

解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88 [8], 265-270 (2015)

気体をプローブとした高分子のNMR構造解析

吉水 広明^{*†}

^{*}名古屋工業大学大学院工学研究科 愛知県名古屋市昭和区御器所町 (〒466-8555)

[†] Corresponding Author, E-mail: yoshimizu.hiroaki@nitech.ac.jp

(2015年3月3日受付, 2015年3月19日受理)

要 旨

高分子材料の気体輸送特性（気体の溶解・吸着および拡散、透過特性）は、その材料の構造特性と密接な関係にある。気体と高分子材料を共存させた系を対象にさまざまなNMRスペクトルデータを取得して、吸着量の測定から¹²⁹Xe NMR化学シフト値の解析を通じて推し測られる高次構造の詳細や、系内にある気体分子の拡散移動の様態と高次構造との相関などについて精密に検討できる事例を紹介した。

キーワード：高分子, ガラス状態, ゴム状態, 気体輸送特性, NMR分光法

1. はじめに

気体分離能やガスバリア性能などが高性能である高分子材料の開発を志向するうえで、気体輸送特性（気体の吸着・拡散・透過特性）を明らかにするのは重要である。逆の見方をすれば、気体輸送特性は動的な分子状態を含む凝集高次構造を反映するので、気体の振舞いを通じて構造評価が可能になる。われわれは種々の高分子材料の構造特性と気体輸送特性との因果関係を検討するために、NMR法の適用とその優位性を探求している。ここでは、高分子の気体吸着特性について簡単に解説してから、プローブとして気体を用いこのNMRスペクトル観察から高分子固体の構造について詳細に考察できることを、最近の成果を中心に解説する。われわれが提案する気体をプローブとしたNMR法による解析手法の特長の一つは、高分子材料の固体高次構造解析に加え、気体輸送特性という物性に関する知見も同時に取得可能な点である。なお、Xeをプローブとした¹²⁹Xe NMR法による高分子材料の構造解析については既報¹⁻⁴⁾も参照されたい。

2. 高分子-気体系試料のNMR測定を実施するために必要な基本事項

ゴム状高分子の気体輸送特性は液体への気体の溶解・拡散と同じ理論で理解される^{5,6)}が、ガラス状態の場合はその解釈は複雑で未解決である。熱力学的非平衡状態のゆえに余剰自由

体積（未緩和体積）を内包しているガラス状態では、吸着量がHenry則に従う気体に加え、ナノメートル未満の極微細空孔（マイクロボイド：未緩和体積の一部と定義される）に収納されLangmuir吸着式に従うものも存在する、と仮定した二元吸着モデル⁷⁾によって実験事実がよく説明される。**Fig. 1**にポリフェニレンオキサイド（PPO）に対するXeの吸着等温線を典型例として示す。NMRスペクトルのピーク強度は任意単位なので、吸着気体に帰属されるピーク強度を従来法（重量法）で決定された平衡吸着量の値で補正し、NMR法による吸着等温線とした。両者はよく一致しており、NMR法が気体吸着測定へ応用可能なことがわかる。NMR法のみで定量するには遊離気体に帰属されるピークを内部基準として強度補正する方法が提案されるが、**Fig. 2**に例示するように、試料片の設置方向などにより遊離気体のピークは複雑に分裂して多数観測される場合がある。これは主として高分子試料片の体積磁化率の影響が反映された結果と解釈しているが、観測核種にかかわらず起こり得る現象なので注意が必要である。

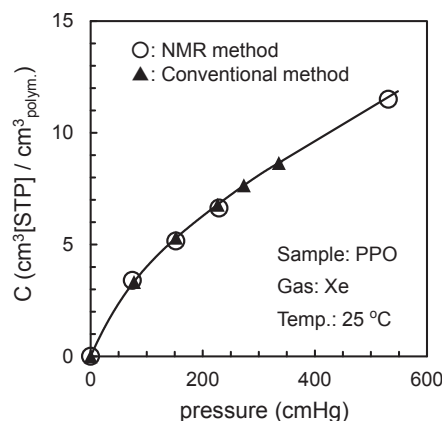


Fig. 1 Xe sorption isotherms of PPO samples at 25°C determined by NMR and conventional (gravimetric) methods.



〔氏名〕 よしみず ひろあき
 〔現職〕 名古屋工業大学大学院工学研究科 准教授
 〔趣味〕 スポーツ観戦（もっばらTVで）
 〔経歴〕 1988年東京農工大学大学院工学研究科高分子工学専攻修士課程修了。1991年東京工業大学大学院理工学研究科高分子工学専攻博士課程修了。同年名古屋工業大学工学部材料工学科助手。1999年助教授。2004年より現職。工学博士。専門：高分子物理化学、膜物性、核磁気共鳴法。