

# 気体拡散挙動からみた高分子のガラス状態 - NMR 法によるデータをもとに

吉水 広明, 神野 哲史, 岡澤 誠裕

## Characterization of the Polymer in Glassy State through Gas Diffusion Behaviors by NMR Spectroscopy

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Hiroaki Yoshimizu, Satoshi Jin-no, Masahiro Okazawa

In this study, the gas transport behaviors of a glassy polymer were discussed from the spectrum width of the gas in the polymer and the self-diffusion coefficient determined by pulsed field gradient (PFG) NMR and  $^{129}\text{Xe}$  NMR methods for the poly(phenylene oxide) (PPO) such as a glassy polymer. The relationships among self-diffusion coefficient,  $^{129}\text{Xe}$  NMR chemical shifts and  $^{129}\text{Xe}$  NMR line width were investigated. Self-diffusion coefficient showed a dependence of Xe concentration, although the NMR signal intensity decayed single-exponentially under each pressure. In other words, the apparent diffusion behaviors were averaging in observation timescale of the order of ms. As a result, it showed the dependence of gas concentration in PPO. In more short time, however, diffusion of the Xe in PPO was not averaging completely.

### < 緒言 >

高分子膜材料を気体分離膜等へ応用するには、膜中での気体拡散挙動の詳細を知ることが重要である。拡散挙動検討の一つに拡散係数の測定が挙げられるが、ガラス状高分子では拡散経路が複雑なこともあり、単純な拡散方程式に基づく拡散係数の算出は正確ではない。一方、磁場勾配パルス(PFG) NMR 法は拡散分子そのものの NMR 信号から自己拡散係数を決定する方法であり、複雑な系において有効な一手段と思われる。本研究ではガラス状高分子中の気体拡散挙動について、PFG NMR 法を適用するとともに、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値及びスペクトル線幅から検討を試みた。

### < 実験 >

ガラス状高分子として、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキサイド) (PPO :  $T_g$  220 )を用いた。PPO 中の Xe と  $\text{CO}_2$  の自己拡散係数を PFG NMR 法で決定した。また、Solid-echo 法によるスピン - スピン緩和時間( $T_2$ )測定を行い、緩和減衰時間 $\tau$ に伴う線幅の変化を観察した。

キーワード : ガラス状態, 気体拡散係数,  $^{129}\text{Xe}$  NMR, PFG NMR, 高分子膜  
よしみず ひろあき, じんの さとし, おかざわ まさひろ

## < 結果と考察 >

$^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値は Xe と高分子との相互作用に起因し、これは両者の時間平均距離に対応付けられるので、系の自由体積を検討できる。系の自由体積の大小で拡散性が一義的に理解される、液体及びゴム状高分子では、Xe の拡散係数は  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値から見積もれる。一方、ガラス状高分子での観測値に二元収着モデルを適用して見積もられる Henry 及び Langmuir サイトの各化学シフト値と拡散係数との間に定量的相関は得られなかった。次に、PFG NMR 測定を行い PPO 中の Xe 原子の拡散挙動を観察した。Figure 1 に 70 °C, 7atm における  $^{129}\text{Xe}$  の NMR 相対信号強度が拡散挙動に基づき減衰する様子を示した (磁場勾配パルスの印加時間  $\delta=1.2\text{ms}$  , 拡散時間

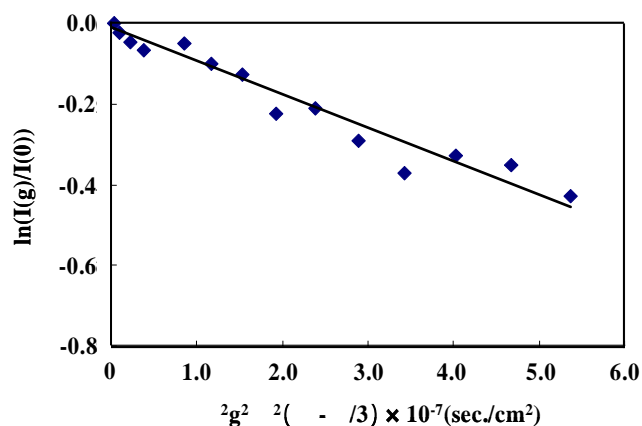


Figure 1 The plots of  $\ln[A(g)/A(0)]$  against  $g^2$  for the  $^{129}\text{Xe}$  in PPO at 70 °C.

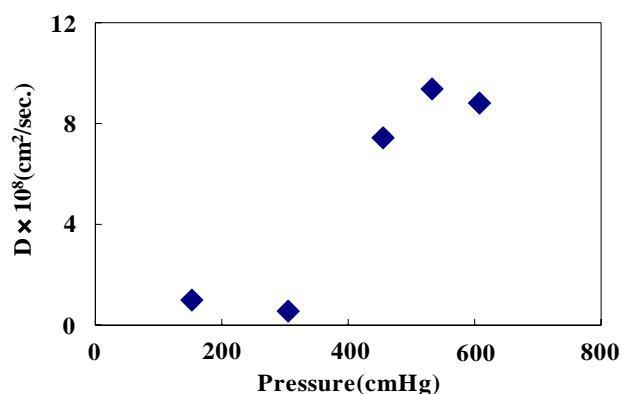


Figure 2 Pressure dependence of Xe self-diffusion coefficient for PPO membrane at 70 °C.

$\Delta=400\text{ms}$  , 磁場勾配パルス強度  $g=0 \sim 1000\text{G/cm}$  ). Figure 1 は単一指数減衰なので、この系における拡散成分は 1 成分である。これは、部分不動化モデルで考えられる Henry 及び Langmuir 各サイトでの拡散が  $\Delta=400\text{ms}$  の間に既に平均化されていることを意味している。Figure 2 に 70 °C,  $\Delta=400\text{ms}$  における自己拡散係数の圧力 (= 濃度) 依存性を示す。ガラス状高分子 - 気体系における気体輸送特性が二元収着並びに部分不動化モデルで説明可能な場合、Henry サイトにおける拡散係数は Langmuir サイトにおけるそれよりも大きく、分率は圧力とともに増える。したがって Figure 2 は、PPO 中を拡散する Xe は少なくとも 400ms の間に Henry・Langmuir 両サイトを頻繁に行き来した結果、平均値としての自己拡散係数が 1 成分としてしか観測できず、これが分率に従い増加したと解釈される。スペクトル線幅の検討結果はこれらの解釈を概ね補足するものであったが、 $T_2$  測定の際に使用した  $\tau$  値は数百  $\mu\text{s}$  のオーダーで、 $\tau$  値とともに線幅は先鋭化した。即ち、数百  $\mu\text{s}$  以下の時間では完全な平均化は起こらないことが明らかとなった。