

審査の結果の要旨

氏名 内山 智暁

社会では様々なポリマー膜が使用されており、デバイス部材として目的に応じた機能を発現するようにマテリアル設計がされている。分離膜や電極膜に利用されるポリマー材料は、湿潤環境で使用され、湿潤下においても長期間にわたり十分な力学特性と機能を発現することが不可欠である。本研究では、溶質透過の経路となり得る親水性ポリマーを、分子複合体とすることで力学特性を向上するマテリアル設計を実施し、溶質透過性ポリマーアロイ膜の応力耐性および固体高分子型燃料電池用のポリマー多層膜電極接合体のしわ発生現象の解明とこの防止について評価している。

本学位請求論文は全体で6章から構成されている。

第1章では実際に利用されているポリマー材料について、デバイス部材に求められる機能、その機能を発現するための構造、形態について述べ、ポリマー複合膜のマテリアル設計の基本概念についてまとめている。さらに、マテリアル設計の妥当性を確認するための評価手法について、表面、バルク特性に分類してまとめている。親水性ポリマー膜においては膜厚が小さくなると、き裂発生、き裂進展により破断を招きやすいため、ポリマーの化学構造とマテリアルとしての機能の相関を明確にしなければならないことを具体的に述べている。

第2章では、生理活性分子の放出制御膜への利用を視野に入れて、溶質透過性を発現する部分に適用する親水性ポリマーの化学構造制御とマトリックスとなる弾性体ポリマーの混合状態を考慮したポリマーアロイ膜の粘弾性を評価している。リン脂質極性基を有する両親媒性ポリマーを分子設計し、溶解性パラメーターを基準として poly(MPC-co-2-ethylhexyl methacrylate) (PMEH) を選択している。また、高い応力回復特性を有するセグメント化ポリウレタン (SPU) をマトリックスとする PMEH/SPU ポリマーアロイの微細構造を検討し、粘弾性に与える効果を示している。PMEH の SPU に対するブレンド比が 20% から 50% となるとポリペプチド分子の溶質透過係数が 10 倍程度増加することを示し、ブレンド比、ドメインサイズ、膜厚などのパラメーターを調整することで、適切な溶質透過性と力学特性が両立したポリマーアロイ膜の創製に成功している。

第3章では、外部からの圧力負荷に応答して生理活性分子の放出量が制御される放出制御デバイスとしての利用を考えて、PMEH/SPU ポリマーアロイ膜の圧力印加に対する溶質透過性について評価している。これにより、圧力印加に対して溶質透過量の増加を確認し、これ

が圧力の負荷に可逆的に応答することを見いだしている。PMEH/SPU ポリマーアロイ膜の弾性特性の効果により、膜の親水性ポリマードメインの透水量が増加したとしている。この時にポリマーアロイ膜に発生する歪みは弾性変形域であり、圧力の負荷に対する溶質透過性の応答挙動が繰り返されることを見いだしている。これらのことから、溶質透過性ドメインの微細構造を制御して弾性体マトリックスに形成できるポリマーアロイの有用性を結論としている。

第4章では、固体高分子型燃料電池に利用されるポリマー多層膜電極接合体の初期力学的劣化として認められるしわ発生現象の解析を行い、これを防止するマテリアル設計に適用する指標値を明らかにしている。膜電極接合体の膨潤によるしわ発生機構をオイラーの座屈理論から説明している。すなわち、膨潤応力が座屈の臨界応力を超えるとしわ発生することを示している。また膜電極接合体とガス拡散層の界面に許容できる隙間の寸法についても定量的に求めている。平面方向の膨潤率が12%、膜厚が $36\mu\text{m}$ の膜電極接合体の場合、許容できる隙間の寸法は $190\mu\text{m}$ であることを明らかにしている。これらの研究成果は、未解明であった膜電極接合体でのしわ発生現象の機序に基づいた力学モデルの構築につながり、さらに燃料電池セルの構造設計への応用が可能な基本的かつ普遍的な原理の導出に結実している。これにより膜電極接合体の電解質膜の膜厚、膨潤率、ガス拡散層表面の表面形状について、高い性能と耐久性を得るための設計目標値を提示している。

第5章では、膜電極接合体の膨潤、収縮によるき裂発生について解析を行い、き裂発生を遅らせるための手法について議論している。膜電極接合体とガス拡散層の界面の隙間高さを狭くすることでき裂発生を抑制できることを明らかにしている。隙間高さを $25\mu\text{m}$ とすることで乾湿サイクル8,500回でもき裂発生しないことを確認している。また、有限要素法による応力の解析に基づき、膜電極接合体に発生する歪み分布からき裂発生が遅くなる現象を解明している。界面の隙間高さが狭くなることで、膜電極接合体の膨潤時の平面方向の膨潤率が2%以下へと低下し、き裂発生がしにくくなることを示している。膜電極接合体におけるき裂発生に関する疲労線図に基づき、き裂発生を制御するための方法を提案している。

第6章は本研究の総括である。親水性複合ポリマー膜のマテリアル設計と機能評価についての研究をまとめている。特に、新機能発現と耐久性の向上の双方の観点からポリマー材料の複合化に言及し、必要不可欠なパラメーターを整理している。これらの研究は、今後ますます利用が増えると予想される機能ポリマー膜材料の信頼性を向上させるマテリアル設計概念を提示し、マテリアル工学分野の発展に大きく寄与すると期待される。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。