

2P192

高分子中への超臨界 CO₂ の高密度吸蔵-顕微ラマン分光法による評価-

(広大自然セ*、広大院理**) ○楊井 美穂子*, 齋藤 健一*, **

【序】 原子・分子はナノスケール程度の空間に置かれると、バルクとは大きく異なる性質が発現することが、近年様々な系で見出されている。原子系では量子サイズ効果、分子系ではリバースミセル、キャピラリー・ナノ細孔体中の水等の特異的振る舞いとして知られている。我々は、高分子中に存在しているナノスケール程度の“すきま”に着目し、そのすきまへの分子貯蔵、また貯蔵状態→放出過程を、分子レベルで解明することを目標としている。

今までの巨視的研究により、カルボニル基を多く含む高分子は大量のCO₂分子を吸蔵することが知られている（例えばPMMAのモル比で1000倍のCO₂を吸蔵）。そして、高分子中に吸蔵されたCO₂分子は、大気圧下で数時間から数週間の時間をかけ放出をする。一方、CO₂分子は常温・大気圧下では希薄な気体でしか存在しない。本研究では、1) どの程度の濃度で貯蔵されているのか、2) どのような分子間相互作用で長期間貯蔵されるのか、3) 貯蔵状態・放出過程はどうなっているのか、を理解するために顕微ラマン分光法を用い計測した。またCO₂の貯蔵には密度を自由に設定できる超臨界流体を用いた。その結果、分子レベルでの放出過程には2つの異なるメカニズムがあることが見出された。また臨界点近傍の密度で貯蔵させると、より多く、より長期間でCO₂分子が貯蔵されることも明らかとなった。

【実験】 ラマンスペクトルの測定には顕微ラマン分光測定装置 (Jobin Yvon LabRAM HR800) を用いた。高分子表面の観察には PMMA キャスト膜 (Mw=996000) を、顕微ラマン測定には PMMA 粒子 (φ100μm, Mw=996000 および Mw=15000) をそれぞれ用いた。これらを、温度 37.1℃ (Tr=1.02)、圧力 4.36、8.42、24.4 MPa の CO₂ にそれぞれ浸漬し、温度・圧力を一定に保ち約 16 時間放置した（このときの ρ_r はそれぞれ 0.2、0.9、1.8 に相当する）。その後、PMMA を取り出し、顕微鏡を用いてキャスト膜表面の形状変化を観察した。さらに PMMA 粒子のラマンスペクトルを、時間を追って測定し、PMMA に吸蔵された CO₂ 分子のバンド (1279cm⁻¹、1381cm⁻¹。ともに ν_1 (対称伸縮振動) と $2\nu_3$ (変角振動の 2 倍音) のフェルミ共鳴バンド) の強度変化を調べた。

【結果と考察】 超臨界 CO₂ に浸漬後、PMMA キャスト膜を顕微鏡で観察したところ、表面に著しい変化が認められた (Fig.1)。これらの無数の凹み (穴) は、PMMA 中に吸蔵された CO₂ が放出された跡である。CO₂ の吸蔵・放出過程を分子レベルで解明するために、取

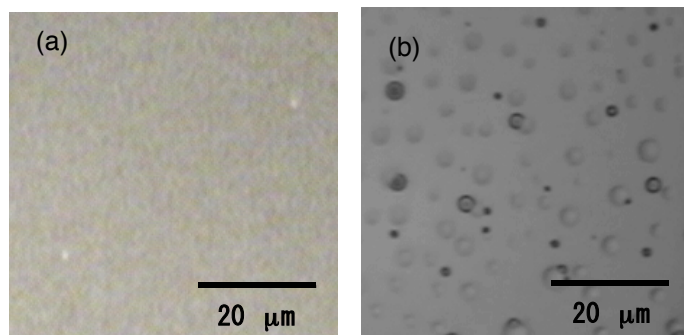


Fig. 1. PMMA (Mw=996000) キャスト膜表面の顕微鏡写真；
(a) CO₂浸漬なし、(b) CO₂浸漬2時間後

り出した PMMA のラマンスペクトルの経時変化を測定した (Fig.2.a)。1279 cm^{-1} および 1381 cm^{-1} は PMMA に吸蔵された CO_2 のバンド、その他は PMMA の振動バンドである。取り出した直後の CO_2 のピーク強度が最も大きく、時間の経過と共に強度が弱くなっていくこ

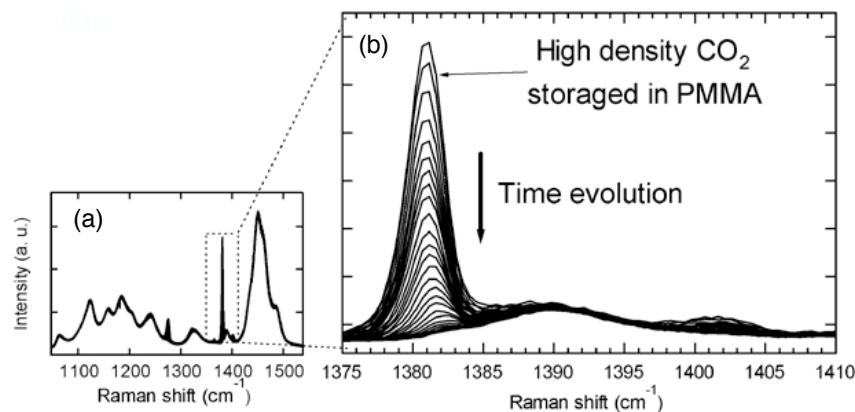


Fig. 2. PMMA粒子に吸蔵された CO_2 のラマンスペクトル; (a) PMMA粒子中の CO_2 のラマンスペクトル、(b) スペクトルaの1375-1410 cm^{-1} 領域の拡大図

とがわかる。このスペクトルをガウス関数で解析し、1381 cm^{-1} のバンドの積分強度の時間変化を解析した (Fig.3)。この結果から、PMMA 中の CO_2 が数時間のオーダーで放出していくことがわかる。この時間変化は double exponential でよく再現できたことから、 CO_2 の放出過程には時間領域の異なる二つの成分が存在することがわかった。次に $\rho_r=0.2, 0.9, 1.8$ で CO_2 を吸蔵させたときの CO_2 放出過程を比較した (Table1)。その結果、速い成分の時定数 (min.) は、低密度および高密度においてはほぼ同じであり、中密度では約 1.5 倍大きいことが明らかとなった。また、遅い成分についても同様に中密度での値が大きかった。このことから、中密度で吸蔵された CO_2 は、低・高密度に比べ、長時間保持されることが明らかになった。以上の結果から、 CO_2 臨界点近傍の中密度領域において CO_2 の吸蔵量は最も多く、また、その保持時間も長いことがわかった。一方、 $M_w=15000$ の PMMA

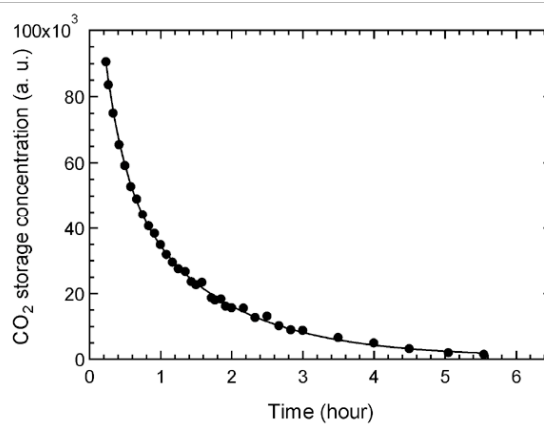


Fig 3. PMMA粒子中の CO_2 吸蔵量の経時変化

でも同様の実験を行ったが、 CO_2 は全く吸蔵されなかった。 CO_2 の吸蔵には PMMA のガラス転移温度 (T_g) や単位体積あたりの PMMA のカルボニル基の密度が大きく関係していると考えられる。当日は、吸蔵された CO_2 のピーク位置・幅の変化の解析や、重合度の異なる PMMA ($M_w=120000, T_g=96^\circ\text{C}$) を用いた場合の CO_2 の吸蔵量および放出時間についても紹介し、分子レベルでの高密度 CO_2 の状態を紹介する。

Table1. 異なる超臨界状態で吸蔵させた高密度 CO_2 の放出ダイナミクス

ρ_r	τ_{fast} (min.)	τ_{slow} (min.)	τ_{fast} (%)	τ_{slow} (%)
0.2	6.5	51.8	50.3	48.9
0.9	16.5	83.1	54	45.5
1.8	7.4	55.6	64.6	34.7