

第 69 回高分子討論会に参加して

小林 一基

Ikki KOBAYASHI

物質化学専攻修士課程 2020 年度修了

1. はじめに

私は今回、2020 年 9 月 16 日から 18 日にかけてオンラインにて開催された高分子学会の「第 69 回高分子討論会」に参加した。今回は「シンジオタクチックポリスチレンによる濃度の異なるエタノール水溶液からエタノールの効率的な分離」と題して、ポスター発表をオンラインにて行った。

2. 研究概要

シンジオタクチックポリスチレン (sPS) は結晶化条件により様々な結晶構造を示す。そのなかでも δ 型結晶は有機溶媒存在下で誘起する分子構造で、結晶格子中に有機溶媒を含む 8 の字らせん構造をとることが知られている。 δ 型結晶を超臨界二酸化炭素処理することによって δ 型結晶中の溶媒は容易に脱離して、結晶格子中に溶媒を含まない δ_c 型 sPS ができる。本研究では、バイオエタノール水溶液からのエタノールの分離を目的として、エタノール水溶液の濃度と温度を変え、 δ_c 型 sPS フィルムへのエタノールの取り込みについて検討した。

3. 実験操作

試料は出光石油化学 (株) より提供された sPS を使用し重量平均分子量は 24 万だった。その sPS とクロロホルムを 90°C のオイルバスで溶かし、シャーレ上にキャストしてキャストフィルムを作製した。その後、超臨界二酸化炭素で処理し、フィルムを所定の時間エタノール水溶液に浸漬させ IR 測定を行なった。sPS の膜厚は、ランベルト・ベールの式によって膜厚を 50 μm に較正したものを使っている。赤外スペクトルは Jasco FT/IR-660 plus を用いた。

4. 結果と考察

結晶ポアのある sPS の δ_c 型フィルムに濃度を変えたエタノール水溶液に浸漬した IR スペクトルの結果を Fig. 1 に示す。

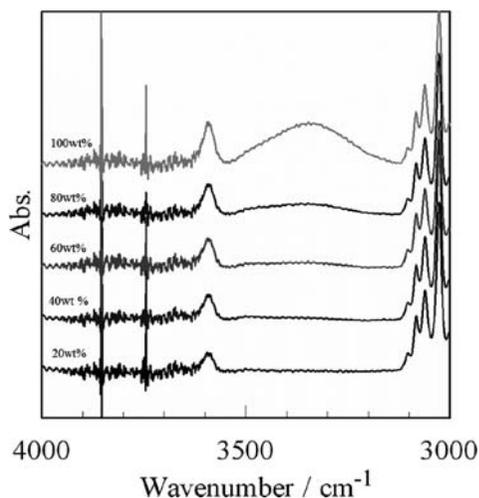


Fig. 1 IR spectrum when fully immersed in ethanol solution 30°C.

3588 cm^{-1} に観測される分子間相互作用のない OH 伸縮振動は結晶ポアに取り込まれるエタノール分子で、3348 cm^{-1} に観測される分子間相互作用のある OH 伸縮振動は非晶領域に取り込まれるエタノール分子であると考えられる。結晶ポアでは取り込まれたエタノールはエタノール濃度に関係なく、エタノールを取り込んだ。今回は結晶ポアに取り込まれたエタノールについてのみ議論する。次に実際にどのくらいエタノールが取り込まれたのかを検討するために、それぞれのピークの吸光度について検討した。その結果を Fig. 2 に示す。どのエタノール濃度でも吸光度は時間とともに大きくなっていく。そしてエタノールの濃度が高いほどピーク強度が大きくなった。このことから濃度が高いほどより多くのエタノールが取り込まれると考えられる。吸光度が一定になったところから、結晶ポアに取り込まれるエタノール分子の数を求めた。その結果を Fig. 3 に示す。

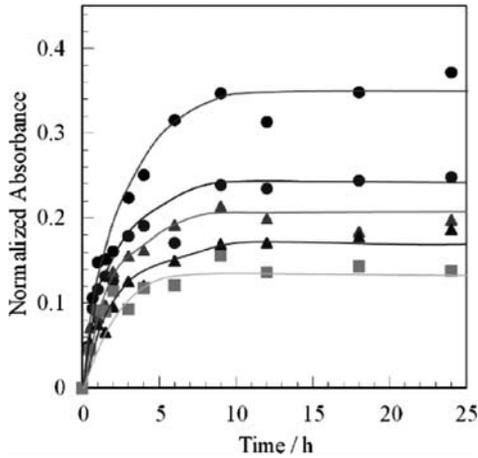


Fig. 2 Absorbance of ethanol in sPS film ethanol temperature (3588 cm^{-1})
 ● : 100 wt%, ○ : 80 wt%, ▲ : 60 wt%,
 △ : 40 wt%, ■ : 20 wt%

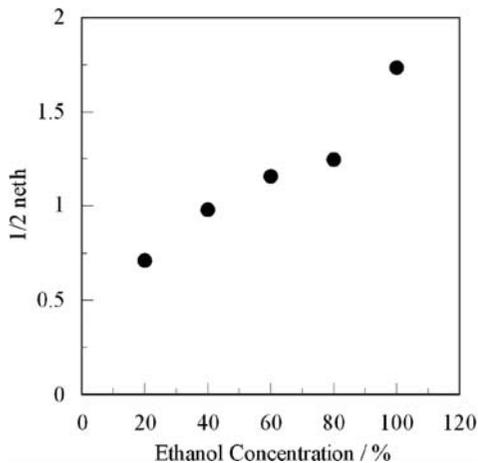


Fig. 3 Absorbance of ethanol with different weight ratios when fully immersed (3588 cm^{-1})

sPS の結晶ポアの大きさは、 0.125 nm^3 であり、エタノール分子の大きさは 0.061 nm^3 であることから、1つの結晶ポアに最大で約2分子入り、高濃度では結晶ポアにエタノール分子が1.7個入り、低濃度では0.8個入った。この結果より取り込まれるエタノール分子の数はエタノール濃度に依存することが確認された。次に、時間とともに結晶ポアに入っていくエタノールの速さを比較するために、拡散係数を求めた。拡散係数はフィックの式によって求め

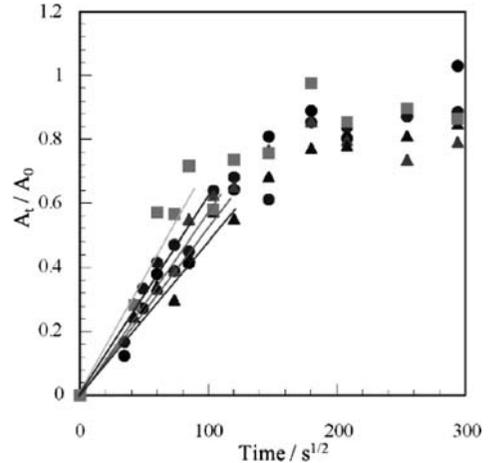


Fig. 4 A_t/A_0 against to $t^{1/2}$ (3588 cm^{-1})
 ● : 100 wt%, ○ : 80 wt%, ▲ : 60 wt%,
 △ : 40 wt%, ■ : 20 wt%

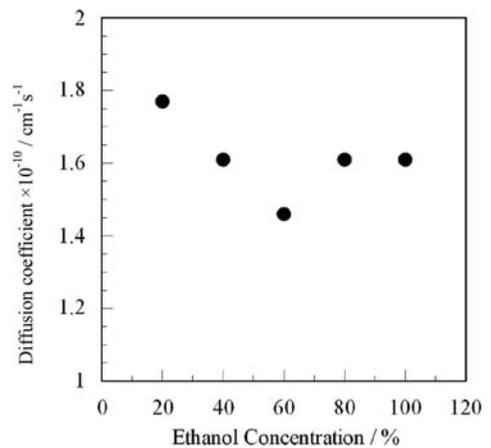


Fig. 5 Ethanol diffusion coefficient for ethanol at different concentration (3588 cm^{-1})

ることができ、 A_t/A_0 を $t_{1/2}$ に対してプロットした図を Fig. 4 に示す。このときの傾きより拡散係数 D を濃度ごとにプロットを Fig. 5 に示す。

結晶ポアに取り込まれるエタノール分子の数はエタノールの濃度による相関は得られなかった。

5. おわりに

今回の学会は、コロナウィルスの影響ではじめてのオンライン開催となり、戸惑うことが多く大変だったが、今後の研究に活かせるように頑張っていこうと思う。