

## Xe-129 NMR および H-1 PFG NMR 法による PMP 結晶相の気体拡散挙動解析

(名工大院・工) 野村 優友, ○吉水 広明

【**緒言**】省エネルギーな気体分離を実現可能という観点から、高分子の膜材料が注目されている。既存膜分離材の多くは完全非晶質体で、これによる分離では、気体拡散経路としての微細孔(分子鎖間隙)のサイズ等に分布があり、これに由来する拡散性の差異に因るので、分離効率が不十分である。これをブレイクスルーする一方法論として、高分子が形成する秩序構造の応用を検討することは重要と考える。高効率かつ高度な分離機能を兼ね備える分離膜(スマートメンブレン; Fig. 1)の創成に向けて、本研究では、アイソタクチックポリ-4-メチルペンテン 1 (以下、PMP と称す)の形成する低密度な結晶相に注目し、種々の NMR 測定を通じてその気体輸送特性の特徴を検討した。

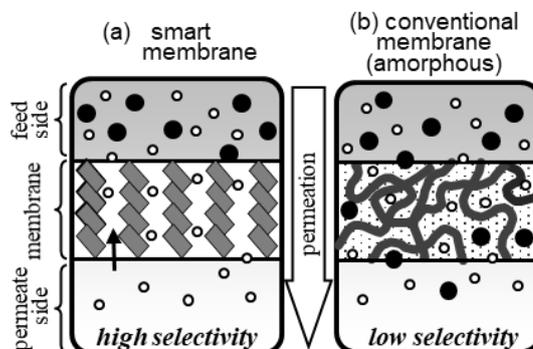


Figure 1  
Schematic representation of smart membrane.

【**実験**】三菱化学株式会社より提供された PMP フィルムの結晶化度は約 36 %だったので、これを PMP36 と称す。PMP36 を適切な温度下で一軸延伸したものを配向サンプルとした。PMP54 は同社から提供された PMP ペレットを 270 °C で熔融プレスした後、氷水で急冷した(膜厚はおよそ 100 μm)。PMP69 は同様に熔融プレスした後、室温まで徐冷して得た。PMP81 は PMP69 を真空下で 200 °C, 24 h 熱処理して得た。(サンプル名の数字は DSC で決定された結晶化度(%)を示している。) X 線回折測定により結晶形態が全て同じであることを確認した。これらの 25, 0, -10 °C における Xe 収着等温線を定容法で得た。収着挙動の詳細な情報を得るために <sup>129</sup>Xe NMR を行った。結晶相の気体拡散異方性を検討するため、配向サンプルを用いて 25, -20, -50 °C における <sup>129</sup>Xe NMR 測定、および 25 °C における CH<sub>4</sub> の自己拡散係数を決定するための PFG <sup>1</sup>H NMR 測定を行った。

【**結果と考察**】低温で且つ比較的低圧力下で得られた <sup>129</sup>Xe NMR スペクトルでは、収着 Xe に帰属されるピークは 2 本に分裂して観測された。この分裂は高結晶化度サンプルでより顕著だったため、結晶・非晶両相に存在する Xe を独立に観測できたと結論される。結晶相に在る Xe の示す化学シフト値は温度依存が小さく、温度によらず拡散経路を安定に供給する性質が指摘される。配向サンプルにおける収着 Xe の <sup>129</sup>Xe NMR 化学シフト値を Fig. 2 に示す。磁場の向きに対して結晶相の配向方向が平行な場合の方が、垂直な場合よりも低磁場に観測された。-20, -50 °C においても同様の結果が得られた。Xe 同士の衝突に起因する化学シフト変化の異方性が指摘されるこの結果は、PMP 結晶が提供するシリンダー状の空孔に Xe が存在し、その移動方向が限定されていることの裏付けとなった。さらに、PFG <sup>1</sup>H NMR 測定から算出した自己拡散係数も平行の方が大きな値となった。PMP 結晶において気体はシリンダー状の空孔に沿って拡散移動していることが証明される。

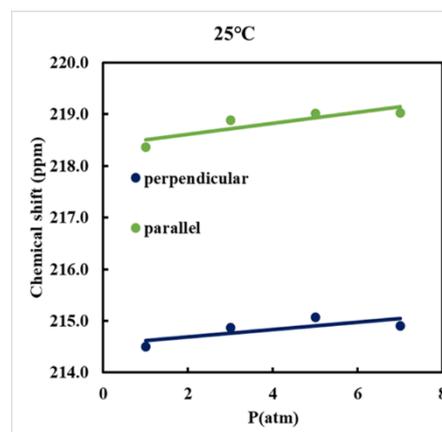


Figure 2 Pressure dependence of chemical shift at 25 °C.

### Characterization of the gas diffusion properties of crystalline phase of poly(4-methyl-1-pentene) by Xe-129 and H-1 PFG NMR

Yusuke Nomura, Hiroaki Yoshimizu (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokisocho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan) Tel: +81-052-735-5272, E-mail: yoshimizu.hiroaki@nitech.ac.jp