

## 実施課題名: 最大10気圧までの高分子材料-キセノン系の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、炭酸ガス回収などに不可欠な気体制御技術を下支えする諸材料の開発は、今後益々重要度を増すと予測される。材料中の気体を直接的にスペクトル観察できるNMR法を活用した分析法は、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ので、世界に先駆けて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、材料の構造特性と気体拡散移動挙動の相関関係を考察した。

## 【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(市販品)を使用した。Xe-129 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。バルブキャップを緩めない限り、3か月を超す保存期間を経てもスペクトルに変化はみられなかった(Fig. 1)。これにより、試作プローブの性能と市販試料管の耐圧性能の安定性が確認できた。

気体Xeの $T_1$ は数分に及ぶため、ピーク強度の定量精度を保證するには繰り返し時間を長時間にしなければならないが、実用面を優先した短時間の設定条件であっても、材料中のXe(収着Xe)の線幅や化学シフト値に影響は無い。アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)は、共重合組成比でガラス転移温度や気体透過・拡散特性が変わる。さまざまな共重合組成と測定温度で得られた収着Xeのピーク線幅を、ガラス転移温度を基準とした温度で整理したところ、良い相関が認められた(Fig. 2(A))。これによりゴム分子の運動性が議論できる。また、温度は室温に固定したが、拡散係数値と収着Xeの化学シフト値もよい相関を示した(Fig. 2(B))。

低磁場側のピークが収着したXeに、高磁場側ののが気体Xeに、それぞれ帰属される。  
3か月を超す保存期間を経てもスペクトルは変わらない。

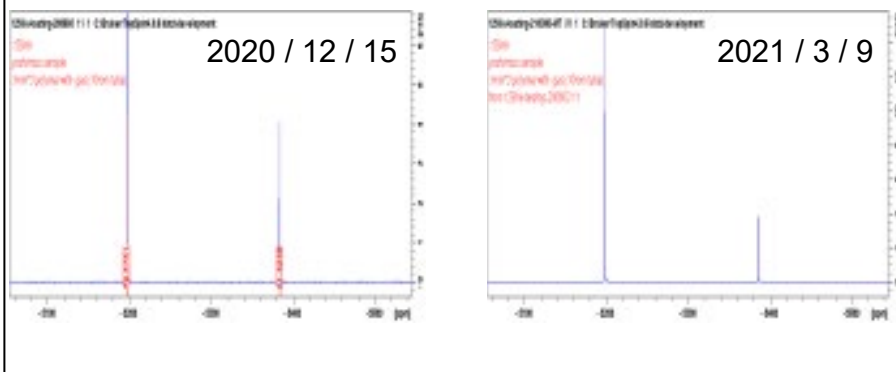
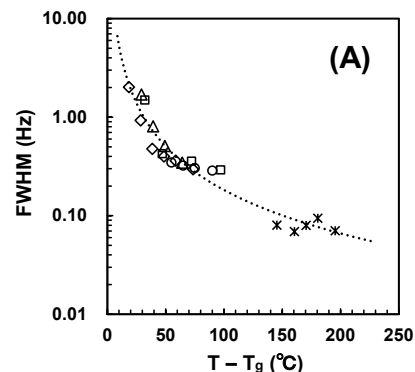


Fig.1 市販の耐圧試料管に、シリコンゴムと約7気圧のXeを共存させて室温化で観測された、Xe-129 NMRスペクトル。

ゴム材料の分子運動性と収着Xeのピーク線幅には相関が認められる。



ゴム材料のXe拡散係数と収着Xeの化学シフト値には相関が認められる。

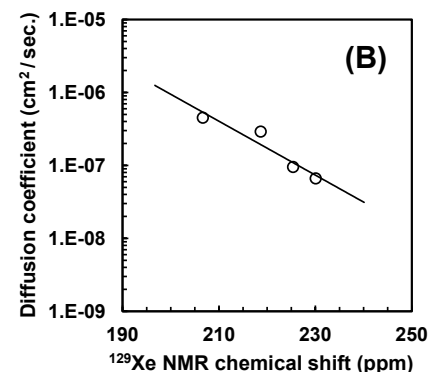


Fig.2 いろいろなNBRゴムへ収着したXeの、(A)線幅とガラス転移温度を基準とした温度との関係、及び(B)拡散係数と化学シフト値の関係。

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	PF20-01-R-027		
利用課題名	最大 10 気圧までの高分子材料-キセノン系の 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	工学系研究科		
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>有機高分子材料の気体収着特性や気体拡散特性などは、今後の材料開発において重要である。材料中に存在する気体を直接的に NMR 観測すれば、そのスペクトルデータには、材料の構造特性と気体収着・拡散特性との相関関係を解明する上で、豊かかつ有用な情報が含まれる。試料管内の気体圧力と温度を安全に制御しながら多彩な NMR 実験が行える技術開発が本課題の主目的である。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(Xe)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 NMR 測定を実施し、スペクトルから得られる情報と、材料の構造並びに気体拡散特性の相関関係を評価して、材料と共存している気体の NMR スペクトル観察の有効性を調査する。平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	<p>2020 年 4 月 1 日～2021 年 3 月 31 日</p> <p>総利用日数： 14 日</p> <p><input checked="" type="checkbox"/>当初計画どおり・<input type="checkbox"/>当初計画変更 (変更理由)</p>		
利用施設 理化学研究所	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <p>・( ) 溶液 600MHz、( ) 溶液 700MHz、( ) 溶液 800MHz、 ( ) 溶液 900MHz、(○) 固体 600MHz、( ) 固体 700MHz、( ) 固体 900MHz</p> <p>利用期間 1：2020 年 12 月 14 日～2020 年 12 月 20 日 利用期間 2：2021 年 03 月 08 日～2021 年 03 月 14 日</p>	
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>		

<p>成果の概要</p>	<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(市販品)を使用した。<sup>129</sup>Xe 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。バルブキャップを緩めない限り、3 か月を超す保存期間を経てもスペクトルのピーク線幅や化学シフト値には全く変化はみられず、ピーク強度比も概ね同等といえた。こうした観測事実から、使用したプローブの性能並びに市販試料管の耐圧性能の安定性が確認された。</p> <p>気体 Xe の T<sub>1</sub> は数分に及ぶため、ピーク強度の定量精度を保証するには繰り返し時間をかなり長く設定しなければならないが、実用面を優先した短時間の設定条件であっても、材料中の Xe(収着 Xe)の線幅や化学シフト値に影響は無いと考えてよい。アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)は、共重合組成比を変えると、軟化温度の目安となるガラス転移温度や気体透過・拡散特性が変わる。さまざまな共重合組成の NBR を対象に、いろいろな温度で Xe-129 NMR スペクトルを観測した。収着 Xe に帰属されるピークの線幅を、ガラス転移温度を基準とした温度で整理したところ、良い相関が認められた。この相関は、ゴムの分子鎖セグメントのマイクロブラウン運動の解釈とよく似ているので、収着 Xe の NMR データからゴム分子の運動性が議論できることを示唆している。また、室温下でのデータを、Xe 拡散係数の値と収着 Xe の化学シフト値で整理したところ、これも良い相関を示した。分子鎖セグメントが激しいマイクロブラウン運動状態にあるゴム材料では、Xe が入れる微小空間は時々刻々生成消滅を繰り返しているはずで、その孔径サイズ評価は無意味と考察されるが、時間平均としての意味合いが気体拡散特性に表れていると解釈できる。つまり、ゴム材料に収着した Xe が示す化学シフト値は、微小孔サイズではなくバルク密度に対応するといえる。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 (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(収着 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、目的とする収着 Xe の値を決定できないこと、ならびにゴム試料では比較的長時間の測定とせざるを得ないことがわかった。ただし、ピーク線幅や化学シフト値は緩和時間測定よりも測定条件の制約が少なく、比較的短時間でデータとすることが可能である。そしてこれらは、ゴム材料の動的構造特性と気体の収着・拡散特性との相関関係を検討する上で、有用であることが確認できた。</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>今後の展開  (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><b>※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</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>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げられる。</li> <li>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。</li> <li>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。</li> </ol>
<p>社会・経済への波及効果の見通し  (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><b>※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。</b></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><b>※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。</b></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>