

ポリ 4-メチル-1-ペンテンの結晶相の気体輸送特性と NMR

吉水 広明, 藤原 弘文, 奥村 佑生

Gas Transport Properties and NMR of Crystalline Phase of Poly(4-methyl-1-pentene)

Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Hiroaki Yoshimizu, Hirofumi Fujiwara, Yuki Okumura

The gas permeability and diffusivity for crystalline parts of poly(4-methyl-1-pentene)(PMP) are lower than those of PMP amorphous one above around room temperature. These findings contradict the relationship between free volume and gas transport properties. In this study, PMP was investigated by permeation and sorption measurements using several membranes with various degree of crystallinity under glass transition temperature. Further, ^{129}Xe NMR measurements were carried out to characterize the inter-chain spaces of PMP, and solid-state high-resolution ^{13}C NMR measurements and Dynamic Mechanical Analysis were performed to clarify the molecular motions of PMP. From the results, the abilities of gas transport in crystalline phase of PMP, and it was pointed out that these properties should be explained by not only free volume but also the local molecular motions.

< 緒言 > ポリ 4-メチル-1-ペンテン(PMP)の結晶形態 型は $7/2$ ヘリックス鎖が正方晶に並び, その鎖間隙にヘリックス軸に沿った直径約 4 \AA のシリンダー状空孔を有する. この特徴を反映して, 非晶相に比べ低密度の結晶相でもこの高分子間隙で比較的小さな気体分子の収着, 拡散, 透過が起こり得る. これまでに室温及びそれ以上の温度における PMP の透過及び収着測定を行ってきたが, 非晶相における透過性及び拡散性が結晶相のものを上回り, 自由体積分率の大小と気体輸送特性の関係とは相反する結果となった. これらの評価は, ガラス転移温度 T_g 以上の温度域で非晶相がゴム状態であるから, 自由体積分率よりも分子鎖の運動性の寄与の方が, 気体輸送特性に大きく反映されているためと思われる. 本研究では PMP の気体輸送特性を詳細に検討する目的で, T_g 以下における気体収着及び ^{129}Xe NMR 測定を行い, Xe 収着に有効な極微小空隙サイズなどとの相関関係を検討した. 更に分子運動性評価も行い, 気体輸送特性の良し悪しを決定する分子構造的要因について, 考察を試みた.

キーワード: ポリ 4-メチル-1-ペンテン, 結晶相, 気体収着特性, 気体拡散特性, ^{129}Xe NMR
よしみず ひろあき, ふじわら ひろふみ, おくむら ゆうき

<実験> 種々の結晶化度を有する PMP サンプルを調製し、これらの気体透過及び収着測定を、室温及びそれ以下の温度域で行った。Xe が存在し得る有効空間の平均サイズを見積もるために ^{129}Xe NMR 測定を行ない、PMP に収着した ^{129}Xe 核の示す NMR 化学シフト値の濃度依存性を解析した。また PMP の局所分子運動性を検討するために動的粘弾性(DMS)並びに ^{13}C NMR 測定を行った。

<結果と考察> PMP54(数字は結晶化度 [%])の Xe 収着等温線を Fig. 1 に示す。温度低下に伴い収着量は増え、等温線は典型的な 2 元収着型になった。Table 1 に解析結果をまとめたが、Langmuir 項の値 (C_H' と b)の温度依存性が Henry 項のそれ (k_D)より著しいのがわかる。次に、種々の Xe 圧力下で ^{129}Xe NMR 測定を行い、PMP に収着した Xe の ^{129}Xe NMR 化学シフト値の濃度依存性を評価した。0 以下では、結晶相及び非晶相における Henry 並びに Langmuir サイト、即ち 3 つの収着サイトが存在すると考えられるが、NMR スペクトル上には収着 Xe に帰属されるピークは単一で対象性の良いものであった。従って NMR 観測タイムスケール内における拡散移動に基づく速いサイト間交換現象から、3 つの収着サイトの平均情報が反映されているといえる。以上を踏まえ、濃度依存化学シフト値から分子鎖間隙に対応するサイズを見積もった。球状または円柱状を仮定して算

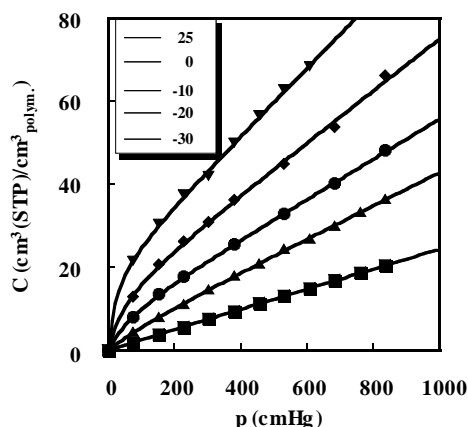


Figure 1 Xe sorption isotherms of PMP54.

Table 1 Dual-mode sorption parameters of Xe for PMP54 at various temperatures

Temp.	$k_D \times 10^2$	C_H'	$b \times 10^3$
0	3.95	3.68	10.1
-10	4.61	8.43	10.9
-20	6.43	13.87	21.4
-30	8.10	20.20	45.9

k_D : $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{polym.}}\text{cmHg}$
 C_H' : $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3_{\text{polym.}}$, b : cmHg^{-1}

Table 2 Diameters, d_s and d_c of PMP samples

Temp.	d_s ()		d_c ()	
	Amorphous	PMP33	PMP80	Crystal
25	(4.7)	4.6	4.6	(4.5)
0	(5.0)	4.9	4.8	(4.7)
-20	(5.0)	5.0	4.9	(4.7)
-50	-.	5.1	-.	-.

出される直径(Table 2: それぞれ d_s , d_c と表現)を、結晶化度 0 及び 100%に外挿して非晶相と結晶相の値も見積もった。これらの値は温度低下に伴い大きくなる傾向を示し、Xe が収着・拡散できる有効体積は、結晶・非晶を問わず僅かながら広がっている。更に結晶相の拡散の活性化エネルギーは非晶相のものより低いことから、非晶相の極微小空隙よりも、シリンダー状に連結した結晶相の分子鎖間隙空間の方がより有効な拡散経路となり得るので、側鎖の分子運動もかなり低下する低温域において結晶相の方が拡散性に優れるようになったと考えられた。