

NMR 法による PDMS のアルカンガス収着に伴う分子運動性変化の観察

(名工大院・工) Elsy S. A. Samat, ○吉水 広明

【緒言】我々は、NMR 法の特長を活かして従来法で得られる高分子の気体輸送特性に関する知見を補足し、且つ新たな議論の可能性を検討している。本報告では、NMR 緩和時間から気体収着に伴う高分子鎖の運動性変化を議論するため、市販のシリコンゴム紐を用いて検討を行った。

【実験】直径 1 mm のシリコンゴム紐(以下、PDMS と称す。)を購入し、適切な長さに切断して用いた。気体共存下での NMR 測定を実行するため、テフロン製バルブキャップが付いた耐圧性試料管を使用した。切断した PDMS 試料を適量充填してから十分時間真空引きをしたのち、アルカンガス(methane, ethane, propane, *n*-butane)を約 1 atm になるように導入して、Bruker BioSpin 社製 minispec mq-20 を用いて、種々の温度における ^1H のスピン-スピン緩和時間(T_2 , 20 MHz)を CPMG 法で測定した。

【結果と考察】Figure 1 に得られたデータの一部を示す。試料管内に PDMS のみが存在する(真空下で測定)場合は 2 成分解析で、アルカンガスが共存する場合は 3 成分解析で、実測データを良く再現できた。速い T_2 緩和成分(fast)は分子運動性がかなり低く抑えられた proton が示す値に近く、その組成比は測定温度やガス共存条件で変わらなかったため、PDMS 試料の架橋構造に由来するものと帰属した。一方、最も遅い緩和成分(very slow)は、非常に速い分子運動をしている成分といえ、ガスが共存した場合にしか観測されないことに加え、組成比が温度低下とともに微増したため、ガス由来のものと判断できた。以上より、2 成分解析における遅い緩和成分と 3 成分解析における 2 番目の成分(slow)が、PDMS のセグメント鎖のミクロブラウン運動に対応したものといえる。この値を Figure 2 に Arrhenius plot の形でまとめた。PDMS のみ(真空下)のデータは測定温度範囲にわたり Arrhenius の関係が成り立っており、ミクロブラウン運動が証明される。Methane を共存させた場合ではさほど違いはなかったが、ethane, propane, *n*-butane が共存した場合、長時間側への明確なずれが観測された。NMR 緩和時間の測定により、アルカンガスの収着による PDMS の分子運動の活性化が確認された。

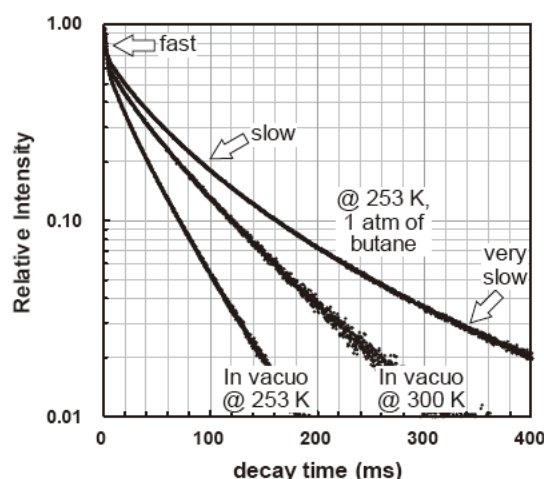


Fig. 1 Proton T_2 decay curves of PDMS.

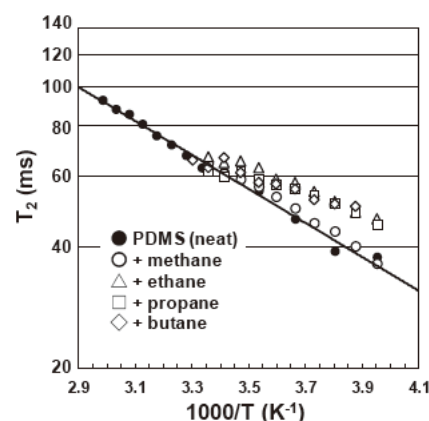


Fig. 2. Arrhenius plot of T_2 of PDMS.

The NMR observation of molecular dynamics change of PDMS by alkane gas sorption

Elsya Syailla Bt Abdul Samat, Hiroaki Yoshimizu (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan) Tel: +81-052-735-5272, E-mail: yoshimizu.hiroaki@nitech.ac.jp