

(A) 【研究の目的】

水素は CO₂ を排出しないクリーンエネルギーであり、再生可能エネルギーなど様々な資源から作ることができる。水素社会実現のためには、大量の水素を安全に貯蔵、輸送する技術が必要であり、水素を液体として吸蔵する有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン等）が有力な水素キャリア候補である（図 A）。有機ハイドライドの高効率な水素吸蔵、取出のためには、原料（トルエン等）との分離が必須であり、特に、必要な場所で必要なだけ水素を使うオンサイト利用には、省スペースな膜分離が有効である（図 B）。膜分離では、分子の動きやすさ（拡散性）の違いにより分離する際に、高分子膜中の有機ハイドライドの拡散性を研究する。

(B) 【研究の内容、成果】 本研究では (A) を受けて、以下の 2 つについて研究を行った。

(B-1) 高分子溶液の粘弾性測定から、高分子の自由体積を算出する手法の提案

(B-2) 大気圧プラズマグラフト重合法を用いた有機ハイドライド分離膜の開発

以下に両研究内容の概要を示す。

(B-1) 膜の分離性能を決定する 高分子中の分子拡散性は、自由体積モデルによって表される。自由体積とは系中に存在する真空部分（コア体積以外の部分）の体積を表し、自由体積が大きいほど、分子の拡散性（分子の動きやすさ）が大きいとする理論が自由体積モデルであり、高分子系の拡散性予測に大きな実績がある。一般に、高分子の自由体積は純高分子の粘弾性特性から求めて用いる。一方で、近年の高分子は、ポリアミドやポリイミド、PEEK 等々、ガラス転移温度の高い全芳香族系ポリマーが数多く開発されてきている。このような高分子群は常温で固体であり粘弾性測定を行うことができず、自由体積を求めることが出来ない。ガラス転移温度を超える高温での粘弾性測定はハードルが高く、また、実際の膜分離温度からかけ離れた温度帯で求められた値を用いることになる。本研究においては、高分子を溶媒で溶解した 高分子溶液の粘弾性測定から、高分子自体の自由体積を求める手法の開発を行った。

高分子溶液の動的粘弾性測定は、一見非常に単純であり、多くの研究がなされているように思われる。我々も同様に考えて文献調査を行ったが、そもそも高分子溶液の粘弾性測定を系統的に行った研究は見つからなかった。これは以下の理由によるものと予想される。通常粘弾性測定器具では溶媒の蒸発による高分子濃度変化の影響を受けやすく、十分な再現性を担保した測定を行うことが難しいこと、高分子の絡み合いを観察するには十分に高い濃度（非常に高粘度の半固体）での均一な試料作製が必要であること、などが挙げられる。本研究ではこれを一つずつ紐解き、高分子溶液の系統的な粘弾性測定を行った。まず高分子溶液の粘弾性測定に共軸円筒器具を用いることで、乾燥の影響を最小限にした（図 1）。また、完全に密閉した容器の中で、60℃で1週間以上動的に平衡化することで均一なサンプル調整を行った。サンプルとして、ポリスチレン-トルエン系、ポリスチレン-エチルベンゼン系、ポリ酢酸ビニル-トルエン系の 3 つに対し、それぞれ高分子濃度 50, 60, 70, 80 wt% の溶液を調整して実験を行った。例として、ポリスチレン-エチルベンゼン系、80 wt% での各温度での粘弾性測定結果を図 2 左に示す。これをある温度（図 2 では 10℃）を基準として、角周波数を平行移動させることで一本のマスターカーブを得ることができる（図 2 右）。この際、各温度での角周波数の移動幅はシフトファクター a_T と呼ばれ、分子の動きやすさを代表する値となる。

このシフトファクター a_T は、分子の動きやすさを表現する自由体積モデルによって表される。高分子溶液中の自由体積が、純高分子と純溶媒の持つ自由体積 ($V_{f,poly}$ および $V_{f,solv}$) の線形和で表される (加成性が成り立つ) と仮定すると、 $V_{f,mix} = V_{f,poly} + V_{f,solv}$ (eq. 1) となるはずである ($V_{f,poly}$, $V_{f,solv}$ は各重量分率 ω_{poly} , ω_{solv} の関数) (ここで、純物質としてのポリスチレン・ポリ酢酸ビニル・トルエン・エチルベンゼンの自由体積は既知の値である)。上記の高分子溶液から求められたシフトファクター a_T が、上記の eq. 1 の加成性を仮定した場合と一致するかどうかを検証した結果が図 3 左となる。明らかに、高分子溶液の粘弾性測定から求めた a_T は、eq. 1 を仮定した場合からずれており、この結果は、高分子溶液の粘弾性測定から求めた自由体積が、eq. 1 から求められる自由体積よりも小さいことを表している。この知見は本研究で初めて得られた知見となる。自由体積は、純高分子と純溶媒の自由体積の寄与からなることを考えると、どちらかの自由体積が 100% 反映されていない。純高分子の自由体積が溶媒の自由体積に比べて十分に小さいことから、反映されていないのは主に溶媒の自由体積であり (図 3 右)、溶媒自由体積の内、反映されている割合を x とすると $V_{f,mix} = V_{f,poly} + x \cdot V_{f,solv}$ (eq. 2) となり、 x がどの程度になるかを調べた (図 4 左・中)。

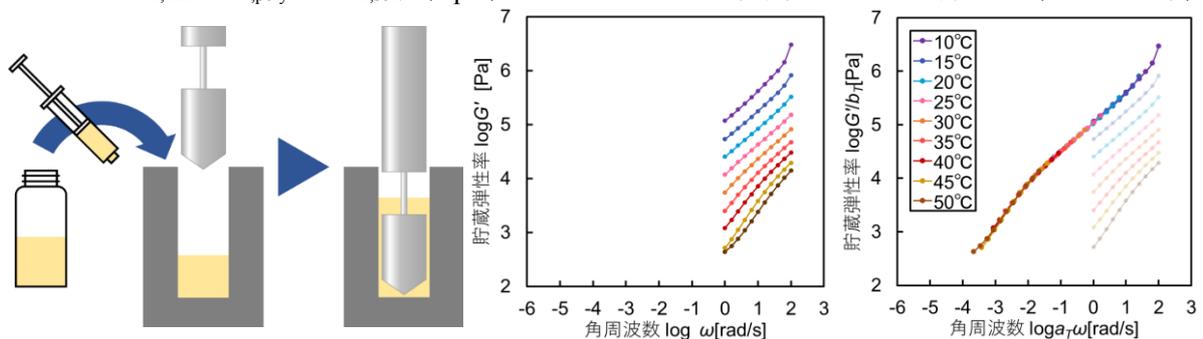


図 1. (左) 共軸円筒型治具を用いた高分子溶液の粘弾性測定。内筒と外筒が近接する部位の粘弾性を主に反映するため、溶媒蒸発による高分子濃度変化の影響を受けにくく、また検出面積も広がるため、再現性の高い結果を得ることが可能となる。

図 2. ポリスチレン-エチルベンゼン系 (高分子濃度 80 wt%) における粘弾性測定結果

(中) 各温度での高分子溶液の粘弾性測定結果 (ここでは貯蔵弾性率を示す)

(右) 中図からのマスターカーブの作成。各温度での角周波数の移動幅が分子の動きやすさを代表するシフトファクター a_T となる

この結果、 x は検証した全ての高分子-溶媒の組み合わせ、温度、濃度に対して 0.22~0.36 の範囲に収まることが分かった。すなわち、溶媒自由体積の内、高分子溶液の粘弾性に反映されるのは約 1/3 程度であることが明らかになった。このミクロな描像として考えられるのは、高分子溶液において測定される粘弾性は高分子鎖の絡み合いを反映したものであり、高分子溶液中において、高分子鎖は鎖に沿った方向にしか運動できない (レプテーション運動)。すなわち、3次元空間において、高分子鎖は 1次元方向にしか運動することができず、このことが溶媒の自由体積の内 1/3 程度しか高分子鎖の運動に寄与しない結果につながったと考えられる。

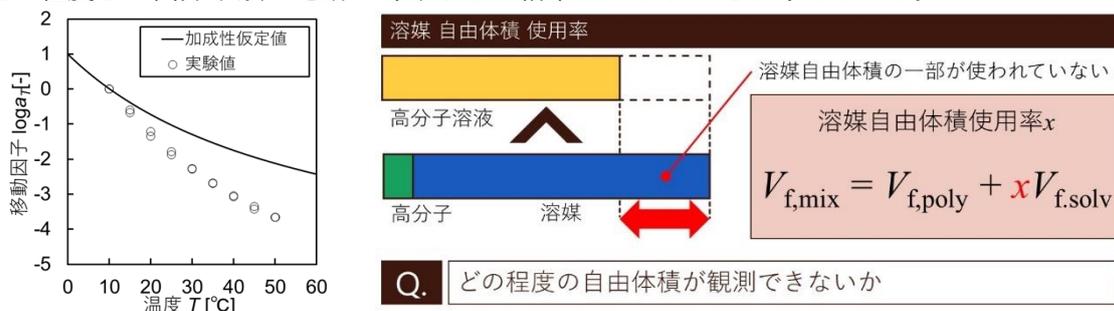


図 3. (左) ポリスチレン-エチルベンゼン系 (高分子濃度 80 wt%) におけるシフトファクター a_T の温度依存性、(右) a_T の実験値を説明するためのモデル

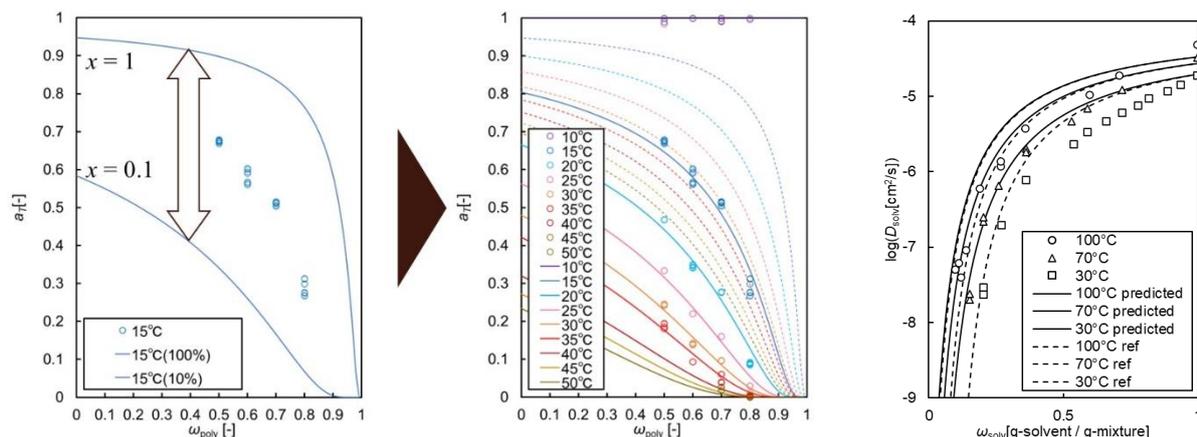


図4. ポリスチレン-エチルベンゼン系（高分子濃度 80 wt%）において（左）eq. 2 において、 x を変化させたときのシフトファクター a_T の変化（15°C）。（中）適切な x を用いた際に、各温度の a_T が適切に表現されることを見出した。（右）eq. 3 を用いた時の分子拡散性の予測結果

以上の知見をまとめると、高分子溶液において溶媒の自由体積の寄与は 1/3 程度であり、高分子の自由体積は大まかに、 $V_{f,poly} = V_{f,mix} - (1/3)V_{f,solv}$ (eq. 3) により求められる。 eq. 3 より求めた高分子の自由体積を用いて、高分子溶液中の溶媒分子の拡散性を予測したところ、図 4 右に示すように拡散性の予測ができることを確認し、高分子溶液の粘弾性測定から、分子拡散性予測を行うことができることを実証した。

(B-2) 上記のような高分子中の拡散性の知見を膜分離に活かすためには、高分子を適切に膜化する技術が必要になる。一方で、高分子が溶媒によって膨潤してしまうと、その分離性能は低下してしまうことが知られている。本研究では、高分子が本来持つ分離性能を発揮するために、膨潤を十分に抑える高分子分離膜の作製方法の開発を行った。

十分な耐溶媒性、機械的強度を持つ多孔質ポリイミド膜を基膜とし、これに分離機能を持つ機能性高分子をグラフト重合することにより、分離膜とする技術の構築を行った（図 5 左）。多孔質ポリイミド膜に対して大気圧プラズマを照射して細孔表面上に開始ラジカルを生成し、これを起点としてグラフト重合を行うことで、スルホン酸基を側鎖に持つ 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（AMPS）モノマーのグラフトを行った。既往の研究では、主にアルキル基を起点としてグラフト鎖が生成することが示唆されており、アルキル基を持たないポリイミドへのグラフト量は初期検討では非常に微量であった。様々な条件検討により全芳香族であるポリイミドからの大気圧プラズマグラフトに初めて成功し、最大 40%の膜質量増加を確認した（FT-IR や濡れ性の変化も確認）（図 6 左）。

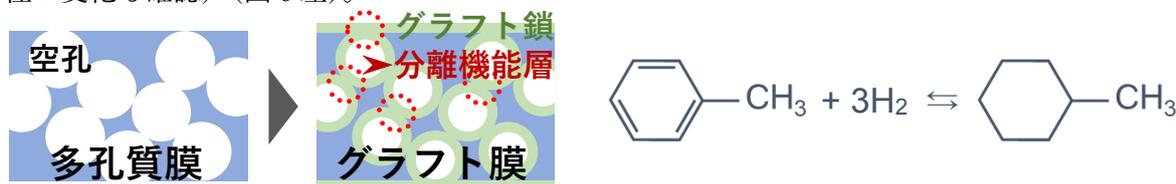


図5. （左）グラフト膜の断面構造、（右）トルエン⇌メチルシクロヘキサンによる水素吸蔵

カチオンと π 電子の間には引力が働くことが知られており（例：フェロセン）、このカチオン- π 電子相互作用を用いて芳香族化合物と脂環式化合物を分離することを企図して、AMPS モノマーのスルホン酸基を Li^+ , Na^+ , Cs^+ の 3 種類のアルカリ金属イオンで置換した（カチオン- π 電子相互作用の強さは $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$ ）。膜のイオン交換率は各イオンで 40%程度であることを確認している。これらの膜に対して有機ヒドライドの代表的な系であるトルエン/メチルシクロヘキサン（図 5 右）の圧透過試験を行ったところ、 Li^+ が最もトルエンに対する高い選択性を発揮し、カチ

オンによる選択性が生まれたことを確認した(図6中)。これにより高分子膜による芳香族/脂環式化合物の分離に初めて成功した。溶媒に浸漬させた際の膜膨潤を観察したところ、一般に有機溶媒に耐性のあるポリエチレン基材に対して同技術を適用した場合でも、無視できないほどの膜膨潤が観測され、内部のグラフトポリマーの溶媒膨潤に伴い膜が膨潤し、分離機能が失われることが示唆されている。一方で、ポリイミド基材では、膨潤は観測されず、内部のグラフトポリマーの膨潤を十分に抑えることに成功した(図6中、右)。このことが、今回の芳香族/脂環式化合物の膜分離の成功につながったと考えられる。



図6. (左)多孔質ポリイミド膜へのグラフト率と溶媒透過率の関係、(中)置換イオンと溶媒選択性・膨潤度の関係、(右)ポリエチレン・ポリイミドグラフト膜の溶媒に対する膨潤度の比較

(C) 【今後の研究の方向、課題】

(B-1) に関して、正確には x の値は高分子種・溶媒種・温度・組成の組み合わせに依存している。これが定量的にどのように変化するかをマイクロな観点から解明することにより、高分子の自由体積を、高分子溶液の粘弾性測定からより精密に求め、より正確に高分子中の分子拡散性を予測することにつながる。これにより、全芳香族系高分子などの自由体積が未知の高分子に対しても拡散性予測を可能とする方策を確立していく。一方、(B-2) に関しては、イオン交換率が40%程度においても溶媒選択性の発現に成功しているが、今後イオン交換率の上昇、交換イオンの更なる厳選等、さまざまなパラメータについて検討を行い、任意の有機溶媒の組み合わせに対して十分な分離性能を持つ膜の開発を行っていく予定としている。さらには、(B-1) で予測した拡散性から、十分な膜分離性能を持つグラフトポリマーを選択する手段を確立し、(B-2) の分離性能のさらなる高度化につなげていく予定である。

(D) 【成果の発表、論文等】

学位論文：

松井凌我 **東京農工大学修士論文** 高分子溶液の系統的粘弾性測定による自由体積の研究

本論文は優秀修論発表賞(2位)を受賞しました

伊藤美奈萌 **東京農工大学卒業論文** 多孔質ポリイミド膜を用いた高耐久性有機溶媒逆浸透膜の開発

学会発表：

○松井凌我, 大橋秀伯 **膜シンポジウム2020** 2020年11月12日 E-306 高分子溶液の粘弾性測定を用いた分子拡散性予測 **本発表は学生賞を受賞しました**

○松井凌我, 大橋秀伯 **化学工学会第87年会** 2022年3月18日 PE-365 高分子溶液の系統的粘弾性測定による自由体積の研究

○伊藤美奈萌, 大橋秀伯 **日本膜学会第44年会** 2022年6月9日 P-102S 多孔質ポリイミド膜を用いた有機溶媒逆浸透膜の開発 **本発表は学生賞を受賞しました**

以上の通り、本研究を通じて学内外で3件の学生賞を受賞しており、各々の成果に関して、現在順次投稿論文文化を進めています。