



Title	マルチブロック共重合体膜における輸送現象
Author(s)	谷杉, 英昭
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35960
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	たに 谷	すぎ 杉	ひで 英	あき 昭
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8064	号	
学位授与の日付	昭和63年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	マルチブロック共重合体膜における輸送現象			
論文審査委員	(主査)			
	教授 小高 忠男			
	(副査)			
	教授 寺本 明夫	教授 高木 俊夫	助教授 足立桂一郎	

論文内容の要旨

本論文は、マルチブロック共重合体膜中の低分子物質の輸送現象を、とくに液体混合物の膜による選択分離の機構を解明するという観点から取り扱ったものである。

分離対象物は成分間に強い親和性のある水／エタノール混合物とし、その選択分離性について検討した。水／エタノール混合物は、エタノール組成が99.5%を越えると通常の蒸留法では分離できない、いわゆる共沸混合物として知られている難分離性の混合液体である。本論文では、溶質と高分子膜間の相互作用を利用して分離することを試み、浸透気化法（パーペーパーレーション法）によって膜透過現象を検討した。

一般に均質膜中の低分子物質の輸送現象は溶解拡散説で説明づけられる。膜によって低分子物質を選択的にふるい分けるには、溶質のどちらかの成分の膜にたいする溶解性に優位性を付与することが必要である。まず、水を優先的に透過させるには、膜自身が親水性であることが要求される。そこで、親水性のポリオキシエチレンと疎水性のビスフェノール-Aポリカーボネートからなるマルチブロック共重合体膜により、水／エタノール混合物の分離性を検討した。一方、エタノールを優先的に透過させるには、エタノールに対して優れた溶解性を持つ膜が必要となる。これについては、エタノールを良溶媒とするポリテトラメチレングリコールと、エタノールに対する溶解性は小さいビスフェノール-Aポリカーボネートからなるマルチブロック共重合体膜によって検討した。

透過性は溶質と膜の相互作用に強く依存する。水透過型膜の場合、水透過性は溶解性に、エタノール透過性は拡散性にそれぞれ支配され、透過速度としては水の方が大きい。分離性に関しては膜の膨潤性に依存しており、膨潤度の高いポリオキシエチレン組成が少ないものほど、またブロック鎖の長いもの

ほど分離性は高く、共沸点で最も分離係数は大きくなる。膨潤性はまた、共重合体のミクロ層分離構造に依存する。

エタノール透過型膜の場合も、エタノール透過性は溶解性に、水透過性は拡散性にそれぞれ支配されており、水透過型とちょうど逆の関係にある。透過速度的にはエタノールの方が大きい、分離性はかなり小さい。特にエタノール組成が10%以下の時にエタノール透過型となるが、エタノール組成の増加に伴い分離性は減少し、水透過型へと移行する場合もある。これは、ポリテトラメチレングリコールドメイン中のエタノール分子の束縛力があまりにも大きいと考えられる。

結論として、マルチブロック共重合体膜による水／エタノール混合物の透過性は、膜中への溶解性と拡散性によって説明づけられることがわかった。しかしながら分離性については、束縛力の寄与も考えねばならない。特にエタノール透過型の場合重要である。

論文の審査結果の要旨

水／エタノール混合系は、ある組成で通常の蒸留法では分離出来ない共沸混合物を形成する、いわゆる難分離性混合液体である。これは成分間に強い相互作用が働くために外ならない。水／エタノール混合液を膜によって分離する試みは多くの研究者によってなされているが、膜透過現象自体がブラックボックスに近く、そのメカニズムの完全な理解が未だなされていない現状である。

本研究の特徴の一つは、マルチブロック共重合体膜を用いて、水を優先的に透過させる水透過型パーバレーションと、エタノールを優先的に透過させるエタノール透過型パーバレーションを、共重合体組成とブロック鎖長を変えた膜を設計することによって達成した点にある。また、第二は、そのメカニズムを、いわゆる膜透過に関する溶解・拡散説に基づいて解釈し、成分間に相互作用のある液体混合物のパーバレーションによる分離の原理を解明し、その目的に適当な膜素材の設計の指針を与えた点にある。

パーバレーション法は、水／エタノールの分離に適した方法として知られており、多種多様の膜を用いて研究が進められ、主として、水に対する親和性あるいは膨潤性を高める方針で設計されている。つまり、水透過型膜の場合、膜の親水性を高める努力が、多くの場合、なされているが、マルチブロック共重合体の手法によって、膜の親水性を調節する方法の導入は他に例がなく、本研究によって、始めて一つの設計思想として位置付けされた。また、水透過型膜として用いたビスフェノールAポリカーボネートとポリオキシエチレンの共重合体膜は水／エタノール共沸混合物に対して、異常に高い膨潤性を示すことを始めて見だし、この現象を積極的に利用することによって、共沸混合物から水を抽出することの出来る膜を得た。

一方、エタノール透過型分離膜の検討を進めた結果、現行の優先分離を目的とする液体成分に対する膜の親和性を調節することのみに立脚した方針では実現し得ないことを、エタノールに対する親和性の高いポリテトラエチレングリコールを成分として含む膜を用いて確認した。従来、エタノール透過型膜

の開発に成功した研究例は少なく、これまで、不明とされて来たが、あまりにも対エタノール膨潤性の高い膜では、かえって水／エタノール相互作用のために膜中に水も取り込んでしまい、分離機能が発現しないことを突きとめた。本論文は、マルチブロック共重合体パーペレーション膜による水／エタノールに代表される液体混合物の透過・分離のメカニズムに関する新しい知見を与え、かつ、分離膜設計への応用にも寄与するもので、理学博士の学位論文として価値あるものと認める。