

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06894

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマーに対する溶質の収着現象の解明

研究課題名(英文) Investigation for absorption of solutes in polymers under supercritical carbon dioxide conditions

研究代表者

岩井 芳夫 (Iwai, Yoshio)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80176528

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：新しく作製した測定装置により超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリメタクリル酸メチル中のアントラキノン誘導体の拡散係数を測定し、温度、圧力、溶質の種類による拡散係数の依存性を明らかにした。自由体積モデルより、拡散係数の測定値を良好に相関できることを示した。分子動力学シミュレーションを用いてポリエチレン+二酸化炭素+溶質の3成分系の分子の軌跡および拡散係数を計算し、二酸化炭素および溶質の拡散は、空隙での停滞と近接する空隙へのジャンプ運動の繰り返しで進行していることが確認された。新たな活量係数式は高い精度で相平衡を相関できることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超臨界二酸化炭素を用いた応用技術としてポリマーに溶質を含浸させるという操作があり、超臨界二酸化炭素含浸法と呼ばれる。この超臨界二酸化炭素含浸法を合理的に行うためには、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマーに対する溶質の収着現象を解明することが必要となるが、既往の研究は非常に少ないのが現状であった。本研究では、新しく作製した測定装置によりデータを蓄積して各種の依存性を明らかにしたとともに、分子動力学法および自由体積モデルにより拡散係数を計算し、新しい活量係数式により相平衡を計算し、超臨界二酸化炭素含浸法を合理的に行うための有用な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The diffusion coefficients of anthraquinone derivatives in poly(methyl methacrylate) were measured in supercritical carbon dioxide conditions using a newly fabricated apparatus. The dependence of the diffusion coefficients on temperature, pressure and solute type was clarified. The measured diffusion coefficients can be correlated well by a free volume model. Molecular dynamics simulations were used to calculate the molecular trajectories and diffusion coefficients of polyethylene + carbon dioxide + solute system, and it was confirmed that the diffusion of carbon dioxide and solute was progressed by the repetition of stagnation in the voids and jumping motions to neighboring voids. It is shown that the new activity coefficient equation can correlate phase equilibria with high accuracy.

研究分野：化工物性

キーワード：拡散係数 超臨界二酸化炭素 高分子 紫外可視分光法 ポリメタクリル酸メチル アントラキノン誘導体 分子シミュレーション 相平衡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

超臨界流体とは、臨界温度・臨界圧力を超えている非凝縮状流体である。臨界温度を超えているので分子は激しい熱運動をし、臨界圧力を超えているので高密度であることから、超臨界流体は気体の拡散性と液体の溶解性を併せ持った流体であることが大きな特徴である。中でも、超臨界二酸化炭素は不活性であるため爆発性、化学反応性が少なく、無毒で安価であることから、新しいクリーンな溶媒としての使用が期待されている。また臨界温度が室温に近く、容易に超臨界状態にすることができ、熱的に不安定な物質でも取り扱うことができる(荒井康彦監修:超臨界流体のすべて、テクノシステム(2002))。超臨界二酸化炭素を用いた応用技術として、ポリマーに溶質(分子量が比較的低い物質)を含浸させる、という操作があり、超臨界二酸化炭素含浸法と呼ばれる。例として、超臨界二酸化炭素含浸法を用いた金属-ポリマー複合体の作製を説明する。溶質である金属錯体を超臨界二酸化炭素に溶解させ、その後、溶質が溶解した超臨界二酸化炭素をポリマーにさらす。超臨界二酸化炭素はポリマーに容易に溶解し、ポリマーを数%~10数%膨潤させる。このポリマーに溶解した二酸化炭素の可塑剤効果により、ポリマー鎖が動きやすくなってガラス転移温度が低下する。ポリマーに溶解した二酸化炭素は高分子鎖に比べて動きやすく、ポリマー鎖そのものも動きやすくなっているため、ポリマー+二酸化炭素中では溶質の拡散係数は大幅に上昇する。そのため、溶質はポリマー中に容易に拡散する。その後減圧することにより二酸化炭素はポリマーから抜けていくが、溶質は容易には抜けて行かないので、溶質+ポリマーの複合膜が作製される。この操作の実用例として、超臨界二酸化炭素染色がある(荒井康彦監修:超臨界流体のすべて、テクノシステム(2002))。

この超臨界二酸化炭素含浸法を合理的に操作するためには、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマーに対する溶質の収着現象を解明することが必要となる。具体的には、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー(3)中の溶質の拡散係数 D_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 の知見が必要不可欠である。この中で、 y_2 については、2成分系の物性でもあり文献データは比較的多い。一方、 D_2 および S_2 は3成分系のデータであり、測定も難しいため、文献データは非常に少ないのが現状であった。

そこで、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー(3)中の溶質の拡散係数 D_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を同時に精度よく測定する装置を開発することにした。

2. 研究の目的

紫外可視分光法により、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー(3)中の溶質の拡散係数 D_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を同時に精度よく測定する装置を開発することを目的とした。次に、開発した装置により、超臨界二酸化炭素(1)+溶質(2)+ポリマー(3)の y_2 、 D_2 および S_2 を測定することを目的とした。

さらに、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー(3)中の溶質の拡散係数 D_2 を自由容積理論および分子シミュレーションにより相関することを目的とした。また、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を状態方程式により相関するため、その状態方程式に組み込める新しい活量係数式を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

紫外可視分光装置を2台使い、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー(3)中の溶質の拡散係数 D_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を同時に測定する装置を作製した。測定装置の概略図を図1に示す。高圧セルには4つの可視窓が付いており、2か所の吸光度を測定できるようにした。大気圧下で固体溶質を攪拌子と共に高圧セルに入れ、上部の2つの可視窓の間にポリマー膜を設置した。また、光ファイバーをそれぞれの可視窓と接続に接続した。この光ファイバーは防水性なのだが、水が入ることがあるため、チューブでカバーし、水が入らないようにした。

高圧セルが所定の温度に達した後、超臨界二酸化炭素を導入した。固体溶質は超臨界二酸化炭素に溶解し、ポリマー膜中を拡散した。超臨界二酸化炭素に対する溶質の溶解速度が速いので、上部の可視窓の吸光度の時間変化はポリマー中に溶質が浸透する量に比例し、上部の可視窓の吸光度の時間変化は図2のようになった。下部の可視窓の吸光度から、検量線より超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 を求めた。検量線より吸光度 I を溶質の

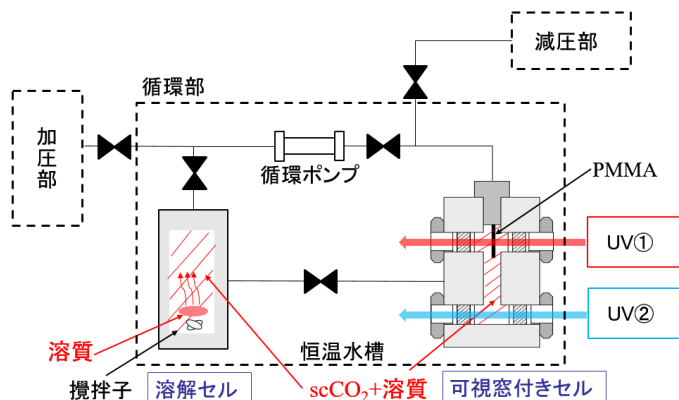


図1 測定装置の概略図

吸収量 M に変換し、長時間経って吸収量の変化がなくなった時の吸収量 M_{∞} よりポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を求め、吸収量 M の時間変化より Fick の第二法則に適切な条件を与えて求めた次式を用いて、ポリマー中の溶質の拡散係数 D_2 を求めた。

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \left(\frac{D_2 t}{\pi^2 l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 l は膜厚を表し、下添え字 t は時間、 M_{∞} は平衡吸収を表す。

吸光度から吸収量を求める検量線は、溶質を液体の有機溶媒に溶かした溶液を溶質の濃度を変えて数種用意し、その吸光度を同じ高圧セルで測定することにより得た。

さらに、溶質の拡散係数 D_2 を自由容積理論により相関した。また、超臨界二酸化炭素(1)に対する溶質(2)の溶解度 y_2 およびポリマーに対する溶質の溶解度 S_2 を状態方程式により相関するため、その状態方程式に組み込める新しい活量係数式を開発した。

4. 研究成果

(1) 実験について得られた成果

紫外可視分光装置を2台使い、超臨界二酸化炭素に対する溶質の溶解度、超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリマー中の溶質の拡散係数およびポリマーに対する溶質の溶解度を同時に測定する装置を作製した。

装置の健全性を確認するため、まず文献値 (West et al.: J. Applied Polymer Science, 69, 911(1998)) と比較するため、ポリマーとしてポリメタクリル酸メチル、溶質として Disperse Red 1 を使い、40、10、12、15 MPa の条件で行った。12MPa では、ポリマー膜の厚さ 35.2、52.2 μm の二つで測定し、既往の研究の文献値と比較したところ、ほぼ一致した。また、圧力が増すほど拡散係数も大きくなることが分かった。

超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリメタクリル酸メチル中のアントラキノンと2-メチルアントラキノンの拡散係数を温度 45、55、圧力 10~22 MPa の条件で測定した。その結果を図3に示す。各温度において圧力が上昇するほど拡散係数も大きくなった。また、温度依存性は圧力によって異なり、高圧では温度が高いと拡散係数は大きいが、11MPa 付近では温度が高いと拡散係数は小さくなった。また、アントラキノンの拡散係数の値は測定誤差範囲で同じくらいであることが分かった。

さらに、超臨界二酸化炭素中のアントラキノンおよび2-メチルアントラキノンの溶解度を測定した。

(2) 自由体積モデルによる拡散係数の相関で得られた成果

拡散係数の相関のため、自由体積モデルを3成分系に拡張した。図3に示すように、このモデルにより、拡散係数の測定値を良好に相関できることが分かった。

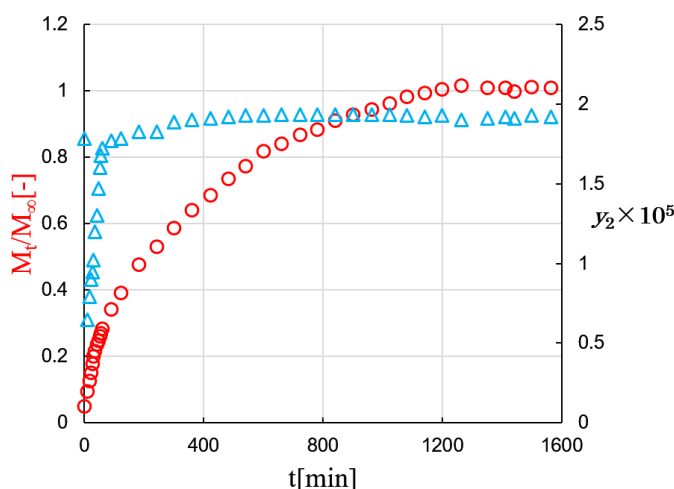


図2 超臨界二酸化炭素雰囲気下 55、10.7MPa におけるポリメタクリル酸メチル中の2-メチルアントラキノンの吸収曲線(○)と超臨界二酸化炭素に対する2-メチルアントラキノンの溶解挙動(△)。横軸 t は時間。

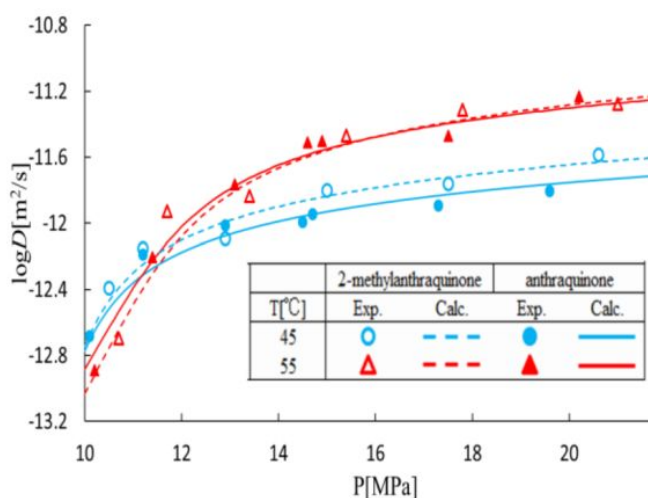


図3 超臨界二酸化炭素雰囲気下におけるポリメタクリル酸メチル中のアントラキノンと2-メチルアントラキノンの拡散係数の測定値と自由体積モデルによる相関結果

(3) 分子動力学シミュレーションによる拡散係数の計算で得られた成果

分子動力学シミュレーションを用いてポリエチレン+二酸化炭素+溶質（ブタン、シクロヘキサン、およびヘキサン）の3成分系の分子の軌跡および拡散係数を計算した。その結果、図4に示すように、二酸化炭素および溶質の拡散は空隙での停滞と、近接する空隙へのジャンプ運動の繰り返しで進行していることが確認された。同計算条件におけるブタン、シクロヘキサン、ヘキサンの拡散係数を比較したところ、ブタンの拡散係数が平均して一番大きいことが分かった。これは、ブタンの方がより炭素数が少ないため、炭素鎖が短く拡散する際に阻害を受けにくかったためと考えられる。また、ヘキサンとシクロヘキサンは拡散係数に大きな違いは見られなかった。

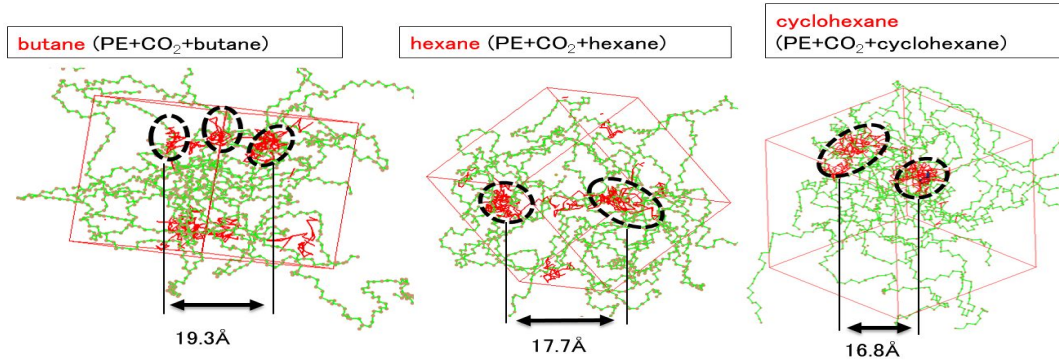


図4 分子動力学シミュレーションによるポリエチレン+二酸化炭素中の各種溶質の300ps間のジャンプ挙動の計算

(4) 溶解度を相関するための活量係数式で得られた成果

当研究室で提案した新たな活量係数式を用いて活量係数と気液平衡の相関を行い、NRTL式およびUNIQUAC式と比較した。その結果、図5に示すように、新たな活量係数式は高い精度で相平衡を相関できることが示された。さらに、新たな活量係数式にグループ寄与法を適用し、6つのグループのパラメータを決定したところ、様々な系の気液平衡を良好に計算できることが示された。

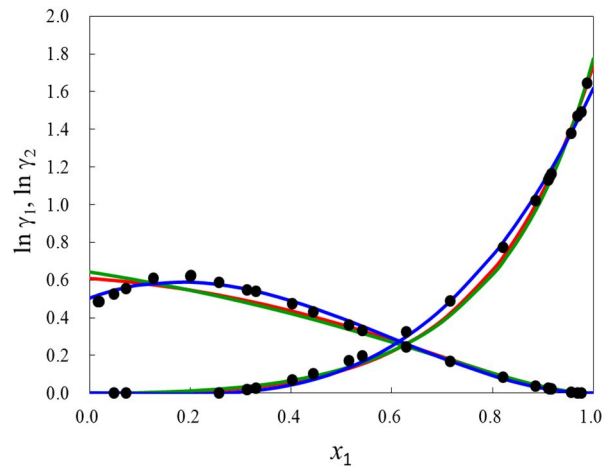


図5 クロロホルム(1)+エタノール(2) 45°Cの活量係数。
●: 文献値; 青線: 新しい活量係数式; 緑線: UNIQUAC 式; 赤線: NRTL 式

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshio Iwai, Ryosuke Seki, Yoshihiro Tanaka	4. 巻 488
2. 論文標題 Correlation of phase equilibria by new activity coefficient model	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Fluid Phase Equilibria	6. 最初と最後の頁 62-71
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.fluid.2019.01.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yoshio Iwai, Yoshihiro Tanaka
2. 発表標題 Correlation of vapor-liquid equilibria for binary systems by EoS-GE with new activity coefficient model
3. 学会等名 30th ESAT 2018 - European Symposium on Applied Thermodynamics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshio Iwai, Ryosuke Seki, Yoshihiro Tanaka
2. 発表標題 Correlation of phase equilibria by new activity coefficient model
3. 学会等名 8th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中路 颯太, 前田 旭慶, 米澤 節子, 岩井 芳夫
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素雰囲気下における溶融ポリエチレン中の溶質の拡散係数の分子動力学法による計算
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻田 裕次郎, 岩井 芳夫
2. 発表標題 相関が難しい系における新しい活量係数モデルの適用性の検討
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yuta Mekata, Yoshio Iwai
2. 発表標題 Molecular dynamics simulation of vapor-liquid equilibria for hexane + ethanol system with Lennard-Jones + dipole interaction potential
3. 学会等名 31th International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩井芳夫, 櫻田裕次郎
2. 発表標題 新しい活量係数モデルのグループ寄与法への適用
3. 学会等名 化学工学会第84年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sota Nakaji, Yoshio Iwai
2. 発表標題 Calculation of diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in molten polyethylene by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 30th International Symposium on Chemical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	米澤 節子 (Yonezawa Setsuko) (50294898)	九州大学・工学研究院・准助教 (17102)	