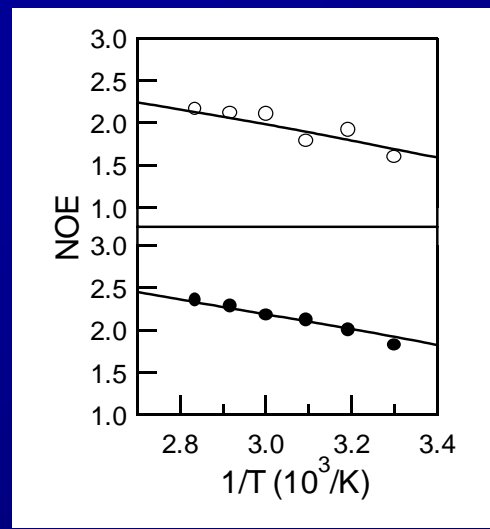
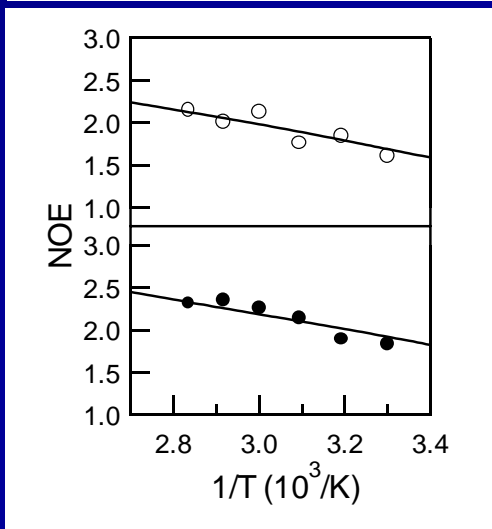
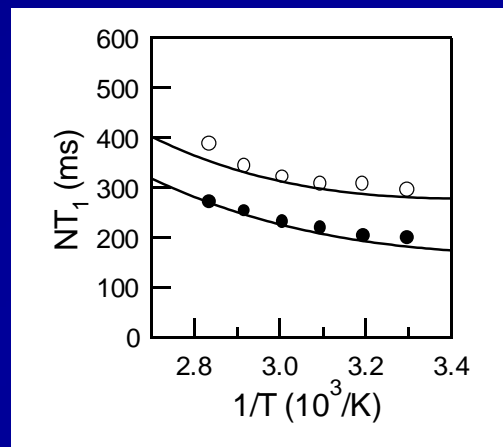
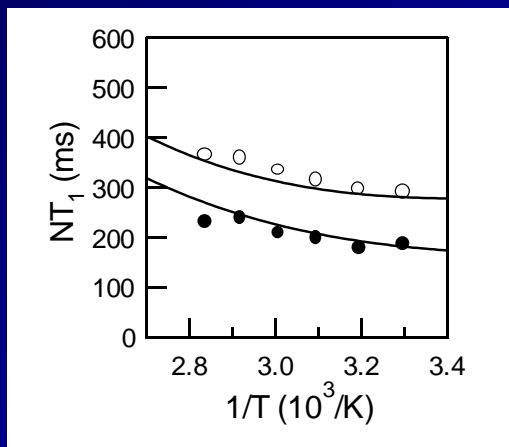
水中

(b) *iso*-P2VP



ジオキサン中

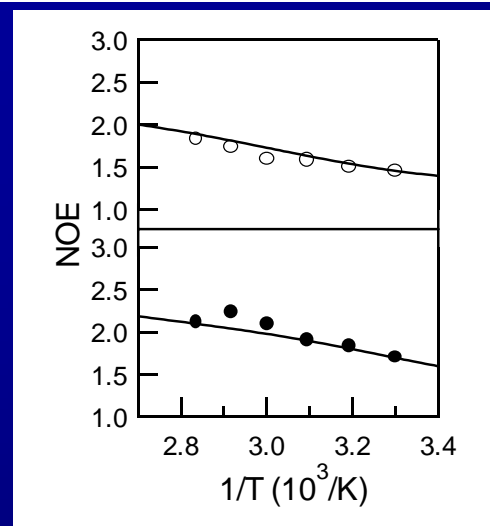
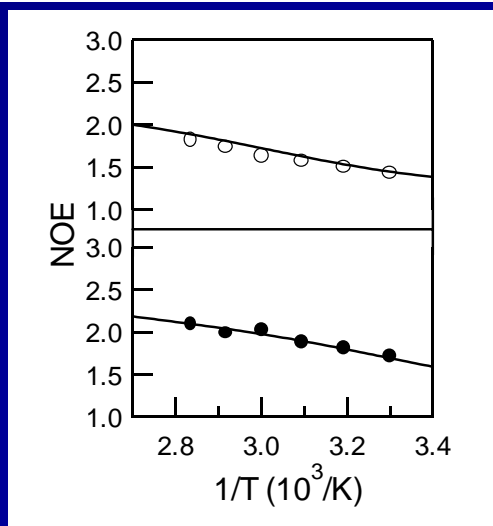
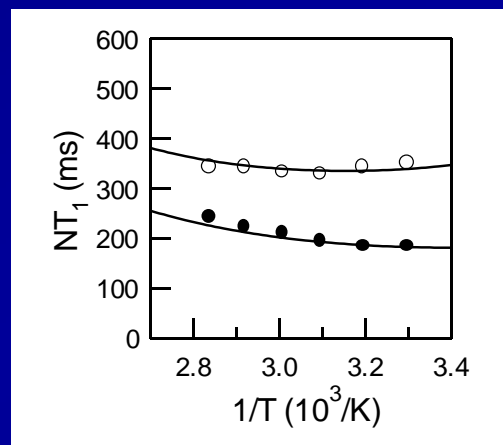
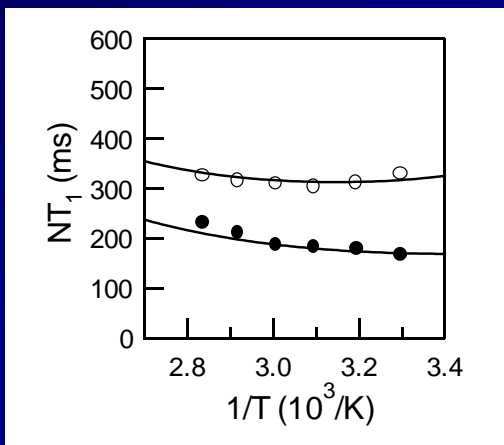
# iso-P2VPCIの主鎖 $T_1$ & NOE



主鎖メチン炭素

主鎖メチレン炭素

# iso-P2VPの主鎖 $T_1$ & NOE



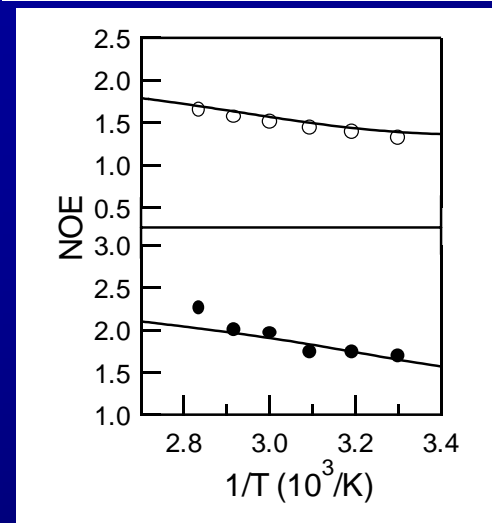
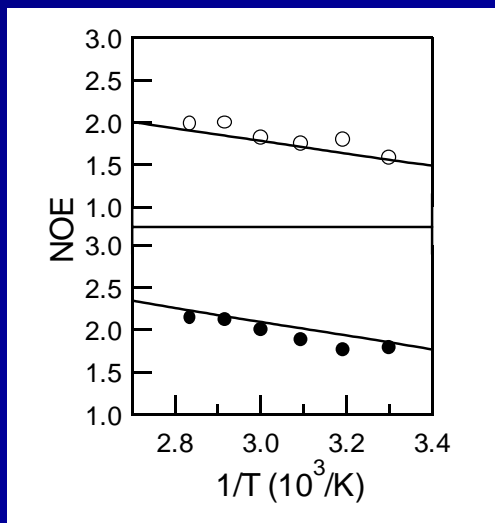
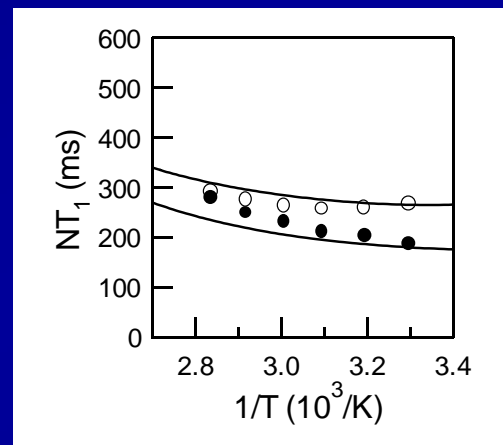
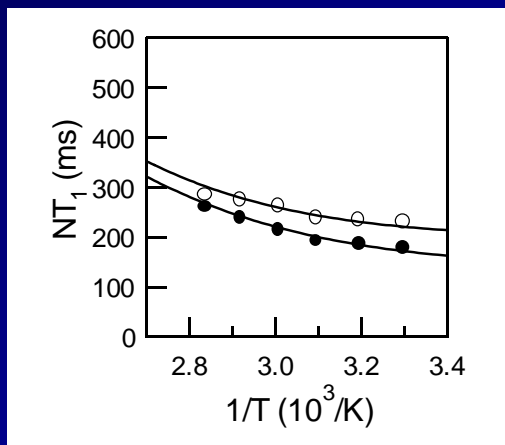
主鎖メチン炭素

主鎖メチレン炭素

# 主鎖フィッティングパラメータ

Samples	<i>iso</i> -P2VPC1		<i>iso</i> -P2VP	
	CH	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>
$\tau_0/\tau_1$	5	5	8	8
$\tau_1/\tau_2$	100	100	100	100
$E_a/\text{kJmol}^{-1}$	18.2	18.2	19.3	19.3
$10^{12}A/s$	0.50	0.50	0.60	0.60
$\theta/\text{deg}$	20.0	20.0	24.0	27.0

# 側鎖 $T_1$ & NOE



P2VPCI (電解質)

P2VP (非電解質)

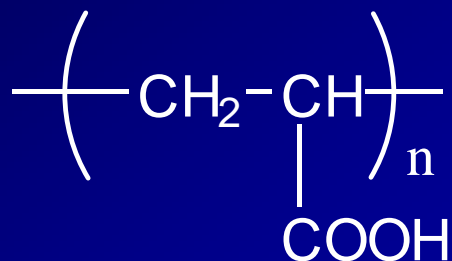
# 側鎖フィッティングパラメータ

	$E_{ir}$ (kJ/mol)	$10^{13}A_{ir}$ (s)	$C$	$\alpha$ (deg.)
<i>iso</i> - P2VPCl	21.0	0.18	1.6	28~30
<i>iso</i> -P2VP	20.0	0.15	2.1	37~39

芳香環の回転振幅に大きな制限



# 実験例3: 電荷密度の効果



poly(acrylic acid)

中和度 $\alpha$ を調整して  
電荷密度が変えられる

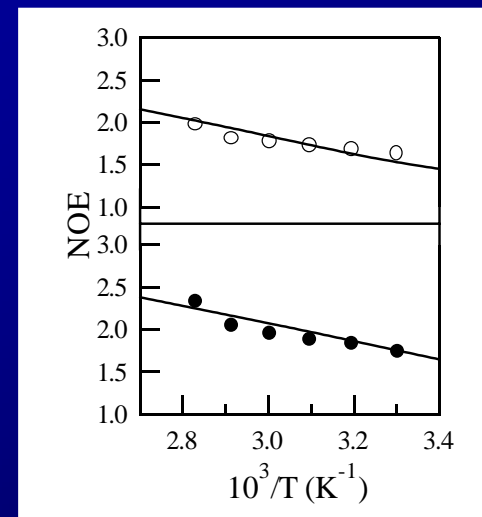
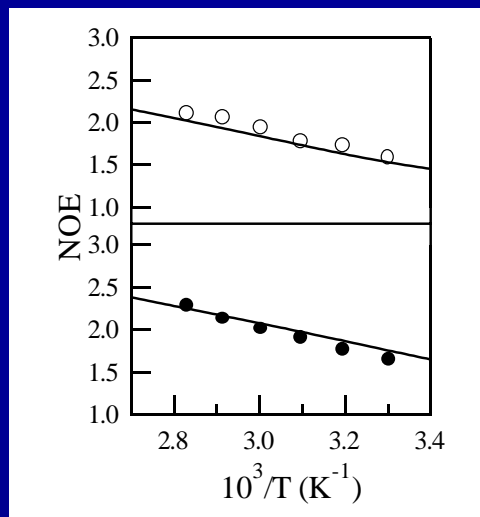
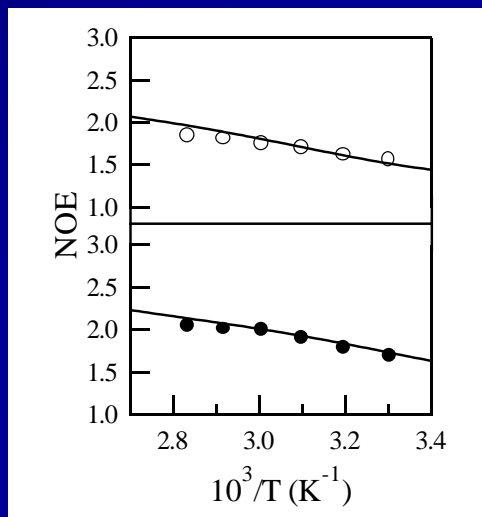
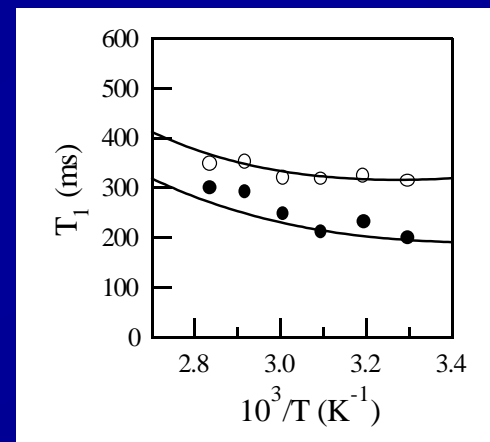
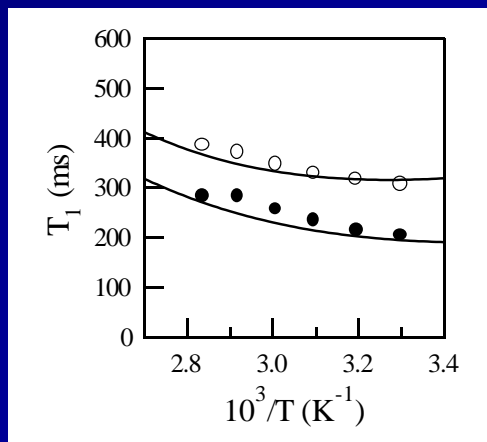
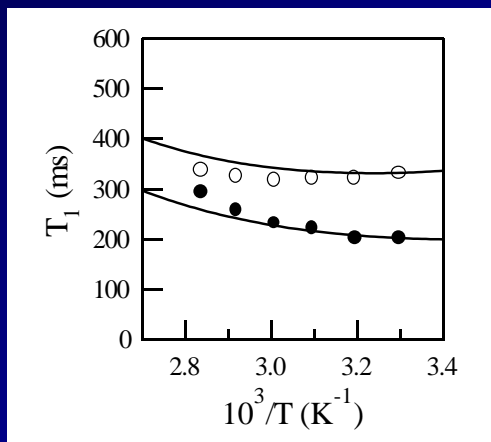
高分子電解質における電荷密度



物理的性質を決める重要な因子  
運動性にも多大な影響？

電荷密度によって構造が不変  
中和度によらず共通溶媒に溶ける

# 電荷密度に対して(主鎖メチン炭素)



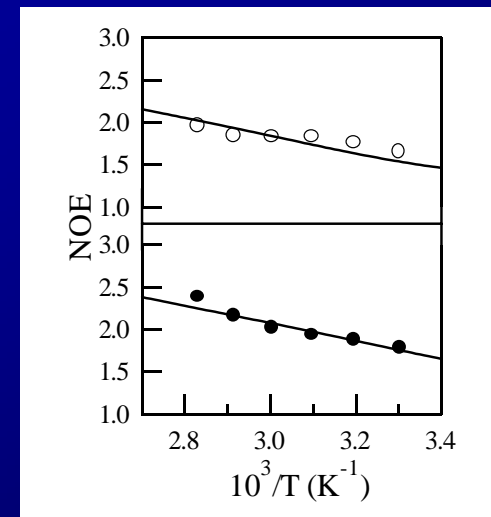
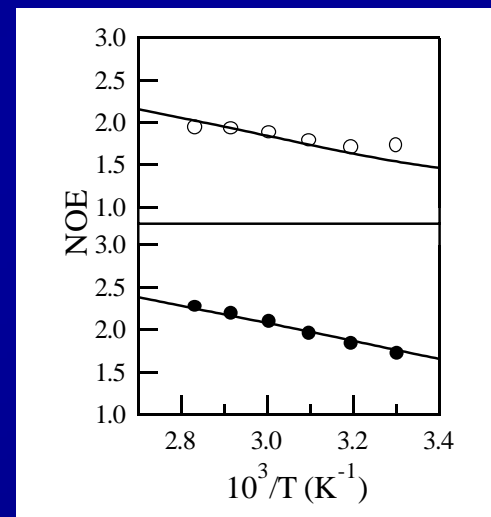
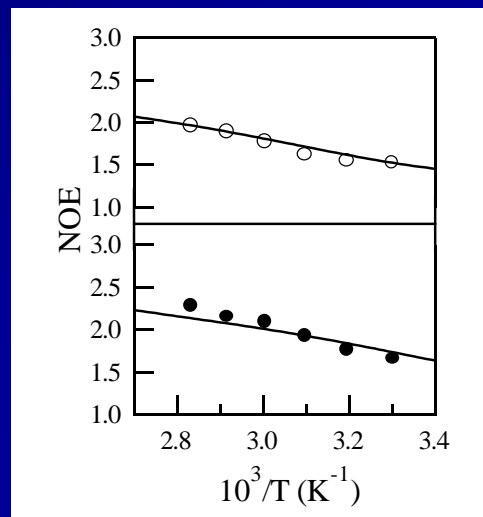
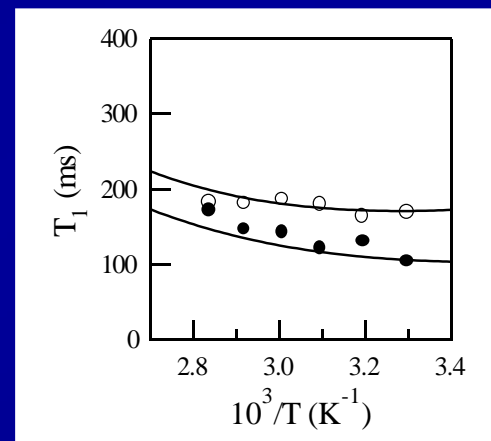
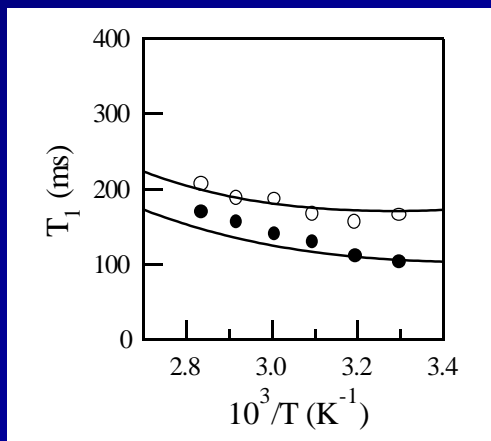
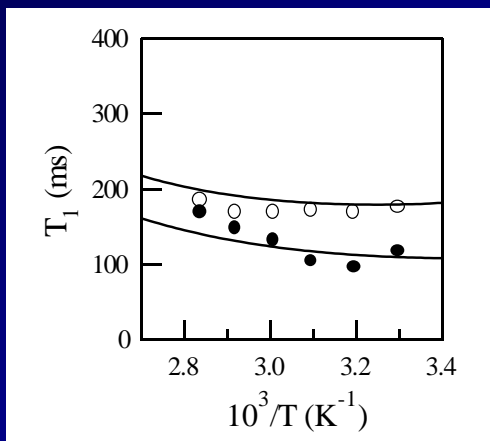
中和度

$\alpha=0$

$\alpha=0.2$

$\alpha=0.8$

# 電荷密度に対して(主鎖メチレン炭素)



中和度

$\alpha=0$

$\alpha=0.2$

$\alpha=0.8$

# フィッティングパラメータ

$\alpha$	0		0.2		0.8	
Groups	CH	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>
$\tau_0/\tau_1$	7	7	4	4	4	4
$\tau_1/\tau_2$	100	100	100	100	100	100
$E_a/\text{kJmol}^{-1}$	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2	19.2
$10^{12}A/\text{s}$	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
$\theta/\text{deg}$	27.0	30.0	27.0	30.0	27.0	30.0