

Ph. D. Thesis
博士論文（要約）

**Study on solute permeability and mechanical
properties of hydrophilic polymer composite
membrane**

**（親水性ポリマー複合膜の溶質透過性と
力学特性に関する研究）**

Tomoaki Uchiyama
内山 智暁

*Department of Materials Engineering, School of Engineering,
The University of Tokyo*

July, 2014

論文題目 Study on solute permeability and mechanical properties of hydrophilic polymer composite membrane

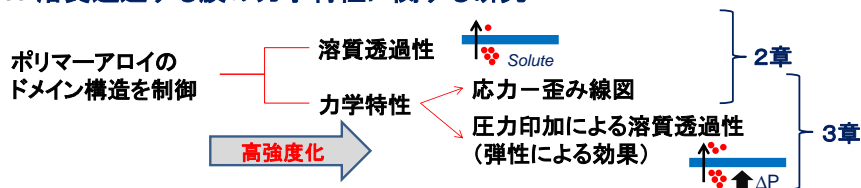
(親水性ポリマー複合膜の溶質透過性と力学特性に関する研究)

氏名 内山 智暁

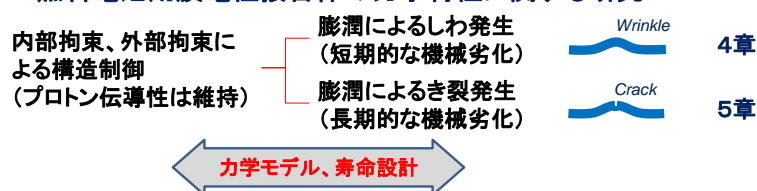
第1章 イントロダクション

ポリマー材料は軽量で力学特性に優れ成形加工が容易な材料として、汎用品から高機能製品まで日常生活におけるさまざまな分野で使用されている。機能性材料としては、電子、通信、医療、エネルギーなどの幅広い分野で活用されており、各部品の目的に合った特性を有するポリマーを創製する技術がますます求められている。各用途に合わせて、厚さが自動車のバンパのように mm オーダーのものから、光学フィルムのように nm オーダーのものまで様々であり、数十 μm 以下の厚みのものは膜材料として活躍している。いずれの材料も力学特性、電気特性、光学特性、物質輸送特性などの性能に関するものや、耐久性、成形性、コストなどの機能が求められる。その中でも力学特性は各部材に応じたレベルが要求され、信頼性に関する製品上欠かすことのできない特徴である。特に、親水性ポリマーは膨潤率が高いと、力学特性が低くなり長期使用が難しくなる。さらに薄膜となると、長期間使用する素材では、き裂発生した場合に厚み方向にき裂進展すると材料破断を起こしやすいため、力学設計のハードルが高く重要な課題である。そこで本論文では、膜厚が数十 μm 程度の親水性ポリマー膜の力学特性に着目して研究し、力学特性を向上させる材料設計を行うことを目的としている(図1)。各章での具体的な実施事項を以下にまとめる。

1. 溶質透過する膜の力学特性に関する研究



2. 燃料電池用膜電極接合体の力学特性に関する研究



研究目的

親水性ポリマー膜の力学特性を向上させるマテリアル設計をおこなう。

図1. 親水性ポリマー複合膜の溶質透過性と力学特性に関する研究

第2章 力学特性と溶質透過性を有するポリマーアロイ膜

物質の放出制御膜としても応用できる親水性ポリマーを多相系とすることで、ポリマー膜の力学特性を制御する材料設計を行った。親水性ポリマーは分子鎖内に吸水するドメインを構築し、物質輸送特性を発現するが、材料強度が低いためにこれを補填する必要がある。そこで、親水性ポリマーと疲労強度が高いとされるエラストマーであるセグメント化ポリウレタン (SPU) から構築する材料設計を研究した。

親水性ポリマーには poly(MPC-co-2-ethylhexyl methacrylate) (PMEH) を使用しており、SPU と同じ溶媒に溶解した。二つのポリマーをそれぞれの良溶媒に混合比と沸点を考慮した溶媒に溶解し、溶媒蒸発して膜厚 30 μm の SPU/PMEH アロイ膜を調製した。ポリマーアロイ膜をオスミウム酸により染色したところ、それぞれのポリマーが集合しているマイクロドメイン (海島構造) が確認され、PMEH が SPU に球状ドメインとして分散していた。PMEH のドメインサイズは、ブレンド比により 0.5-30 μm の範囲で容易に制御できた。PMEH のブレンド比に応じて膜の含水率も増加した。分子量の異なる溶質 (グルコース : 分子量 180、インスリン : 分子量 6,000) の膜における溶質透過性を解析したところ、ポリマーアロイ膜が溶質透過することを確認した。特に PMEH を 50wt%ブレンドした場合は、膜厚 30 μm に対して PMEH ドメインサイズが 20-30 μm であり有効な溶質透過経路を確保できた。引張試験による応力-歪み線図から、ポリマーアロイ膜は一般的なエラストマーであるシリコーン膜以上の力学特性を有した。このポリマーアロイ膜では、島状態の親水性ポリマー分子鎖間を物質が透過する一方で、海状態にあるポリウレタンが力学特性を発現する。両方のポリマー分子の絡み合いにより、良好な力学特性を発現することができた。

第3章 ポリマーアロイ膜の弾性特性を利用した圧力印加による溶質透過の変化

ポリマー膜は分離膜に活用されており、精密ろ過膜や限外ろ過膜のように、それぞれ 10 - 100kPa、50 - 1000kPa の圧力差を駆動力として、溶解物質を分離する。分離膜には、耐熱性、耐薬品性、耐 pH 性が求められ、力学特性も不可欠な特性である。2章で作製したポリマーアロイ膜は優れた弾性特性があり、圧力印加による溶質透過性増加の機能発現も期待できるため、圧力印加による放出制御膜のオン - オフのバルブ機能を確認する。PMEH を 20%ブレンドしたポリマーアロイ膜は、濃度差による溶質透過性は小さくかつヤング率が高い。この膜の圧力印加の溶質透過性への影響を調査した。

加圧された水溶液リザーバーからポリマーアロイ膜を介した溶質透過量を測定できる実験系を構築した。透過物質であるインスリンの透過性は印加圧力 9.0 kPa では 0kPa (濃度拡散) に対して増加が見られなかったが、13.5 kPa 以上では圧力印加に同調して増大した。圧力オフの場合に対して、18 kPa 印加した場合は透過量が 3.4 倍増加した。圧力印加をオンからオフに切り替えた場合も、圧力制御に対して遅れることなく、インスリン透過量が元の量に低下した。3回のオン - オフ繰り返しに同調してインスリン透過性が変化しており、インスリン透過の可逆性を確認できた。圧力印加時の膜の膨らみによる溶質リザーバー内

の体積増加の測定から、圧力印加により水透過に寄与する有効な圧力があることを確認できた。圧力 18kPa 印加時でも膜面に発生する歪みは 1.5%以下であり、膜の応力 - 歪み線図から判断すると弾性領域内であるため繰り返しの圧力にも耐えることができた。さらに分子科学的な観点から、ポリマー膜の圧力印加による分子レベルでの力学応答、長期的な圧力印加による疲労現象などを解析することが課題である。

第 4 章 膜電極接合体の膨潤によるしわ発生

固体高分子型燃料電池に利用されている膜電極接合体には、発電性能、耐久性が要求される。膜電極接合体の中央にある電解質膜の分子構造は、主鎖にポリテトラフルオロエチレン骨格を有し、力学特性、化学耐久性に優れており、側鎖に有するスルホン酸によってプロトン伝導性を発現する。電解質膜はスルホン酸基近傍の凝集した水が多い程、プロトン伝導性は良好となるが、一方で膜の膨潤率が高くなると力学的に劣化しやすい。内部補強により膜電極接合体の平面方向の膨潤率を下げることや、厚み方向の接触面圧を高くする外部補強が膜電極接合体の耐久寿命を延ばすことに有効であることは既知である。しかしそのメカニズムがほとんど解析されておらず、これを明らかにすることを目的とする。

パーフルオロスルホン酸基を有するナフィオン電解質膜を用いて膜電極接合体を作製した。ガス拡散層と膜電極接合体の界面の隙間の影響を明らかにするために、隙間の直径としわ発生の関係を解析した。隙間を模擬するためにポリイミドのフィルムをレーザー加工して 90 - 500 μm 程度の微小穴を作製した。平面方向の膨潤率、厚みの異なる電解質膜、膜電極接合体にポリイミドフィルムを積層し、ガス拡散層、ガス流路で挟み、乾湿サイクルを加えた。すると、すべてのサンプルでそれぞれに固有の直径を境にして膨らみの大きさが増加した。この直径は各サンプルの特性からオイラーの座屈理論を用いて計算した値とほぼ同等であった。

膜電極接合体の特性としわ発生の関係を明らかにすることができた。構築したモデルから内部補強により平面方向の膨潤率を下げるための目安を概算できた。外部補強効果を高めるために、ガス拡散層の表面をフラットにする指標と、膜電極接合体とガス拡散層との接触面圧を高める場合に、界面の隙間幅の目標値を算出することができた。

第 5 章 膜電極接合体の膨潤によるき裂発生

膜電極接合体が乾湿サイクルによりしわを起こすと、膜電極接合体表面の触媒層にき裂が発生する。しわ発生した場合でも、膜電極接合体表面にき裂を発生しにくくすることで膜電極接合体の破断を防止できる。膜電極接合体とガス拡散層の界面をモデル化し、き裂発生のメカニズムとき裂発生を遅らせるための方法について検討した。

第 4 章と同様の膜電極接合体を試験に用いた。ポリイミドフィルムに直径 300 μm の微小穴を加工し、膜電極接合体と積層した。ポリイミドフィルムは厚みを 100 - 25 μm のものを用意し、隙間の高さを模擬した。隙間高さ 100 μm の場合、5 回以内の乾湿サイクルで膜電

極接合体がしわ変形し、表面のき裂発生が確認された。隙間高さを低くすると、乾湿サイクルを増やしてもき裂発生しにくくなり、隙間高さが 25 μm の場合 8500 回後でもき裂発生しなかった。

膜電極接合体の機械特性を同定し、上記試験をモデル化して乾湿変化に伴う膜電極接合体の応力 - 歪み変化を有限要素法で計算した。実験におけるき裂発生部位で、計算でも触媒層に発生する歪み分布が大きくなった。隙間高さが低いと膜電極接合体の膨潤時の平面方向の膨潤率が低減しており、実験でき裂発生が遅延したのは膜電極接合体に発生する引張歪みが減少したためである。

き裂発生を抑制するためには、膜電極接合体とガス拡散層との接触を高めることが有効である。本試験のき裂発生は低サイクル疲労であり、歪み-サイクル線図でまとめられ、寿命予測にも活用することができる。作成した力学モデルにより最適な構造物性を提案することが可能である。

第6章 結論

工業製品の構成材料においては、機能に加えて力学特性が必須であり、本論文では耐久性にも十分に留意した設計手法を構築した。2章、3章ではポリマーアロイの構造制御により溶質透過する膜の力学特性を向上することができた。4章、5章では多層の親水性ポリマー膜の力学モデルを構築し、しわ発生、き裂発生を抑制できる機械的な耐久性の高いポリマー膜の特性、およびポリマー膜周辺材料による外部拘束条件について提案した。薄膜化し材料コストを下げるためには材料本来の力学特性を高めることが必要となる。タフネスなポリマー材料を設計するためには、分子鎖のミクロな視点から、ポリマーの応力に対する応答や疲労を熟知することが大切であり、今後の研究課題である。本論文では、力学特性の観点から、長期的使用が可能となる親水性ポリマー複合膜の設計を実践することができた。ここでの取り組みが製品化に貢献できることを期待する。