

論文の内容の要旨

論文題目 プラズマグラフトフィリング重合法による
中空糸膜及び有機／無機複合膜の開発

氏名 甲斐照彦

膜分離法は有機溶媒の新しい分離プロセスとして期待されている。分離系に対し高い選択透過性を持つ膜を作製出来れば、膜分離法は蒸留法など従来の分離プロセスに代わりうると思われる。従って、高い選択透過性を示す新しい分離膜の開発が非常に重要である。

高分子膜による有機溶媒の膜分離においては、膜の膨潤による選択性の低下が大きな問題となる。プラズマグラフトフィリング重合膜は、有機溶媒によって膨潤しない多孔性高分子基材の細孔中に特定の溶媒を選択的に透過する高分子を充填させた構造の膜であり、基材の弾性力で膨潤を抑制し、高い選択透過性を得た。また、溶媒透過性について定量的な予測が可能であることが示されている。これまでのフィリング重合膜の研究においては、基材として多孔性結晶性高分子が用いられてきた。膜の形状については平膜状の膜が作製されてきたが、実用上はモジュール体積当たりの膜面積を大きくできる中空糸状のフィリング重合膜を作製できることが重要である。

高分子基材の膨潤抑制力は温度の上昇とともに低下するため、高温での有機溶媒分離には適さないと考えられる。基材として多孔質無機基材を用いれば、耐熱性に優れたフィリング重合膜が作製できると考えられる。また、無機基材の高い膨潤抑制力による高選択性が期待される。

本論文の目的は次の3点である。(1)プラズマグラフトフィリング重合法により、中空糸膜、有機／無機複合膜の開発を行う。(2)フィリング重合膜の構造制御の指針を得る。(3)作製した中空糸膜、有機／無機複合膜の溶媒分離特性を明らかにする。

第2章では、中空糸基材を用いて中空糸状フィリング重合膜を作製した。平膜同様に、中空糸基材を用いても基材の細孔内にグラフト重合相を形成させることができ、フィリング重合膜の作製が可能であることを示した。モノマー、溶媒組成によらず、グラフト重合相は外側表面から20 μm 程度の厚みに形成され、非対称構造の重合膜が得られた。

第3章では、無機素材である多孔質ガラスを基材として用い、フィリング重合有機／無機複合膜の開発を行った。プラズマグラフト重合法により多孔質ガラス基材細孔表面より直接グラフト重合相が形成され、フィリング重合膜の作製が可能であることを示した。シラノール基密度がプラズマグラフト反応性に大きく影響することを明らかにした。2段階重合の結果、細孔表面に架橋高分子相を予め形成させることで、より薄いグラフト重合相

が形成され、また、細孔内重合速度が増加した。

第4章では、プラズマグラフトフィリング重合における基材細孔内のグラフト重合反応についてシミュレーションを行い、構造制御の指針について考察を行った。細孔内の重合反応は基本的に反応律速であり、ラジカル分布の制御が重要であることが示唆された。多孔質ポリエチレン、多孔質ガラス基材内部の細孔中にラジカルを形成させる要因としてプラズマ中の真空紫外線が考えられる。素材によって真空紫外線の透過性が異なるために形成されるグラフト重合相の形成厚みが基材の素材によって異なると考察した。カップリング処理によって無機基材の細孔表面に有機層を形成させ、基材細孔表面への有機物の導入によりグラフト重合相の構造制御が可能であることを示した。

第5章では中空糸状フィリング重合膜の分離特性の検討を行った。中空糸基材の膨潤抑制力は等方的でなく、繊維軸に直角な方向の膨潤抑制力が小さいことが示唆された。そのため、グラフト重合相の膨潤度が大きい場合、基材骨格は膨潤圧によって劣化し膨潤抑制力が低下した。中空糸膜のPV分離性能は、基材強度が小さいため、平膜よりも分離係数が小さく透過流束が大きいという結果が得られた。

第6章では、フィリング重合有機/無機複合膜の膨潤・透過挙動について検討を行った。収着実験の結果から、無機基材の膨潤抑制挙動は高分子基材と異なり、特に相互作用の高い系、高活量において高い膨潤抑制効果が発現することが明らかとなった。蒸気透過実験の結果から、特に高活量において透過流束の溶媒活量依存性が小さくなることが明らかとなった。これらの膨潤・透過挙動は、基材細孔内のグラフトポリマーの充填度をパラメータとするモデルによってある程度説明する事が出来た。

クロロホルム/ヘキサン系の分離実験の結果、1段階重合によって作製した膜の分離性能は低く、グラフト重合相の均一性が低いことが示唆された。2段階重合によって作製した膜は分離性能が向上し、グラフト重合相の均一性が向上したと考えられる。得られた有機/無機複合膜は150℃までの耐熱性を持つことが確認された。また、均一なグラフト重合相を形成することができれば、無機基材の高い膨潤抑制力によって、高い分離係数が得られることが示された。