

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560848

研究課題名(和文) 分子配向が高度に制御された液晶性高分子からなる高性能気体分離膜の創製

研究課題名(英文) New creation of high-performance gas separation membranes consisting of highly controlled molecular orientation of liquid crystalline polymers

研究代表者

吉水 広明 (Yoshimizu, Hiroaki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10240350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：高秩序な分子凝集構造を自発形成する液晶性高分子の磁場配向試料を調製した。具体的にはアルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステル類で、層状または八ニカム状に凝集した分子ナノ構造を超電導磁石内で形成させた。高分子鎖が印加磁場方向と平行に並んだ配向が確認された。八ニカム構造は層状構造よりも気体拡散特性が大幅に向上した。また、気体の拡散方向が90°変化している試料も見出された。これらの成果は、「高い透過性と分離能を兼ね備えた新規高性能気体分離膜の創製」が可能であることを証明するものである。

研究成果の概要(英文)：Magnetically oriented samples of spontaneous form highly ordered molecular aggregation structure of liquid crystalline polymers were prepared. Using the aromatic polyesters having alkyl side chains, the layered or honeycombed structure formed in a superconducting magnet. It was confirmed that the aromatic main chains of these polyesters are oriented parallel to the magnetic field direction. The gas diffusion properties of honeycombed structure was significantly higher than those of layered structure. In addition, gaseous diffusion direction is 90° variation sample was found. These results were, to prove that the creation of new high-performance gas separation membrane with high permeability and separation.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：分子配向 液晶性高分子 気体分離膜 磁場配向 全芳香族ポリエステル 拡散特性

1. 研究開始当初の背景

非晶質プラスチック、即ちランダムコイル鎖が凝集・固化した構造体では、気体分離性能の向上を追い求めると透過性能が落ちてしまい、いわゆるトレード・オフの関係(図1-1参照)から免れ得ない。つまり、分離能力

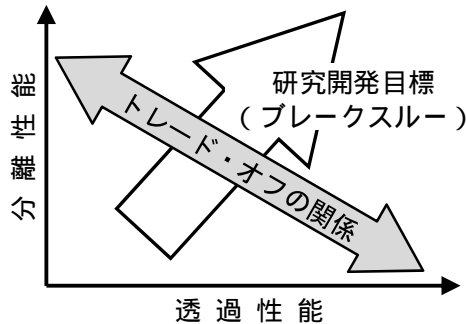


図1-1 高性能気体分離膜の研究開発の目指すべき方向を示す、透過性能と分離性能の関係模式図。

の効率化には限界がある。トレード・オフ関係を打破する一案として、気体分子の拡散経路を短絡し且つ高秩序化させた素材、つまり、1ナノメートル前後にサイズが揃えられた貫通孔(分離対象が気体の場合これより大きな孔では意味がない)のある膜素材が提案されている。しかし、この構造条件を満足する有機高分子素材の合成や調製等の報告は皆無である。本研究では、高秩序な分子ナノ構造の自発形成能を有する液晶性高分子を強磁場下で巨視的に配向させる、という二種類の構造制御要素を組み合わせ、"ボトムアップとトップダウン手法の融合"ともいえるべき独創的な手法で高性能気体分離膜の創製を試みる。この膜は"ナノ貫通孔"を有するとみなせるので、分離性能を保持しながらも透過性能向上が期待できる。

玉虫の翅に代表されるように、生命体は巧みにデザインされ自己組織化能をもつナノ分子素材を秩序立てて集積し、センチメートルレベルにまで巨大化させ、高度な機能を発現している。こうした事例の多くに液晶性分子が活躍している。既に様々な液晶性物質が有効利用されているが、生命体と違い、液晶性分子の凝集体のみで、例えばフィルムを成形し且つこれが何らかの高機能を発現するものは少ない。本研究は、新規高機能素材開拓戦略の一提案という立場で、液晶状態の発現をシンプルな自己組織化(ボトムアップ)と見なし、磁場による分子配向を一種の簡便なトップダウン手法と捉え、これら両者を組み合わせると少なくともセンチメートルレベルで分子高次構造が高度に制御された高性能気体分離膜が調製可能なことを実験証明したいと考えた。

高性能気体分離膜の創製を具体化するため、本件究では、図1-2に示すアルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステル類[1]を取上げる。これらは、比較的柔軟な「アルキル側

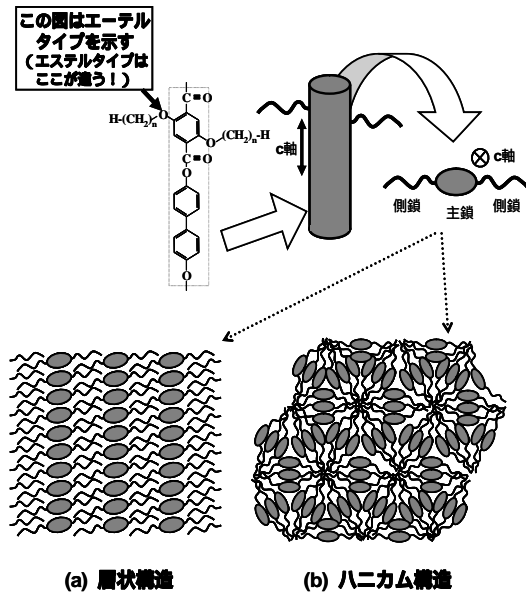


図1-2 アルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステル類の形成する自己組織化秩序構造の模式図。

鎖集積層」と、硬くて剛直な「ポリエステル主鎖集積層」が単分子レベルで相分離して交互に配列し、側鎖がエステル結合で導入されたタイプは「層状構造」を、エーテル結合のタイプは「ハニカム構造」を、液晶状態を経て自発形成する。我々はこれまでに、1ナノメートルレベルである側鎖層の厚みをアルキル炭素数で制御できることと、この厚みより小さな気体分子ならそこへ溶解・拡散移動できることを明らかにしてきた[2]。

これらの知見は、気体分離能とともに気体分子がポリエステル主鎖層に沿った方向へのみ拡散することを強く予想させる。しかしこの液晶性ポリエステルが自発形成する分子ナノ構造体の微視的な高秩序構造が気体の透過・分離に有効だとしても、巨視的にランダムな凝集状態では、実用的機能膜のデザインとはならない(図1-3参照)。

一方、多くの結晶性高分子で、結晶成長の初期段階で強磁場を印加すれば、結晶ドメイ

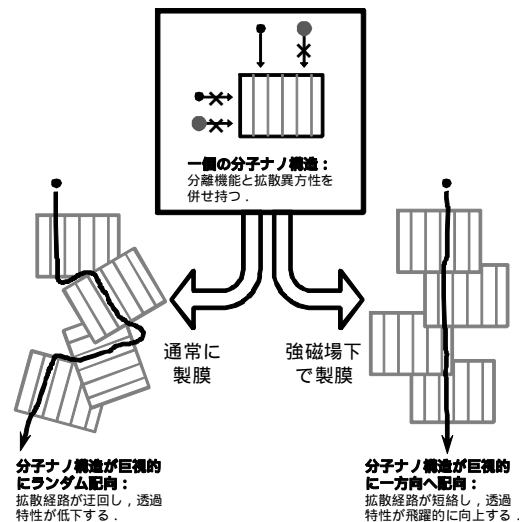


図1-3 気体分子の拡散挙動に対する微視的分子ナノ構造と巨視的配向様式の関係模式図。

ンが配向すると報告されている[3]。我々はこれまでに、先行予備実験として磁場中で分子ナノ構造(層状構造)の形成を試み、それらが一軸配向することを確認している[4]。ここまですべてを図 1-3 に模式的にまとめる。本研究で用いる液晶性ポリエステルが自発形成する分子ナノ構造体は、気体分離機能と拡散異方性を併せ持つが、通常に製膜すると分子ナノ構造が巨視的にはランダム配向となるので、系中を拡散移動する気体分子は無数に迂回した長い経路を辿ることになる。しかし、強磁場下で全ての分子ナノ構造体が一方向に配向すれば、理想的には拡散経路は膜厚に等しくなり、経路の大幅な短縮によって拡散・透過特性が飛躍的に向上すると予測できる。本研究課題では、センチメートルレベルのフィルム状に試料調製した際に、フィルム面に対し垂直方向(膜厚方向)に側鎖層が連続相を形成する、即ち側鎖層がいわゆる貫通孔と見なせるような高度に配向制御された試料の調製を目標とする。

引用文献：[1] K. Fu, J. Watanabe, et. al., *Macromolecules*, **33** (2000) 8367. 及びその引用文献。 [2] H. Yoshimizu, Y. Tsujita, et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **97** (2005) 1771. 及び H. Yoshimizu, et. al., *J. Mol. Struct.*, **739** (2005) 19. [3] T. Kimura, *Polymer J.*, **35** (2003) 823. 及びその引用文献。 [4] 吉水広明, 小野晋, 水崎雅薫, 傘俊人, *高分子論文集*, **66** (2009) 605.

2. 研究の目的

本研究では、微視的に高秩序な分子ナノ構造を自発形成する液晶性高分子を用い、“高い透過性と分離能を兼ね備えた新規高性能気体分離膜”の創製を第一目的とする。具体的には、アルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステルが、液晶状態を経て比較的柔軟な「アルキル側鎖集積層」と、硬くて剛直な「芳香族ポリエステル主鎖集積層」が交互に分子配列して、「分子ナノ構造」を自発形成する特性と、これら微視的な分子ナノ構造を強磁場下で巨視的に高度に配向させる手法を組み合わせて、フィルム状試料を調製し、各種気体の透過や収着実験などを行って、気体分離性能や拡散異方性などを詳細に検討する。そして、微視的な分子ナノ構造体のみりまたはセンチメートルレベルまで高秩序に集積した効果の特長と、その機能発現機構の解明を最終目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではまず初年度に、アルキル側鎖を有する全芳香族ポリエステルを数種類合成し、液晶状態の発現温度や分子ナノ構造の自発形成される諸条件を調べ、磁場配向時の最適条件(温度や時間、磁場強度、回転磁場の適用など)を特定する。この際、X線回折や偏光赤外吸収、核磁気共鳴スペクトル等の解析を行って、分子ナノ構造の詳細な解析を徹底的に進め、それらの配向度を評価する。

研究期間の後半には、各種気体の透過や収着、拡散係数の計測実験などを行い、分離性能や拡散方向の異方性などを明らかにし、微視的な秩序高次構造が巨視的にも高度に配向制御されることによる効果を特定する。

本研究で提案する、新規気体分離膜の詳細な構造解析結果を基に、諸性能の発現機構を解明し、高性能気体分離膜の分子設計指針を提案する。

4. 研究成果

ピロメリット酸の 1,4-ジアルキルエステルと 4,4-ビスフェノールから合成されたポリエステルは液晶状態を経て、剛直な全芳香族ポリエステル主鎖が一系列に凝集して 1 つの板状層を形成し、この層と層の間にアルキル側鎖が充填された独特の層状構造を形成する。この構造はその側鎖層においてのみ気体を収着・拡散させる場を提供する。これを気体分離材料として応用するために、気体拡散性を向上させる方法を検討した。炭素数 18 のアルキル側鎖を主成分とし、これより短い側鎖を少量含むポリエステル共重合体を合成し、いずれも高分子鎖が同程度の間隔で配列し、且つ共重合体の方が側鎖層にアルキル鎖長の不揃いな部分が一部発生するため低密度な層状構造を形成することを確認した(図 4-1)。炭素数 14 のアルキル側鎖成分を 20 % 含む共重合体ポリエステルは、炭素数 18 のアルキル側鎖のみから成るポリエステルと比べ、メタンの拡散係数が増大した(表 4-1)。

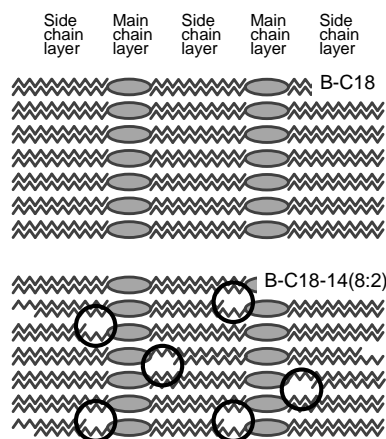


図 4-1 側鎖炭素数 18 の液晶性ポリエステルが形成する層状構造の模式図(上段)と、炭素数 14 の成分が 20% 含まれた共重合体が形成する層状構造の模式図(下段)。楕円および波線の見方は図 1-2 参照。

表 4-1 炭素数 18 および 14 の液晶性ポリエステルと、これらが 8:2 の比率で合成された共重合体試料中におけるメタンの拡散係数

試料名	拡散係数 [$\text{cm}^2/\text{sec.}$]	
	ランダム配向	一軸配向
B-C14	0.75	
B-C18	1.4	2.5
B-C18-14(8:2)	2.6	4.1

このコポリエステルを強磁場で調製すれば層状構造が磁場印加方向に一軸円筒対称に配向することを確認した。配向試料のメタン拡散係数は、無磁場で調製し層状構造をランダム配向させた試料の値より大きくなった(表 4-1)。共重合化と磁場配向の併用により気体の拡散性は相乗的に向上することが見いだされた。

層間隔は側鎖炭素数で制御可能なので、異なる気体分離材が創り出せると考えられる。側鎖炭素数が 6 である液晶性全芳香族ポリエステル、B-C6 の磁場配向試料を、新たに超電導磁石内で加熱可能なホットステージを製作して調製し、その配向構造と気体拡散特性を調べ、炭素数が 14 および 10 である、B-C14、B-C10 と比較検討した。磁場配向試料の X 線回折結果を解析したところ、B-C6 の層状構造は図 4-2 に示したように決定できた。b 軸方向には気体を拡散させられる極微小な空隙が連続相を形成しているが、a 軸方向と c 軸方向は分子が密にパッキングした部分が存在し、気体の拡散できるような隙間は存在しない構造である。次に、図 4-3 に示し

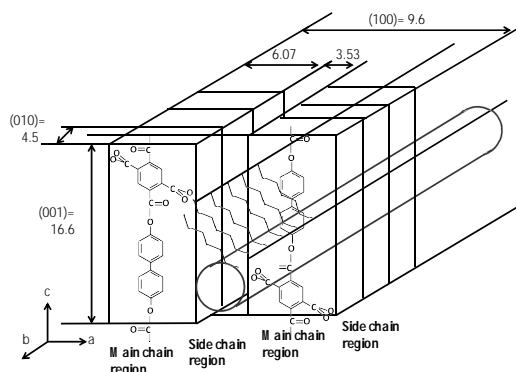


図 4-2 X 線構造解析結果に基づく、側鎖炭素数 6 の液晶性ポリエステルが形成する層状構造の模式図。

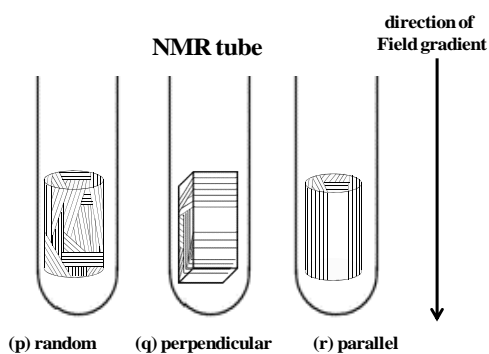


図 4-3 NMR 試料管内における、試料中の層状構造の配向方向と、拡散係数の計測方向(図中の矢印)の関係模式図。

たように測定対象試料の NMR 管内における設置方向を変えてメタンの自己拡散係数を算出した。結果を表 4-2 に示す。B-C10、14 とは異なり、B-C6 の r 方向では拡散係数が著しく低下し、c 軸方向には気体の拡散経路が存在しないことが示唆された。以上の結果から、B-C6 は B-C10、14 とは異なる特異的

な気体拡散異方性が確認された。

表 4-2 炭素数 6 および 10, 14 の液晶性ポリエステル試料中におけるメタンの拡散係数

設置方向	自己拡散係数 [cm ² /sec.]		
	B-C6	B-C10	B-C14
p	4.7	11.6	4.3
q	4.6	9.5	3.6
r	0.86	21.8	4.3

主鎖骨格と側鎖層がミクロ相分離して独特なハニカム構造(図 1-2 参照)を形成する、PBpT-O10 の構造的特徴が、気体輸送特性にどのように反映されるかを確認するため、この構造の磁場配向を試みた。さらに、配向構造が確認された試料の気体拡散特性について NMR 法を用いて検討した。X 線回折測定の結果、磁場無印加の条件で調製した PBpT-O10 のハニカム構造はランダムに配向していた。一方、9.4T の強磁場で調製したものは、ハニカム構造が印加した磁場の方向と平行に配向していた。固体 ¹³C NMR 測定からもこの配向を確認できた。これらの試料中にメタンを共存させて、その自己拡散係数を調べたところ、ランダム配向膜に比べ、配向膜でより大きな値が得られた(表 4-3)。また、層状構造を形成する液晶性ポリエステルでの結果(表 4-2)と比べ、ハニカム構造を形成する試料の方が拡散係数はより大きくなった。これはハニカム構造の特徴を反映した拡散異方性を示したといえる。

表 4-3 炭素数 10 で且つハニカム構造を形成する液晶性ポリエステル試料中におけるメタンの拡散係数。(設置方向を表す記号は表 4-2 と同じ。)

設置方向	自己拡散係数 [cm ² /sec.]
	PBpT-O10
p	156
q	58
r	134

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 6 件)

吉水広明, 傘俊人, 鎖長の異なるアルキル側鎖を有する液晶性コポリエステルが形成する層状構造の磁場配向と気体拡散特性, 高分子論文集, 査読有, 71 巻, 2014, 325-333. [DOI: 10.1295/koron. 71. 325]

H. Yoshimizu, S. Ohta, T. Asano, T. Suzuki, Y. Tsujita, Temperature dependence of the mean size of polyphenyleneoxide microvoids, as studied by Xe sorption and ¹²⁹Xe NMR chemical shift analyses, Polymer Journal, 査読有, 44 巻, 2012, 821-826. [DOI: 10.1038/pj.2012.123]

吉水広明, NMR 法の気体分離膜解析への応用,

繊維学会誌, 査読無(解説), 68巻, 2012,
P323-P328. [DOI: 10.2115/fiber.68.P_323]

[学会発表](計 30 件)

山内雅弘, 吉水広明, 液晶性ポリエステル
の気体収着に伴う分子運動性変化, 第 52 回
高分子と水に関する討論会, 2014 年 12 月 9 日,
東京工業大学

山内雅弘, 吉水広明, 液晶性ポリエステル
の気体輸送特性と局所分子運動性に関する
NMR 法による研究, 膜シンポジウム 2014,
2014 年 11 月 27 日, 神戸大学

山内雅弘, 吉水広明, 気体の収着による
液晶性ポリエステルの局所分子運動性
変化の NMR 法による観察, 第 53 回
NMR 討論会, 2014 年 11 月 6 日,
大阪大学

H. Yoshimizu, Application of Xe-129
NMR Spectroscopy to the Characterization
of Gas Transport Properties of Polymeric
Membranes, International Symposium on
Fiber Science and Technology (ISF2014),
2014 年 9 月 30 日, 東京ファッション
タウンビル

山内雅弘, 吉水広明, 液晶性ポリエステル
の気体収着による局所分子運動性変化
の NMR 観察, 第 63 回高分子学会
年次大会, 2014 年 5 月 28 日,
名古屋国際会議場

山内雅弘, 吉水広明, 液晶性ポリエステル
が形成する層状構造における気体収着
に伴う側鎖の分子運動性変化に関する
NMR 研究, 14-1 NMR 研究会,
2014 年 5 月 16 日, 東京工業大学

浅沼諒太, 吉水広明, 側鎖炭素数が 6
である液晶性ポリエステルが形成する
層状構造とその気体輸送特性の特徴,
日本膜学会第 36 年会, 2014 年 5 月
12 日, 早稲田大学

浅沼諒太, 吉水広明, 層状構造を形成
する液晶性ポリエステルの磁場配向膜
の局所分子運動と気体拡散特性の
NMR 法による研究, 第 27 回東海支
部若手繊維研究会, 2013 年 12 月 21
日, 豊田工業大学

山内雅弘, 吉水広明, 液晶性ポリエステル
における局所分子運動と気体収着に
関する NMR 法による研究, 第 51 回
高分子と水に関する討論会, 2013 年
12 月 9 日, 東京工業大学

浅沼諒太, 吉水広明, 層状構造を形成
する液晶性ポリエステルの磁場配向膜
の構造と気体拡散特性の NMR 法
による研究, 第 52 回 NMR 討論会,
2013 年 11 月 13 日, 石川県立音
楽堂

浅沼諒太, 吉水広明, 層状構造を形成
する液晶性ポリエステルを用いた磁場
配向膜の構造と気体拡散特性, 平成
25 年度繊維学会秋季研究発表会,
2013 年 9 月 5 日, 豊田工業大学

山内雅弘, 吉水広明, アルキル側鎖を
有する液晶性ポリエステルが形成する
層状構造における気体収着特性と分
子運動性変化に関する NMR 法による
研究, 平成 25 年度繊維学会年

次大会, 2013 年 6 月 13 日, タワー
ホール船堀
浅沼諒太, 吉水広明, 液晶性ポリエ
ステル磁場配向膜の構造と気体輸
送特性, 第 62 回高分子年次大会,
2013 年 5 月 29 日, 京都国際会館

山内雅弘, 神谷佳世, 吉水広明, 気
体の収着による高分子の局所分子
運動性変化の NMR 法による観察,
13-1 NMR 研究会, 2013 年 5 月 17
日, 東京工業大学

浅沼諒太, 吉水広明, 液晶性全芳香
族ポリエステル膜の磁場配向構造
と気体輸送特性, 第 50 回高分子
と水に関する討論会, 2012 年 12 月
7 日, 東京工業大学

浅沼諒太, 吉水広明, 液晶性全芳香
族ポリエステル膜の磁場配向構造
の固体 ¹³C NMR による研究, 膜
シンポジウム 2012, 2012 年 11 月
6 日, 神戸大学

浅沼諒太, 吉水広明, アルキル側鎖
を有する液晶性ポリエステル, B-C10
及び B-C6 の磁場配向制御と気体
輸送特性, 第 61 回高分子討論会,
2012 年 9 月 19 日, 名古屋工業
大学

H. Yoshimizu, J. Kojima, R. Asanuma,
Magnetically Oriented the Layer
Structure of Liquid Crystalline
Aromatic Polyester with n-alkyl
Side Chains and Its Gas Diffusion
Properties as studied by NMR
methods, The 7th Conference of
Aseanian Membrane Society, 2012
年 7 月 5 日, Haeundae Grand Hotel,
Korea.

H. Yoshimizu, Sorption Amounts of
Xe in Polymers Determined by ¹²⁹Xe
NMR, XeMat 2012, 2012 年 6 月 28
日, Univ. Dublin, Ireland.

浅沼諒太, 吉水広明, アルキル側鎖
を有する液晶性ポリエステルが形成
する層状構造の磁場配向制御と気
体拡散異方性, 平成 24 年度繊維
学会年次大会, 2012 年 6 月 7 日,
タワーホール船堀

②① 浅沼諒太, 小島淳, 吉水広明, アル
キル側鎖を有する液晶性ポリエステ
ルの磁場配向構造と気体拡散特性
に関する NMR 法による研究, 第
61 回高分子学会年次大会 2012 年
5 月 30 日, パシフィコ横浜

②② 浅沼諒太, 吉水広明, アルキル側
鎖を有する液晶性ポリエステルの
磁場配向構造の固体 ¹³C NMR
法による研究, 12-1 NMR 研究会,
2012 年 5 月 25 日, 龍谷大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉水 広明 (YOSHIMIZU HIROAKI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 10240350

(2) 研究分担者

なし ()