The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	High-Pressure 129Xe NMR and Positron Annihilation Studies of Free Volume in Polymers
Author(s)	永阪, 文惣
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43198
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【16】

氏　　名	永阪文惣（ながさかぶんそう）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学位記番号	第　16512　号
学位授与年月日	平成13年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	High-Pressure ^{129}Xe NMR and Positron Annihilation Studies of Free Volume in Polymers （高圧^{129}Xe NMRと陽電子消滅による高分子の自由体積の研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　中村　亘男 （副査） 教　授　伊藤　泰男　　教　授　阿久津秀雄　　教　授　篠原　厚 教　授　足立桂一郎

論文内容の要旨

何種類かの高分子、ビスフェノールAポリカーボネート（PC）、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリフェニレンオキサイド（PPO）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリプロピレンナフタレート（PPN）、ポリトリメチルシリルプロピン（PTMSP）の自由体積について高圧^{129}Xe NMRと陽電子消滅で調べた。高分子に取り込まれたXeの^{129}Xe NMR化学シフト（δ）と、陽電子消滅の寿命から見積もった高分子の自由体積のポアサイズ（r）に良い相関（$\delta^{-1}\propto r$）があり、陽電子寿命に対する球体モデルの場合、無限大化学シフト補外値がXeのvan der Waals直径0.44nmに一致することを見出した。一方、陽電子寿命に対する筒状モデルについてはo-Psとポア内の電子雲との積分領域が大きくなるため、ポアサイズを大きく見積もっていることが考えられ、新たにその電子雲厚みパラメーターとしてΔr=0.13nmを提案した。新規開発した高圧NMRプローブは超臨界流体研究に最適な高圧セル（ジルコニア製）がプローブヘッド中で水平に設置されており、ソレノイドコイルの採用により高出力実験が可能である。このプローブを用いて0.03-10MPaの圧力範囲で^{129}Xe NMR化学シフトの圧力依存性を調べた結果、高分子中のマイクロポアへLangmuirタイプの吸着が起こっていることが示唆され、マイクロポアへの吸着力、総自由体積量をそれぞれ評価できることがわかった。Free Xeの化学シフトの圧力変化は臨界点近傍で密度の急激な上昇とともに大きく低磁場シフトするのに対して、マイクロポア中のXeはバルクと異なる状態にあるため、比較的緩やかな圧力依存性を示し、臨界現象はみられなかった。高気体透過性をもつPTMSPについて、^{129}Xe化学シフトの圧力依存性からポアが比較的強い吸着力をもつこと、その2次元交換NMRからT=298K、P=0.7MPaにおいてXeがポア内外を22s^{-1}の速さで交換していることがわかった。^{129}Xe及び^{2}H NMRの温度依存性から自由体積と高分子の局所運動との関係を、また低温における^{129}Xe NMRの線幅からポアサイズの分布が与えられることを明らかにした。陽電子消滅から見積もった総自由体積量と酸素透過係数の間にもよい相関を見出した。高圧^{129}Xe NMRと陽電子消滅がともに高分子の自由体積の評価に有効であり、様々な高分子物性研究に応用できる可能性が示唆された。

論文審査の結果の要旨

本研究は、高分子の固体中の“free volume”すなわち“自由体積”の存在を確かめ、その大きさを定量するために、種々の合成高分子固体について ^{129}Xe NMR およびポジトロニウム消滅の実験研究を行ったものである。高圧でキセノンガスを固体高分子に注入して NMR 測定を行うための高圧 NMR プローブを設計製作し、種々の高分子物質について NMR スペクトル測定を行い、その化学シフトの値から高分子固体中に空孔すなわち自由体積が存在すること、その数とサイズ（数Åから＋数Å）は物質によってかなり異なることを見出した。更に、これらの高分子物質についてポジトロニウム消滅の実験を行い、その自由体積のサイズを定量的に決定することに成功した。よって、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。