

論文題目：有機溶媒分離膜の設計(Membrane design for organic mixtures separation)

氏名：王 保国

省エネルギー的な膜による溶液分離は、化学プロセスに於ける溶媒精製や排水処理などの分野で期待されている技術である。溶媒混合物および排水中の環境汚染物質にも様々な種類のものがあり、それぞれの溶媒系に対して最適な分離膜の設計が必要である。

分離系に対し高選択性を発現する素材の探索および構造制御は、分離膜を開発する際に重要となる。実験パラメーターを用いず、多くの高分子膜素材に関する透過性能を計算から予測し、分離系に適した素材を選択し構造を最適化することが設計法の基本である。浸透気化および蒸気透過膜の透過性能は素材の溶解性および拡散性により決まる。このとき問題となるのが膜の膨潤に伴う選択性の低下であるが、本研究室では多孔性基材の細孔中に別のポリマーを充填した構造を持つフィリング重合膜を提案し、その制御を行っている。図 1 に示す細孔フィリング膜は、多孔基材細孔の表面から直鎖状のグラフト鎖を成長させ、細孔をほぼ完全に充填した構造を有する。このフィリング重合膜はプラズマグラフトフィリング重合法により作成され、膨潤抑制によって、溶媒分離に於いて高い選択透過性を示すことが確認されている。透過選択性は細孔を充填したポリマーにより、膨潤抑制効果は多孔基材の骨格により別々に発現する。細孔中のグラフトポリマーの溶解性、溶媒の拡散性は、単純な直鎖状アモルファスポリマーの理論で表現できると仮定した。基材の骨格による膨潤抑制効果と組み合わせて、実験パラメーター無しに膜透過性を予測することができる。

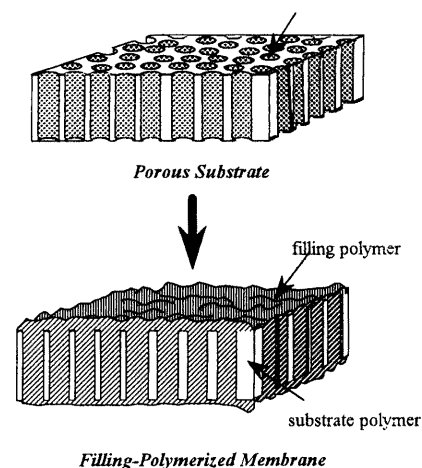


図 1 重合膜の概念

本研究の目的は、有機溶媒分離膜の設計法の確立を目標としている。具体的にはより高い推算精度を得ること、ガラス転移点の影響を評価する、水素結合の影響を考慮し膜物性推算に導入し、全ての溶媒・ポリマーを対象とした溶媒分離膜設計法を確立することである。既往の研究に於ける透過性推算誤差は、溶解性の評価に起因していると考えられるため、本研究では UNFAC-FV 理論だけでなく、より精度の高い格子モデルも検討する。また、ガラス状ポリマー膜での溶媒透過にはガラス転移点以上・以下に於ける拡散性の変化を評価することが必要であり、拡散係数の予測モデルを新たに提案する。溶解性、拡散性の推算に水素結合の影響を考慮し、総合的に膜物性の推算を行う。

有機溶媒の膜溶解性推算

第二章では有機溶媒の膜溶解性推算精度を向上する為に、状態方程式を用いる GCLF-EOS (原子団寄与-状態方程式) モデルを膜設計に適用し、既往の研究で用いた Unifac-FV 法と比べ、膜溶解性の推算を見直す。自由体積理論を用いた拡散性、基材による膜膨潤抑制力を表すモデルとあわせ、膜透過性を推算した結果についてまとめた。

Unifac-FV モデル¹⁾では溶媒とポリマーの混合を理想過程と仮定し過剰体積を無視しているため、自由体積項の計算に誤差が生じる。これに対して、GCLF-EOS モデル²⁾は、系の状態方程式を基にしているため、体積変化をより正確に反映している。図 2 に示すように、用いたすべての溶媒に於いて、ポリメチルアクリ

レートとの混合物は過剰体積が大きく、Unifac-FV 式の推算精度が低かったが、GCLF-EOS モデルを用いた場合には推算値と実験値は良好に一致した。

算出した溶解性を利用し、自由体積理論による溶媒の相互拡散係数と膜基材の膨潤抑制力を推算できる。これらを合わせ、フィティングパラメーターなしに膜透過性を推算した。実験値と推算値を比べた結果を図3に示す。GCLF-EOS モデルを用いた推算法は、Unifac-FV 法に比べ高い精度で膜透過性を予測できた。

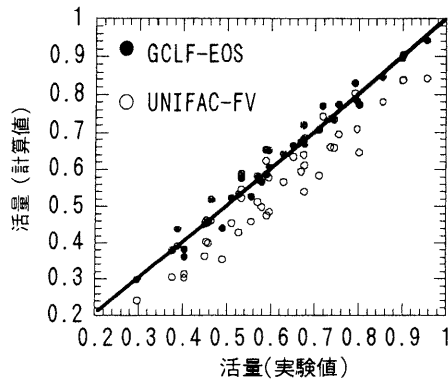


図2 GCLF-EOS と UNIFAC-FV モデルより、溶媒・ポリマー系での溶解性推算精度比較

	Exp. data	GCLF-EOS	Unifac-FV
benzene	●	————	-----
toluene	■	————	-----
ethyl benzene	▲	————

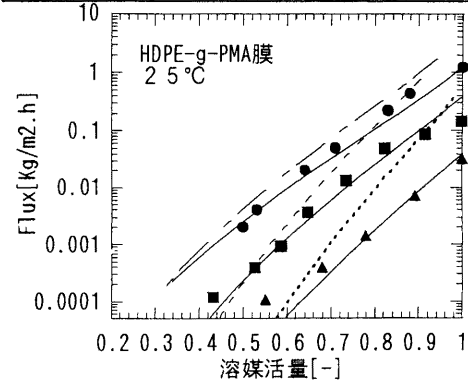


図3 溶解性推算精度より溶媒透過性計算への影響

ガラス状ポリマー膜での溶媒透過性

第3章ではガラス状ポリマー膜における溶媒透過性の検討を行った。現在までゴム状ポリマー膜における溶媒透過性の予測に成功してきたが、ガラス状ポリマー膜での透過性予測は不十分であった。この原因はガラス状アモルファスポリマー中での溶媒拡散性の予測が現状の物性推算法では十分でないためであり、この推算が可能となれば膜設計に限らず高分子材料設計やプロセスの解析等にも応用できる。Duda 及び Vrentas は自由体積理論に基づき、ゴム状ポリマー中での溶媒拡散係数の推算式を導出した上で³⁾、ガラス状ポリマーにも拡張した⁴⁾。しかし、ガラス状ポリマーでの拡散に有効な hole free volume の推算精度が低いため、拡散係数の推算値は実験値と一致しなかった。本章ではガラス状ポリマーにおける溶媒可塑化効果に着目し、その影響によるポリマーのガラス転移温度降下を推算した。それを基にポリマー分子のガラス転移点近傍での体積挙動の検討を行い、新たな拡散係数推算モデルを提案した。このモデルでは、ガラス状ポリマー膜での溶媒透過性を正確に予測できる。

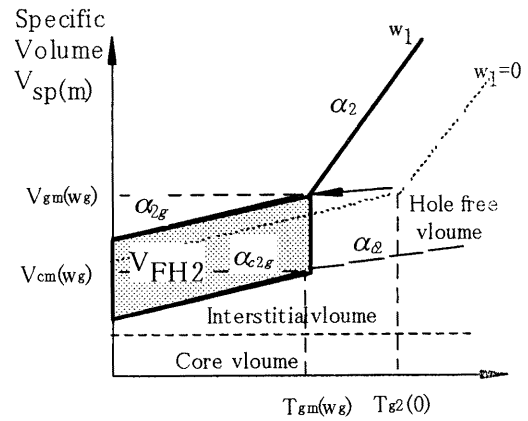


図4 ポリマーの Hole free volume の温度依存性

自由体積理論では、ポリマーの体積は絶対零度における分子体積 core volume、非調和振動の振幅の変化による interstitial volume 及び物質の非連続性による分子隙間である hole free volume とに分けて考えることができる。低分子の拡散は系の hole free volume により決まる。溶媒の free volume およびポリマーの free volume はそれぞれ純物質の物性値より推算され、混合系からのパラメーターは必要としない。従って、フィティングパラメーター無しに溶媒拡散性の予測が可能である。

$$D_1 = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma(w_1 V_1^* + w_2 \xi V_2^*)}{w_1 V_{FH1} + w_2 V_{FH2}}\right) \quad (1)$$

$$D = D_1 (1 - \nu_1)^2 (1 - 2\chi \nu_1)$$

ガラス状ポリマーは溶媒の吸着により、系の自由体積が増加すると共に微視的な局所運動をしやすくなる。その結果、系のガラス転移温度は純粋なポリマーより低下し、ある温度において、ポリマー構造がガラス状態からゴム状態に転換する。この現象は溶媒の可塑化効果により起こり、等温ガラス転移と呼ばれる。溶媒を含むポリマー溶液のガラス転移温度 T_{gm} は次の式で表せられる。

$$T_{gm} = \frac{x_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + x_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \quad (2)$$

ポリマーの Hole free volume は図 4 に示すように温度依存性があり、 T_{gm} 以上の温度ではゴム状のため、Duda の自由体積理論が有効だと考えられる。定温では、(2)式において T_{gm} と操作温度が一致する溶媒濃度以上ではゴム状態となる。

自由体積理論はガラス状アモルファスポリマー中に適用されるため、Vrentas らは溶媒可塑化効果によるガラス転移温度の低下を考慮し、次の仮定を hole free volume 計算に導入した⁴⁾。

$$\left(\frac{\alpha_{c2}}{\alpha_{c2g}} \right) = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_{2g}} \right)_{T=T_{g2}} \quad (3)$$

しかしながら、推算値は測定値との一致は不十分であった。式 (1) は元々ゴム状ポリマー系を対象として導出されたが、ポリマーがガラス状態になるとポリマー鎖のダイナミックな運動は急激に弱まり、拡散に対する有効な自由体積が減少する。拡散に寄与する hole free volume はポリマー鎖の運動により変化するが、本研究では T_{gm} 以下のガラス領域では主鎖のダイナミックな運動が弱いため、図 4 に示すように hole free volume は温度によらず一定であると仮定する。 T_{gm} 以下では温度による free volume の減少は interstitial free volume だけとなる。

$$V_{FH2} = (K_{12}/\gamma) [K_{22} + T - T_{g2}] \quad T > T_{gm} \quad (4)$$

$$V_{FH2} = (K_{12}/\gamma) [K_{22} + T_{gm} - T_{g2}] \quad T < T_{gm} \quad (5)$$

このモデルでは高分子溶液のガラス転移点 T_{gm} を考慮した点、ガラス状ポリマーの hole free volume が一定であると仮定した点以外は自由体積理論と同等であり、同じパラメータを用いることができる。これらのパラメータの中で原子団寄与法により推算できないのはポリマーの自由体積パラメータ、 K_{12}/γ [$\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{K}$]、 K_{22} [K] だけであるが、それぞれ純ポリマーの動的粘弾性測定より得られる。すでに 30 種類以上のポリマーについて求められており、これらのポリマーについては多くの溶媒の拡散性を推算できる。

フィリング重合膜では充填されたポリマーを直鎖状アモルファスポリマーと仮定しているため、溶媒拡散性が自由体積理論より計算できる。膜の溶解性モデルから推算した溶解度とあわせ、溶媒透過性を予測できる。

ベンゼンとトルエンを溶媒とし、polystyrene (PS) 及び poly(methyl methacrylate) (PMMA) 系での溶媒拡散係数の濃度依存性を検討した。ベンゼン・PS 系の溶媒拡散係数の推算値と実験値を比較した結果を図 5 に示す。溶媒の可塑化効果により、ポリマーのガラス転移点は低下し、25°C におけるポリスチレンの等温ガラス転移が溶媒重量分率 0.13 で起こる。それぞれのモデルを用い、溶媒拡散係数の濃度依存性を推算した。その結果、溶媒濃度が大きいゴム状領域では、いずれのモデルの推算値も同じだがガラス領域では大きく異なった。ガラス状態での hole free volume の仮定が異なるためである。ガラス転移する濃度を境に拡散係数の濃度依存性は変化し、他のモデルより本研究の予測精度が高い

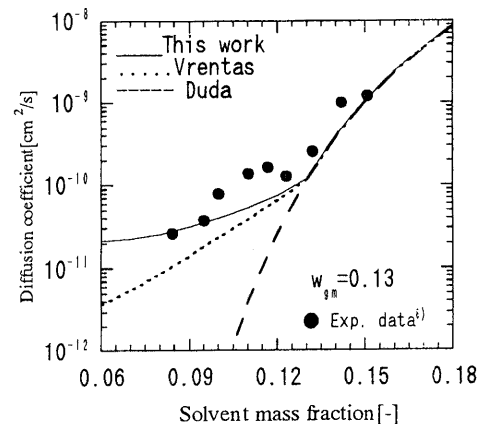


図 5 ポリスチレンにおけるベンゼン拡散係数の予測

ことが分かる。ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンなどの溶媒と PS, PMMA ポリマー系においても本モデルの予測精度が高いことが確認された。

図6にベンゼンを溶媒としたガラス状充填ポリマーを用いたフィリング重合膜の透過性の予測結果を示す。透過側の溶媒活量を一定にし、供給側の溶媒活量を変化させた。透過側では膜はガラス状であるが、供給側では供給側溶媒活量によりゴム状からガラス状に変化する。供給側でのポリマーがゴム状からガラス状に転移すると、透過流束が顕著に変化することが分かった。今回提案したモデルは溶媒可塑化効果による影響とガラス状ポリマーの体積挙動を正確に反映するため、ガラス状ポリマー膜でも膜透過性の予測値が実験値と一致した。膜設計法をガラス状ポリマーにも拡張することに成功した。

極性溶媒の膜透過性予測

第4章では VOC 成分として問題となっている塩素系溶剤を対象として、VOC の膜透過性予測を行った。この場合には膜素材と溶媒間で水素結合を形成するため、その影響の考察が必要となる。今回の溶媒系では溶媒と高分子間の水素結合が FT-IR スペクトルより確認された。LFHB-EOS^{〔5〕} モデルでは、分子間の相互作用を物理的な van der waals 力と化学的な水素結合項に分けて扱われる。水素結合を考慮していない UNIFAC-FV, GCLF-EOS モデルとの比較も行った。その結果、水素結合により、溶媒の溶解性が上がり、実験値は LFHB-EOS モデルにより最も正確に予測できることが分かった。

ポリマー系における溶媒拡散係数は自由体積理論により予測できるが、水素結合の影響は考慮されていない。拡散係数の実験値と水素結合を考慮しないモデルでの推算結果とを比較し、LFHB-EOS モデルより求めたドナー・アクセプター結合割合との関係を検討した。溶媒・ポリマー間に水素結合が生じるとモデルから実際の拡散係数が低下し、その度合いは LFHB-EOS モデルから算出した会合分子の結合割合で表せられた。この関係より推算した溶解性、拡散性および膜基材の膨潤抑制力をあわせ、Fick の式より膜透過性を推算できる。このとき拡散係数への水素結合の影響を考慮するので、塩素系溶媒の透過性についても実験値を計算から予測できることが分かった。

まとめ

本研究では有機溶媒分離膜設計法の確立を目的とし、以下の成果を得た。

- 非極性溶媒のポリマーへの溶解性推算には GCLF-EOS モデルによる推算精度を向上するため、膜透過性の予測精度を高めた。
- 溶媒可塑化効果によるポリマーのガラス転移温度降下を検討し、自由体積理論をガラス状態ポリマーに拡張する新たな予測式を提案した。
- 水素結合を有する極性溶媒を対象とし、分子間の相互作用に着目し、溶解性・拡散性への水素結合の影響を明らかにした。
- 有機溶媒系に対して、フィッティングパラメーターを用いず、全ての物性を計算機シミュレーションにより予測し、物性推算による膜設計法を確立した。

引用文献

- (1) T. Oishi; J.M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1978**, 17, 333.
- (2) B. C. Lee; R. P. Danner, *AIChE J.*, **1996**, 42, 837.
- (3) J.M. Zielinski; J.L. Duda, *AIChE J.*, **1992**, 38, 405.
- (4) J.S. Vrentas; C.M. Vrentas, *Macromolecules*, **1994**, 27, 5570.
- (5) C. Panayiotou; I. C. Sanchez, *J Phys Chem* **1991**, 95, 10090.
- (6) Odani, H.; Kida, S.; Tamura, M. *Bull Chem Soc Japan* **1966**, 39, 2378.

Membrane	Exp. data	Cal. data
HDPE-g-PMMA	●	—
HDPE-g-PEMA	■	- - -

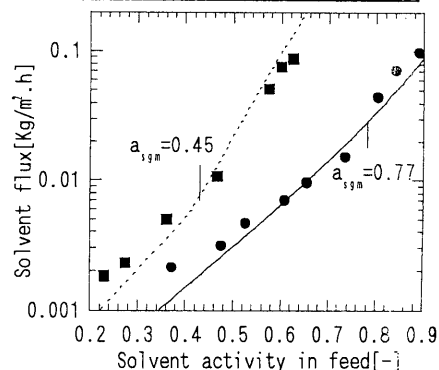


図6 ガラス状膜透過性の予測