



Title	ポリイミド膜の構造と気体透過性との相関に関する研究
Author(s)	田中, 一宏
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3075242">https://doi.org/10.11501/3075242</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名 田 中 一 宏

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 11132 号

学位授与年月日 平成6年2月28日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文名 ポリイミド膜の構造と気体透過性との相関に関する研究

論文審査委員 (主査) 教授 城田 靖彦

教授 柳田 祥三 教授 横山 正明 教授 高椋 節夫

教授 新原 啓一

## 論文内容の要旨

本論文は、気体分離用の高性能高分子膜素材の開発を目的として、各種ポリイミドをとりあげ、それらの一次構造及び高次構造と気体透過性との相関に関する研究結果をまとめたものであり、序論、本論4章及び総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的及び意義について述べている。

第1章では、ポリイミド膜におけるCO<sub>2</sub>の収着・透過挙動を2元収着・移動モデルに基づいて解析し、得られた収着・透過特性値と高分子の諸物性値との相関について述べている。すなわち、収着・透過特性を決定するCO<sub>2</sub>の溶解度係数は、CO<sub>2</sub>と高分子鎖との親和性だけではなく、物理的因子であるガラス転移温度の上昇及び自由体積の分率の増加に伴い増加することを明らかにしている。

第2章では、ポリイミド膜における気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響について述べている。エーテル基を含有する一部のポリイミドは熱処理により秩序構造を生成することを見いだすとともに、それに伴う透過性の著しい減少と選択性の増加から、秩序相の生成と同時に無定形層も緻密化している可能性のあることを示している。秩序構造の生成に伴って透過性が著しく減少するため、分離膜には無定形構造の膜が適していることを明らかにしている。

第3章では、気体透過性及び選択性に対する一次構造の影響について述べている。気体の拡散係数は、自由体積の分率、高分子鎖間隙のサイズの分布及び高分子鎖の局所運動性に依存することを明らかにし、一次構造の違いによる透過性及び選択性の差は、上述の3つの因子の変化による拡散係数及び拡散選択性の差によることを示している。また、高分子鎖の充填と局所運動を同時に抑制するような一次構造の導入が、選択性の低下を抑えながら透過性を増加させることを明らかにしている。

第4章では、陽電子消滅法により評価した膜の自由体積と気体の拡散係数との相関について述べている。オルソーオジトロニウムの寿命から評価した高分子鎖間隙の平均サイズと拡散係数との間に良好な相関関係を見いだし、高分子鎖の平均的な充填密度が同じでも、平均サイズの大きなポリイミドの方が大きな拡散係数を示すことを明らかにし、陽電子消滅法が高分子膜の微細構造を評価する有用な手段となることを示している。

総括では、得られた知見をまとめ、気体分離用の高性能膜素材の設計指針について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

膜による気体分離法は、従来の深冷分離法、吸収法および吸着法に比べてエネルギー消費が少なく、装置が簡単で操作が容易であるなどの利点をもつ。しかし、既存の膜素材の性能は十分ではなく、そのために膜分離法の用途は限られている。本論文は、高い気体透過性と高い選択性を合わせもつ気体分離用の高性能膜素材の開発を目的として、実用的な素材であるポリイミドの一次構造および高次構造と気体透過性ならびに選択性との相関に関する研究をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 2元吸着・移動モデルで解析して得られる吸着・透過特性値と高分子の諸物性値との相関から、吸着・透過特性を決定する  $\text{CO}_2$  の溶解度係数は、 $\text{CO}_2$  と高分子鎖との親和性だけではなく、物理的因子であるガラス移転温度の上昇及び自由体積の分率の増加に伴い増大することを見いだしている。
- (2) ポリイミド膜における気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響について調べ、秩序構造の生成は選択性を増大させるが、透過性の大きな減少を伴うことを示し、分離膜には無定形構造の膜が適していることを明らかにしている。
- (3) 高分子膜中での気体の拡散係数は、膜の自由体積の分率、高分子鎖間隙のサイズの分布及び高分子鎖の局所運動性の3つの因子に依存することを見いだしている。また、一次構造の違いによる透過性及び選択性の差は、上述の3つの因子の変化による拡散係数及び拡散選択性の差によることを明らかにしている。さらに、高分子鎖の充填と局所運動を同時に抑制するような一次構造の導入が、選択性の低下を抑えながら透過性を増大させることを明らかにしている。
- (4) 陽電子消滅法により評価した膜の高分子鎖間隙の平均サイズと気体の拡散係数との間に良好な相関関係を見いだしている。高分子鎖の平均的な充填密度が同じでも、高分子鎖間隙の平均サイズの大きなポリイミドの方が拡散係数が大きいことを明らかにし、陽電子消滅法が高分子膜の微細構造を評価する有用な手段となることを示している。

以上のように、本論文は、ポリイミドの一次構造および高次構造と気体透過性ならびに選択性との相関を明らかにするとともに、気体分離用の高性能膜素材の設計指針を得ており、材料工学および膜分離工学の発展に貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。