

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 王 保国

本論文は、「**Membrane design for organic mixture separation** (和訳 有機溶液分離膜の設計)」と題し、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対象に、膜透過性に関わる溶媒溶解性、拡散性の予測に着目し、現存の推算モデルを基に分離系に最適な膜を設計する方法の確立を目指したもので、溶媒としては非極性溶媒から水素結合を有する極性溶媒までを、充填ポリマーとしてはゴム状及びガラス状ポリマーを対象とし、理論と実験の両面から検討を行ったもので、6章からなっている。

第1章は序章であり、有機溶液分離膜の現状、膜透過流束推算に関する既往の研究、および本研究の目的が述べられている。

第2章では有機溶媒の膜溶解性推算精度の向上を目的とし、状態方程式を用いる **GCLF-EOS** モデルを膜設計に適応し、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している。系としては非極性溶媒・ゴム状高分子を対象とし、自由体積理論を用いた拡散性、基材による膜膨潤抑制モデルとあわせ、膜透過性を推算した結果についてまとめている。算出した溶解性を用いてフィッティングパラメータなしに膜透過性を推算した結果、**GCLF-EOS** モデルを用いる推算法は、**UNIFAC-FV** 法を用いる推算法に比べ高い精度で膜透過性を予測できることを明らかにしている。またこの原因は、**UNIFAC-FV** 法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が、**GCLF-EOS** モデル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できるからであるとしている。

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ている。既往の研究によりゴム状ポリマー膜における溶媒透過性の予測は可能となっているが、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自由体積理論では不可能であるため、拡散係数の推算値は実験値と一致しない。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ている。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を検討し、ある程度膨潤した領域に限られるが、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新たな拡散係数推算モデルを提案している。このモデルでは、高分子溶液のガラス転移点を考慮した点、ガラス状ポリマーの **hole free volume** が温度によらず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ので、膜設計上はきわめて有用である。

一方で本章では、ガラス状ポリマーを充填したフィリング重合膜を作製し、非極性溶媒の拡散挙動および透過挙動を実験的に検討している。透過側で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が、今回提案したモデルを用いることによりガラス状ポリマー膜でも拡散性、膜透過性の予測値が実験値と一致し、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ている。

第4章では VOC 成分として問題となっている塩素系溶媒を対象とし、VOC の膜透過性予測を行っている。この場合には膜素材と溶媒間で水素結合を形成すると予想されるが、実際に NMR のピークシフトよりこの水素結合を確認している。また、その影響の考慮には、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力に分けて扱う LFHB-EOS モデルを使うことを提案し、NMR ピークシフトより水素結合量を求め、LFHB-EOS モデルより溶解性を推算し、その値が実験値とほぼ一致することを示している。更にこのモデルを用いて水素結合の影響を考慮することにより、溶媒・ポリマー間に水素結合が生じると溶解性は上がり、拡散性は下がることを定量的に明らかにしている。ただしこの現象を実験からのフィッティングパラメータ無しに完全に予測するためには、さらなる理論の確立が必要であるとしている。

第5章では、ゴム状ポリマー・非極性溶媒系、ガラス状ポリマー・非極性溶媒系、ゴム状ポリマー・極性溶媒系に適用できる物性推算法をまとめ、膜材料設計法を総括している。

第6章は終章で、上記全ての章の結論がまとめられている。

以上要するに、本論文は様々な分離系に適する膜材料の設計法を提案し、理論、実験の両面からの検討を詳細に行ったもので、ゴム状・ガラス状ポリマー、非極性溶媒系において、実験からのフィッティングパラメータ無しに膜性能を予測することに成功し、コンピュータ上でのスクリーニング試験の可能性を示している。さらに極性溶媒系においても、物性推算法からのアプローチの可能性を示し、現象を定量的に把握することに成功している。ここで提案されている材料設計法は、分離膜の設計だけに限られるものではなく、多くのポリマー機能材料の設計へと発展するものであり、膜分離工学、材料設計工学および化学システム工学の発展に大きく寄与するものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。