

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810071

研究課題名(和文) 高分離能と高透過速度を両立するポリマー膜の膜内空間変化メカニズムの解明

研究課題名(英文) Clarification of the mechanism of the space modification for the polymer membranes possessing high selectivity and high permeability

研究代表者

阪口 壽一 (Sakaguchi, Toshikazu)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60432150

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：極性基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)を合成するため、新規ポリマーを設計し、合成を試みた。重合条件を詳細に検討して、高重合体を高収率で得る方法を確立した。膜反応の条件を詳細に検討して、従来法では得られない極性基含有ポリマー膜を得る方法を確立した。イミダゾリウム塩やスルホン酸、アミノ基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)は極性基が二酸化炭素と親和性が高いため、二酸化炭素透過選択性が比較的高い値を示した。また、オキシエチレン鎖を有するポリビニルエーテル架橋膜はポリマー鎖の柔軟性と二酸化炭素との高い親和性により、非常に高い二酸化炭素透過性と選択性を示すことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Novel polymers were designed and synthesized to obtain poly(diphenylacetylene)s having polar groups. Polymerization conditions were examined in detail, and we established the polymerization method to obtain high-molecular-weight polymer in high yield. We also established the method to obtain polar group-containing polymer membranes which cannot be obtained by the previous method. Poly(diphenylacetylene)s having polar groups such as imidazolium salts, sulfonic acid, and amino groups exhibited relatively high CO<sub>2</sub> permselectivity due to the high affinity to CO<sub>2</sub> molecule. The cross-linked membranes of poly(vinyl ether) possessing oxyethylene chains showed pretty high CO<sub>2</sub> permeability and selectivity because of the flexibility of polymer chain and high affinity to CO<sub>2</sub> molecule.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子合成 機能性高分子 共役系高分子 気体分離膜 二酸化炭素分離

1. 研究開始当初の背景

ポリマー膜を利用したガス分離や混合液体分離はほとんど実用化されていない技術であるため、新しい膜材料の開発が求められている。分離性能を向上させる研究として極性官能基を含む膜が検討されているが、透過速度が大幅に減少することによる効率の低下が問題である。

研究代表者らは、これまでに多数の新しいポリ置換アセチレンを合成しており、それらの中でポリ(ジフェニルアセチレン)類の膜が高い気体透過性を示すことを明らかにしている。2009年には、スルホン化したポリ(ジフェニルアセチレン)を初めて合成し、このポリマー膜が極めて高いCO<sub>2</sub>の選択的透過能を持つことを明らかにした。ポリマーをスルホン化することによって、ポリマー膜にはスルホン酸基が含まれることになり、このスルホン酸基がCO<sub>2</sub>と親和性を示す結果、ポリマー膜が選択的透過能を示す。しかし、スルホン酸基を含むポリマー同士に強い分子間力が働くため、膜が緻密化することによってCO<sub>2</sub>の透過速度が低下することが課題である。最近、シラノール基を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の膜の合成に成功している。スルホン酸基の場合と同じように、通常は極性官能基をもつポリマーは分子間力が強いために緻密な膜を形成するが、シラノール基を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の膜は密度が低く、気体透過性が非常に高いという極めてユニークな特徴を示した。シラノール基を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の膜は、シラノールを保護基で保護したポリマー膜を作製した後に、膜状態のまま脱保護反応を行うことで作製している。したがって、このような膜状態での分子の脱離反応が膜内部に分子サイズの空間を生み出すことによって透過性が高くなると同時に膜状態で極性基が生成するためにポリマー同士の凝集が抑えられるのではないかと考えられる。

2. 研究の目的

(1) 膜反応を利用した新しいアセチレンポリマー膜の創製と評価——溶解性が悪く、従来法では作製することのできないアセチレンポリマー膜を、前駆体ポリマー膜を作製した後に、高分子反応を駆使して合成することを検討する。

(2) 高分子膜反応によるポリマー膜内の空間変化の解明——アセチレンポリマー膜に対して官能基を置換させる方法や脱離基を脱離させる方法を利用して新しいアセチレンポリマー膜を得るとともに、それぞれの反応によって膜内空間がどのように変化するかを明らかにする。

(3) 高透過機構および高透過膜の特性の解明——生成高分子の気体透過特性および分子構造を検討して高透過性の原因を明らかにし、さらに高透過膜の特性、特に極性基の効果明らかにする。

3. 研究の方法

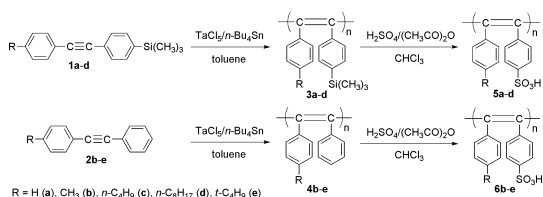
(1) 新規高気体透過膜/高選択透過膜の合成——今までに蓄積してきた置換アセチレンの重合方法に関する知見を駆使して、新規ポリマーおよび前駆体ポリマーを設計し、合成を試みた。重合条件を詳細に検討して、高重合体を高収率で得る方法を確立した。生成ポリマーの溶解性や成膜性を明らかにした。膜反応の条件を詳細に検討して、従来法では得られないポリマー膜を得る方法を確立した。

(2) 高透過機構および高透過膜の特性の解明——新規に合成したポリマー膜の気体透過性を測定し、ポリマー構造と気体透過性との関係を明らかにした。特に、極性基が透過選択性に及ぼす影響について詳細に検討した。

4. 研究成果

(1) 種々の極性基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性

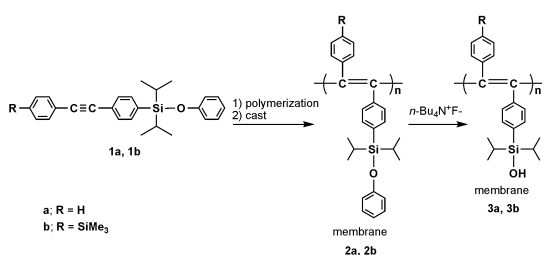
アルキル基とトリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレン(1a-1d)とアルキル基だけを有するジフェニルアセチレン(2b-2e)からメタセシス重合により対応するポリマー(3a-3d, 4b-4e)を合成した。ポリマー(3a-3d, 4b-4e)のクロロホルム溶液に硫酸/無水酢酸を加え、スルホン化ポリマー(5a-5d, 6b-6e)を得た。トリメチルシリル基を有するポリマーの場合は、スルホ基がトリメチルシリル基と置換するため、スルホン化ポリマー(5a-5d)にシリル基は含まれておらず、スルホ基の置換度は繰返し単位当たり約1であることが滴定より明らかとなった。トリメチルシリル基を含まないポリマーの場合は、ベンゼン環へ直接スルホン化し、置換度が1のスルホン化ポリマーが得られた。スルホン化前のポリマーはトルエンやクロロホルムなど比較的極性の低い有機溶媒に溶解したが、スルホン化ポリマーはそれらの溶媒には溶けず、メタノールや水に溶解した。



球状のかさ高い置換基を有する場合には高い気体透過性を示し、鎖状置換を有する場合には気体透過性は低くなる傾向が知られており、本研究のポリマーもそのような傾向が見られた。例えば、ポリマー膜 3a, 3b, 4e の二酸化炭素透過係数( $P_{CO_2}$ )は 6200 ~ 6700 barrer と高かったが、*n*-オクチル基を有する 4d の  $P_{CO_2}$  は 41 barrer であった。これらの膜の二酸化炭素と窒素の分離係数( $P_{CO_2}/P_{N_2}$ )は 7 ~ 15 であった。スルホン化ポリマー 5a の  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  は 54 であり、スルホン化することで  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  は劇的に増加することがわかった。ま

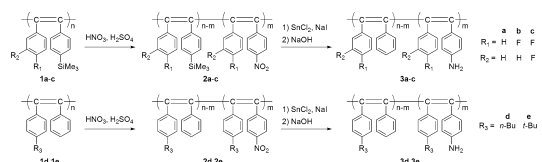
た、かさ高い *t*-ブチル基とスルホ基を有するポリマー**6e** は比較的高い透過性 ( $P_{CO_2}$  180 barrer)と選択性 ( $P_{CO_2}/P_{N_2}$  30)を併せ持つポリマーであった。

また、シリルエーテルを有するジフェニルアセチレン(**1a, 1b**)を合成し、メタセシス重合によりポリマー(**2a, 2b**)を得た。ポリマー溶液をキャストすることでポリマー膜(**2a, 2b**)を調製し、膜状態でテトラブチルアンモニウムフルオリドにより保護基を脱離してシラノールを含むポリマー(**3a, 3b**)を得た。IR スペクトルから保護基は完全に脱離していたが、反応中に 20~30%のシラノール基は縮合し、シロキサン結合になっていることがわかった。本ポリマー膜はシロキサン結合によって一部が架橋しているため、あらゆる溶媒に不溶であった。



ポリマー**2a, 2b**の酸素透過係数 ( $P_{O_2}$ ) はそれぞれ 12, 26 barrer であり、二酸化炭素透過係数 ( $P_{CO_2}$ ) はそれぞれ 61, 130 barrer であった。一方シラノール基を有するポリマー**3a, 3b**の  $P_{O_2}$  はそれぞれ 210, 1300 barrer、 $P_{CO_2}$  はそれぞれ 1200, 4300 barrer に上がった。一般に、OH 基のような官能基を有するポリマーは OH 基同士の水素結合によってポリマー鎖は凝集し、ポリマー膜の気体透過性は低くなる。しかし、本研究のポリマーはシラノールへ変換した後に透過性が増加した。これは脱保護と同時に架橋構造が形成されることによりシラノールの凝集が抑制されたためであると考えられる。本ポリマーは官能基を有するにもかかわらず非常に高い気体透過性を示す興味深いポリマーであると言える。

## (2) ポリ(ジフェニルアセチレン)のニトロ化とその還元によるアミノ化ポリマー膜の合成



アルキル基やトリメチルシリル基を有するジフェニルアセチレンをメタセシス重合し、ポリマー(**1a-e**)を合成した。ポリマー(**1a-e**)のクロロホルム溶液に硫酸/硝酸を加え、ニトロ化ポリマー(**2a-e**)を得た。ニトロ化反応中にポリマー主鎖の分解も起こってしまうため、反応時間が長い場合は分子量が低下し、その後の製膜が困難になってしまう

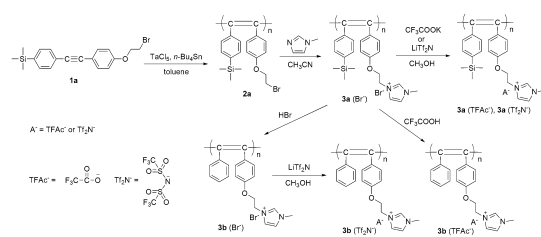
た。そのため、反応時間は1-3時間とし、その時のニトロ化度は0.1-0.4であった。ニトロ化ポリマー膜の気体透過性は非常に高く、特にフッ素を含むポリマー**2c**の二酸化炭素透過係数 ( $P_{CO_2}$ ) は 16,000 barrer であった。

ニトロ化ポリマーに対して塩化スズを用いて還元すると、すべてのニトロ基がアミノ基に変換したポリマー(**3a-e**)が得られた。アミノ基は  $CO_2$  との親和性が高いため、ポリマー膜への溶解度が上がる一方、ポリマー分子間力も上がるため緻密化してしまうことが予想される。しかしながら、ポリマー(**3a-e**)の  $P_{CO_2}$  は 1,000 barrer 以上と比較的高く、 $P_{CO_2}/P_{N_2}$  は 10 前後となった。アミノ化により選択性の向上は見られたが、置換度が低いため、予想された大きな効果は見られなかった。

## (3) イミダゾリウム塩含有ポリアセチレンの合成と気体透過性

プロモエトキシ基を有するジフェニルアセチレン(**1a**)を Ta 触媒により重合してポリマー(**2a**)を得た。ポリマー**2a**は種々の有機溶媒に可溶であり、キャスト法によってポリマー膜を調製した。膜のまま  $CH_3CN$  中で1-メチルイミダゾールと反応させイミダゾリウム塩を含むポリマー**3a**( $Br^-$ )を合成した。イミダゾールの置換度は 0.96 であり、膜反応であるにもかかわらず定量的に反応が進行していた。イミダゾリウム塩含有ポリマー膜はあらゆる溶媒に不溶であった。ポリマー**3a**( $Br^-$ )の膜を臭化水素液に浸すことによって脱シリル化膜 **3b**( $Br^-$ )を合成した。また、ポリマー膜に適当な塩を作用させることで、対アニオンである  $Br^-$  をビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン ( $Tf_2N^-$ ) やトリフルオロ酢酸アニオン ( $CF_3COO^-$ ) に定量的に変換することが可能であった。

トリメチルシリル基を有する **2a** の二酸化炭素透過係数 ( $P_{CO_2}$ ) は 250 barrer であり、分離係数 ( $P_{CO_2}/P_{N_2}$ ) は 16 であった。イミダゾールを置換した **3a**( $Br^-$ )の  $P_{CO_2}$  は 11 barrer まで減少したが、 $P_{CO_2}/P_{N_2}$  は 44 と大きく増加した(図1)。溶解度係数 ( $S$ ) を求めると溶解度選択性 ( $S_{CO_2}/S_{N_2}$ ) が 66 と非常に大きく、極性の高いイミダゾリウムイオンが選択的に二酸化炭素を溶解していることが明らかとなった。しかし、高極性官能基であるためポリマー鎖が凝集し、透過係数が減少したものと考えられる。脱シリル化ポリマー**3b**( $Br^-$ )は透過係数が低すぎたため、正確な値を得ることはできなかった。対アニオン交換したポリマーは対



アニオンのサイズが大きくなるほど透過係数が増加し、対アニオンが立体障害によってポリマー鎖のパッキングを抑制することがわかった。

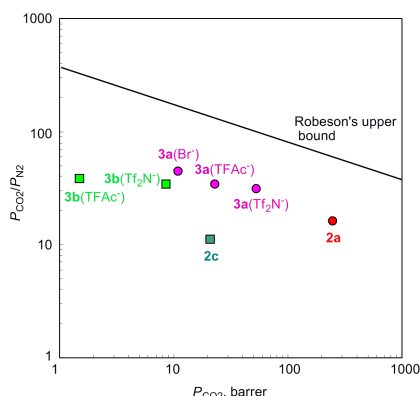
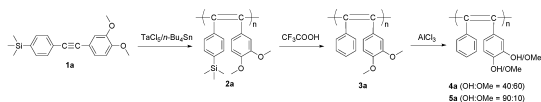


図1.  $P_{CO_2}$  と  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  との関係

#### (4) ジメトキシ基を有するポリアセチレンの合成と特性

ジメトキシベンゼンとトリメチルシリル基を有するアセチレン **1a** を重合し、ポリマー **2a** を合成した。さらにトリフルオロ酢酸により脱シリル化し、ポリマー **3a** を得た。ポリマー **2a** および **3a** はトルエン、クロロホルム、THF に溶解し、キャスト法で調製した **3a** 膜に  $AlCl_3$  を作用させると条件により反応度の異なるヒドロキシ基含有ポリマー **4a** および **5a** が得られた。しかし、**5a** 膜は非常に脆く気体透過率を測定できなかった。

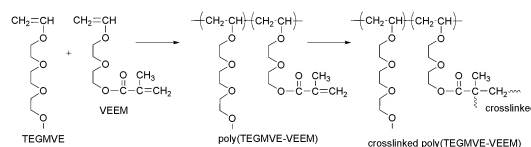
ポリマー **2a**, **3a**, **4a** の  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  はそれぞれ 1800, 180, 30 barrer であり、極性の増加に伴い透過性は減少する傾向が見られた。一方、分離性 ( $P_{CO_2}/P_{N_2}$ ) はそれぞれ 15, 28, 39 と増加した。ポリマー **2a** 溶液は少量の金属塩化物の添加によりゲル化し、さらにメタノールを添加すると溶液に戻った。ジメトキシベンゼンを側鎖に有するポリマーは金属イオンを配位し、金属イオンを介して配位結合によって架橋構造をとることがわかった。



#### (5) オキシエチレン鎖を含むポリビニルエーテル架橋膜の合成と二酸化炭素透過性

テトラエチレングリコール鎖を有するビニルエーテル (TEGMVE) とメタクリレート部を有するビニルエーテル (VEEM) を様々な仕込み比でカチオン共重合し、組成比の異なるコポリマーを得た。ポリマー溶液を多孔性テフロンシートと複合膜化し、過熱することで架橋膜を作製した。熱架橋反応によって、約 50% のメタクリレートが反応していることを IR スペクトルから確認した。いずれの架

橋膜も  $P_{CO_2}/P_{N_2}$  が約 50 と非常に優れた二酸化炭素選択性を示した。また、メタクリレート含有モノマーの組成が低くなるにつれて、透過係数が増大し、 $P_{CO_2}$  は 410 barrer に達した。



#### 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 11 件)

- (1) T. Sakaguchi, T. Nakano, S. Tominaga, T. Hashimoto, Polycondensation of di- and tetra-substituted dibromobenzenes for synthesis of poly(*p*-phenylene)s having alkoxy groups and gas permeability of their membranes, *Polymer J.*, 査読有, 47, 2015, 362-368, 10.1038/pj.2015.11.
- (2) T. Hashimoto, T. Imaeda, S. Irie, M. Urushisaki, T. Sakaguchi, Synthesis of poly(vinyl ether)-based ABA triblock-type thermoplastic elastomers with functionalized soft segments and their gas permeability, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 査読有, 53, 2015, 1114-1124, 10.1002/pola. 27542.
- (3) T. Sakaguchi, Y. Shinoda, T. Hashimoto, Synthesis and gas permeability of nitrated and aminated poly(diphenylacetylene)s, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 6680-6685, 10.1016/j.polymer. 2014.10.077.
- (4) T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Synthesis of poly(diphenylacetylene)s bearing various polar groups and their gas permeability, *Polymer J.*, 査読有, 46, 2014, 391-398, 10.1038/pj.2014.16.
- (5) W-E. Lee, Y-J. Jin, B. S-I. Kim, G. Kwak, T. Sakaguchi, H. H. Lee, J. H. Kim, J. S. Park, N. Myoung, C-L. Lee, In-situ electrostatic self-assembly of conjugated polyelectrolytes in a film, *Adv. Mater. Interfaces*, 査読有, 2014, 1400360, 10.1002/admi.201400360.
- (6) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, イミダゾリウム塩を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性に及ぼす対アニオンの影響, *高分子論文集*, 査読有, 71, 2014, 334-337, 10.1295/koron.71.334.
- (7) 阪口壽一, 桂文也, 橋本保, テトラエチレングリコールとメタクリレートを有するビニルエーテルコポリマー膜の二酸化炭素透過選択性, *高分子論文集*, 査読有, 71, 2014, 258-260, 10.1295/koron.71.258.
- (8) T. Sakaguchi, T. Tsuzuki, T. Masuda, T. Hashimoto, Synthesis, gas permeability, and metal-induced gelation of poly(disubstituted acetylene)s having *p,m*-dimethoxyphenyl and *p,m*-dihydroxyphenyl groups, *Polymer*, 査読有, 55, 2014, 1977-1983, 10.1016/j.polymer.2014.03. 007.

(9) T. Sakaguchi, F. Katsura, T. Hashimoto, CO<sub>2</sub>-permselective membranes of crosslinked poly(vinyl ether)s bearing oxyethylene chains, Polymer, 査読有, 55, 2014, 1459-1466, 10.1016/j.polymer.2014.02.012.

(10) T. Sakaguchi, H. Ito, T. Masuda, T. Hashimoto, Highly CO<sub>2</sub>-permeable and -permselective poly(diphenylacetylene)s having imidazolium salts: synthesis, characterization, gas permeation properties, and effects of counter anion, Polymer, 査読有, 54, 2013, 6709-6715, 10.1016/j.polymer.2013.10.030.

(11) W-E. Lee, Y-J. Jin, S-I. Kim, G. Kwak, J. H. Kim, T. Sakaguchi, C-L. Lee, Fluorescence turn-on response of a conjugated polyelectrolyte with intramolecular stack structure to biomacromolecules, Chem. Commun., 査読有, 49, 2013, 9857-9859, 10.1039/c3cc45538f.

〔学会発表〕(計 21 件)

(1) 東信夫, 阪口壽一, 橋本保, ドナー・アクセプター基を側鎖に有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成および発光特性, 第 63 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2014.11.22-23, 富山.

(2) 加治進太郎, 阪口壽一, 橋本保, ポリ(ジフェニルアセチレン)への置換反応によるイオン性基の導入とポリマー膜の二酸化炭素透過特性, 第 63 回高分子学会北陸支部研究発表会, 2014.11.22-23, 富山.

(3) 阪口壽一, 伊藤飛生馬, 橋本保, 側鎖にイミダゾリウム塩を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の合成とポリマー膜の気体透過性, 第 63 回高分子討論会, 2014.09.24-26, 長崎.

(4) 阪口壽一, 桂文也, 橋本保, オキシエチレン鎖を有するポリビニルエーテル膜の二酸化炭素透過性, 第 63 回高分子討論会, 2014.09.24-26, 長崎.

(5) 東信夫, 阪口壽一, 橋本保, ドナー・アクセプター基を含んだポリ(ジフェニルアセチレン)の紫外可視吸収と発光挙動, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(6) 小谷憲太郎, 阪口壽一, 橋本保, フッ素を含むポリ(ジフェニルアセチレン)の合成および気体透過性, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(7) 加治進太郎, 阪口壽一, 橋本保, ポリ(ジフェニルアセチレン)への置換反応による極性基の導入と二酸化炭素分離膜への応用, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(8) Y. Lin, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, Desilylation of membranes of copoly(p-trimethylsilyldiphenylacetylene-*p*-*tert*-butyldiphenylacetylene)s and the effect of desilylation on gas permeability, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(9) 杉山智哉, 阪口壽一, 橋本保, シリルエーテルを含むアセチレンポリマーの合成と特性, 第 63 回高分子学会年次大会,

2014.05.28-30, 名古屋.

(10) 黒田将吾, 阪口壽一, 橋本保, 側鎖に反応基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成及び発光特性, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(11) 中野拓弥, 阪口壽一, 橋本保, エステルを有する二置換ポリ(*p*-フェニレン)の合成およびその特性, 第 63 回高分子学会年次大会, 2014.05.28-30, 名古屋.

(12) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを有するポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成と気体透過性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(13) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, 様々な対アニオンを有するイミダゾリウム塩含有ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成およびその気体透過性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(14) 桂文也, 阪口壽一, 橋本保, ポリビニルエーテル架橋膜の合成および気体透過性に及ぼすオキシエチレン鎖長の影響, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(15) 黒田将吾, 阪口壽一, 橋本保, 側鎖にジアセチレンを有する置換アセチレンの重合と生成ポリマーの発光特性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(16) 杉山智哉, 阪口壽一, 橋本保, ハロゲンおよびシリルエーテルを有する脂肪族二置換アセチレンポリマーの合成と特性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(17) 中野拓弥, 阪口壽一, 橋本保, 種々の置換基を有するポリ(*p*-フェニレン)の合成と特性, 第 62 回高分子討論会, 2013.09.11-13, 金沢.

(18) 都築拓也, 阪口壽一, 橋本保, カテコールユニットを含むポリ(ジフェニルアセチレン)膜の合成と気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.

(19) 伊藤飛生馬, 阪口壽一, 橋本保, イミダゾリウム塩含有ポリ(ジフェニルアセチレン)類の合成およびその気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.

(20) 桂文也, 阪口壽一, 橋本保, オキシエチレン鎖含有ポリビニルエーテル類の架橋膜の合成および二酸化炭素透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.

(21) 阪口壽一, 篠田祐作, 橋本保, ニトロ基およびアミノ基を有するポリ(ジフェニルアセチレン)の合成と気体透過性, 第 62 回高分子年次大会, 2013.05.29-31, 京都.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阪口 壽一 (SAKAGUCHI Toshikazu)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 60432150