

実施課題名：最大10気圧までの高分子材料－気体系のNMRスペクトルでわかる材料の構造と物性

【背景】(実施課題の背景・目的を簡潔に具体的に記載してください。)

燃料用ガスの製造・運搬・貯蔵や、炭酸ガス回収などの気体制御技術を下支えする諸材料の開発は、今後益々増えると予測される。材料中の気体を直接的にスペクトル観察できるNMR法を駆使した新規分析法の開発・提案は、それによって得られる情報が質・量ともに極めて有用であると期待できるので、世界に先駆けて開発研究を推し進めるべきである。本課題では、ゴム材料内に溶け込んだXeのXe-129 NMRスペクトル取得を軸に、NMR緩和の観測を通じて、拡散移動挙動の正確な評価を目指した。

【実施内容】(別紙の利用報告書に記載してある実施内容を簡潔に具体的に記載してください。)

シリコンゴム試料はひも状に成形された市販品を用いた。圧縮気体共存下での測定を行うため、テフロン製バルブキャップが付いた耐圧NMR試料管を使用した。129Xe NMRスペクトルは、本研究のために試作されたプローブを用いて、室温下で観測した。選択照射実験等も行った。気体Xeの T_1 は数分に及ぶ。材料中のXeのそれは拡散特性に応じて極端に短くなる場合もあるが、拡散性の高いシリコンゴムでは気体Xeの値に近い。よって、 T_1 緩和挙動観察時に系内外のXeの交換現象が加わってくるから、長時間の磁化回復時間を待っている間に、両者の値は平均化されてしまう。結果、両者の値はほぼ同じになった。一方、 T_2 は数桁以上短いのでこの“交換現象”を考慮しなくてもよいといえる。15 sで一つのスペクトルを得る条件で、収着Xeに帰属されるピークの相対強度を、約7気圧のXeを導入した時刻からの経過時間に対してプロットし、円柱状試料への収着過程を近似した式で解析した結果、他の方法で得られたものとほぼ同じ拡散係数が得られた。

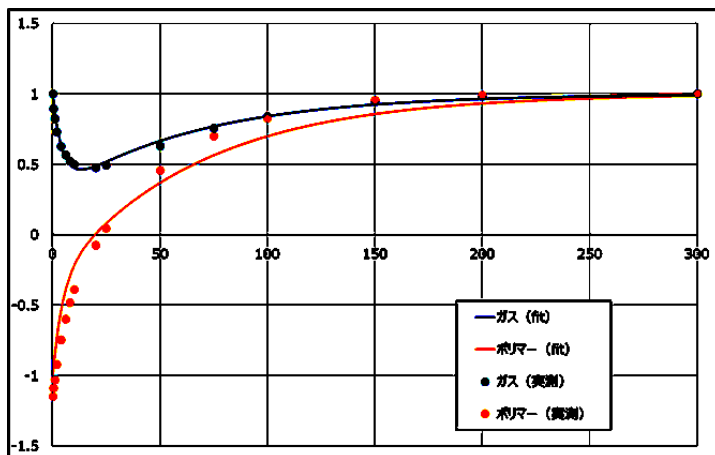


Fig.1 Selective inversion recovery測定の結果。試料内外のXeの交換によって、選択されてないピークも信号強度が変化した。

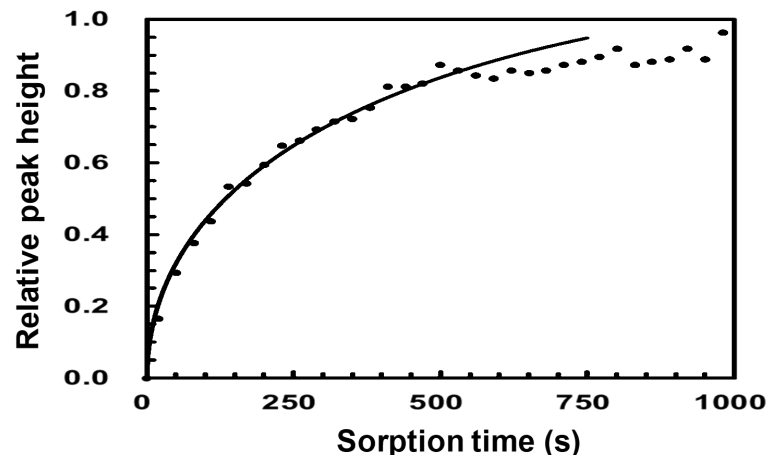


Fig.2 シリコンゴム内のXeに帰属されるピーク強度と収着時間の関係。これを拡散方程式で解析し、Xeの拡散係数値が決定された。

NMR 共用プラットフォーム 最先端利用開発課題
利用報告書

(課題実施者の方へ)

課題選定委員会にて、実施内容のフィードバックを行うため、ご記入下さい。本報告書については、必要な編集・加工を行った上で NMR 共用プラットフォームのホームページにて公開を致します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての発表や資料作成等のご協力をお願いする場合があります。

課題受付番号	PF18-01-R-019		
利用課題名	最大 10 気圧までの高分子材料-気体系の NMR スペクトルでわかる材料の構造と物性		
実施機関名	名古屋工業大学大学院		
実施部署名	工学研究科		
実施責任者管理職名・氏名	職名	准教授	氏名 吉水 広明
実施部署所在地	〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町		
本課題の概要・目的 (字数制限はありませんが 400 字～600 字以内(程度)で お書きください。)	<p>有機高分子材料中へ種々の気体が溶け込んだり、透過したりする性質を見極めることは、材料開発において重要である。試料中へ溶け込んだ気体分子の直接観測を NMR で行えば、そのスペクトルデータから得られる情報は質・量ともに極めて有用である。安全で確実に試料管内の気体圧力と温度を制御しながら多彩な NMR 実験が行える技術開発が主目的で、化学シフト値から得られる材料の構造情報が豊富なキセノンガスを用いた測定体系の確立を目指す。Xe-129 NMR 法は、Xe 原子が入り込んだ極微小空間(ナノメートル未満)の孔径サイズ評価に応用されている。本課題では、試料内に溶け込んだ Xe の Xe-129 NMR スペクトル取得が比較的容易なゴム材料を対象に、試料片の量と形状が NMR の諸データに及ぼす影響の有無強弱について調べる。特に NMR 緩和の観測を通じて、気体分子の拡散移動挙動の正確な評価につなげられるようにする。これらと並行して圧縮気体のより安全な取り扱いを追求していく。</p>		
利用実施時期、及び期間	2019 年 5 月 13 日～2020 年 3 月 31 日 総利用日数： 46 日 <input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・ <input type="checkbox"/> 当初計画変更 (変更理由)		
利用施設 理化学研究所	NMR 装置 (該当部分に ○)	利用装置① (※申請では溶液 600MHz を利用予定としたが、開発中のプローブを使用する実験のため、Cryoprobe の脱着による他研究への弊害を避ける観点から、プローブ交換の容易な固体 600MHz を用いた。) ・() 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、 () 溶液 900MHz、(○) 固体 600MHz、() 固体 700MHz、() 固体 900MHz 利用期間 1：2019 年 5 月 13 日～2019 年 5 月 19 日 利用期間 2：2019 年 7 月 25 日～2019 年 7 月 28 日 利用期間 3：2019 年 9 月 17 日～2019 年 9 月 23 日 利用期間 4：2019 年 9 月 30 日～2019 年 10 月 6 日 利用期間 5：2019 年 12 月 2 日～2019 年 12 月 8 日 利用期間 6：2020 年 1 月 20 日～2020 年 1 月 26 日 利用期間 7：2020 年 3 月 9 日～2020 年 3 月 15 日	

		<p>利用装置②</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ () 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、() 溶液 900MHz、() 固体 700MHz、() 固体 900MHz <p>利用期間 1 : 20 年 月 日 ~ 20 年 月 日</p>
	立体構造解析 パイプライン	<ul style="list-style-type: none"> ・ 発現確認 : 利用回数 回 ・ フォールド判定 : 利用回数 回 ・ 大量調製 : 利用回数 回 ・ 精製試験 : 利用回数 回 ・ 多種変異体 : 利用回数 回 ・ SiCode : 利用回数 回
その他の 利用施設		<p>※4 NMR 施設以外の装置、支援などを利用した場合は記載してください</p> <p>名古屋工業大学 産学官金連携機構 設備共用部門が保有する NMR 装置も利用した。</p>
成果の 概要	<p>実施内容 (字数制限はありませんが 400 字～800 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>※申請書との整合性にご配慮ください。</p> <p>シリコンゴム試料はひも状に成形された市販品を用いた。圧縮気体共存下での測定を行うため、テフロン製バルブキャップが付いた耐圧 NMR 試料管を使用した。¹²⁹Xe NMR スペクトルは、本研究のために試作されたプローブを用いて、室温下で観測した。選択照射実験等も行った。また、名工大の装置を用いた実験では、PFG 法なども実施した。</p> <p>高分子材料の気体輸送特性について論じる上で重要なポイントの一つは、気体分子が系の内外で動き続けていることである。つまり、十分な時間が経過すれば材料中の気体と系外の気体が入れ替わる。したがって、観測のタイムスケールと注目する物性との相性を念頭に考察をしなければならない。具体例の一つは、T_1 と T_2 である。気体 Xe の T_1 は数分に及ぶ。材料中の Xe のそれは拡散特性に応じて極端に短くなる場合もあるが、拡散性の高いシリコンゴムでは気体 Xe の値に近い。よって、T_1 緩和挙動観察時に系内外の Xe の交換現象が加わってくるから、長時間の磁化回復時間を待っている間に、両者の値は平均化されてしまう。結果、両者の値はほぼ同じになった。一方、T_2 は数桁以上短いのでこの“交換現象”を考慮しなくてもよいといえる。15 s で一つのスペクトルを得る条件で、収着 Xe に帰属されるピークの相対強度を、約 7 気圧の Xe を導入した時刻からの経過時間に対してプロットし、円柱状試料への収着過程を近似した式で解析した結果、他の方法で得られたものとほぼ同じ拡散係数が得られた。T_1 値を考慮すると、非常に短い繰り返し時間を設定したにもかかわらず、比較的定量性のある結果が得られた事実は、このデータに“交換現象”が反映されていないことを意味していると考察された。本研究で行っている測定では固体様試料片と圧縮気体を耐圧試料管に封入しているから、磁場ロックやシム調整は行えないし、試料管のスピンングは無意味である。すなわち、測定試料調製の段階で正確な T_2 値を求めることは不可能な操作をしている。とはいえ、得られるスペクトルの線幅は、定性的には拡散特性に依存して変化しているような結果が多数得られた。これらの結果は収着気体の NMR 観察から、高分子材料の構造情報に関する様々な議論が展開可能なことを示している。</p>

<p>本課題により得られた成果と当初目標との比較</p> <p>(字数制限はありませんが400字～800字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>本課題で得られたスペクトルから、試料内に存在するXeの示す化学シフト値は、既報の値と一致しており、用いたシリコンゴムの密度を推定できるものであった。また、使用した市販の耐圧NMR試料管の性能は満足するものであり、約10気圧のXeを導入しても安全にNMR測定が行えることが確認でき、これらの成果から当初目的の一部は達せられた。一方、緩和時間測定もおおむね正確に実行できたが、試料片の形状やサイズを適切なものにしないと、目的とする試料内に存在するXeの値を決定できないことがわかり、今後の課題点を明確にすることができた。試料管のサイズ変更は基本的にできないので、試料片のサイズ変更もまた限界がある。Xeの拡散性を温度によって制御し、目的とする緩和時間等の値を決定する方法が提案され、温度可変測定を可能にするプローブの改良を待つところである。さらに、緩和時間測定を応用して、試料片内外のXeの交換現象を加味した解析から、拡散係数など諸値の決定を目的としたが、これにはさらなる理論的裏付けが必要であることがわかり、本課題で得た結果の試行解析を継続中である。</p>
<p>成果発表</p>	<p>※本課題利用による論文・学会発表・特許(出願中含む)等で本事業に関連する謝辞を記載頂いた成果について、可能な範囲で記載して下さい。</p> <p>(謝辞の記載例【英文】: <i>The NMR experiments were performed at (機関名) of NMR Platform supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan.</i></p> <p>【和文】: 本研究のNMR測定は、文部科学省先端研究基盤共用促進事業「NMR共用プラットフォーム」の(機関名)を利用しました。)</p> <p>1. [学会発表] “ゴム材料中の気体のNMR情報からわかる構造と物性”, 吉水広明(名工大院工), 高橋雅人(理研), 堤遊(ブルカージャパン), 第58回NMR討論会(2019.11, 川崎市コンベンションホール)</p>
<p>今後の展開</p> <p>(字数制限はありませんが300字～600字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>※特に、本課題により得られたNMR技術を用いた応用について</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Xe以外の気体を用いた各種測定も可能とすれば、材料開発における応用範囲が大幅に広がる。 2. 試料片の出し入れが容易な試料管や、圧縮気体導入の安全で容易な方法を考案・導入すれば、ルーチン測定の迅速化などが促進し、応用分野を広げられる。 3. より安全で高耐圧な試料管を開発・作製できれば、研究対象をさらに広げられる。

<p>社会・経済への波及効果の見直し (字数制限はありません 300 字～600 字以内(程度)でお書きください。)</p>	<p>例えば、水素カーの開発には、高圧水素に曝される諸材料の耐性などを詳しく調査する必要があり、本課題の目指す発展先となり得る。他にも、天然ガス等の製造・運搬・貯蔵にかかわる諸材料や、炭酸ガスの回収技術などにかかわる諸材料の研究・調査ニーズは、今後ますます増えていくはずである。これらに応え得る確かな分析技術の提供は、社会・経済へ大いなる波及効果があると予測できる。</p>
<p>利用における感想 (改善要望等を含む) 利用周辺環境に関する希望</p>	<p><i>※本施設を利用して良かった点、改善してほしい点、提案事項など、施設利用の感想を記載してください。なお複数機関の利用の場合は、どの施設に対する感想かも明記して下さい。</i></p> <p>圧縮気体試料専用プローブの作製ならびに測定を丁寧且つ忍耐強く実行し、成果創出に多大な貢献をして頂き、感謝します。圧縮気体を封入した試料管の用意は名工大にて行いましたが、測定の安全性が確認できたので、理研内で試料調製が可能になれば、実験効率が良くなると思います。</p>
<p>今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待</p>	<p>自社研究機関では実施し難いが、合成高分子材料等のメーカー/ユーザーのニーズに応えられる、本課題で提案したような特殊測定の拠点として発展することを期待する。</p>
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p><i>※特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前に利用機関先の課題担当者にご相談ください。</i></p> <p>() あり : (○) なし</p> <p>「あり」の場合理由 :</p>
<p>その他</p>	<p>(上記の項目以外でご意見等お願いします。)</p>