

ソフトPDMSラバーを用いたVOCsおよびCO₂ガスの収着挙動とその熱力学的評価

井上, 瑞基

<https://hdl.handle.net/2324/7157325>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 井上 瑞基

論 文 名 : ソフト PDMS ラバーを用いた VOCs および CO₂ ガスの
収着挙動とその熱力学的評価

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

先駆的な分離材料開発は工業化学で最も重要な要請の 1 つである。とりわけ揮発性有機ガス (VOCs) および CO₂ ガスの回収技術は、大気汚染や地球温暖化防止の観点から世界規模で要求されており、化学産業や印刷産業、化石燃料の開発現場では喫緊の課題となっている。物理吸着法は代表的な回収法の 1 つであり、活性炭や有機金属錯体 (MOF) のナノ細孔中での分子拡散制御は、ここ数十年で目覚ましい進歩を遂げている。しかし、その強すぎる吸着力により、ターゲット以外の分子も捕捉してしまう。特に水蒸気存在により分離性能は著しく低下する場合が多い。さらに吸着材再生のエネルギーコストが高いという課題も抱えている。一方、架橋高分子鎖を用いたガス収着では Flory-Huggins の χ パラメーターで議論されるが、この場合、収着熱は低く収着材の再生は容易になる。 χ 値と架橋度を制御することで、高分子収着材は優れた分離材料となるだろう。

我々は、従来の多孔体とは異なる収着挙動を示す疎水性高分子のポリジメチルシロキサン (PDMS) によるヘキサンおよび CO₂ ガス回収を報告した。この高分子は、優れた透過性・拡散性から、ガス分離膜として多く報告されている。しかし、飽和蒸気圧付近でのガス分圧と収着量の関係は、詳細に明らかになっていない。架橋を緩くして高分子鎖の絡み合いを減らし、かつ架橋部位間の距離を大きくすると収着量は増大するであろう。その解明には PDMS 樹脂の架橋構造と力学特性を高分子科学的に明らかにし、同時に収着の熱力学特性を評価する必要がある。

本研究ではその試みとして、PDMS マクロマーを良溶媒で希釈し高分子鎖が伸長した状態のまま架橋することで、極めてソフトな PDMS 樹脂を調製した。その弾性率は通常の PDMS 樹脂の 1/50 であり、樹脂 1 g あたりのヘキサン膨潤量は約 6 倍増加した。ソフト PDMS 樹脂でのヘキサンガス収着量は 298 K で 776 mg g⁻¹, 195 K で 606 mg g⁻¹ であった。後者は、通常の PDMS 樹脂の同温での値の 4.4 倍であり、低い蒸気圧 (25 Pa) により室温の 3500 倍のヘキサンを吸収した。即ち、低温にすることで、ヘキサン濃度を 600 ppm にすることができる。195 K でのソフト PDMS 樹脂の貯蔵弾性率は通常の 1/7 となり、膨潤 (体積増加) に要するエネルギーが小さいため、低温でも大量のガスを収着できる。クラウジウス・クラペイロン式から、ソフト PDMS 樹脂の収着熱は 31.3 kJ mol⁻¹ と計算された。この値は、ヘキサン凝縮熱 (28.9 kJ mol⁻¹) とほぼ等しく、活性炭 (75 kJ mol⁻¹) と比較して著しく小さい。高収着量と低収着熱 (脱着熱) から、ソフト PDMS 樹脂はヘキサンガスの回収に適した材料であるといえる。

一方、CO₂ ガスの飽和蒸気圧は 270 K で 3.2 MPa、195 K で 1.4 MPa であり、PDMS 樹脂の最大収着量は前者で 792 mg g⁻¹、後者で 210 mg g⁻¹ となった。Flory-Huggins 式から計算した PDMS 樹脂の χ 値は 270 K で 0.81、243 K で 1.3 となり、後者は前者より 60 % 増大した。低温での収着等温線を用いた PDMS 樹脂の χ 値評価は、我々が知る限り初の試みである。クラウジウス・

クラペイロン式から、PDMS 樹脂の収着熱は約 10 kJ mol^{-1} と計算された。この値は活性炭 (22 kJ mol^{-1})の半分以下である。270 K での PDMS 樹脂の CO_2/CH_4 および CO_2/N_2 選択性は 18~51 であり、高圧になるほど値が大きくなる。一方、活性炭では 8~2 の範囲にあり、高圧ほど小さくなる。ヘキサンガスの場合と同様に、PDMS 樹脂は優れた CO_2 収着材であることを見出した。

本論文は 6 章より構成されている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章

本研究の緒言として、代表的なガス分離法である物理吸着法や膜分離法のここ数十年の研究成果について詳説する。課題点を整理する中で解決案を提示し、本研究の意義を述べる。

第 2 章

ソフト PDMS 樹脂の調製とその機械特性について述べる。本研究では最も重要な材料である、緩い架橋構造を有する PDMS 樹脂の調製法を示す。続いて、ソフト PDMS 樹脂の引張試験結果を示し、通常の樹脂との弾性率変化を議論する。また、動的粘弾性測定を用いて、弾性率の温度変化についても言及する。この章の知見は第 5 章での低温での収着挙動の理解に重要となる。

第 3 章

ソフト PDMS 樹脂の膨潤特性について述べる。種々の弾性率を有するソフト PDMS 樹脂のエタノール/ヘキサン混合溶媒の膨潤度の違いを示す。個々の溶解度パラメーターから PDMS 樹脂の溶解度パラメーターを議論する。さらに、Flory-Huggins 理論および Flory-Rehner 理論を用いて、 χ パラメーターや熱力学パラメーターの計算を行う。

第 4 章

ソフト PDMS 樹脂のメッシュサイズと樹脂内拡散挙動について述べる。含色素ソフト PDMS 樹脂の調製法と液相への溶出試験方法を示す。液相（溶出相）の色素濃度の時間変化から樹脂内色素の拡散係数を議論する。架橋点間分子量からメッシュサイズを推算し、拡散係数との関係について述べる。章の最後には、新しい拡散モデルを提案し、その詳細な導出と実験値との比較について述べる。

第 5 章

ソフト PDMS 樹脂のガス収着挙動について述べる。まず、ソフト PDMS 樹脂パウダーの調製法について説明する。続いて、PDMS 樹脂の窒素吸着等温線から細孔の存在について議論する。次にヘキサン収着等温線を示し、収着熱および機械特性を併せた熱力学評価を行う。最後に CO_2 収着等温線を示し、 CO_2/N_2 および CO_2/CH_4 選択性や他のポリマーとの収着量の比較を行う。

第 6 章

本研究で得られた成果を総括し、既存の吸着材との比較から高分子収着材の位置づけを行う。最後には、今後の展望について述べる。