



## 2. 実験

### 2.1 ポリマー合成

まずマクロイニシエータ (MI) は Methyl methacrylate [MMA, Aldrich Chemical Co.] と chloromethylstyrene [CMS, Aldrich Chemical Co.] の組成比を変えて共重合し、MMA/CMS 組成比が約 150 と約 100 の共重合ポリマー poly (MMA-r-CMS) を作製した。これに ATRP 法を用いて poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate [POEM, Aldrich Chemical Co.] をグラフトさせた多分岐グラフトポリマーを作製した。このポリマーの分子構造を図 2 に示す。MI とグラフトポリマーを重クロロホルムに溶解させて  $^1\text{H}$  NMR によりこれらの分子構造を解析した。また GPC により MI の分子量、分子量分布を測定した。

### 2.2 製膜

作製したグラフトポリマーを tetrahydrofuran に溶解させ、テフロンシート上にキャストし、 $50^\circ\text{C}$  で加熱することで製膜した。

### 2.3 機械的強度

引張り試験機 [Shimadzu EZ-Test] を用いて、 $7[\text{mm}/\text{min}]$  の引張り速度において作製した膜の応力-歪曲線を測定し、この曲線からそれぞれの膜の最大破断強度  $\sigma$  とヤング率  $E$  を算出した。

### 2.4 ガス透過実験

得られた膜における  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  の純ガス透過実験を真空タイムラグ法透過装置 (ツクバ理科学機株、N-500) を用いて行った。測定条件は  $35^\circ\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  である。図 3 は実験で作製した  $\text{CO}_2$  分離膜の純ガス透過実験の低圧側における圧力-時間曲線の一例である。この図の直線の傾き ( $\Delta P/\Delta t$ ) から透過係数  $P$ 、遅れ時間  $\theta$  から見かけの拡散係数  $D$  を算出した。そして  $P=D \cdot S$  の式より見かけの溶解度係数  $S$  を算出し、また  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  ガスの透過係数の値から  $\text{CO}_2$  選択透過性を示す  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の透過係数比  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$  を算出した。

## 3. 研究結果

### 3.1 ポリマー合成結果

NMR を用いて算出した MI : poly(MMA-r-CMS) における MMA と CMS のモル比 ( $R_{MI}$ )、グラフトポリマー中の POEM 含有量  $C_p$  を膜厚と共に Table 1 に示す。この  $R_{MI}$  が大きくなる

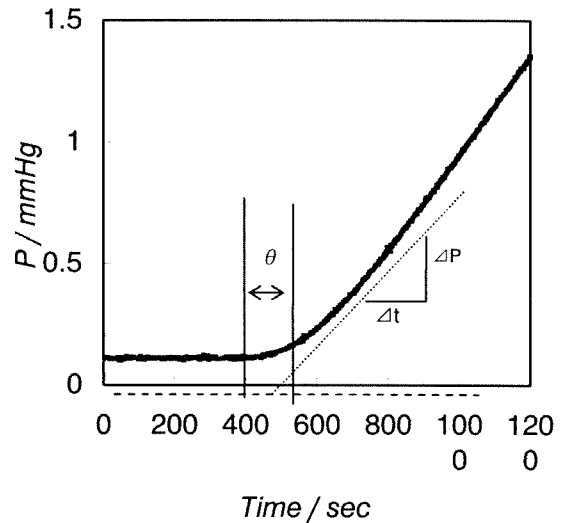


Fig. 3 A typical time-pressure curve of the gas permeation experiment.

Table 1 Characteristics of sample membranes  
 $R_{MI}$  : MMA/CMS mole ratio in the macro initiator,  $C_p$  : POEM content calculated from NMR data, and  $d$  : membrane thickness.

Sample	$R_{MI}$ [-]	$C_p$ [wt%]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]
M1	43	22	72.0
M2	140	47	165
M3	150	72	155

ほどグラフトポリマー中の平均側鎖間距離が長くなる。ここでは示していないが、この  $R_{MI}$  は仕込みの MMA/CMS 比とよい相関が得られたことから、MI の重合における MMA/CMS 比を変えることで、MI の  $R_{MI}$  の値を制御可能であることが判明した。また  $C_p$  が大きくなるほどグラフト側鎖が長くなり、この値も ATRP における POEM モノマーの量に対してよい相関が得られた。

### 3.2 機械的強度の結果

図4にこの膜における引張り試験から得られた応力-歪曲線の一例を示し、この曲線から得られた最大破断強度  $\sigma$  及びヤング率  $E$  と POEM 含有量  $C_p$  との関係を表2に示す。この結果より作製した POEM グラフトポリマーの  $\sigma$  及び  $E$  は  $C_p$  が増加するにつれて共に低下する傾向にあることが判明した。これは  $C_p$  が増加すると、膜マトリックスの機械的強度を与える MMA 相の含有量が低下するためである。しかしながら、本研究で作製した膜は、 $C_p$  の最も多い M3 の膜でも  $\sigma$  は 2.7MPa という値を示しており、分離膜としては十分な機械的強度を有していた。

### 3.3 ガス透過実験の結果

図5に作製した分離膜における  $CO_2$  及び  $N_2$  の透過係数  $P$  と POEM 含有量  $C_p$  との関係を示す。 $C_p$  が増加すると  $N_2$  透過性はほとんど変化しないが、 $CO_2$  透過性は増大している。これは膜中の MMA 相よりも POEM 相における  $CO_2$  の選択透過性が高いことが原因と考える。また 72wt%POEM を含む M3 の膜の  $CO_2$  透過係数は 100Barrer であり、 $CO_2$  と  $N_2$  の透過係数の比  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  は 53 と高い値を示した。

この膜の  $CO_2$  選択透過性が高い原因を検討するために、 $CO_2$  及び  $N_2$  の拡散係数  $D$  を遅れ時間から算出し、POEM 含有量  $C_p$  との関係性を求めた結果を図6に示す。 $C_p$  の増加に伴い  $CO_2$  及び  $N_2$  の拡散

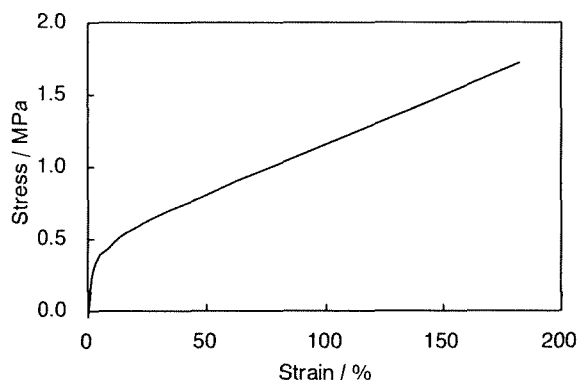


Fig. 4 Stress-strain curve of sample membrane M2.

Table2 Characteristics of sample membranes  
 $\sigma$  : Maximum strength,  $E$  : Young's modulus

Sample	$C_p$ [wt%]	$\sigma$ [MPa]	$E$ [MPa]
M1	22	41	1400
M2	47	4.1	15
M3	72	2.7	0.29

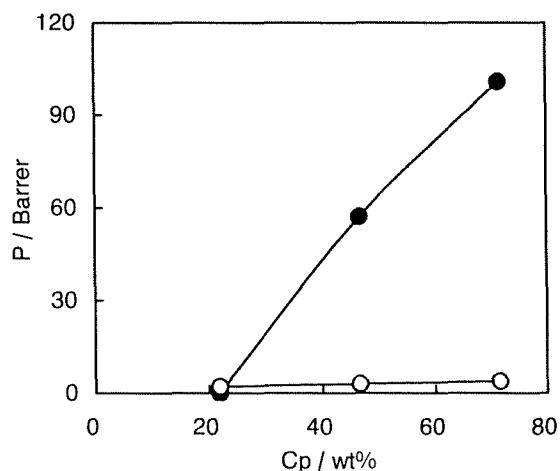


Fig.5 Permeability coefficient of  $CO_2$  and  $N_2$  gases through the membranes as a function of  $C_p$  content in the membranes.

● :  $CO_2$ , ○ :  $N_2$

係数  $D$  は共に増大した。このことから  $\text{CO}_2$  及び  $\text{N}_2$  の気体分子は膜中の MMA 相よりもガラス転移温度の低い POEM 相において拡散性が高いと考えられる。そのためこの分離膜中の  $C_p$  を増やすことによりガス透過性の増大が期待できる。

次に溶解度係数  $S$  と POEM 含有量  $C_p$  との関係を図 7 に示す。POEM を 47wt% 以上含有した膜では、 $\text{CO}_2$  溶解性は大きいが  $\text{N}_2$  溶解性は小さい。また 72wt%POEM を含む M3 の膜では溶解度係数  $S_{\text{CO}_2}$  が  $S_{\text{N}_2}$  の 83 倍大きかった。図 6 に示すようにこの膜中の  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の拡散係数には大きな違いがみられないので、この膜における高  $\text{CO}_2$  選択透過性の原因は POEM 相中の高い  $\text{CO}_2$  溶解性にあると考えられる。

これらのことより、72wt%POEM を含む M3 の膜の  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の透過係数の比  $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$  が 53 と高い値を示したのは、分子径サイズの近い  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の拡散係数  $D$  によるものではなく、 $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  の POEM 相中における溶解度係数  $S$  の違いによるものであると考えられる。また先に示したように、この膜は分離膜として十分な機械的強度を有していることから、薄膜化により  $\text{CO}_2$  透過性がより向上すると考えられる。

#### 4. 終わりに

本研究において作製した多分岐グラフトポリマーはマクロイニシエータ作製時のグラフト鎖間距離や主鎖の種類、ATRP を行う際の POEM のグラフト鎖種、グラフト鎖長あるいは、主鎖の種類を変えることで、より高い  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  ガス分離性・透過性、機械的強度を有する分離膜の作製が期待できる。

POEM は  $\text{CO}_2$  に対して高い親和性を有するだけでなく、Li イオンなどと溶媒和することが知られている。本研究で作製したグラフトポリマーを用いて作製したりチウム二次電池用、及び色素増感太陽電池用の完全固体高分子電解質は高い機械的強度と比較的高いイオン伝導度を有するとの結果を得ており、このポリマーはガス分離膜だけではなく、電池用材料への応用も期待できる。

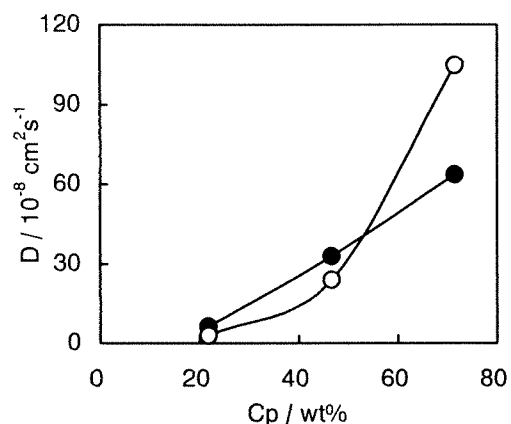


Fig.6 Diffusion coefficient of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  gases through the membranes as a function of  $C_p$  content in the membranes.

● :  $\text{CO}_2$ , ○ :  $\text{N}_2$ .

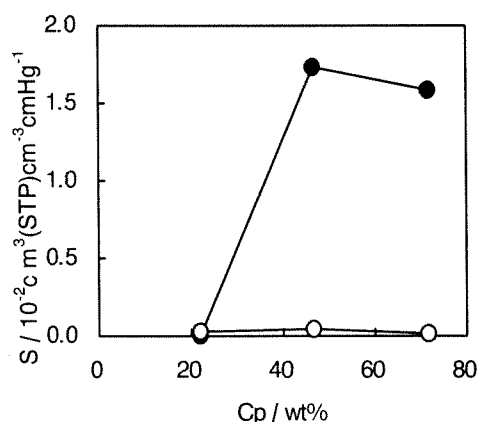


Fig.7 Solubility coefficient of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  gases in the membranes as a function of  $C_p$  content.

● :  $\text{CO}_2$ , ○ :  $\text{N}_2$ .

## 謝辞

本研究の遂行に当たり、多大な援助を頂きました JFE 21 世紀財団に心から感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) Oliver H. LeBLANC, Jr., Willoam J. Ward, Stephen L. Matson and Shiro G. Kimura, *J.Memb.Sci.*, 6, 339 (1980)
- 2) S.A. Stern, Y. MI and H.Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 27, 1887 (1989)
- 3) H.Yamamoto, Y. MI and S.A. Stern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 28, 2291 (1990)
- 4) Ken-ichi Okamoto, Masafumi Hujii, Shuusaku Okamoto, Hajime Suzuki, Kazuhiro Tanaka and Hidetoshi Kita, *Macromoleclues*, 28, 6950 (1995)
- 5) Makoto Yoshino, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, Masato Tabuchi and Takaaki Sakai, *Tran. Mater. Res. Soc. J.*, 27 (2), 419 (2002)

## 発表論文

[1] Mitsuru Higa, Satsuki Egashira, and Yukiko Fujino

CO<sub>2</sub> selective membranes Prepared from Hyper-branched Graft Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization

*Tran. Mater. Res. Soc. J.*, 29 (6), 2603-2606 (2004).

[2] Mitsuru Higa, Taihei Koumoto, Ryouyuke Kitani, Nobutaka Endo and Koji Matsusaki

Synthesis and characterization of a hyper-branched graft polymer for solid polymer electrolyte

*Tran. Mater. Res. Soc. J.*, 29(6), 2611-2614 (2004).

[3] Mitsuru Higa, Yukiko Fujino, Taihei Koumoto, Ryouyuke Kitani and Satsuki Egashira

All solid-state polymer electrolytes prepared from a hyper-branched graft polymer using atom transfer radical polymerization

*to be submitted.*

## 国際学会発表

[1] Satsuki Egashira, Yukiko Fujino and Mitsuru Higa

CO<sub>2</sub> selective membranes Prepared from Hyper-branched Graft Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization

The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Tokyo, Japan,

2003.10.11.

The Abstracts of IUMRS-ICAM 2003, Abstracts2 C&D, p85

- [2] Satsuki Egashira, Mitsuru Higa and Koji Matsusaki  
CO<sub>2</sub> selective membranes prepared from hyper-branched graft polymers  
Gordon Research Conferences, COLBY-SAWYER COLLEGE, New London, U.S.A,  
2004.8.4.
- [3] Mitsuru Higa, Yukiko Fujino, Taihei Koumoto, Ryousuke Kitani and Satsuki Egashira  
Solid polymer electrolytes prepared from a hyper-branched graft polymer using atom  
transfer radical polymerization  
Gordon Research Conferences, COLBY-SAWYER COLLEGE, New London, U.S.A  
2004.8.4.
- [4] Mitsuru Higa, Yukiko Fujino, Taihei Koumoto, Ryousuke Kitani and Satsuki Egashira  
All solid-state polymer electrolytes prepared from a hyper-branched graft polymer using  
atom transfer radical polymerization  
The 9th International Symposium on Polymer Electrolytes, Mragowo, Poland,  
2004.8.22-27  
The abstracts of the 9th International Symposium on Polymer Electrolytes, p63-64.