

留学について

伊 藤 大 希

Taiki ITO

物質化学専攻修士課程 2022 年度修了

1. はじめに

今回、私はイタリアのサレルノ大学へ留学した。目的は研究留学である。私が所属している中沖研究室とサレルノ大学のグエラ研究室は高分子の分離膜の共同研究を行っている。そこで、イタリアの技術や考え方、研究の仕方を学び、日本でも一つの手法として使えるようにするために留学しようと決意した。また、研究者として世界で通用するような人材になるために、英語力の向上も目的とした。

2. 緒言

シンジオタクチックポリスチレンやポリフェニレンオキシドなどの剛直な高分子は溶媒と共結晶を形成し、その溶媒を取り除くことでナノポーラスが得られることで知られている。ポリエーテルスルホン (PES) は非晶性で剛直性の高いポリマーであり、ニトロベンゼンなどの特定の溶媒と共結晶を形成することが知られている。しかし、溶媒を取り除いた PES の評価はされていない。また、上記の試料は粉末状であり、共結晶化フィルムの報告はされていない。そこで、現在発見されていない PES と共結晶を形成する溶媒の検討、PES 共結晶に含まれる溶媒を取り除き、ナノポーラスを得ることを試みた。また、PES の共結晶化を誘起するゲスト溶媒に、非晶フィルムを浸漬することで、共結晶化フィルムを得ることを試みた。

3. 実験操作

PES を溶解することが出来る溶媒を特定するために、ハンセン溶解度パラメータを用いた計算を行った。用いた式は、(1) 式の通りである。

$$R = \sqrt{4(\delta_D^{solv} - \delta_D^{PES})^2 + (\delta_P^{solv} - \delta_P^{PES})^2 + (\delta_H^{solv} - \delta_H^{PES})^2} < R^0 = 6.2 \quad \dots (1)$$

この結果より、以前に報告されているニトロベンゼン (NB) と N,N ジメチルフォルムアミド (DMF) に加え、アニリンと 1122 テトラクロロエタン (1122TCE) を用いた。溶媒 (8g) と PES (2 g) を密閉容器に入れ、150℃ まで加熱し、激しく攪拌を 1 時間行うことで溶液を得た。溶液を室温まで冷却し、一晚放置することで PES 共結晶粉末試料を得た。ゲスト溶媒は熱処理、溶媒処理、超臨界二酸化炭素処理により取り除いた。アモルファスフィルムは、0℃ のアニリン溶液に浸漬することで共結晶化フィルムを得た。

4. 結果と考察

Fig. 1 に各ゲスト溶媒と共結晶を形成した PES 粉末試料の XRD 測定結果を示した。

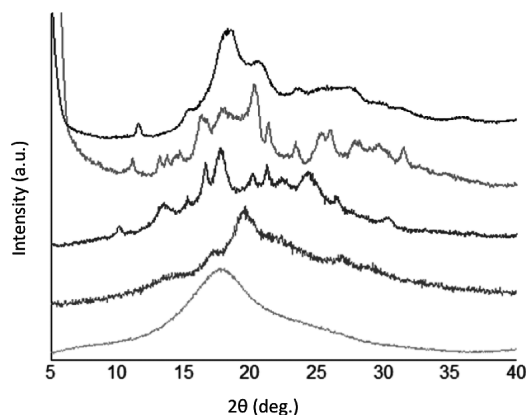


Fig. 1 XRD charts of PES pristine sample and co-crystal powder sample with DMF, NB, 1122TCE and Aniline from top

下から 2, 3 番目のデータは、既知の共結晶であり、それぞれ NB と DMF との PES 共結晶粉末試料である。上から 1, 2 番目のデータはそれぞれアニリンと 1122TCE との PES 共結晶粉末試料である。各々を比較して、全ての共結晶の結晶構造が違うことが分かる。よって、今回新しく用いたゲスト

溶媒であるアニリンと 1122TCE は既知の PES 共結晶とことなる結晶を誘起することがわかった。

Fig. 1 で示した共結晶試料から熱処理、溶媒処理、超臨界二酸化炭素処理により溶媒を取り除き、ナノポーラス試料を得ることを試みた。しかし、全ての試料と全ての手法において、ナノポーラス試料を得ることは出来なかった。これは、PES は極性が大きいので、ゲスト溶媒が取り除かれた後、ナノポーラス構造を保つことが出来ずに、収縮してしまったからだと考えられる。

Fig. 2 にアニリン浸漬した PES アモルファスフィルムの 2D WAXD 測定結果を示した。

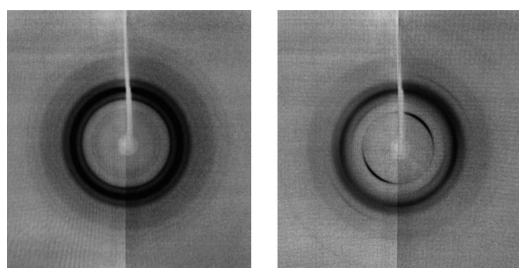


Fig. 2 2D WAXD patterns of film edge (right) and film through (left)

Fig. 2 の右図で、結晶構造の回折ピークが環状ではなく、赤道線側に現れていることが確認できた。この結果より、アニリンに浸漬した PES アモルファスフィルムは共結晶化し、さらに高分子鎖がフィルム表面に対して平行に配向することが分かった。今後、フィルムの配向性の制御や、フィルムの配向

性を利用した分離膜や光学活性フィルムへの応用が期待できる。

5. 結論

PES と共結晶を形成する溶媒は、既知の NB と DMF に加え、新しくアニリンと 1122TCE も形成可能であることを発見した。

共結晶化後の PES から溶媒を取り除いても、結晶構造を保つことが出来ず、非晶化することが確認された。

PES アモルファスをアニリンに浸漬することで、共結晶化が起こると共に、分子鎖の配向も同時に起こることが確認された。

6. おわりに

今回の研究留学において、海外の学生や職員の方とディスカッションをすることにより、自分に無かった発想や知識を聞くことで、新しい発見を得る事ができたと考えている。また、私が所属している中沖研究室では用いたことの無い測定技術を駆使した分析を行うことで、今まで確認することが出来なかった側面を見ることができ、さらに新しい分析技術を得る事ができた。

言葉が通じない世界に怖がらず飛び込むことにより、自分の中の世界が広がり、さらに英語力の向上も図ることが出来た。もし留学を考えているが学生がいるのなら、恐れずに海外へ飛び立つことをお勧めする。