

A202

高分子溶液におけるマイクロな分子拡散性予測モデル

(信州大院工) ○ (学) 岩元望・(東工大資源研) (正) 大橋秀伯・(東工大資源研) (正) 田巻孝敬
 ・(信州大院工) (正) 清野竜太郎・(東工大資源研) (正) 山口猛央*

1. 緒言および目的

高分子中における物質の拡散性は、分離膜や高分子プロセッシング等、多くのデバイス・システム設計を効率的に行うための重要な動的物性である。しかし、使用する高分子・溶媒・拡散物質の種類、温度や組成などの条件から、膨大な数の組み合わせが可能であるため、目的とする物質の拡散性を簡便に予測できるモデルが必要とされる。

このような背景を踏まえ、本グループでは、マイクロな分子衝突の概念を導入することで、純成分パラメータのみを用いて高分子中の分子拡散性を予測する拡散モデルの提案を行ってきた¹。現在までに、様々な系において本モデルの妥当性が確認されてきたが、水素結合等の分子間相互作用の働く系へは適用外であった。本発表では、新たに水素結合に関するマイクロな概念を導入することによって、本モデルの適用範囲の拡張を試みた。

2. ミクロな分子拡散性予測モデルの概要

水素結合を含まない系においては、分子の拡散運動はその種類に依らず「分子衝突」によって生じると考えることができる。分子衝突の結果として分子周りに生み出される自由空間「Shell-Like Free Volume」の概念(Figure 1)を取り入れ、自由体積の基本モデルへ組み込んでいく点が本モデルの特徴である。高分子中における分子の自己拡散係数 D_1 は、

$$D_1 = D_{01} \exp(-v_1^*/v_{1,SLFV}) \quad (1)$$

$$v_{1,SLFV} = s_1 \sum_i \omega_i (V_{f,i}/\gamma) / (s_i/M_i) \quad (2)$$

で表される¹。Eq. (1)は shell-like free volume の概念を導入した自由体積理論の基礎式であり、コア分子体積 v_i^* [cm³/mol] と shell-like free volume $v_{1,SLFV}$ [cm³/mol] を含んでいる。Eq. (2)は純成分パラメータとして成分 i の分子表面積 s_i [cm²/mol] (量子化学計算法により算出²)・自由体積 $V_{f,i}/\gamma$ [cm³/g] (純物質の粘弾性から算出³)・分子量 M_i [g/mol] を含み、操作条件の絶対温度 T [K] および成分 i の重量分率 ω_i [g/g] を含む。

Shell-like Free Volume

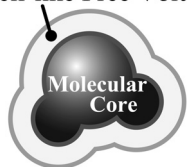


Figure 1. Schematic diagram of microscopic concept of "Shell-Like Free Volume" around molecular core.

3. 水素結合種を含む系での理論の拡張

分子運動のもう一つのマイクロな側面として、分子は「ランダムウォーク」によって系中を拡散する。水素結合が形成される場合、拡散分子は高分子に一時的に結合した状態になる (Figure 2)。高分子は拡散分子に比べると、その拡散性が無視できる程小さいため、拡散分子のランダムウォークが一定の確率で停止するとみなせる。

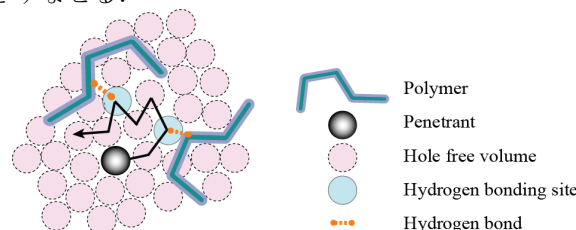


Figure 2.

Schematic diagram of restricted random-walk of penetrant molecules due to the hydrogen bond effect.

このとき、水素結合の形成率を P_{HB} とすると、拡散分子の拡散性は Eq. (3) で表現される。

$$D_1 = D_{01} \cdot (1 - P_{HB}) \cdot \exp(-v_1^*/v_{1,SLFV}) \quad (3)$$

水素結合 (HB) を形成するドナー (D) とアクセプター (A) の間には以下の平衡関係が成り立っている。



平衡定数から水素結合種の濃度 C_{HB} [mol/L] が得られるため、拡散分子種の濃度 $C_{penetrant}$ [mol/L] との比率から、次の式で水素結合の形成確率 P_{HB} が求められる。

$$K_{HB} = C_{HB} / (C_D \cdot C_A) \quad (5)$$

$$P_{HB} = C_{HB} / C_{penetrant} \quad (6)$$

この平衡定数は、既存の水素結合モデルで適用されている水素結合パラメータ類^{4,6}をもとにして、水素結合形成のギブス自由エネルギーから算出する。

$$\Delta G_{HB} = \Delta E_{HB} + P\Delta V_{HB} - T\Delta S_{HB} \quad (7)$$

$$K_{HB} = \exp(-\Delta G_{HB}/RT) \quad (8)$$

本発表では、物理的描像から構築した新規モデルを用いて、推算した拡散係数の値と実験値を比較し、予測性能を検討する。

References 1). Ohashi H., *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, **2009**, *42*, 86. 2). Stewart J. J. P., *Comp. Chem.*, **1989**, *10*, 209. 3). Hong S.-U., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 2536. 4). Wang B.G., *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2000**, *38*, 171. 5). Lele A.K., *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*, 2142. 6). Luengo G., *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 1043.

* Tel:045-924-5254, Fax:045-924-5253, E-mail:yamag@res.titech.ac.jp