

水／エタノールクラスターと シンジオタクチックの ナノポアへのエタノールの吸着

山 脇 麻名音
Manato YAMAWAKI
物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は、2022年9月5日から7日に北海道大学であった第71回高分子討論会に参加をし、「水／エタノールクラスターとシンジオタクチックのナノポアへのエタノールの吸着」というタイトルで発表を行った。

2. 諸言

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。この δ 型結晶は有機溶媒存在下で誘起する分子構造で、結晶格子中にこちらの水色のような有機溶媒を含む8の字らせん構造をとることが知られている。 δ 型結晶中の溶媒は超臨界二酸化炭素処理することで、容易に脱離することができ結晶格子に有機溶媒を含まない δe 型 sPS ができる。そこで本研究では、バイオエタノール水溶液からエタノールの分離を目的として、エタノール水溶液の温度と濃度を変え、 δe 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24万であった。その sPS とクロロホルムを90℃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、できた δe 型フィルムを所定の時間エタノール水溶液に浸漬させ IR 測定を行った。

4. 結果と考察

4.1 30℃のエタノールに浸漬させた時の IR スペクトル

Fig. 1 に δe 型 sPS フィルムを30℃のエタノール水溶液に浸漬させた時の IR スペクトルを示す。

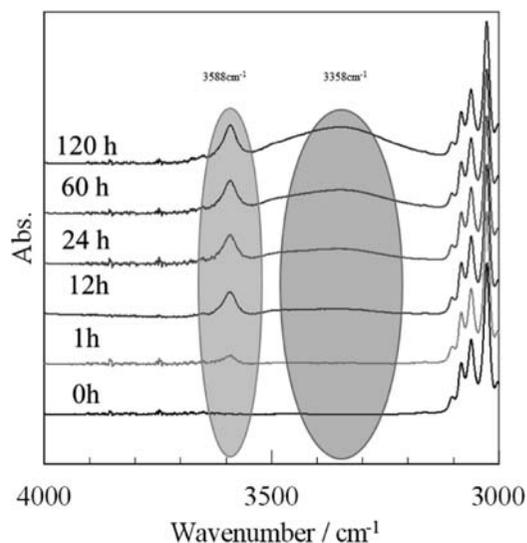


Fig. 1 Time change of IR spectra when immersed in ethanol 30℃.

3588 cm^{-1} にエタノールの分子間水素結合のないエタノールの OH 伸縮振動のピークが見られ非晶領域に存在するエタノール、3358 cm^{-1} にエタノールの分子間水素結合を持つ OH 伸縮振動のピークがみられ sPS の結晶ポアに取り込まれたエタノールが確認された。

4.2 エタノールの取り込まれた量の確認

Fig. 2 に30℃でのエタノール水溶液の異なるエタノール濃度での浸漬での吸光度変化を示す。

まず結晶ポアに取り込まれたエタノールの吸光度は時間とともに大きくなっている。そしてエタノールの濃度が高いほど吸光度が大きくなった。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。また同様のことが非晶領域でも言える。

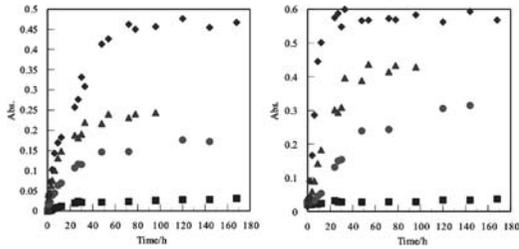


Fig. 2 Absorbance of ethanol in sPS film ethanol.
 ◆ : 100%, ▲ : 60%, ● : 20%, 5%
 (左 : 3358cm⁻¹. 右 : 3588cm⁻¹)

4.3 平衡に達した時の吸光度

Fig. 3 に Fig. 2 の平衡に達した時各濃度での吸光度を示した。

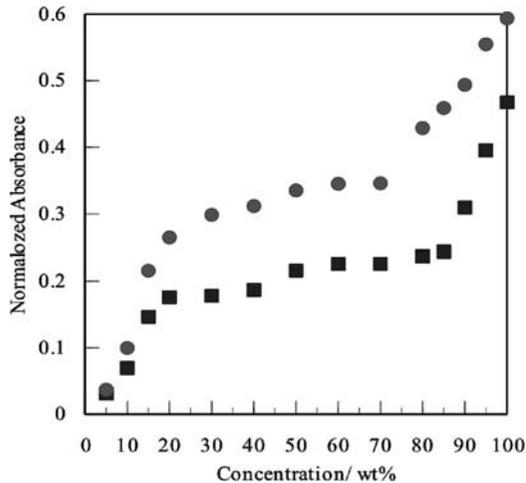


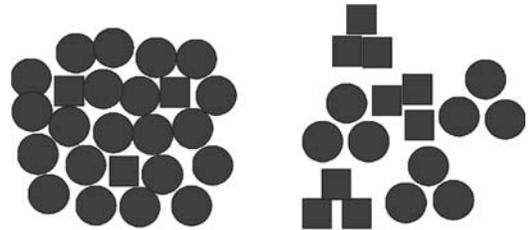
Fig. 3 Equilibrium absorbance when sPS film immersed in ethanol aqueous solution.
 ■ : 3588 cm⁻¹, ● : 3358 cm⁻¹

エタノール濃度が 20wt%~80wt%までの間で吸光度は濃度に依存せずほぼ一定であるが 20% 未満と 80% 以上では濃度が上がるにつれて吸光度が上

がっている事がわかる。これはエタノール水溶液のクラスター構造の違いによって sPS に取り込まれるエタノールの量が増えるからだと考えられる。

4.4 エタノール水溶液のクラスターモデル

Fig. 4 にエタノール水溶液のクラスターモデルを示す。



エタノール:水=1:9

エタノール:水=5:5

Fig. 4 Cluster model of aqueous ethanol solution.

エタノール水溶液のモル比が 1 : 9 と 5 : 5 典型的なクラスター構造を説明している。○が水分子, □がエタノールのアルキル鎖である。まずモル比が 1 : 9 のときは 2-4 分子程度のエタノール分子の周りに多くの水分子のクラスターがある。モル比が 5 : 5 のときはエタノール分子はエタノール分子同士で水分子は水分子同士でクラスターを作って約 1 : 1 の割合で存在する。このことからエタノール水溶液の濃度によってクラスター構造が違ことが確認された。水とのクラスター構造形成がエタノールの取り込みを阻害すると考えられる。

5. 結論

以上の事から特定の濃度のエタノール水溶液にはクラスターが発生していて、エタノールの取り込みを阻害していると考えられる。