

ベンゾフェノン系ポリイミドの合成およびその膜の 気体透過性に対する紫外線照射の影響

明治大・理工 仲川 勤・松井誉敏*・石黒尚之
成蹊大・工 樋口亜紺

要旨

表題に示したポリマーとして、酸成分に 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)と、ジアミン成分に 2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)を用いてポリイミドを合成した。また、この酸成分を 4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)にしたものも合成した。これらのポリイミドから成る膜の気体透過性への紫外線照射の影響を検討した。

緒言

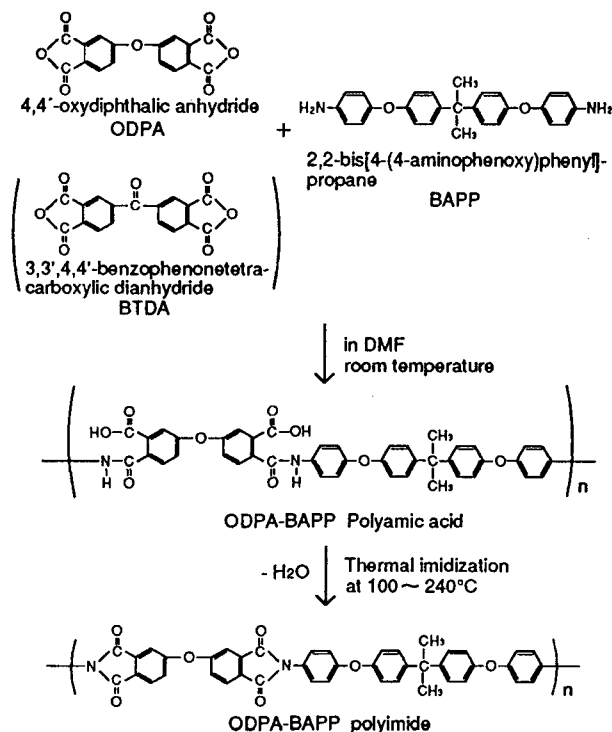
ベンゾフェノン構造を有するポリイミドあるいはその膜は、ポリマー形成後に光学的に架橋させることができることが知られており、気体分離膜としてもその分離性向上あるいは制御という点で注目されている。そこでベンゾフェノン系ポリイミドを合成し、その膜の気体透過性、気体収着挙動への紫外線照射の影響を検討した。その結果、照射により気体分離性の向上が達せられたが、その気体の透過性、収着の変化挙動から、膜への紫外線照射は架橋反応以外に膜のモルホロジー変化をもたらすことが示唆された。

そこで、光学的に架橋反応が起こらないフェニルエーテル系のポリイミドを合成し、その膜とベンゾフェノン系のポリイミド膜とあわせて、紫外線照射による膜構造変化を気体透過性の変化を中心に検討した。

実験

ベンゾフェノン系のポリイミド膜としては、3,3',4,4'-ベンゾフェノン

テトラカルボン酸二無水物(BTDA)と、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)とをそれぞれ酸成分、ジアミン成分に用いたポリイミド膜 (BTDA-BAPP)、またフェニルエーテル系として酸成分に、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)を有するポリイミド膜 (ODPA-BAPP)を用いた。これらのポリマーの合成は Scheme 1 にしたがって行った。但し、ポリイミド膜はポリアミド酸溶液の状態でキャスト法により製膜し、乾燥後剥離し、得られた膜を加熱することによりポリイミド膜を得た。



得られた膜への紫外線照射は、低圧水銀灯(特性線は、257.3 nm および 184.9 nm)を用いて、空气中、室温において照射距離 20 cm、照射時間を 1 時間、5 時間、10 時間として、膜の片面のみについて照射を行った。

気体透過測定は高真空法を用い、水素、二酸化炭素、酸素、窒素の気体に対して各未照射膜および各照射膜について行った。また、気体収着測定は電気天秤(CAHN-2000)による重量法を用いて、二酸化炭素に対して 1 気圧から 40 気圧まで、35 °C で行った。

結果と考察

まず合成の結果として、各ポリイミド膜のイミド化率については、熱重量測定あるいは IR 測定などからほぼ完全にイミド化が進行していることが示唆された。また、実験に用いた各未照射膜および各照射膜の簡単な物性値を Table 1 に示した。

Table 1 Physical properties of BTDA-BAPP and ODPA-BAPP polyimide membranes.

Polymer	UV irradiation time [hour]	T _g ^a [°C]	Specific gravity [-]
BTDA-BAPP	0	243	1.286
	1	247	1.295
	5	248	1.293
	10	249	1.295
ODPA-BAPP	0	230	1.289
	1	231	1.291
	5	229	1.291
	10	231	1.292

^a: Glass transition temperature, determined by differential scanning calorimetry (heating rate : 20°C/min).

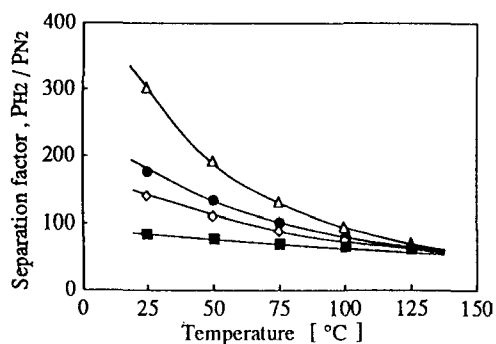


Fig.1 Temperature dependence of separation factors through UV irradiated BTDA-BAPP polyimide membranes. UV 0hr (■), UV 1hr (◇), UV 5hr (●), UV 10hr (Δ)

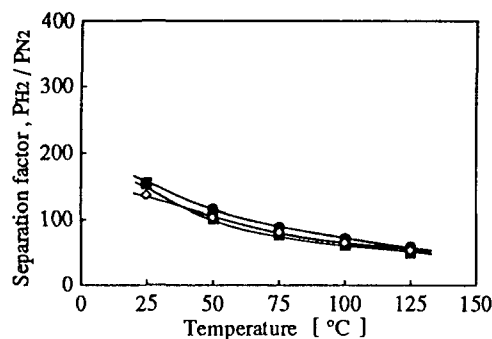


Fig.2 Temperature dependence of separation factors through UV irradiated ODPA-BAPP polyimide membranes. UV 0hr (■), UV 1hr (◇), UV 5hr (●)

つぎに Figs. 1, 2 にそれぞれ BTDA-BAPPポリイミド膜および ODPA-BAPPポリイミド膜の紫外線照射膜および未照射膜についての水素/窒素の理想的分離係数（水素と窒素の透過係数比）の温度依存性を示した。Fig. 1 に示されているように BTDA 系のポリイミド膜は紫外線の照射時間が長くなるにつれて気体分離性が向上した。また、Fig. 2 より非架橋系の ODPA 系においても照射による若干の分離性の向上（透過性の減少）が見られた。すなわち紫外線照射により架橋しない系においても照射による影響が透過性にあらわれた。また、非多孔膜における気体透過性は溶解拡散理論に基づき、膜界面への気体の溶解性と膜内での気体の拡散性に依存するが、これらポリイミド膜では照射による拡散性の変化が溶解性の変化に比べて大きいものであったため、照射による透過性の変化は拡散性に寄与によるものと判断できる。以上の点から、BTDA 系のポリイミド膜においても照射により ODPA 系と同様の効果があることが考えられる。すなわち膜に架橋反応以外に照射の影響があることが示唆された。

気体収着実験の二元収着モデルを用いた解析結果を Table 2 に示した。ここで k_D はヘンリー則にもとづく気体の溶解度定数、 b は孔親和定数、 C'_{H0} は孔飽和定数で、これは膜の未緩和体積に相当するものである。これらと圧力 p を用いて膜中の気体濃度（二酸化炭素濃度）を二元収着モデルの式で表すと次のようになる。

$$C = C_D + C_H = k_{DP} + \frac{C'_{H0}bp}{(1+bp)} \quad (1)$$

Table 2 Dual-mode sorption parameters for carbon dioxide in UV irradiated BTDA-BAPP and ODPA-BAPP polyimide membranes at 35°C.

Membrane	BTDA-BAPP			ODPA-BAPP		
	k_D	C_H	b	k_D	C_H	b
UV0	0.460	47.0	0.098	0.581	28.5	0.204
UV1	0.639	23.3	0.207	—	—	—
UV5	0.575	32.2	0.141	0.647	25.6	0.226
UV10	0.526	36.6	0.120	—	—	—

Table 2 に示されているように、ODPA系の膜において紫外線照射により C_H の値が減少した。すなわち照射により膜の未緩和部分が緩和されていることがわかった。また、BTDA系においても照射1時間で C_H の値が未照射のものより減少していることから、未緩和部分の緩和が生じていることが示唆された。

次に BTDA系において照射により生じた表面架橋層が透過性にどの程度影響しているかを検討した。Fig. 3に見られるように、5時間照射した膜において、膜厚の違いによる透過性変化は確認されなかった。すなわちここでも透過性の変化には、架橋より膜全体の緩和現象（緻密化）の方がより優先的に影響していることが示唆された。

結論

ベンゾフェノン構造を有する BTDA-BAPPポリイミド膜への紫外線照射の効果を検討するため、その構造およびその膜の気体透過性の似たオキシジフタル酸構造を有するポリイミドを合成し、その膜および紫外線照射膜の気体透過・収着実験を行った結果、ODPA-BAPPポリイミド膜は紫外線を照射されることでモルホロジー変化することがわかった。

BTDA-BAPPポリイミド膜への照射では架橋反応およびモルホロジー変化が考えられたが、照射5時間まででは、透過性の膜厚依存性が確認されなかったこと、あるいは分離性の向上が高温域でみられないことから、気体透過性への影響は膜のモルホロジー変化によるものであることがいえる。

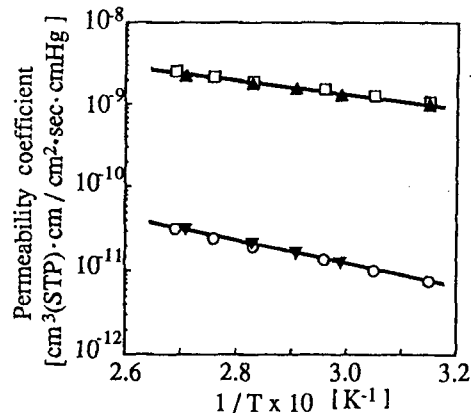


Fig.3 Temperature dependence of permeability coefficients of hydrogen and nitrogen gases through BTDA-BAPP polyimide membranes with two different thicknesses. (Irradiation time : 5hrs)
[H₂, 32 μm : (□), H₂, 86 μm : (▲)]
[N₂, 32 μm : (○), N₂, 86 μm : (▼)]