

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 甲斐照彦

本論文は、「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」と題し、有機溶媒分離膜として実用上重要となる中空糸膜の開発、および高分子膜で大きな問題となる膜膨潤を抑制し、同時に耐熱性を向上できる有機／無機複合膜の開発を目的としたもので、7章からなっている。

第1章は緒論で、本研究の背景、目的および論文の構成が述べられている。

第2章では、中空糸基材を用いてフィリング重合膜を作製している。プラズマグラフトフィリング重合法ではこれまで平膜のみが製膜されてきたが、実用上は中空糸膜が必要となる。そこで製膜条件を種々検討した結果、モノマー、溶媒組成によらず、外側表面から 20 $\mu\text{m}$  程度の厚みにグラフト重合相は形成され、非対称構造の膜となることを明らかにしている。

第3章では、多孔質ガラスを基材とし、フィリング重合有機／無機複合膜の開発を行い、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を形成し、有機／無機複合膜の作製が可能であることを示している。また、基材細孔表面のシラノール基密度がプラズマグラフト重合性に大きく影響することも明らかにしている。

しかしすべての細孔を十分に充填するのは難しく、新たな方法として2段階重合法を提案している。この方法は、先ずプラズマグラフト法により基材細孔表面に架橋高分子層を薄く形成し、その後もう一度プラズマを照射し、モノマーを導入してグラフトフィリング重合を行う方法で、細孔充填時間が短縮され、充填の均一性も向上し、これにより分離性能も向上している。

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重合挙動についてシミュレーションを行い、構造制御法について考察を行っている。その結果、細孔内の重合反応は基本的には反応律速であり、ラジカル分布の制御が最も重要であることを明らかにしている。

多孔質ポリエチレン、多孔質ガラス基材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を考え、その透過性の違いに着目し、基材(素材)によるグラフト重合相厚みの違いはこの透過性の差によると考察している。また、2段階重合法ではグラフト重合相が薄くなるが、これは細孔表面の架橋高分子層がガラスに比べ真空紫外線をあまり透過させないた

めラジカル分布が変化したことが原因であるとしている。

グラフト重合相の厚み制御としては、カップリング剤処理により基材細孔表面に有機物を予め導入する方法でも、制御に成功している。

以上のことから、処理法によらず、無機基材細孔表面に有機物を導入することでグラフト重合相の構造制御が可能であるとしている。

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ている。中空糸基材の膨潤抑制力は等方的ではなく、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、この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ている。

第6章では、有機／無機複合膜の蒸気収着実験、蒸気透過実験の結果より、無機基材の膨潤抑制力は高分子基材より大きく、膨潤・透過挙動は、細孔内の空隙率をパラメータとするモデルによって説明できることを明らかにしている。

クロロホルム／ヘキサン系の分離実験の結果からは、1段階重合法で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が、2段階重合、あるいはカップリング処理した基材を用いて作製した膜は分離性能が向上した。このことから無機基材細孔表面に予め有機物層を形成する製膜法の有効性を示している。また、作製した有機／無機複合膜は少なくとも150℃までの耐熱性を持つこと、無機基材の高い膨潤抑制効果によって、高い分離係数が得られることも明らかにしている。

第7章は総括で、本論文の内容をまとめている。

以上要するに、本論文は、プラズマグラフトフィリング重合法による有機溶媒分離用の中空糸膜、有機／無機複合膜の製膜法、構造制御法を開発し、複合膜については新たに提案した膨潤抑制モデルに基づき透過性予測を可能にしたもので、膜分離工学および化学システム工学に大きな貢献をするものである。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。