

新規気体透過性高分子フィルムの開発と大気中の 二酸化炭素回収技術に関する研究

Synthesis of Novel Gas-Permeable Polymer Film Applied for Recovering Carbon Dioxide from the Air

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻・助教

塩月雅士

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

Masashi Shiotsuki

1. 研究の概要

温室効果ガスとして知られている二酸化炭素の分離回収技術が求められている。気体透過性高分子膜を用いたガス化合物の分離は、低ランニングコストを実現する気体分離装置の核となる技術であり、用いられる気体透過性高分子膜には目的の気体の透過性と分離能の双方に関し高い性能が要求される。本研究では、高気体透過性を示す二置換アセチレンポリマーに関し、その気体分離能の改良を目的にポリマー側鎖への塩基性官能基導入を試みた。導入する官能基としては二酸化炭素と強い相互作用を示ことが知られているアミノ基を選択したが、アミノ基はそれ自身が重合触媒を失活させてしまうため、目的のポリマーを得るためには保護・脱保護法を用いる必要がある。今回、アミノ基をジシラザンへと誘導し、重合後に官能基変換することで目的の高分子を得ることに成功した。さらに、得られた新規材料の気体透過特性について詳細な検討を行った。

2. Abstract

Gas-separation membrane has attracted much attention as one of the most efficient method of separating CO₂ from natural gas and air. The membranes of substituted polyacetylenes are known for extremely high gas permeability. However, the separation factor of substituted polyacetylene membranes is not so large compared to other polymer membranes which have highly polar functional groups in their main and/or side chains. In general, it has been found difficult to introduce highly polar functional groups such as amino groups on the side chain of substituted polyacetylenes because of active catalyst decomposition in the presence of such substituents. In this study, the polar group, specifically amino group, on an acetylenic monomer was protected by the reaction with a disilylchloride compound. The obtained monomer was successfully polymerized by Ta catalyst and the membrane fabricated from the obtained polymer was investigated as for its ability of CO₂ separation.

3. 研究目的

温室効果ガスとして知られている二酸化炭素(CO₂)は、自動車のガソリン燃焼等、炭素を含む物質の燃焼課程で発生し、その大半が回収されることなく大気中へ放出される。近年、大気中のCO₂量は増加の一途をたどっており、排出量削減や回収技術の開発は人類にとって急務である。

二酸化炭素の回収技術の一つとして高分子膜による気体分離法が注目されている。この手法は、気体分子が高分子膜中を透過する際の透過速度の差を利用した比較的シンプルなものであり、この技術を応用した装置については敷設および維持の両面において低コストを実現できる(図1)。

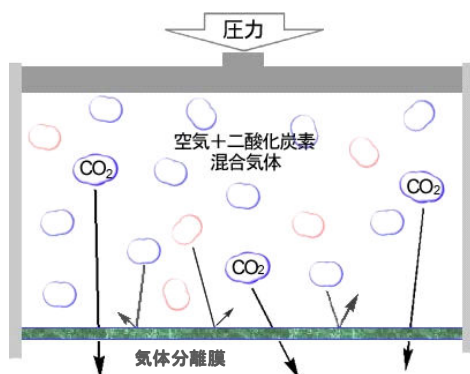


図1. 気体分離膜による二酸化炭素(CO₂)の分離

高気体透過性を示す高分子材料の代表例として二置換アセチレンポリマーが挙げられる。このポリマーは、主鎖が比較的剛直なためポリマー鎖同士のパッキングが妨げられ、固体膜中においても大きな分子間隙を保有しているため、結果として高い気体透過性を示す。またこのポリマーは、安定性や易加工性等の特徴も有しており、気体分離材料として優れた特性を備えている。

上記のような気体透過膜材料の性能を制御するには側鎖置換基の変換が有効である。

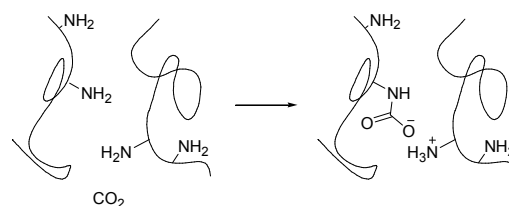


図2. 二酸化炭素分子の高分子中におけるアミノ基との親和課程

特にCO₂と親和性を示す極性官能基を高分子に導入することは、新しいCO₂分離膜材料を構築する上で重要なファクターとなる。実際、これまでの研究により、極性官能基の一つであるアミノ基(NH₂)は、図2に示す課程によって二酸化炭素と強い親和性を示すことが明らかにされている。

以上の背景から、極性官能基の二置換アセチレンポリマーへの導入は、新しい高気体透過性材料創成の視点から大変興味深い試みといえる。しかしながら、二置換アセチレンポリマーの側鎖にアミノ基のような極性官能基を導入することは一般的に難しく、対応するモノマーの重合反応だけでは目的のポリマーは得られない。これは、極性官能基の存在によって重合触媒が容易に活性を失ってしまうためである。本研究では、アミノ基の保護・脱保護法を用いることで上記の問題を打破し、これまでに例のない気体分離材料を得ることに成功した。以下、その詳細について述べる。

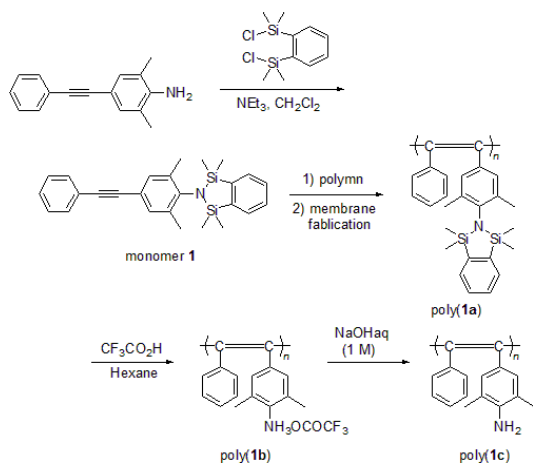
4. 研究経過

アミノ基を保護した二置換アセチレンモノマーを新規合成し、これを重合することで膜形成に十分な分子量を有するポリマーを得た。生成ポリマーをキャスト法により膜とした後、種々の反応によりアミノ基の脱保護を行い、膜の気体透過および分離性能を評価した。

5. 研究成果

保護されたアミノ基を有するモノマー**1**の合成、重合反応、および重合後の高分子反応をスキームにまとめた。モノマー**1**の重合では触媒が失活する様子は見られず、対応する高分子が良い収率で得られた。一方、モノマー**1**の類似体で、ベンゼン環上にメチル基が存在しないものに関して同様に重合を試みたが、この場合対応するポリマーは得られなかった。すなわち、今回用いたモノマーのジシラザン部位は重合活性種を失活させるが、さらにその周辺を立体的に取り囲むことで重合活性種の失活を防げることが明らかになった。

スキーム. 保護されたアミノ基を有するモノマー**1**の合成、重合、および高分子反応



モノマー**1**の重合をモノマー濃度0.10 Mの条件で行うと、50%の収率で重量平均分子量46万のポリマー[poly(**1a**)]が得られた。モノマー濃度0.50 M、重合時間15分の条件で得られたpoly(**1a**)は、一部がゲル化してしましたが、そのクロロホルム可溶部は膜形成に十分な180万という重量平均分子量を有しており、これ以降このクロロホルム可溶部を用いて実験を行った。

得られたpoly(**1a**)を膜とするため、そのトルエン溶液をキャストし、膜状のpoly(**1a**)を得た。このpoly(**1a**)膜をトリフルオロ酢酸/ヘキサン(4/1 v/v)混合溶媒に24時間浸漬することで脱保護を行った後、保護基由来の副生成物を溶出させるため膜をヘキサンに24時間浸けて洗浄した。ここで得られたアンモニウム塩構造を有する膜をpoly(**1b**)とする。次に、poly(**1b**)を1 M NaOH水溶液に24時間浸漬させ、側鎖のアンモニウム塩部位を一級アミンへと変換することで膜poly(**1c**)を得た。一連の反応におけるポリマー膜の重量変化はいずれもほぼ理論値と一致したことから、高分子反応は量論的に進行したことが示唆された。

得られた一連のポリマーのIRスペクトルを図3に示した。Poly(**1a**)のスペクトルでは1,400 cm^{-1} 付近および900 cm^{-1} 付近のジシラザン由来の三本の吸収ピークが観測されたが、poly(**1b**)、poly(**1c**)のスペクトルではこれらの吸収が完全に消失しており、脱シリル化反応が量論的に進行したことが示された。またpoly(**1c**)のスペクトルにおいて3,400 cm^{-1} 付近にN-H対称および反対称伸縮振動の吸収と、1,600 cm^{-1} 付近にN-H変角振動の吸収が見られることからpoly(**1c**)には一級アミン部位が存在することが確認された。

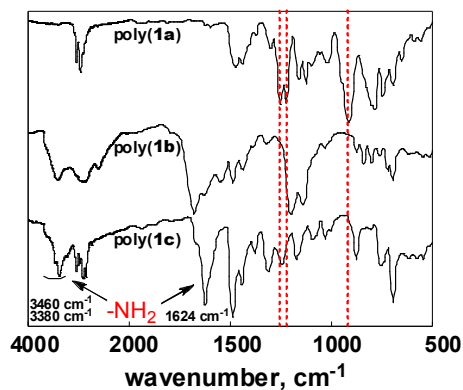


図3. 生成ポリマーのIRスペクトルの比較

表. 得られたポリマー膜の気体透過性能^a

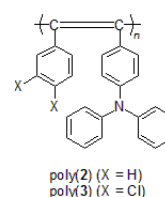
	P^a						P_{CO_2}/P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄		
poly(1a)	1400	3400	1900	1100	7300	3200	6.3	2.3
poly(1b)	110	93	11	2.2	63	2.4	28	27
poly(1c)	620	1300	290	81	1600	130	20	12
poly(2)	23	37	3.6	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b	— ^b
poly(3)	29	45	8.6	1.9	55	3.4	29	4.5

^a At 25 °C in the units of $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP) cm} / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg}) (= 1 \text{ barrer})$.

^b Could not be measured due to low gas permeability coefficients.

得られた一連のポリマー膜の気体透過測定結果を表に示した。poly(1a)は、今回得られたポリマー膜の中で最も高い気体透過性を示した。その要因としては、ねじれた構造を有する側鎖によってポリマー鎖間の間隙が広がっていることが考えられる。一方、アンモニウム塩部位を有するpoly(1b)の気体透過性は、表中のいずれの気体についても低いものであった。脱保護によるpoly(1a)のマイクロボイドの消失がその主な要因と考えられるが、塩の電気的な相互作用も考慮する必要があり、完全な解析にはさらなる検討が必要である。一級アミン部位を有するpoly(1c)の膜では、脱保護前のpoly(1a)に比べCO₂分離能が飛躍的に向上し、かつ高い気体透過性を保持していることが明らかとなった。脱保護反応によりCO₂分離能が大きく向上したことは、アミン部位とCO₂との親和性が高いことを示唆している。また、これまでに見出されている三級アミン類似体poly(2)およびpoly(3)（右図および表）と比較しても、poly(1a)～poly(1c)は高い気体透過性および分離能を有しており、ポリマー膜中の一級アミン部位がCO₂分離に対し有効に作用していることが明らかとなった。

結論として、アミノ基の保護・脱保護法を用いることで高気体透過性と高気体選択性を併せ持つ新しい高分子膜材料を創成することに成功した。



6. 今後の課題と発展

得られた膜材料の気体分離能をさらに向上させるには、側鎖上のアミノ基の周辺を簡素化し、CO₂とポリマーがより相互作用しやすい環境を構築しなければならない。そのためには、アミノ基の保護基を新たに開発することが今後の発展の鍵となる。

7. 発表論文リスト

1. Katsumata, T.; Maitani, M.; Huang, C.-C.; Shiotsuki, M.; Masuda, T. *Polymer* (in press).
2. Maitani, M.; Katsumata, T.; Shiotsuki, M.; Masuda, T. *Macromolecules* (under preparation)