

# PAMAM デンドリマー/高分子材料による CO<sub>2</sub> 分離膜の合成および物性評価

日大生産工(院) ○芹澤 佳翼  
日大生産工 木村 悠二

## 1. 緒論

近年、大気中におけるCO<sub>2</sub>をはじめとした温室効果ガスの濃度上昇により、地球温暖化が深刻化している。地球温暖化の進行を緩和する手段の一つとして、CO<sub>2</sub>の大気への排出を抑制することが挙げられる。一般に、CO<sub>2</sub>は火力発電所や化学工業プラントにおいて、化石燃料の過剰な燃焼などにより大規模発生する。持続可能なエネルギー源への移行や、排出量削減など解決策がいくつか存在するなか、CO<sub>2</sub>を大気中に放出する前に分離・回収し、素材や燃料として有効利用する、もしくは地中や海底下に貯留する技術 (CCUS) が注目されている。この手法は、CO<sub>2</sub>の大気への放出量削減に対して有効である。従来のCO<sub>2</sub>分離・回収技術には化学吸収法や物理吸着法が用いられていたが、これらの方法はエネルギー消費が大きく、高コストという課題がある。そこで、この課題を解決できる手法として膜分離法が注目されている。これまでの化学吸収法では、CO<sub>2</sub>を吸着した水溶液の加熱分離が必要である。また、物理吸着法では、吸着したCO<sub>2</sub>の脱離操作などを必要とする。一方、膜分離法では、気体の分圧差や化学ポテンシャルの差がドライビングフォースとなるため、分離が自発的に起こる。また、相変化や脱着操作がないため、エネルギーやコストの低減が期待できる。現在、膜分離法の大きな課題として、CO<sub>2</sub>分離膜の耐熱性や機械的強度に対する安定性、ガス透過率とガス選択率の両立が挙げられる。

本研究では、CCUSの普及に必須であるCO<sub>2</sub>分離・回収エネルギーおよびコストの削減が実現可能となる膜分離法を検討した。CO<sub>2</sub>との親和性が優れたアミン基を有するPAMAMデンドリマーを合成し、CO<sub>2</sub>分離膜を調製した。使用する高分子と溶媒の組み合わせによって機械的強度(歪み、応力および硬度)を測定した。

## 2. 実験

### 2.1 PAMAMデンドリマーの合成<sup>1)</sup>

デンドリマーのコア部分として、トリス (2-アミノエチル) アミン (TAEA) を使用した。10 mLのMeOHに2.5 gのTAEA、20 mLのMeOHに19.6 gのアクリル酸メチルを添加し、それぞれ溶解させた。TAEA/MeOH溶液にアクリル酸メチル/MeOH溶液を加え、攪拌をしながら24 h 反応させた。その後、得られた混合溶液はエバポレーターによる減圧蒸留により溶媒を取り除いた。

次に、10 mLのMeOHに減圧蒸留により得られた混合物 (PAMAMデンドリマー-0.5 G) 5 g、10 mLのMeOHに19.8 gのエチレンジアミンを添加し、それぞれ溶解させた。その後、PAMAMデンドリマー-0.5 G/MeOH溶液にエチレンジアミン/MeOH溶液を加え、攪拌しながら24 h 反応させた。その後、得られた混合溶液をエバポレーターによる減圧蒸留を行い、PAMAMデンドリマー-1.0 Gを得た。各PAMAMデンドリマーの同定はFT-IR測定により行った。

### 2.2 CO<sub>2</sub>分離膜の合成

CO<sub>2</sub>分離膜の合成に用いる溶媒として、H<sub>2</sub>O、MeOHまたはEtOHを選択し、40℃で各溶媒を50 mL準備した。そこに0.5 gの各種高分子[PEG (Mw: 900Kと500K), PVA (Mw: 150Kと70K)] を添加し、分散させた。その後、0.5 gのPAMAMデンドリマーを加え、30 min混合した。得られたPAMAMデンドリマー/高分子混合液をテフロン製シャーレに注ぎ、室温で静置し乾燥させた。

### 2.3 CO<sub>2</sub>分離膜の物性評価

レオメーターCR-500DXを用いた引張試験を、測定速度10 mm/minの条件で行い、各CO<sub>2</sub>分離膜の機械的強度を測定した。また、膜の伸びの最大値は99.9 mmまでとした。

Synthesis and characterization of CO<sub>2</sub> molecular gate membranes

Keisuke SERIZAWA and Yuji KIMURA

### 3. 結果および考察

高分子としてPEG (Mw : 900Kと500K) とPVA (Mw : 150Kと70K) を選択したが, MeOHとEtOHを溶媒とした場合は, PVA (Mw : 150Kと70K) はほとんど分散しないため添加した高分子はPEG (Mw : 900Kと500K) とした。

溶媒をH<sub>2</sub>OとしたCO<sub>2</sub>分離膜の引張試験結果をTable 1に示す。歪みは, PEG (Mw : 900Kと500K) を用いた場合, 切断することなくレオメーターの上限値まで伸びた。これは, 分子量が大きく, それにともない分子鎖が長い分子同士の間合いが強固になったと考えられる。このことは, PVA(Mw : 150Kと70K) の歪みの比較からも推察できる。

**Table 1** Mechanical strength of CO<sub>2</sub> molecular gate membranes with H<sub>2</sub>O.

material	strain [-]	stress [MPa]	hardness [Mpa]
PEG (Mw : 900K)	3.122 ≒	15.3	4.6
PEG (Mw : 500K)	3.107 ≒	20.2	6.4
PVA (Mw : 150K)	2.458	127.2	50.7
PVA (Mw : 70K)	1.495	46.2	40.1

次に, MeOH溶媒で調製したCO<sub>2</sub>分離膜の引張試験結果をTable 2に示す。PEG (Mw : 500K) の場合は破断したが, PEG (Mw : 900K) は破断することなくレオメーターの上限値まで伸びたため, 分子量の大きさにともない分子鎖が長くなることで, 分子同士の間合いが強固になったと考えられる。また, 溶媒がH<sub>2</sub>OからMeOHとなったことで乾燥時間が短縮し, 一部の分子配列が乱れ膜内部で空隙ができたと考えられる。そのため, 溶媒除去にかかる時間や成膜時の温度管理が必要であると考えられる。

**Table 2** Mechanical strength of CO<sub>2</sub> molecular gate membranes with MeOH.

material	strain [-]	stress [MPa]	hardness [Mpa]
PEG (Mw : 900K)	3.027 ≒	20.5	6.7
PEG (Mw : 500K)	1.312	10.8	8.6

また, EtOH溶媒で調製したCO<sub>2</sub>分離膜の引張試験結果はTable 3に示す。PEG (Mw : 900Kと500K) を用いたCO<sub>2</sub>分離膜は, 破断することなくレオメーターの上限値まで伸びた。しかし,

PEG (Mw : 500K) は引張試験後に小さな穴が空いていた。そのため, 分子量の大きさおよび溶媒除去にかかる時間がCO<sub>2</sub>分離膜の機械的強度を左右すると考えられる。

**Table 3** Mechanical strength of CO<sub>2</sub> molecular gate membranes with EtOH.

material	strain [-]	stress [MPa]	hardness [Mpa]
PEG (Mw : 900K)	3.074 ≒	9.3	2.9
PEG (Mw : 500K)	3.172 ≒	30.2	9.6

### 4. 結論

CO<sub>2</sub>分離膜に用いた高分子の分子量が大きいほど, 歪みと応力が高い材料を調製できた。しかし, 高分子, PAMAMデンドリマーおよび溶媒の相互作用を明確にすることができていないため, 添加する高分子の種類を増やす必要がある。

H<sub>2</sub>Oを用いたCO<sub>2</sub>分離膜は溶媒除去にかかる時間が非常に長く約2週間かかった。それに比べてMeOHとEtOHを用いたCO<sub>2</sub>分離膜の場合, 2日ほどで成膜できたため, 膜分子内の欠陥がH<sub>2</sub>Oを用いた場合に比べ多くあったことが考えられる。しかし, 成膜時間を短くする方が生産性の向上につながる可能性がある。このことから, 溶媒除去の制御を行うことで, CO<sub>2</sub>分離膜の機械的強度および生成にかかる期間のバランスを見る必要がある。

本研究より, 安定性に寄与する歪みに対して優れたCO<sub>2</sub>分離膜がPEG (Mw : 900K) を用いて成膜できた。CO<sub>2</sub>分離膜は燃焼排ガスなどに利用されることも想定できるため, 今後は機械的強度に加えて, 耐熱性の評価も行う。さらに, 実際にガスを通し選択性と透過性の評価を行う。

### 参考文献

- 1) J. H. Lee, J. Y. Lim, M. S. Park, J. H. Kim, Improvement in the CO<sub>2</sub> Permeation Properties of High-Molecular - Weight Poly (ethylene oxide) : Use of Amine - Branched Poly (amidoamine) Dendrimer, *Macromolecules*, 2018, **51**, 8800-8807