

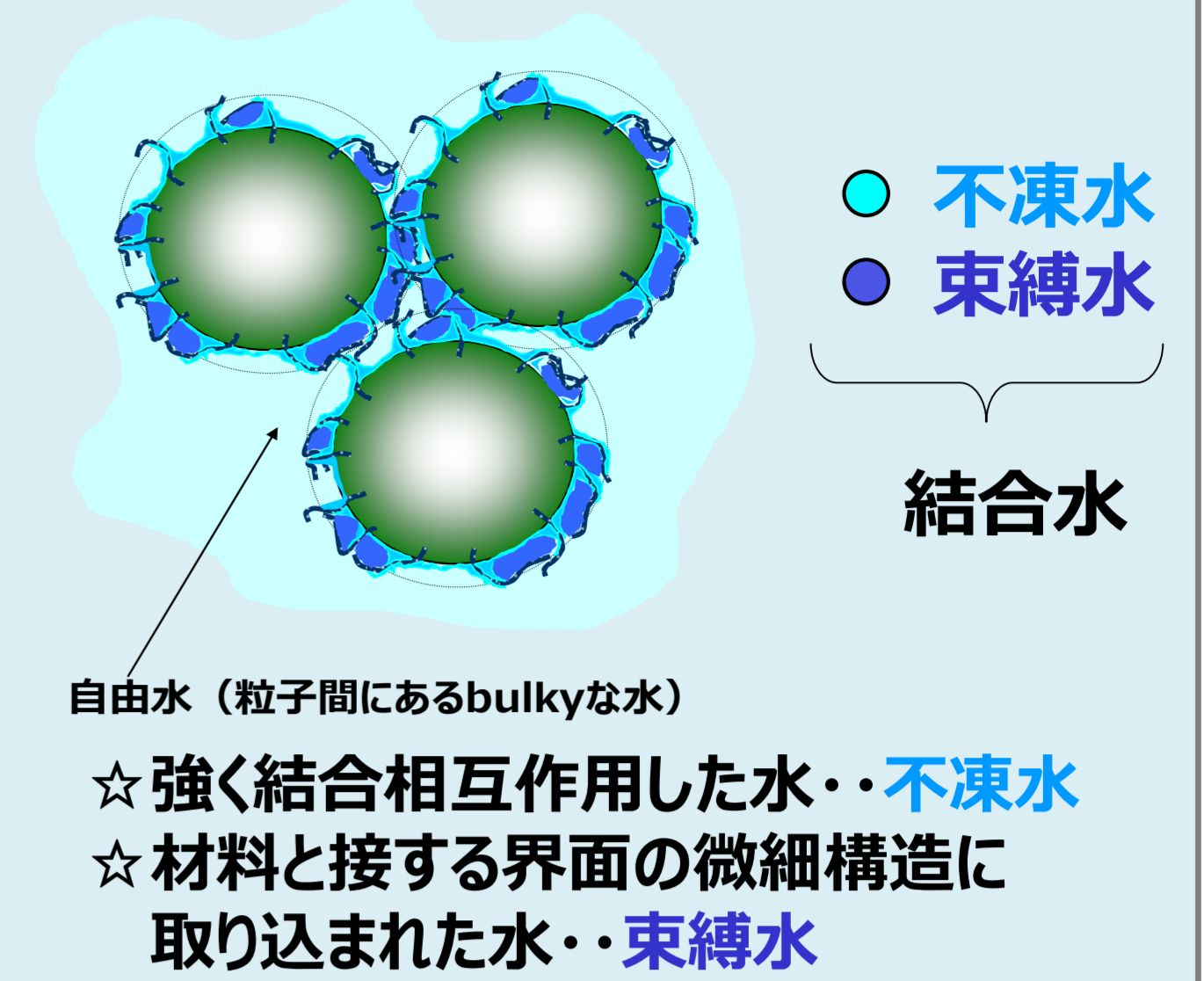
Evaluation of Interaction between Polymer and Solution by Analysis of Molecular Dynamics with Pulsed-NMR

(株)三井化学分析センター ○亀谷 俊輔、生井 勝康

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

【概要】

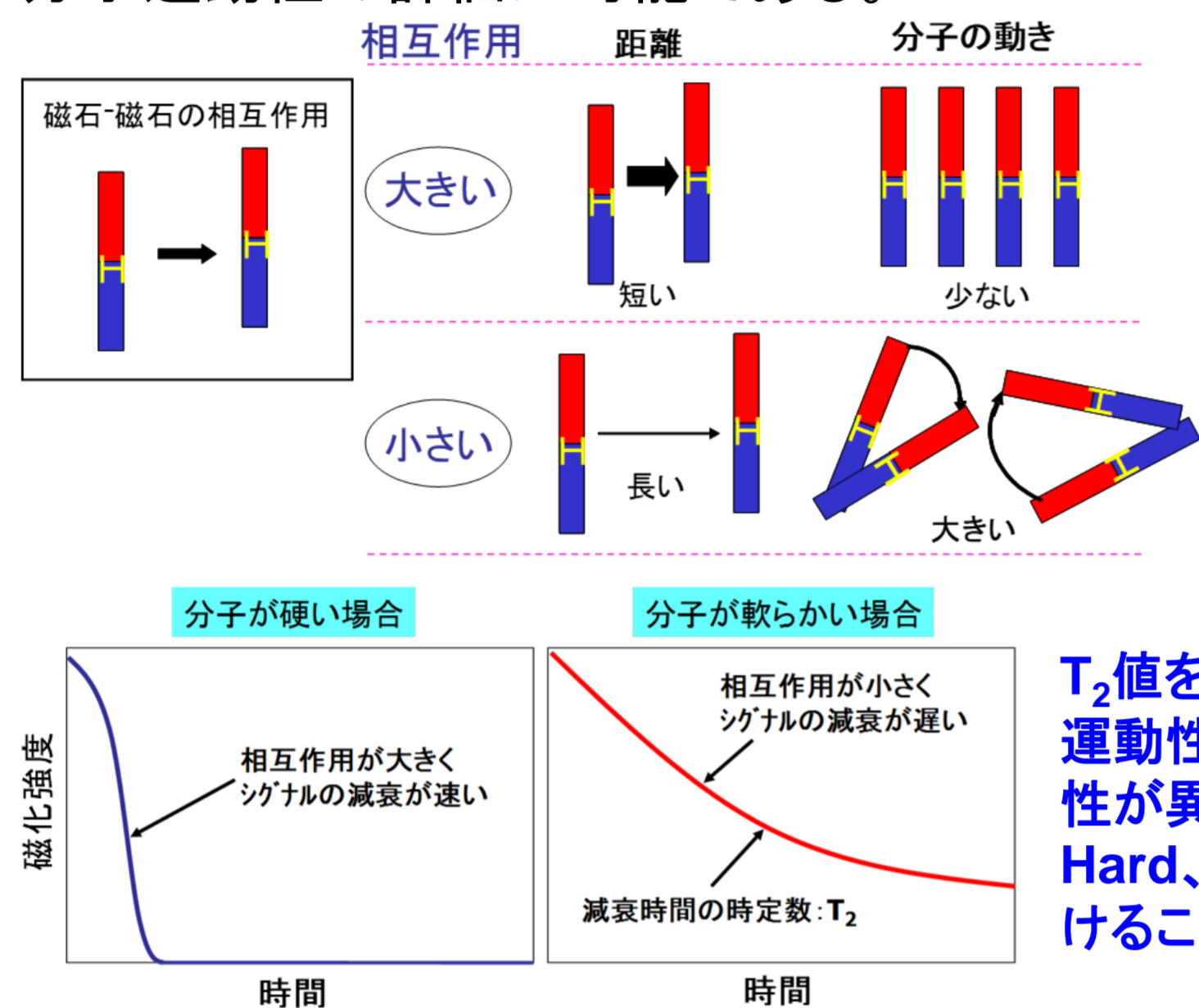
高分子は各種材料として幅広く利用されているが、ゲルのような吸水性材料では水との相互作用、電解質膜などでは電解液との相互作用が重要となっているように、高分子材料と液体との相互作用を理解する必要がある。このような相互作用の評価方法として、パルスNMRによる分子運動性解析が考えられる。パルスNMRは¹HのT₂値により試料の分子運動性を評価できる手法であり、水であればそのT₂値により自由水や結合水の割合を見積もることが可能である。本研究では、パルスNMRを用いた各種材料と液体間の相互作用評価を行った。



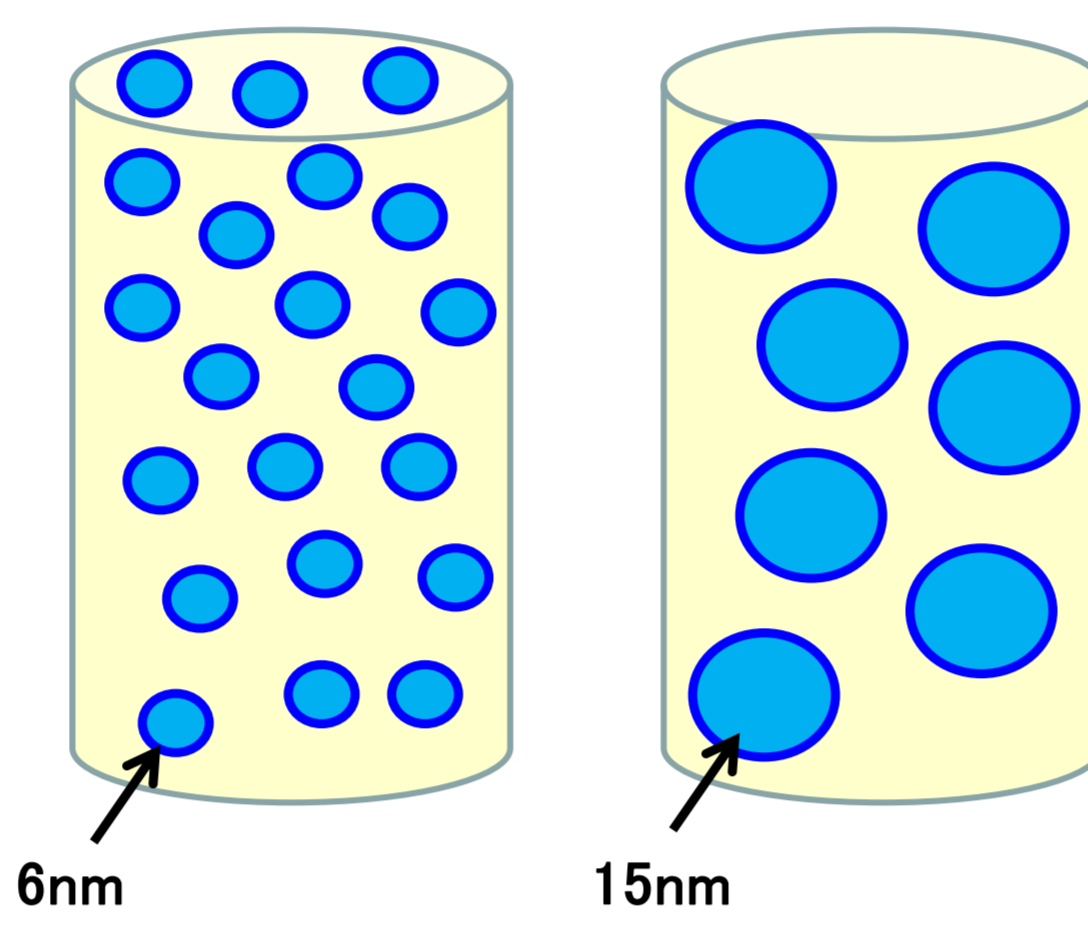
【パルスNMRによる親水性の評価】

例)パルスNMRによるシリカゲル中の水の分子運動性の評価

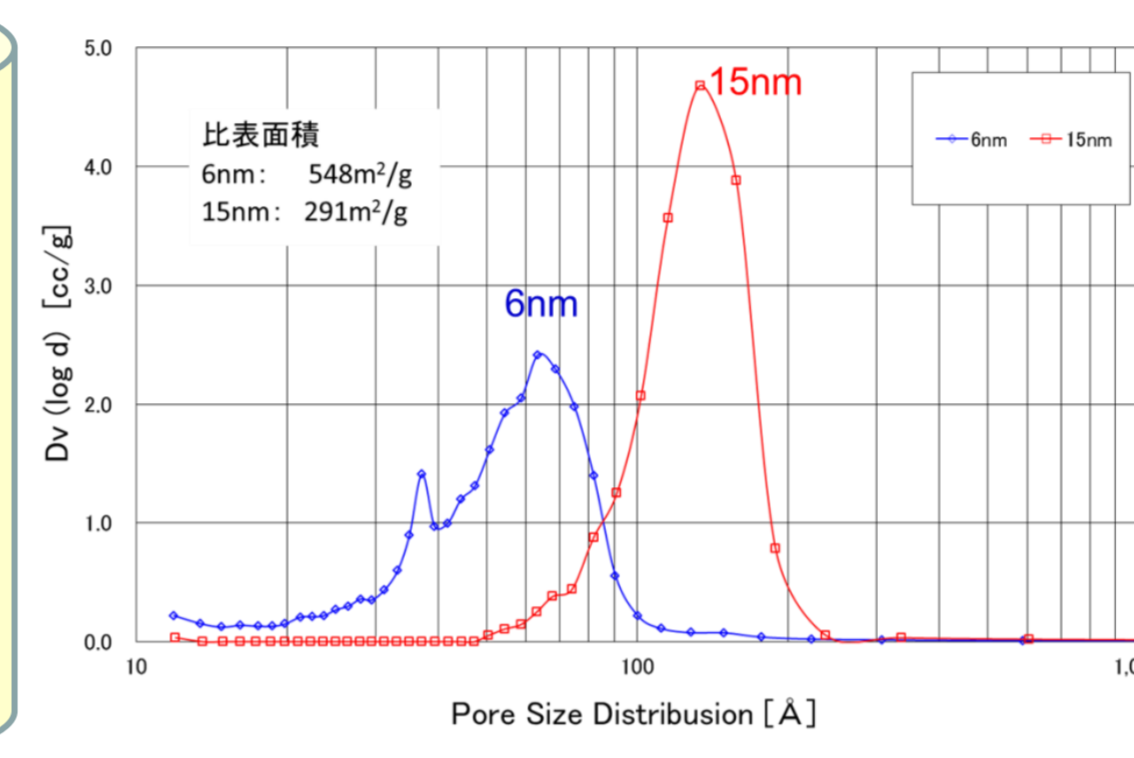
◎パルスNMRは、横緩和時間(T₂)を見ることで、分子運動性の評価が可能である。



市販シリカゲル2種類



シリカゲルの細孔分布



各成分の存在比とT₂

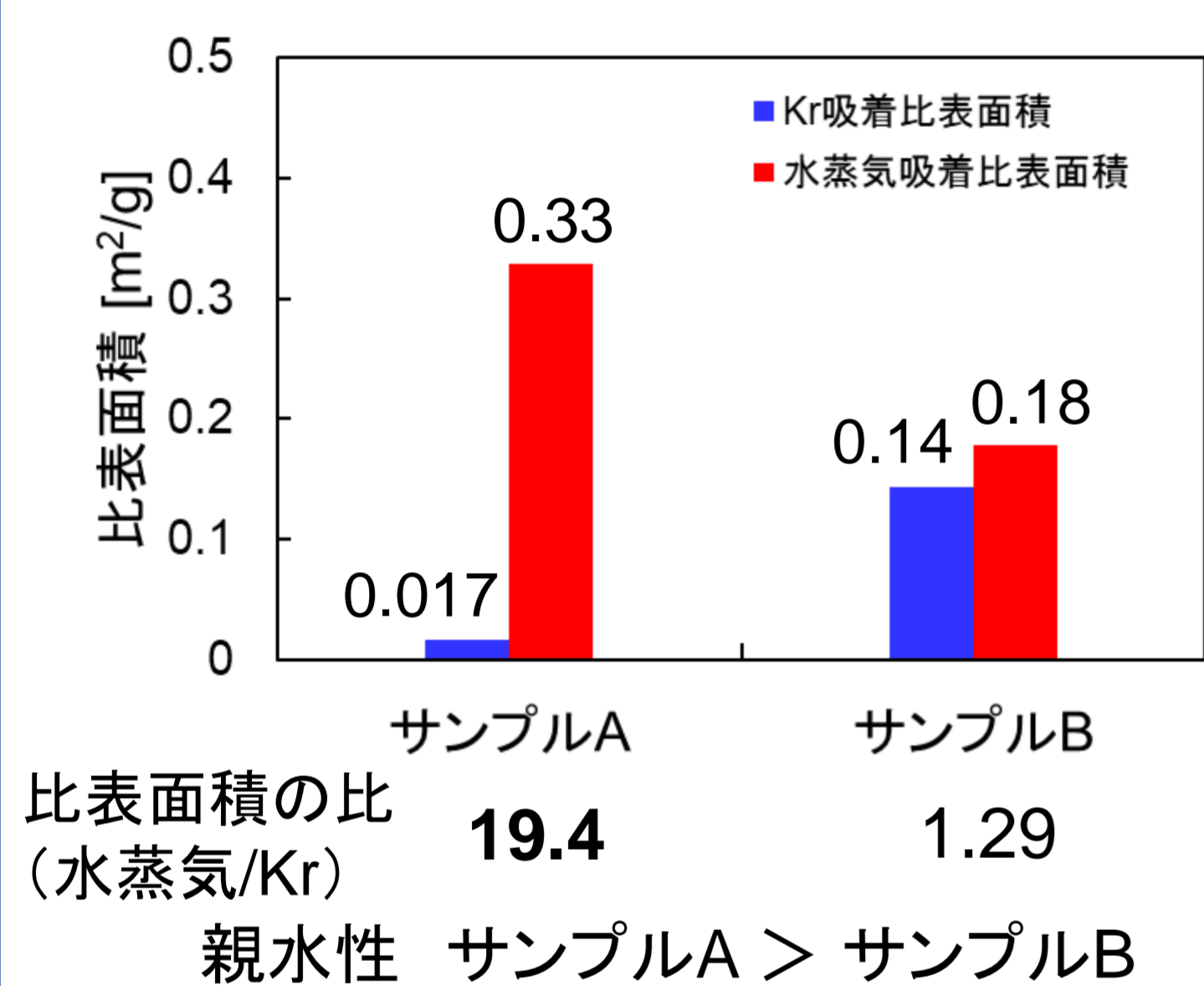
	存在比(%)		T ₂ (μs)	
	A	B	A	B
Hard				
-30 °C	44.9%	68.7%	7.79	8.10
-10 °C	18.6%	48.4%	8.60	8.76
0 °C	0.0%	8.5%		10.5
Mid				
-30 °C	35.4%	31.3%	175	121
-10 °C	4.8%	36.2%	68.2	273
0 °C	2.0%	0.0%	35.1	
Soft				
-30 °C	19.7%	0.0%	2760	
-10 °C	76.6%	15.4%	3490	1640
0 °C	98.0%	91.5%	6120	5970

シリカゲルAでは、低温(-30 °C)でも、Soft成分が存在しており、これらは、束縛水であるものと推測できる。

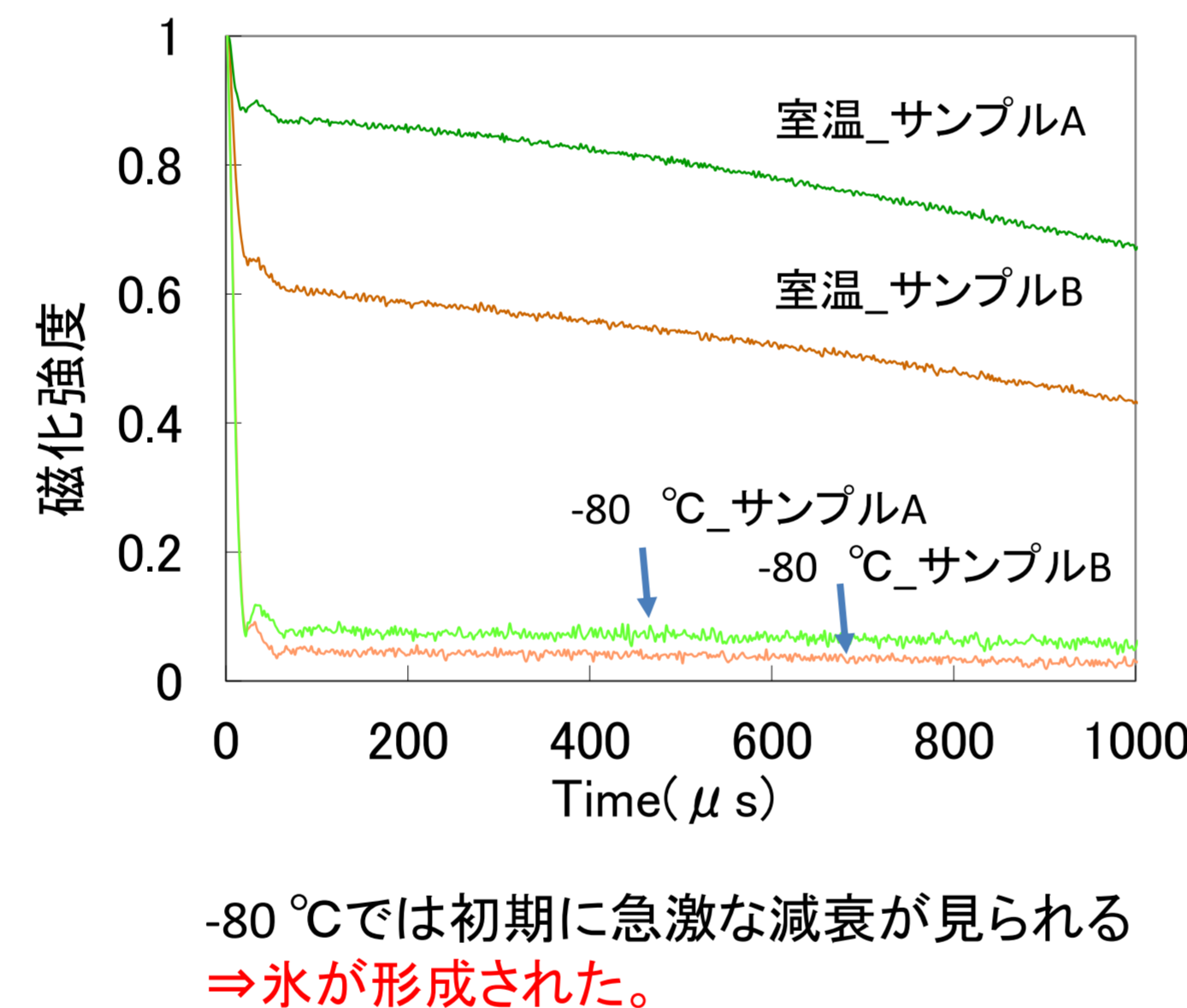
○市販のおむつの不織布部分(サンプルA、サンプルB)の水との相互作用評価

○水に浸漬させたサンプルで、パルスNMR測定を行い、自由水と結合水の割合を求め、親水性の評価を行った。
 ※高分子討論会(2Pf052)より

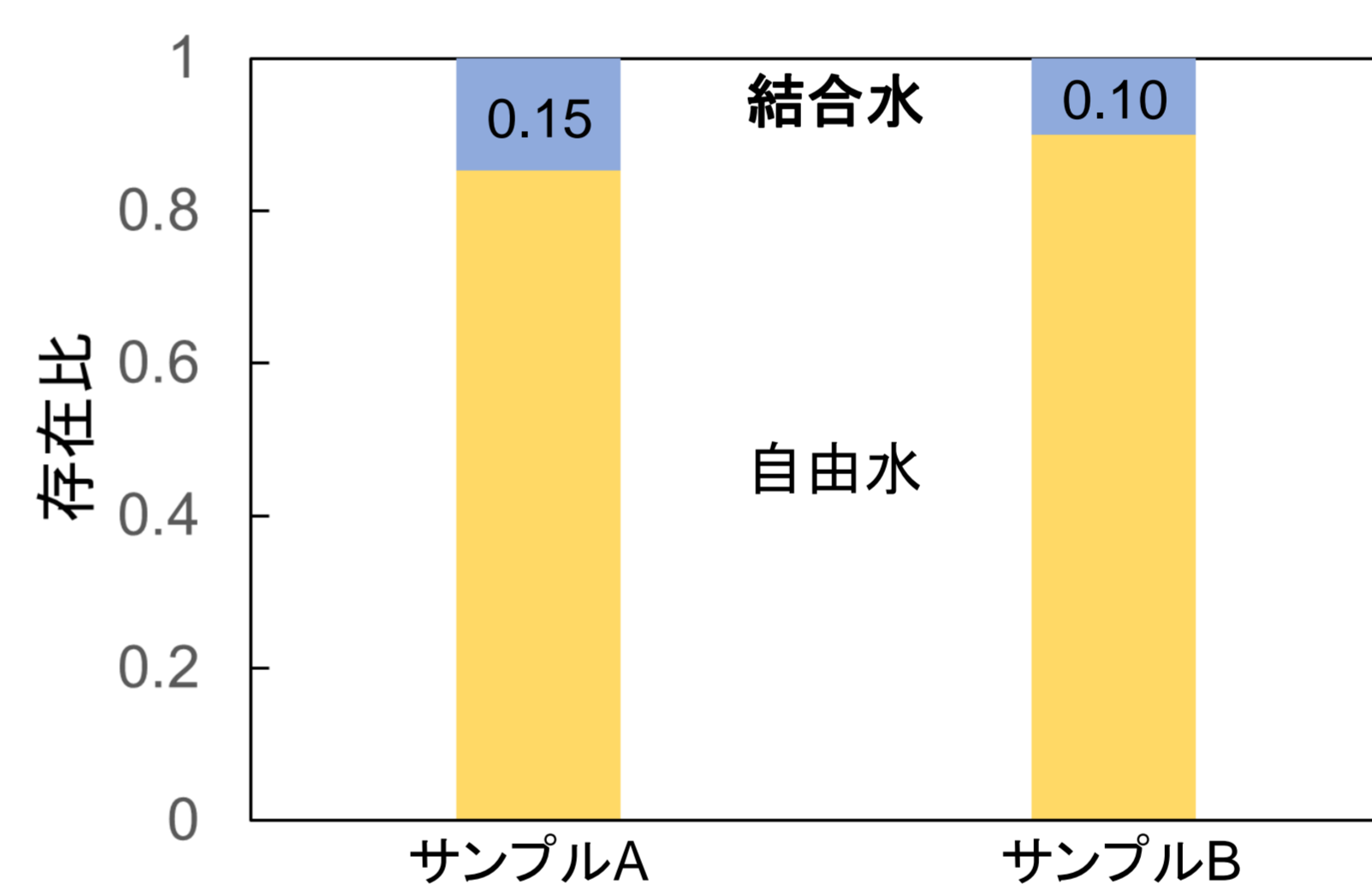
BET比表面積



各温度での減衰曲線



自由水と束縛水の存在比



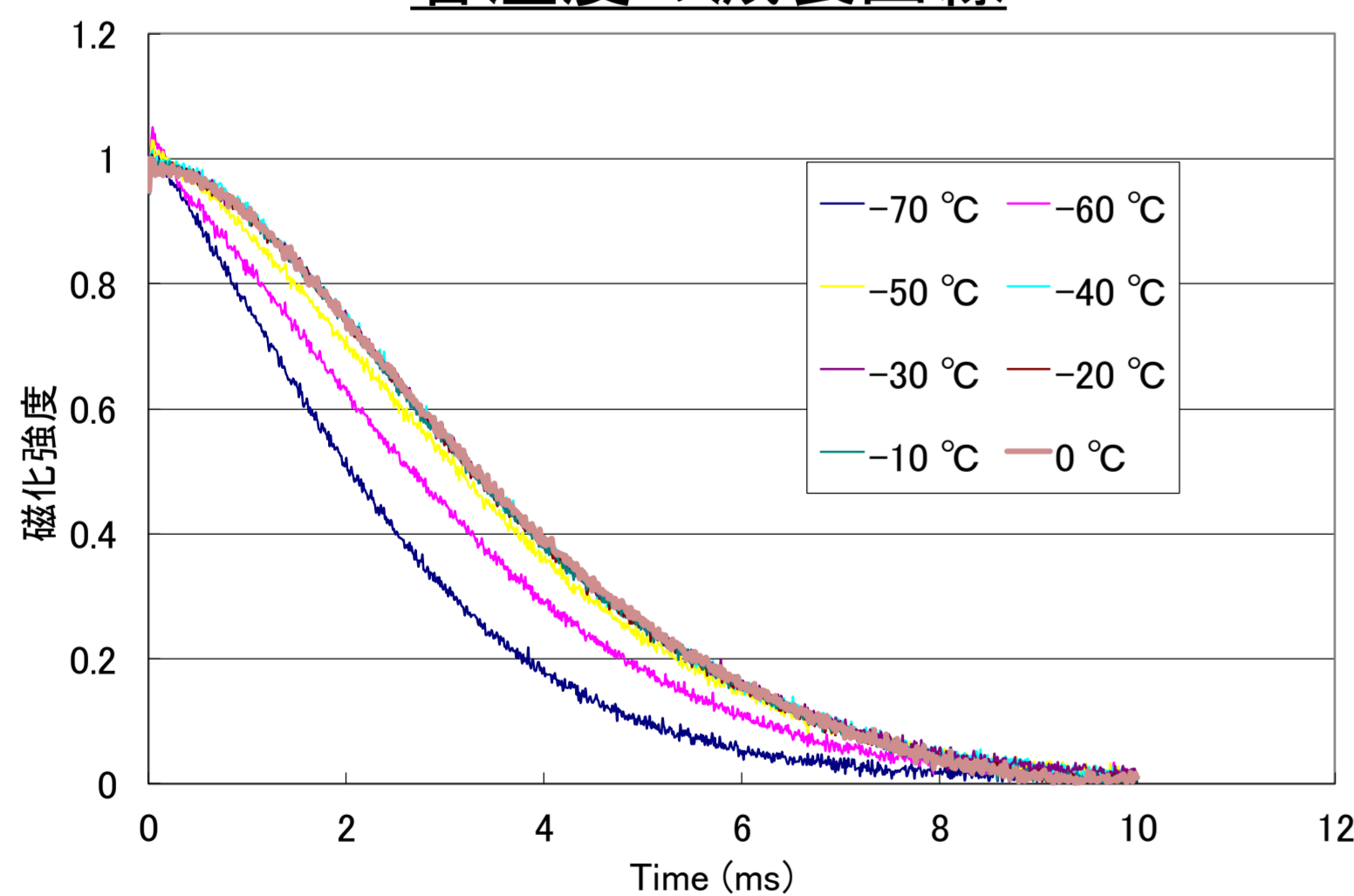
パルスNMRによる親水性評価の結果は、ガス吸着、水蒸気吸着の結果と良い相関が見られた。

パルスNMRを用いることで、試料中の水の状態を評価可能であり、それにより試料との相互作用の強さについて比較ができる。

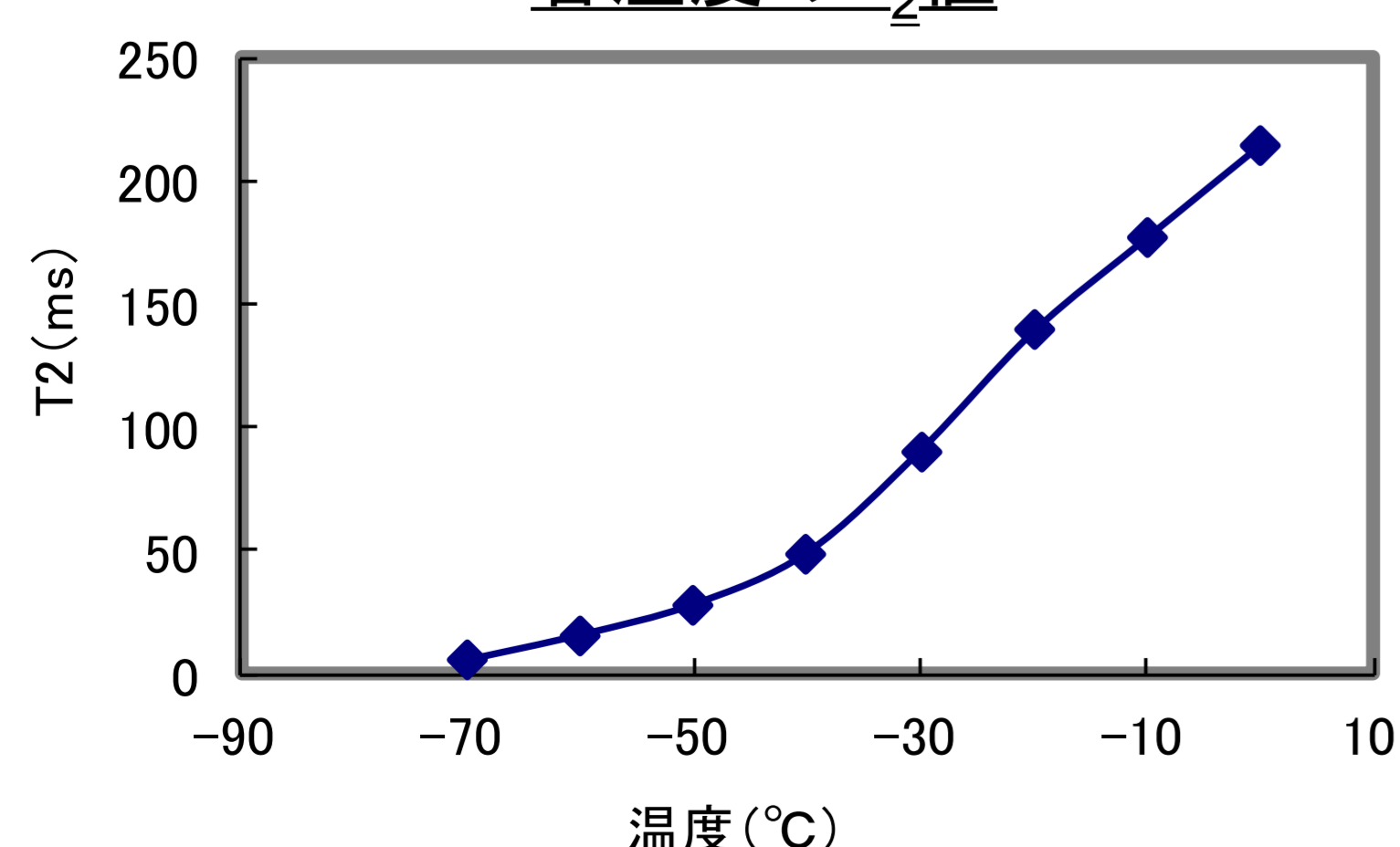
○電解質膜の親水性評価

市販の電解質膜を水に一晩浸漬後降溫して測定。

各温度での減衰曲線



各温度のT₂値



○黒鉛—電解液系の相互作用評価

2種の黒鉛(黒鉛A、黒鉛B)について、電解液を浸漬させ、パルスNMRにより黒鉛中の電解液の状態を評価。
 黒鉛A: 人造系、黒鉛B: 天然系 電解液: 1M-LiPF₆ EC/EMC/DMC

黒鉛の細孔径評価

	窒素吸着での比表面積	水蒸気吸着での比表面積	比表面積の比 (水蒸気/窒素)
黒鉛A	1.4 [m ² /g]	0.22 [m ² /g]	0.16
黒鉛B	3.5 [m ² /g]	0.25 [m ² /g]	0.07

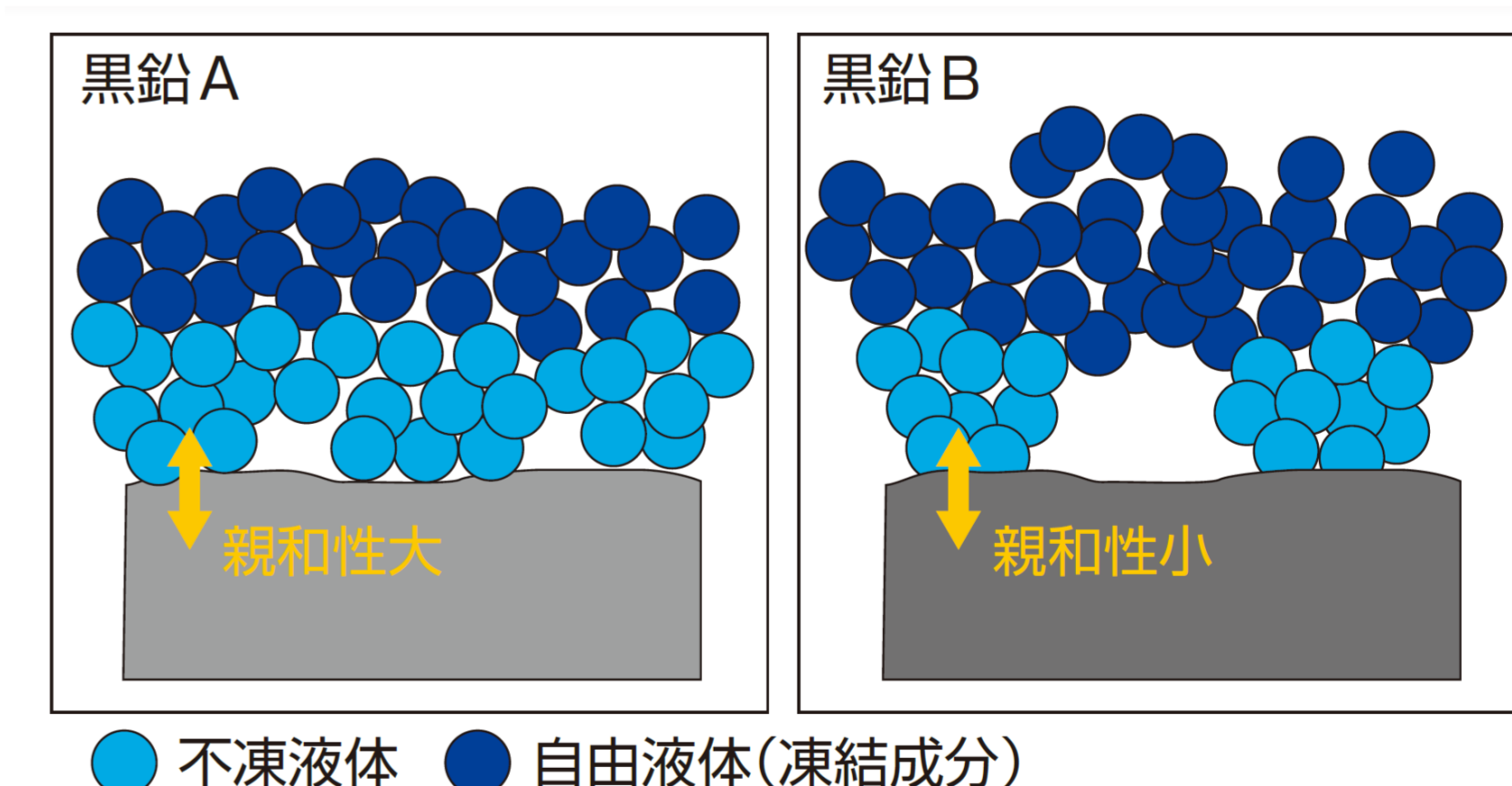
黒鉛Aの方が比表面積の比が大きい ⇒電解液との化学的な相互作用が強いと考えられる

-80 °Cでの電解液の存在比

	Hard	Mid	Soft
黒鉛A	14.7%	1.8%	83.4%
黒鉛B	18.2%	5.1%	75.9%

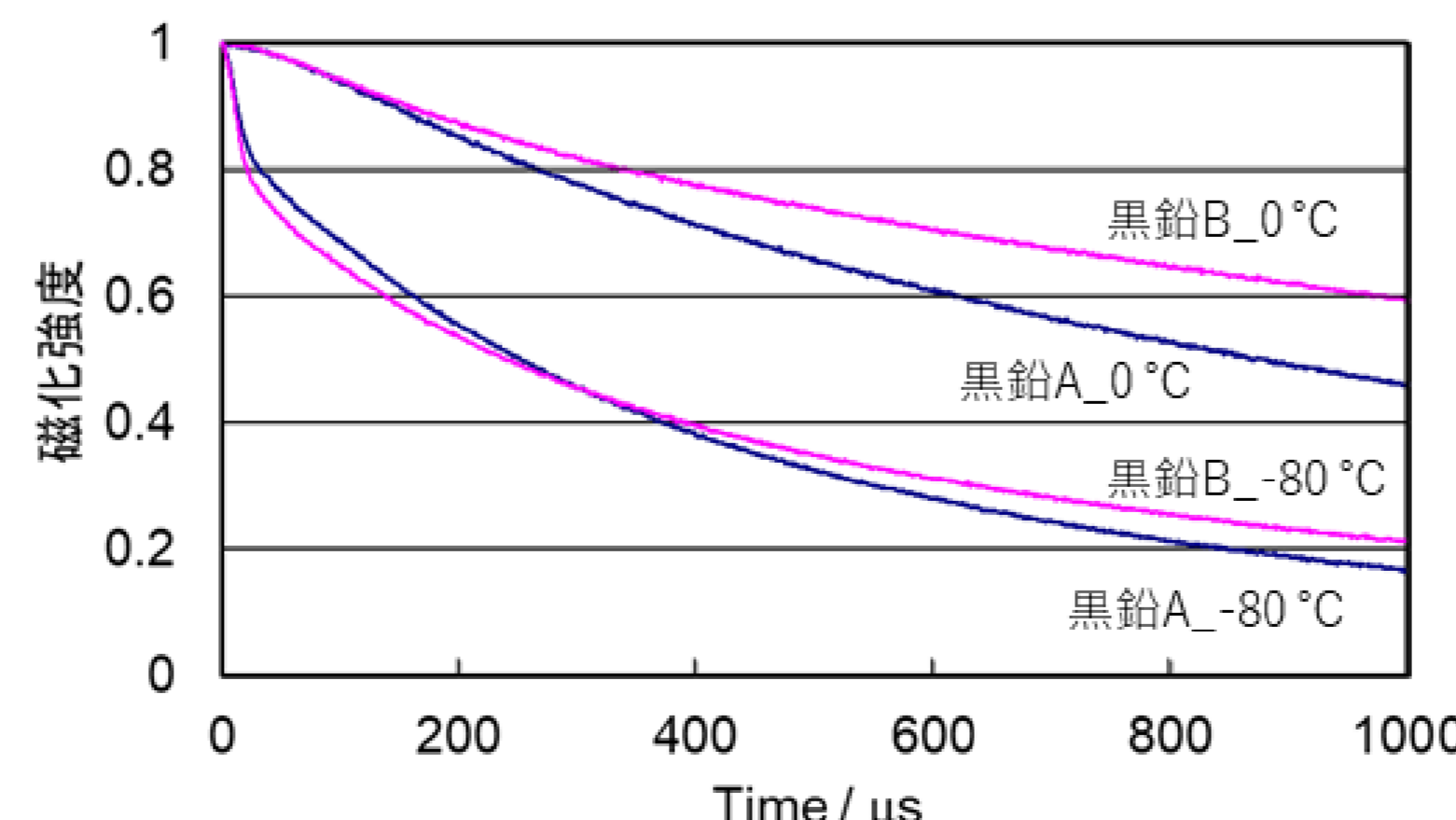
黒鉛Aは、-80 °Cで凍結した成分(Hard)が少ない ⇒黒鉛と電解液の相互作用が強い

黒鉛と電解液の状態の模式図



黒鉛Aの方が電解液との相互作用が強く、不凍液体が多いことで凍結が起こりにくいとされる。

黒鉛近傍の電解液の各温度での減衰曲線



黒鉛A、Bともに凍結したと考えられる。

【まとめ】

パルスNMRを用いた分子運動性解析により、材料—液体間の相互作用状態の評価を行うことが可能である。

また、ガス吸着測定を組み合わせることで、相互作用状態に関してさらに詳細な解析が可能となる。