

ジメチルシロキサン構造を有する新規なポリイミドの 合成とそれらの気体透過性^{VI}

仲川 勤¹・米屋年将¹・樋口亜紺²

*1 明治大学 理工学部

*2 成蹊大学 工学部

要旨

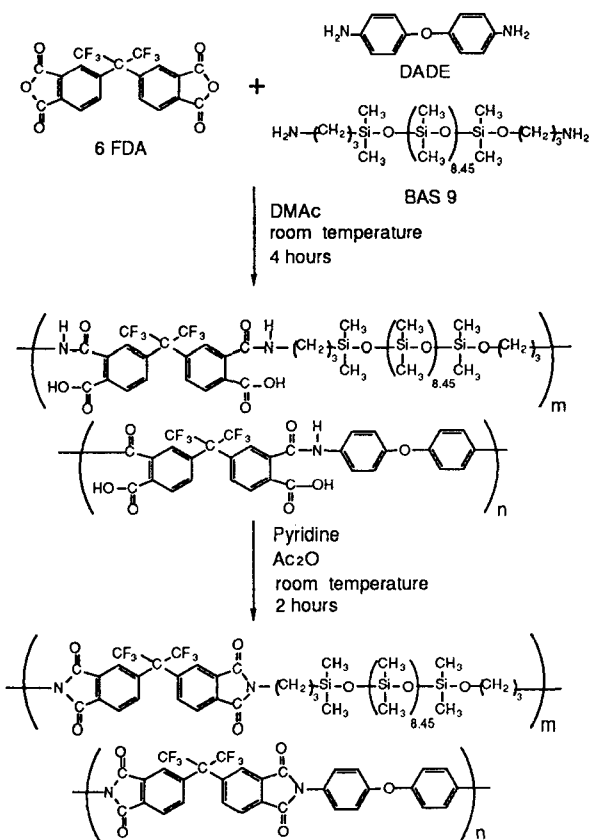
二酸化炭素の分離を目的とし、新規なポリイミドとして、酸成分にビフェニルヘキサフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸二無水物 (6FDA)、ジアミン成分に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (DADE) 及び両末端アミンシロキサンオリゴマーを用い、ジメチルシロキサン (DMS) 構造を有する新規なポリイミド (シリコーンポリイミド) を合成し、それらの膜の気体透過性 (溶解性・拡散性)、二酸化炭素分離 (CO_2/CH_4 系)、モルホロジーを検討した。

緒言

近年、回収ガスの再利用などの需要から、気体分離の研究が盛んに行われており、燃焼排ガス中の CO_2 ガスの除去はもとより、発酵工業における CO_2/CH_4 の分離や天然ガスからの CO_2 の除去、石油の強制回収に用いられる CO_2 の回収などが着目されており、今後ますます CO_2 分離が重要な課題になると考えられる。

一方、気体分離膜素材として全芳香族ポリイミドは、一般に気体分離性は高いものの透過性が低く、その向上が望まれている。

そこで本研究では、高透過性で知られる 6FDA-DADE ポリイミドに高透過性でソフトセグメントのジメチルシロキサン構造を導入したポリイミド共重合体を合成し、これらの膜の構造と気体透過性について研究した。



Scheme 1 Synthesis of 6FDA-DADE-DMS

実験

反応経路をScheme 1 に示す。酸成分に6FDAを、ジアミン成分にDADE及び α,ω -ビスアミノプロピルポリジメチルシロキサン (BAS9) を仕込みモル比 (DADE/BAS9) を変え、溶液重縮合を行い、化学イミド化により合成した。また、鎖長の影響を検討するためBAS9の変わりにDMSの鎖長の短いBAS4の系でも合成を行った。得られたポリイミドをDMAc/メタノール系で3回再沈殿精製を行い、DMAc溶液でキャスト法により製膜した。

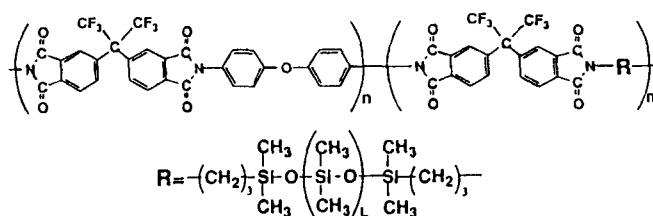
気体透過測定は高真空法を用い、 H_2O_2, N_2, CO_2, CH_4 について室温から100°Cの温度範囲で行った。

膜のキャラクタリゼーションとして¹H-NMRの測定から共重合体組成比、イミド化率を求め、これらと浮沈法より測定した密度からDMS含有率 [vol%] を算出した。結果と考察

Scheme 2 に合成したポリマーの構造式及びDMS含有率を、表1にキャラクタリゼーションを示す。

DMS含有率の増加に伴い、分子鎖間隙に相当するd-spacingが増大し、膜の密度や凝集エネルギー密度

(C.E.D.) が減少したことから、これらの膜は密から疎な構造に推移していくことが示された。また、示差走査熱量測定 (DSC) より、求めたガラス転移温度 T_g は、ポリイミドとDMSに起因する2個の T_g が表われ、これらがシフトしていることより、シリコンポリイミド膜はミクロ相分離構造を有していると推察した。しかし、SEM写真からマクロなDMSドメインを観察することができず、相分離の程度は低いと推察した。



Membrane	n	m	L	DMS content [vol%]
6FDA-DADE	10	0	-	0
6FDA(10)-DADE(9)-BAS9(1)	9	1	8.45	9.27
6FDA(10)-DADE(8)-BAS9(2)	8	2	8.45	17.4
6FDA(10)-DADE(7)-BAS9(3)	7	3	8.45	21.4
6FDA(10)-DADE(6)-BAS9(4)	6	4	8.45	23.5
6FDA(10)-DADE(8)-BAS5(2)	8	2	4.07	11.8

Scheme 2 Chemical structure of Silicone - polyimides.

Table 1 Characterization of Silicone-Polyimide membranes.

Membrane	PDMS ¹⁾ content [vol%]	Density [g/cm ³]	d-spacing ²⁾ [Å]	C.E.D. ³⁾ [cal/cm ³]	T_g ⁴⁾ [°C]
6FDA-DADE	0	1.44	5.5	177	301
6FDA(100)-DADE(90)-BAS9(10)	9.27	1.40	5.6	157	288
6FDA(100)-DADE(80)-BAS9(20)	17.4	1.37	5.7	142	277
6FDA(100)-DADE(70)-BAS9(30)	21.4	1.34	5.7	135	275
6FDA(100)-DADE(60)-BAS9(40)	23.5	1.33	5.8	131	265
6FDA(100)-DADE(80)-BAS4(20)	11.8	1.37	5.6	151	296
PDMS	100	1.16	7.6	70.8	—

- 1) Contents of dimethylsiloxane unit.
- 2) Determined by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) using Bragg's equation $\lambda = 2d \sin \theta$ (Cu-K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).
- 3) Cohesive energy density.
- 4) Glass transition temperature. Determined by DSC at heating rate of 20°C/min.

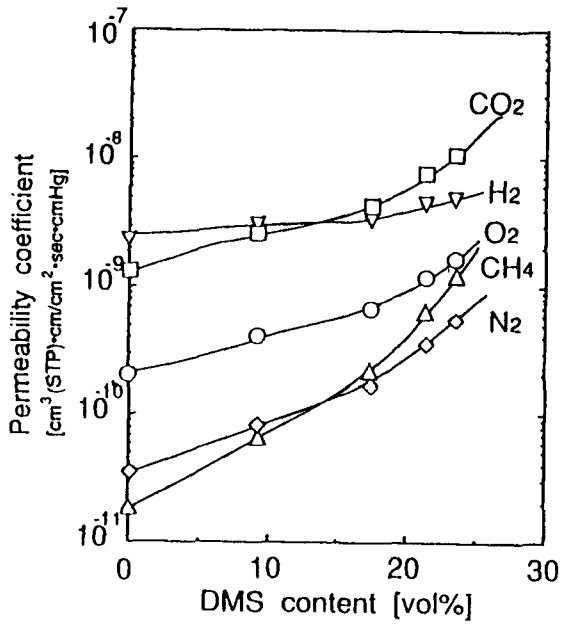


Fig. 1 Permeability coefficients of various gases at 25°C through 6FDA-DADE and Silicone-Polyimide membranes as function of DMS content.

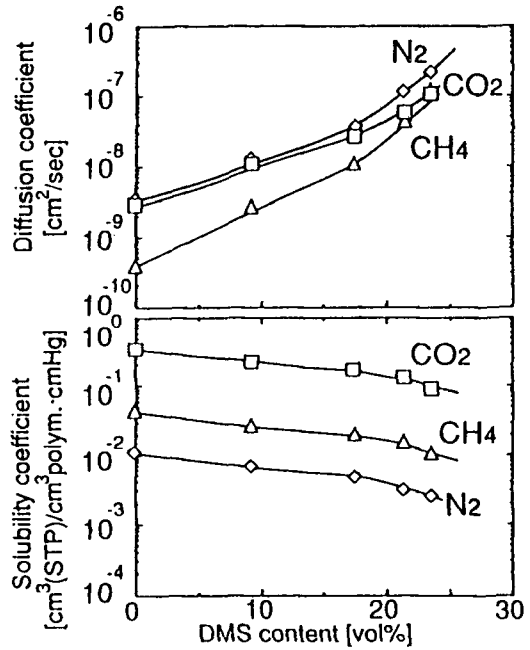


Fig. 2 Diffusion, Solubility coefficients of CO₂, N₂ and CH₄ at 25°C through 6FDA-DADE polyimide and Silicone-Polyimide membranes as a function of DMS content.

図 1 に 6FDA-DADE、6FDA-DADE-BAS9 膜の DMS 含有率に対する透過係数を、図 2 に見かけの拡散係数、溶解度係数を示す。すべての気体種において、DMS 含有率の増加と共に透過性は向上した。これは図 2 からわかるように、DMS 含有率が増加するに伴い、溶解性は減少するが、それをうわまわり拡散性が増大するためであることが示された。

図 3 に DMS 含有率に対する CO₂ の透過係数との関係を示し、いくつかの理論曲線と比較した。ここで、実線 A はランダム共重合体における経験則を、B は並列モデルを、C は直列モデルを、D、E はブロック共重合体がマイクロ相分離しているという仮定に基づく Maxwell の式で成分 1 を連続相、成分 2 を非連続相とし

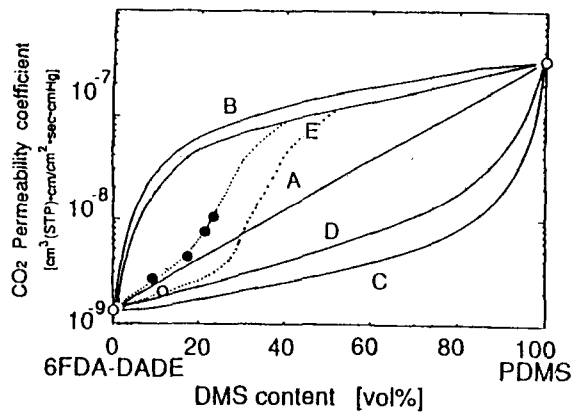


Fig. 3 Comparison between the theoretical curves (A-E) and the experimental data for CO₂ permeability coefficients in Silicone-Polyimide membranes at 25°C.

- (●): 6FDA-DADE-BAS9
- (○): 6FDA(100)-DADE(80)-BAS5(20)

A¹⁾: $\log P_{12} = V_1 \log P_1 + V_2 \log P_2$

B²⁾: $P_{12} = V_1 P_1 + V_2 P_2$

C²⁾: $1/P_{12} = V_1/P_1 + V_2/P_2$

D, E²⁾: $P = P_1 \frac{P_2 + 2P_1 - 2V_2(P_1 - P_2)}{P_2 + 2P_1 + V_2(P_1 - P_2)}$

- 1) A. E. Barnabeo, W. S. Creasy and L. M. Robeson, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1979(1975)
- 2) G. J. van Amerongen, Rubber Chem. Technol., 37, 1142(1964)

たモデルから求めた曲線であり、各理論式中で P_{12} は全体の透過係数、 P_1 と P_2 、 V_1 と V_2 はそれぞれの成分1と成分2の透過係数、体積分離率を示す。実線AからE(6FDA-DADE-BAS9系)によって表わされ、DMS含有率の増加と共にマイクロ相分離的構造へとシフトしていくと推定した。また、同じDMS含有率において鎖長の影響を検討(6FDA(100)-DADE(90)-BAS9(10)と6FDA(100)-DADE(80)-BAS4(20)の比較)すると、鎖長の長いシリコンポリイミドが高い透過性を示した。これは、ポリイミドに適度な鎖長のDMS構造を導入することによりDMSがポリイミドの運動性を助長したためと推察した。

図4に6FDA-DADE,6FDA-DADE-BAS9膜の CO_2 の透過係数と CO_2/CH_4 の理想的分離係数の関係を示す。DMS含有率の増加と共に気体の透過性は向上し、分離性は減少する傾向を示した。分離性に関しては、他の高分子膜と同様な傾向を示したが、透過係数が最高のもので 10^{-8} とポリイミドとしては高い透過性の膜の合成に成功した。

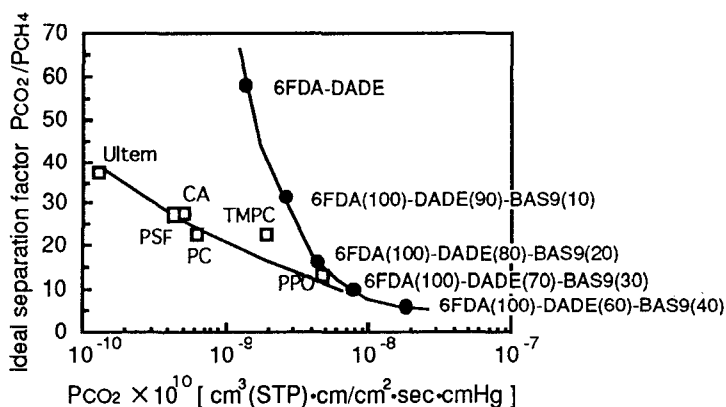


Fig.4 Carbon dioxide permeability and carbon dioxide permselectivities over methane in various polymers at 35°C. Ultem, polyimide; PSF, polysulfone; CA, cellulose acetate; PC, polycarbonate; TMPC, tetramethyl polycarbonate; PPO, poly (2,6-dimethylphenylene oxide).

結言

- 1) ジメチルシロキサンの体積分含有率、及び鎖長の異なるシリコンポリイミド膜を合成した。それらの膜はDSC測定により2個の T_g が観察されたことからマイクロ相分離構造を有していると推察した。
- 2) シリコンポリイミド膜の透過性はDMS体積分含有率に伴い向上した。これは、拡散性の増大に起因していることが示された。
- 3) 6FDA-DADEポリイミドに適度な鎖長のDMS構造を導入すると低含有率においてもDMSがポリイミドの運動性を助長し、結果としてシリコンポリイミドの透過性を向上させていると推定した。