

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：55501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12233

研究課題名(和文) 化学修飾シクロデキストリン類導入によりミクロ孔を付与した高分子分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of micropore-imparted polymer separation membrane by introduction of chemically modified cyclodextrins

研究代表者

山崎 博人 (YAMASAKI, Hirohito)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：20300618

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： 微多孔質膜体を得るため、酢酸セルロース(CA)に完全アセチル化シクロデキストリン(AcCD)の分散膜体を検討した。50重量%までのAcCDを含有したCA/AcCD膜は、膜厚14～47 $\mu$ mの透明膜となった。He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>及びCO<sub>2</sub>ガスについて、2気圧、35℃での、真空タイムラグ法により、CA/AcCDの透過係数(P)および理想分離係数( )を測定した。

CAと比べ、CA/AcCDのP値が増加し、ガス分子中、運動直径最大のCH<sub>4</sub>ガスの場合、P値がより増加した。細孔を分子封入したAcCDを用いて膜のガス透過性を確認したところ、膜中のCDの細孔内をガスは透過していないことがわかった。

研究成果の概要(英文)： We focused on acetylated-cyclodextrins (AcCD) to obtain the membrane materials consisting of CA and AcCD as a microporous material. Separation membranes CA/AcCD were prepared by cellulose acetate (CA) and containing up to 50wt% AcCD. Permeability coefficients (P) and ideal separation factor ( ) of CA/AcCD were measured at 2 atm and 35°C for He, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gases by the vacuum time-lag method. CA/AcCD was obtained as a transparent membranes having a thickness in the range of 14-47 $\mu$ m. Compared to CA, P values of CA/AcCD increased, and in the case of CH<sub>4</sub> gas that was the largest kinetic diameter of gas molecules, the P values more increased. Gas permeation properties of the membrane were confirmed using AcCD which blocked micro pores with molecular inclusion, and it was found that the gas did not permeate the pores of CD in the membrane.

研究分野：高分子化学

キーワード：アセチル化シクロデキストリン 酢酸セルロース 複合膜体 気体透過性 ガス分離

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止のためには、工場から排出される地球温暖化ガスを分離操作により人為的に収集し、地中・水中などに封じ込める技術が広く必要とされる。分離膜によるガス分離は、連続的に混合ガスを気体状態のまままで分離でき、運転に必要なエネルギーが小さいなどの利点から、古くから注目されている技術である。現在、無機物ではゼオライト膜が、高分子化合物ではポリイミドや酢酸セルロース膜がガス分離膜として使用されている。前者は多孔膜で、中に存在するナノオーダーの貫通孔によってガス分離を促す。一方、後者は非多孔膜で、明確に認識できる孔がなく、ガス分離は高分子鎖のミクロブラウン運動に伴い、瞬間的に作り出された数ピコメートルレベルの微小孔によって発現される。このため、高分子膜は低コストで、成形加工が容易といった大きな利点をもたらしながらも、ガス透過速度は極めて遅い欠点をもつ。そこで、この欠点を克服するため、申請者らはシクロデキストリン (CD) 成分を導入した分離膜の開発を着想した。

## 2. 研究の目的

非多孔の高分子膜は、多孔の無機膜に比べ、低コスト、良成形加工性という利点をもつが、重大な欠点となるのが極めて遅いガス透過速度である。申請者らは分子内にミクロ孔をもつシクロデキストリン (CD) 成分を導入することで、高分子膜の欠点を克服したガス分離膜の開発を着想した。

ここで CD 類は、グルコピラノシド単位が環状に連結し、分子内に空孔をもつ円筒状をとる。その連結数の違いから、空孔サイズの異なる  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -CD の 3 種がある (図 1)。本研究では各々の CD 類を酢酸セルロース (CA) にブレンドして調製した複合膜 (CA-*b*-CD) のガス透過物性を検討する。そのためには、まず、CD 類の CA 成分との相溶性や、汎用有機溶媒への溶解性を改善する必要があり、CD 類の水

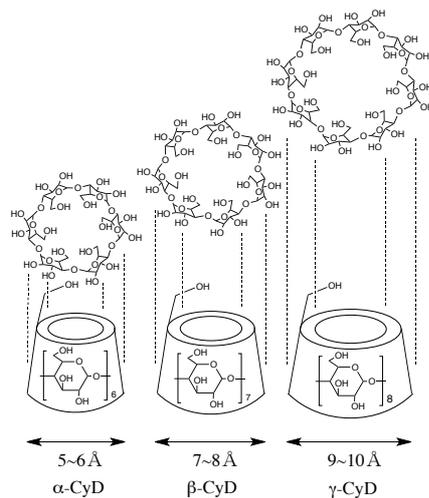


図 1. CD 類の分子構造

酸基への化学修飾を施す必要がある。具体的には、完全アセチル (Ac) 化した化学修飾 CD 類を得て、これを CA に各々ブレンドした複合膜を作製する。

各々の分離膜のガス透過性や分離性、および膜体中の化学修飾 CD の分散状態等を確認し、ガス分離と内部構造の関係を結論づける。

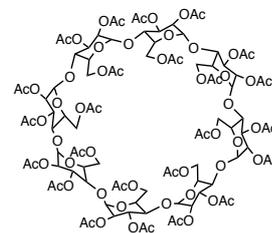


図 2. Ac $\beta$ CD の分子構造

## 3. 研究の方法

### 3.1 各種 AcCD の合成

$\beta$ -CD の完全 Ac 置換体の合成方法を例示する。還流コンデンサーの備わったナスフラスコに所定量の  $\beta$ -CD、無水酢酸、そしてピリジンを一括採集し、窒素雰囲気下で攪拌しながら、45°C、8h 保った。反応物を水中に滴下し、沈殿物を析出させ、吸引濾過を行った。濾物をアセトンと水から 3 回再沈殿処理し、精製完全アセチル Ac $\beta$ CD (図 2) を得た。

Ac $\alpha$ CD と Ac $\gamma$ CD は上記反応に  $\alpha$ -CD 及び  $\gamma$ -CD をそれぞれ用い、同様に合成した。なお、Ac $\alpha$ CD の場合のみ、反応温度を 60°C とした。

### 3.2 各種 CA-*b*-AcCD 平膜の製膜

アセトン(超脱水)中へ CA を攪拌しながら入れた、10wt%アセトン溶液を1晩攪拌させた。これに所定量の AcCD を添加、減圧脱泡後、キャスト溶液とした。ガラス板を水平に固定後、調整したキャスト液をガラス板上へ流し、500 $\mu$ m の溶液高さで、ガラス棒で引き延ばし、室温下1日乾燥、80 $^{\circ}$ C真空下24h乾燥を経て CA-*b*-AcCD 平膜とした。

### 3.3 気体透過実験

純ガス透過実験は、図3に示すような真空タイムラグ法透過装置を用いて、35 $^{\circ}$ Cの測定温度において上流圧力2atmでH<sub>2</sub>, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>の6種類の単ガスで測定を行った。膜の上流側には所定圧力の試料ガスを導入でき、下流側は容積既知であり、真空圧力計(MKS(株)製、圧力範囲: 10<sup>-3</sup>~10[mmHg])を備え、減圧密閉できる。これにより、下流側の圧力から透過量(即ち、圧力上昇速度から透過速度)が計算できる。

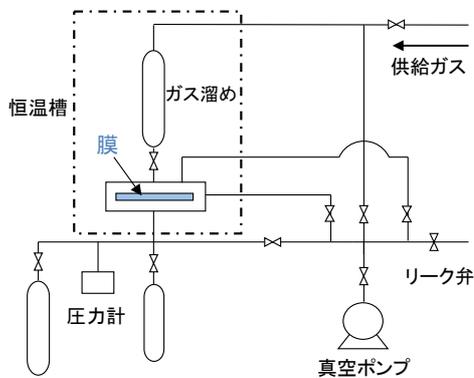


図3. 真空タイムラグ法透過装置

### 3.4 透過係数 ( $P$ )、拡散係数 ( $D$ )、溶解度係数 ( $S$ ) 及び、理想分離係数 ( $\alpha$ ) の算出

膜へのガス成分の透過しやすさの指標となる透過係数 ( $P$ ) は、3.3の気体透過実験より算出された。尚、膜中でガス成分の拡散しやすさの指標となる拡散係数 ( $D$ ) は、タイムラグ法を用い、 $D = l^2/6\theta$  より求めた ( $l$ は膜厚、 $\theta$ はタイムラグ)。膜表面へのガス成分の溶解し

やすさの指標となる溶解度係数 ( $S$ ) は、 $S = P/D$  の関係から求めた。ガス成分A、Bを分離するとき分離しやすさの指標となる  $\alpha$  は、 $\alpha = P_A/P_B$  より求めた。

## 4. 研究成果

### 4.1 気体透過性能

CA に対し、AcCD を 5~50wt%ブレンドしたキャスト膜は、膜厚 14~56 $\mu$ m をもつ透明膜となった。CA に AcCD を 5wt%添加した際、 $P$  値は分子径の大きなガス成分ほど、顕著に増大した。その後、添加量を増加させるにつれ、 $P$  値は徐々に増大する傾向にあった。

図4は横軸にガス成分の分子径、縦軸に  $P$  をとり、Ac $\beta$ CD 添加の影響を検討したグラフと Ac $\alpha$ CD、Ac $\beta$ CD、Ac $\gamma$ CD を 50wt%添加した場合の  $P$  値への影響について検討したグラフである。Ac $\beta$ CD 含有量の増加に伴い徐々に増加し、50wt%含有膜では、未添加の CA 膜に比べ、分子径の小さい He と H<sub>2</sub> では約 1.4 倍、分子径の大きい CO<sub>2</sub>~CH<sub>4</sub> では約 2.0~2.5 倍に  $P$  値は増加した。

Ac $\alpha$ CD、Ac $\gamma$ CD を添加した場合も同様に  $P$  値は CA よりも大きく、添加量の増加に伴い増加し、分子径の大きいガス成分ほど高い増加率を示した。これらの結果より、AcCD 添加は分子径が大きいガス成分ほど、 $P$  値が高い増加率を示す効果があると考えられる。AcCD の比較では、Ac $\alpha$ CD、Ac $\beta$ CD を添加した膜の全ガス成分は、ほぼ同様の  $P$  値を示した。一方、Ac $\gamma$ CD を添加した膜は、分子径の小さい H<sub>2</sub>, He では  $\alpha$ ,  $\beta$  とほぼ同様の  $P$  値を示し、分子径の大きい CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> においては、 $\alpha$ ,  $\beta$  の場合よりも明らかに高い値を示した。

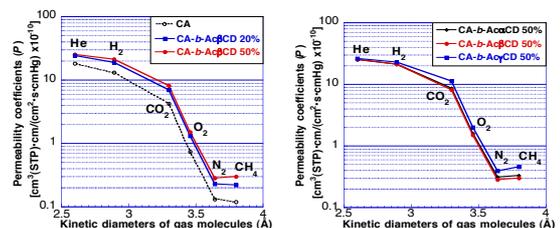


図4. 気体透過実験の結果

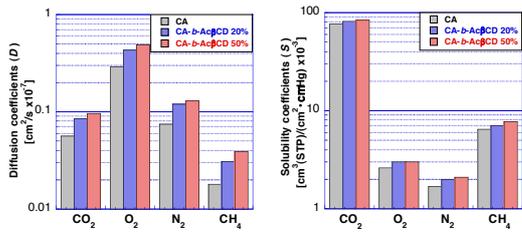


図 5. AcβCD 添加平膜の  $S$  値と  $D$  値の関係

#### 4.2 気体拡散性及び溶解性

図 5 は横軸にガス成分、縦軸に  $D$  または  $S$  をとり、AcβCD 添加の影響を検討したグラフである。AcβCD 含有膜では、未添加 CA 膜に比べ、各ガス成分に対する  $D$  値の増加率は最大で約 1.7~1.8 倍に増加した。AcβCD 添加により、高分子鎖間隙が広がったことが理由として考えられる。 $S$  値は最大で約 1.2~1.3 倍となった。AcβCD と CA は形状が違う(環状か鎖状高分子か)が組成はほぼ同様であるため、 $S$  値の増加率が少なかったと考える。また、AcβCD 添加量を増加させると  $D$  値は増加したが、 $S$  値はほとんど変化が見られなかった。各ガス成分において、 $D$  値は  $S$  値の約 10~1000 倍と非常に大きな値をとるため、AcβCD 添加は  $S$  値よりも  $D$  値を著しく増加させる効果があった。

AcαCD、AcγCD を添加した膜の全ガス成分の  $D$  値は、AcβCD を添加したときと同様に、添加量を増やすにつれ増加した。 $S$  値はほとんど変化が見られなかった。AcαCD、AcγCD の添加により、高分子鎖間隙が広がり、 $D$  値を著しく増加させる効果があったと考えられる。

次に CA に対し、各種 AcCD を 50wt% 添加した場合の  $D$  値または  $S$  値への影響を検討した。その一例を図 6 に示す。全ての系において、 $D$  値は CA-b-AcγCD >> CA-b-AcαCD > CA-b-AcβCD の順で高い値を示し、CA-b-AcγCD では  $\alpha$ 、 $\beta$  を添加した膜に比べ、明らかに高い  $D$  値を示した。 $S$  値は、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> のガス成分では CA-b-AcβCD > CA-b-AcαCD >> CA-b-AcγCD の順で、O<sub>2</sub> のガス成分では CA-b-AcβCD = CA-b-AcαCD > CA-b-AcγCD の順であった。

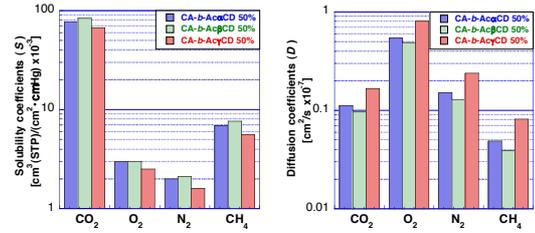


図 6. 異なる AcCD 平膜の  $S$  値と  $D$  値の関係

#### 4.3 気体分離性能

図 7 は、横軸に CA 膜への AcβCD 含有率、縦軸に各ガス成分の  $\alpha$  をとり、AcβCD 添加による分離性能への影響を検討したグラフである。どの系でも、未添加 CA 膜へ AcβCD を 5wt% 添加すると、 $\alpha$  値が大きく減少することが見て取れる。AcβCD の 5wt% 添加により、分子径が大きなガス成分が拡散できるほどの高分子鎖間隙が増加したためと考える。その結果、AcβCD 5wt% 添加は分子径が大きな N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の透過率を約 1.7~1.8 倍に増大させた。分子径の小さな H<sub>2</sub>、He の約 1.1~1.2 倍に比べ、高い増加率を示したことで、 $\alpha$  値が大きく減少したと考える。しかし、AcβCD 添加量を上げると  $\alpha$  値は増加し、10、20、25wt% 付近で最大をとった。未添加 CA に AcβCD を 5wt% 添加した際には、分子径が大きなガス成分が拡散できるほどの高分子鎖間隙が増加したと考察したが、AcβCD を 10、20、25wt% 添加した際、分子径の小さなガス成分に比べ、分子径の大き

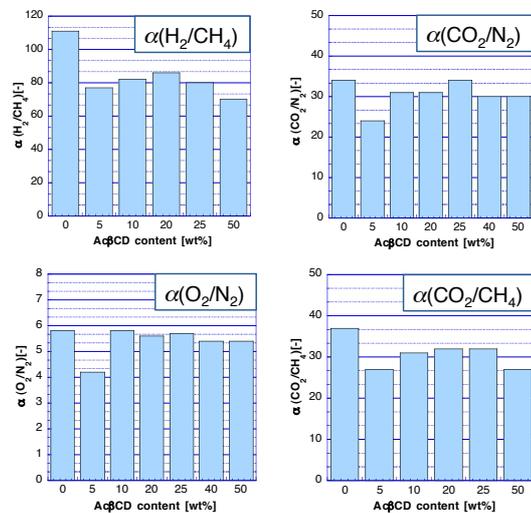


図 7. AcβCD 添加平膜の A/B ガスと  $\alpha$  の関係

なガス成分が透過できるほどの高分子鎖間隙がほとんど増加しなかったことが原因と考える。AcβCDの添加量が40, 50wt%付近では再び減少傾向にあった。分子径の大きなガス成分が透過できるほどの高分子鎖間隙が再び増加を示したためと考える。未添加CA膜に比べ、AcβCD添加は、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>系では分離性の低下を示したが、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>系ではほぼ同様の分離性が示された。このことから、ガス分離のペアの分子径が同程度の分離ほどCAに近い分離性を示すことがみてとれる。これは、ガス分離のペアの分子径が同程度ほど、透過量が近い値をとり、高分子鎖間隙が広がったとしても、透過量の増大率が同程度の値を示したためであると考えられる。

CA-*b*-AcαCD, CA-*b*-AcγCDでは20, 50wt%と添加量を増加させるにつれ、α値は減少した。H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>系では分離性が低下したが、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>系ではほぼ同様の分離性が示された。CA-*b*-AcβCDと同様にガス分離のペアの分子径が同程度の分離ほどCAに近い分離性を示した。

次に各種AcCDを50wt%添加した場合のα値への影響について図8に例示する。各種AcCDの比較では、分子径が同程度の分離ほど近いα値を示し、分子径に差があるほどα値の差も広がった。

なお、AcαCDを20, 50wt%、AcγCDを20, 50wt%添加した場合、及び各種AcCDを50wt%添加した場合のα値への影響について、上記のように述べたが、

これらの結果は、AcβCD添加時のα値への影響について述べた考えと同様に考察できた。

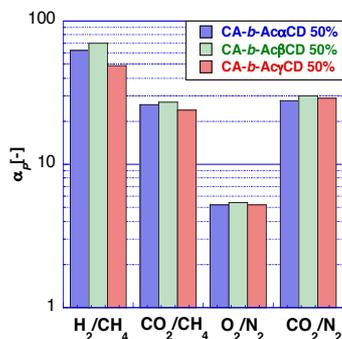


図8. 異なるAcCD平膜のA/Bガスとαの関係

#### 4.4 XRD測定

XRD測定はターゲットをCuKαとし、Smart Lab 9/SWXD (Rigaku(株))で行った。図9にはAcβCDのXRD測定結果を示す。2θ=9.0°付近のピークは高分子鎖間隙由来のピークと考えられる。この高分子鎖間隙の大きさは約9.0Åであった。2θ=20°付近のピークはCAの結晶由来のピークと考えられる。高分子鎖間隙由来のピークはAcβCDの添加量が増加するにつれて強度が増加している。AcβCDがCAの高分子鎖の中に入りこむことで9.0Å程度の高分子鎖間隙が増加したか、AcβCD粉末にも2θ=9.0°付近にピークが見られたためそれが影響していると考察した。この結果より、AcβCD添加を増やすにつれ、図4のP値、図5のD値が増加することが裏付けられた。すなわち、気体はCDのマイクロ孔を通過していない可能性があるとして唆される。

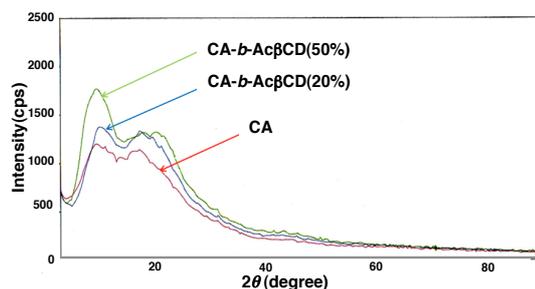


図9. 添加量の異なるAcβCD平膜のXRD結果

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

1. Hirohito YAMASAKI, Aya ODAMURA, Yosuke MAKIHATA, Kimitoshi FUKUNAGA: "Preparation of new photo-crosslinked β-cyclodextrin polymer beads", *Polymer Journal*, Vol.49, pp.377-383 (2017)
2. 山崎博人, 西村利康, 山崎椋太, 江口まり音, "ビスフェノールAとホルムアルデヒドを用いたノボラック樹脂の合成と性質:ビスフェノール類に着眼した柔軟性をもつフォトレジスト材の開発", *ネットワークポリマー*, Vol.38, No.4, pp.173-183 (2017)

3. 山崎博人, 徳永 光, 福永公寿, “ $\beta$ -シクロデキストリン結合型ポリビニルアルコール球状含水ゲルの合成と微生物固定化担体としての応用”, 高分子論文集, Vol.72, No.10, pp.606-616 (2015)

[学会発表] (計12件)

1. Hirohito YAMASAKI, Mika MATSUSHIGE, Syoichi AIDA, Izumi KUMAKIRI, Kazuhiro TANAKA, Hidetoshi KITA: “Gas Permeation Properties of Cellulose Acetate Composite Membranes containing Potassium-Cyclodextrin based Metal-Organic Framework”, The 17<sup>th</sup> Asian Chemical Congress (PACI2017), FACS symposium Room108 24<sup>th</sup> 11:50, Melbourne(Australia), July 23-28 (2017)
2. 谷川文菜, 松繁美佳, 河口大昂, 山崎博人, 相田祥一, 増田智也, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏: “CD/MOFと酢酸セルロースからなる複合膜の作製とCO<sub>2</sub> ガス透過性”, 第34回シクロデキストリンシンポジウム, P1-19, p.170, 愛知学院大学, 2017.8.31-9.1
3. Hirohito YAMASAKI, Hirotaka KAWAGUCHI, Mika MATSUSHIGE, Tomoya MASUDA, Syoichi AIDA, Izumi KUMAKIRI, Kazuhiro TANAKA, Hidetoshi KITA: “Permeation properties of cellulose acetate membranes with potassium-cyclodextrin based metal-organic framework”, 11<sup>th</sup> SPSJ International Polymer Conference (IPC 2016), 14P-S7-080b, Fukuoka(Japan), Dec.13-16 (2016)
4. 相田祥一, 高田恭佑, 松繁美佳, 中谷裕太, 山崎博人, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏: “Mixed Matrix Membrane の作製と透過物性に関する研究”, 2016年度化学工学会中国四国支部大会, 山口大学, 2016.12.10
5. 山崎博人, 河口大昂, 松繁美佳, 増田智也, 相田祥一, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏: “酢酸セルロースとカリウム-CD/MOFからなる複合膜体の製膜とガス透過性”, 第65回高分子討論会, 2Pa087, 神奈川大学横浜キャンパス, 2016.9.14-16
6. 松繁美佳, 河口大昂, 山崎博人, 増田智也, 相田祥一, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏: “カリウム-CD/MOF含有酢酸セルロース膜の作製とガス吸着・透過性”, 第33回シクロデキストリンシンポジウム, P1-04, p.132, かわ国際会議場, 2016.9.8-9
7. 田岡千波, 山崎博人, 喜多英敏, 古賀智子, 増田知也: “アセチル化シクロデキストリン含有酢酸セルロースを用いた複合膜の製膜と気体透過物性”, 第18回化学工学会学生発表会(福岡大会), K20, p.57, 福岡大学, 2016.3.5
8. Tomoya MASUDA, T Wu, Syoichi AIDA, Izumi KUMAKIRI, Kazuhiro TANAKA, Hirohito YAMASAKI, Hidetoshi KITA: “CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes”, World Engineering Conference and Convention” (WECC2015, 第5回世界工学会議), PS2-4-28, p.144, Kyoto(Japan), Nov.29-Dec.2 (2015)
9. Hirohito YAMASAKI, Yuma YAMAMOTO, Tomoya MASUDA, Hidetoshi KITA: “Gas permeation properties of cellulose acetate composite membranes containing acetylated-cyclodextrins”, 45th World Chemistry Congress (IUPAC-2015), NM-P0511-MON, Busan(Korea), Aug.9-14 (2015)
10. Hirohito YAMASAKI, Yuma YAMAMOTO, Tomoya MASUDA, Hidetoshi KITA: “Gas permeation properties of cellulose acetate membranes blending-acetylated-cyclodextrins”, Joint Conference of 8th Asian Cyclodextrin Conference and 32nd Cyclodextrin Symposium, PC-24, p.177, Kumamoto(Japan), May.14-16 (2015)
11. 田岡千波, 山崎博人, 喜多英敏, 古賀智子, 増田知也: “アセチル化CD含有酢酸セルロースを用いた環状膜の製膜とガス透過物性”, 2015年日本化学会中国四国支部大会, 14P62, p.116, 岡山大学, 2015.11.14-15
12. 増田知也, 相田祥一, 熊切泉, 田中一宏, 喜多英敏, 河口大昂, 山崎博人: “Mixed matrix membrane の作製と物性評価”, ZC2P23, p.58, 化学工学会第47回秋季大会, 北海道大学, 2015.9.9-11

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 博人 (YAMASAKI, Hirohito)  
宇部工業高等専門学校・物質工学科・教授  
研究者番号: 20300618

### (2) 研究分担者

喜多 英敏 (KITA, Hidetoshi)  
山口大学・創成科学研究科・教授 (特命)  
研究者番号: 10177826