

フルオレン骨格を含むガス分離膜
-ポリマーの一次構造と分離性能-

(新日鐵) ○川里浩信、古川雅也、寺本武郎

要旨

フルオレン骨格を側鎖に持つポリマーは、一般に優れた耐熱性と溶解性を持つことが知られている。我々は加えて、酸素-窒素のガス分離能にも優れることを見出した。

今回は、さらに優れたガス分離膜を得るために、ポリマーの一次構造を I) 主鎖の剛直性の制御、II) 分子鎖間隙の制御 の2つのポイントについて変化させてその透過速度と選択率を測定し、ポリマーの一次構造と分離能の相関について検討した。

1. 緒言

フルオレン骨格を側鎖に持つポリマーは、優れた耐熱性と溶解性を持つことが20年程前に発見され、Korshakらの総説にもカルド型ポリマーとして報告されている¹⁾。

我々はその特異な物性に注目し、コールタール中に潤沢に含まれる未利用成分の有効活用手段の一つとして、フルオレン骨格を有するカルド型ポリマーの研究を行ってきた。その過程に於て、既に報告された耐熱性と溶解性の他にも、接着性²⁾、透明性³⁾、成形性⁴⁾等の工業的に有用な物性を発現することを見出した。今回報告するガス分離能もその重要な1つである^{5) 6)}。

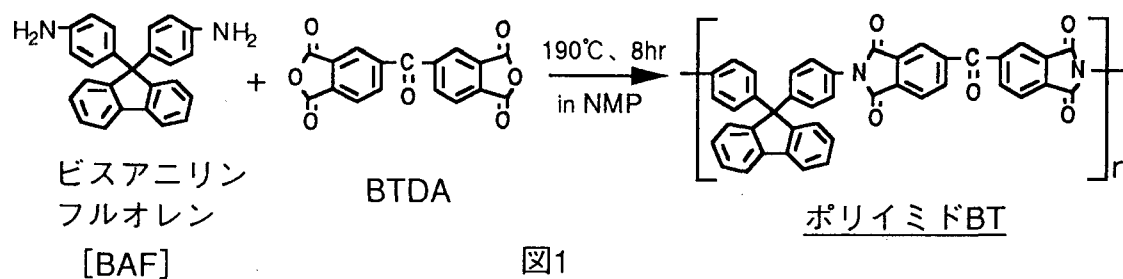
カルド型ポリマーは、その側鎖置換基の高さから、主鎖の運動性を障害し、分子鎖同士の接近を妨げている。この事が、前記の高耐熱性と、良溶剤溶解性の要因となっている。ガス分離においてもこの分子鎖間隙の広さが、分離能、殊に気体の透過速度の上昇に寄与していることは容易に想像できる。そこで本報告には、その特徴を活かしつつ選択性の向上させることを目的とし、ポリマーの一次構造を変化させて、構造と分離能の相関について検討した。

尚、ベースとなるポリマーには、化学的、熱的安定性に優れ、且つその膜のガス分離性も良好なことから、ポリイミドを選択した。

2. 実験

ポリイミドは、カルド型の優れた溶剤溶解性を利用しテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、窒素気流下、N-メチル-2-ピロリドン中190°Cで加熱イミド化する一段階法により合成した。代表的なカルド型ポリイミド(ポリイミドBT)の合成例を図1に示す。ここに示す全てのポリマーが0.6以上のインヘント粘度を示し、強度的には充分であった。

気体透過係数(P_{O2})はキャスト法により作製したフィルムを用いて、柳本(株)製気体透過測定装置で測定した。



3. 結果

3.1 カルド型ポリイミドのガス分離能

図2にジアミンをビスアニリンフルオレン (BAF) に固定して酸無水物を変化させた場合のガス分離能と、Tg、自由体積分率(Vf)を示す。

BTDAを酸無水物に用いた場合(ポリイミド BT)に、選択率 $\alpha = 6.2$ 、酸素透過係数 $PO_2 = 2.0$ Barrer の分離能を示した。これは、ジアミンに *p*-ODA を用いた場合に比べ10倍以上の透過速度を意味し、カルド型の特徴が顕著に現れている。

さらに興味深いことに、同一のカルド型ジアミンを使用した場合

1) 酸無水物に剛直性のより高い(Tg参照)分子構造を有するBPDAを用いた場合には、BTDAよりさらなる透過速度の向上が見られた。

2) 酸無水物に嵩高い置換基を持つ6-FDAを用いた場合には、分子鎖が密にパッキングし難く、大きな分子鎖間隙を持ち、高い自由体積分率(Vf=0.180)を示す。この場合も透過速度の向上が見られた。

上記結果より、1次構造を変化させることによりガス分離能が変化することは明らかである。そこで我々はポリイミドの一次構造を、1) 分子主鎖の剛直性、2) 分子鎖間隙、の2点について制御し、各々のガス透過性能に及ぼす影響について検討した。

3.2 剛直性の制御

[1] 剛直性の増加

ポリイミド分子鎖中の酸無水成分を無水ピロメリット酸(PMDA)に置換することによって、剛直性を増加させる手法をとった。BTDAとBAFのポリイミドを、PMDA変性した結果を図3に示す。

その結果、BTDAをPMDAに変性していくに従い、Tgの上昇が見られ主鎖が剛直になっていることが明らかである。ガス分離能はそれに伴い、透過速度が速くなり、選択率が低下するといった現象を示した。

これは、主鎖の剛直性が増したために、高分子鎖の密な充填を阻害したうえ、その剛直性故、微少な分子運動も抑制され透過速度が上昇したものと考察できる。

[2] 柔軟性の増加 (剛直性の減少)

ポリイミド分子鎖中のBAF成分の一部を他の柔軟(flexible)な部位を持つジアミンに変換する手法によって、主鎖の柔軟化したポリイミドを得た。それに用いたジアミンは、1) プロピレンジ

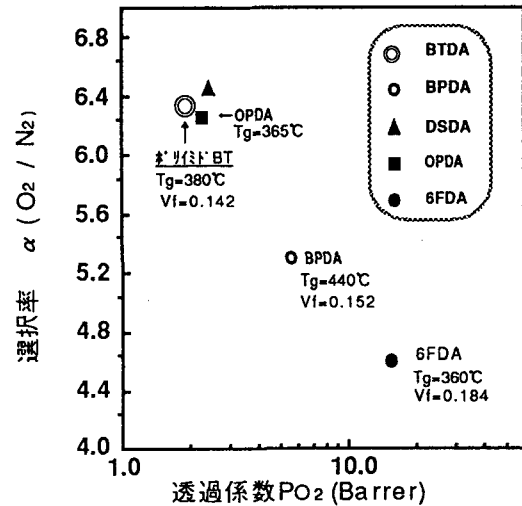


図2 酸無水物によるガス分離能の変化

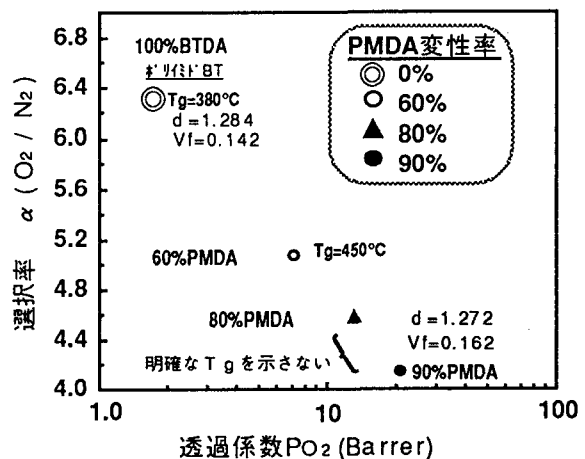
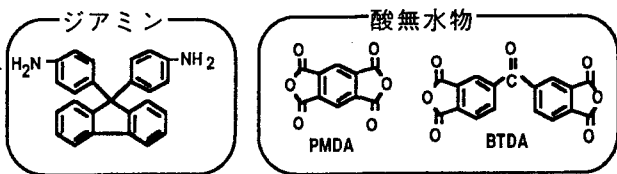


図3 剛直性を増したポリイミドのガス分離能

アミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン 2) ジシロキサン等のシリコン鎖 3) 主鎖中にエーテル結合を持つカルド型ジアミン(BAF)や共重合ジアミン、を用いた。ここではその中から1) のヘキサメチレンジアミン(HMDA)の導入によるガス分離能の変化を図4に示す。

その結果、メチレン鎖による変性が増えるほど、T_gが低下し主鎖の柔軟性が増加する。ガスの透過は、分子鎖が柔軟になるほど、選択率が上昇し、透過速度が減少する。これは、分子鎖の柔軟化に従い自由体積分率(Vf)が低下し、密な充填がおり、気体の選択的透過が促進されたためと考察した。

3.3 分子鎖間隙の制御

[1] 分子鎖間隙の拡大

分子鎖間隙を拡大する手法として我々がとった手法は、1) 主鎖の芳香環のオルト位にメチレン鎖を導入する 2) ジアミンに側鎖を導入する、の2つであるがここでは前者について詳しく述べることにする。

オルト位にメチレン鎖を導入することによりもたらされる効果は、ア) その嵩高さによる他分子鎖との接近阻害、イ) 立体障害による回転運動阻害から導かれる立体規制、の2つであり、これらにより分子鎖間隙が拡大される。実際、図5に示されるように両オルト位にメチル基を導入すると密度が低下

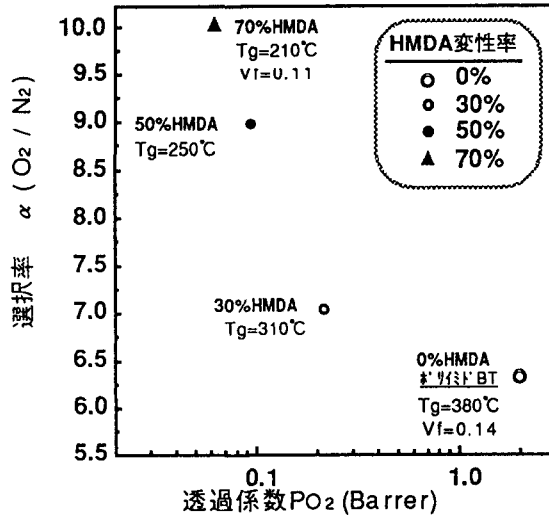
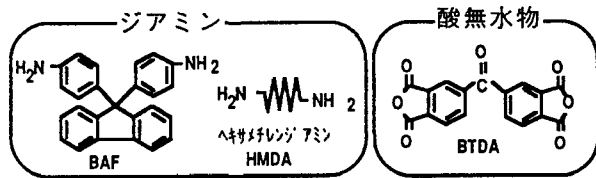


図4 柔軟性を増したポリイミドのガス分離能

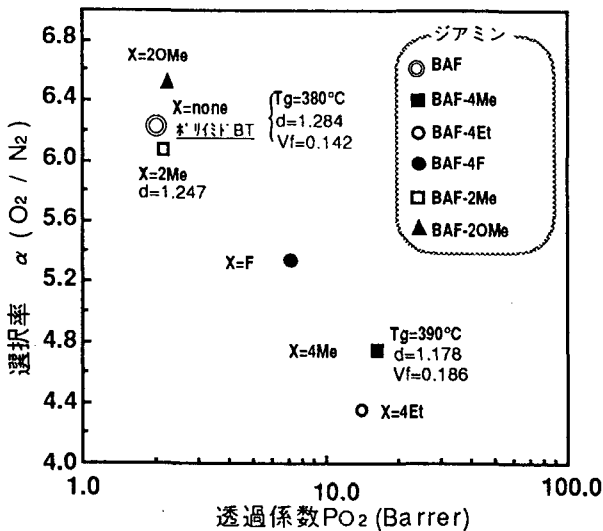
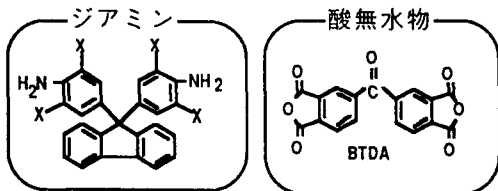


図5 分子鎖間隙を拡大したポリイミドのガス分離能

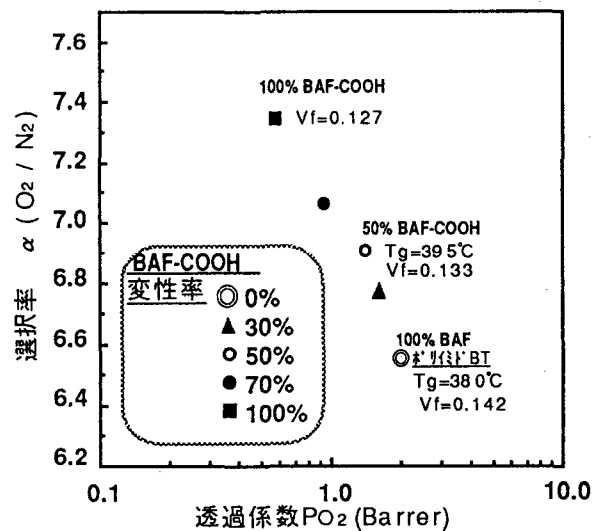
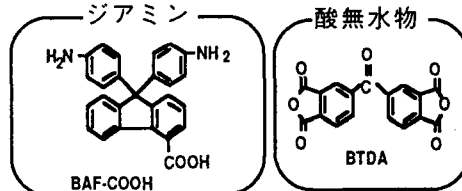


図6 分子鎖間隙を減少させたポリイミドのガス分離能

し、自由体積分率(Vf)が著しく増加する。

分離能を見てみると、透過速度の向上が大きいことが分かる。これはとりもなおさず、分子鎖間隙が拡大され気体の透過が容易になったためである。

分離能としては剛直性の増加と良く似た挙動を示しているが、Vfを比較すると4Me体の方がかなり大きいことが分かる (PMDA80%変性 $\alpha=4.5$ PO₂=12Barrer Vf=0.160、BAF-4Me $\alpha=4.8$ PO₂=19Barrer Vf=0.186)。このことは次の2つの可能性を示唆している。1)分子鎖の微少な動きが大きい(4Me体のT_gは100℃以上低い) 2)分離に寄与しない極めて大きい、或は極めて小さい空隙が存在する(空隙の大きさが不揃いである) いずれの、可能性も否定できぬため、今後検討が必要であると考える。

[2] 分子鎖間隙の減少

分子鎖間隙を減少させる手法として我々がとった手法は、1) 水素結合の形成 2) 架橋構造の導入 3) 平面性の高い置換基導入によるパッキング性の向上、の3つである。その中からここでは1) について詳しく述べることにする。

具体的には、フルオレン骨格を含むジアミンにカルボン酸基を導入することにより水素結合を形成させ分子鎖間隙を減少させた。また、その割合を変えることにより、水素結合の強度も変化させた。結果を図6に示した。

その結果カルボン酸の導入割合の増加に伴い、水素結合が強化され、分子鎖間隙が狭くなり自由体積分率が減少し、T_gが上昇した。従って、選択率もカルボン酸変性の増加に伴い、上昇する。このような現象は水素結合の場合ばかりでなく、2) の架橋構造や、3) のパッキング性の向上においても程度の違いはあるものの同様に見られた。

4.まとめ

今回の、一次構造変化による分離能の動きを図7にまとめた。

I) 主鎖の剛直性の制御、II) 分子鎖間隙の制御のいずれの場合も自由体積分率が大きく、分子鎖の微少な運動性が抑制された場合に透過性が向上し、その逆の場合には選択率が上昇することが明らかになった。

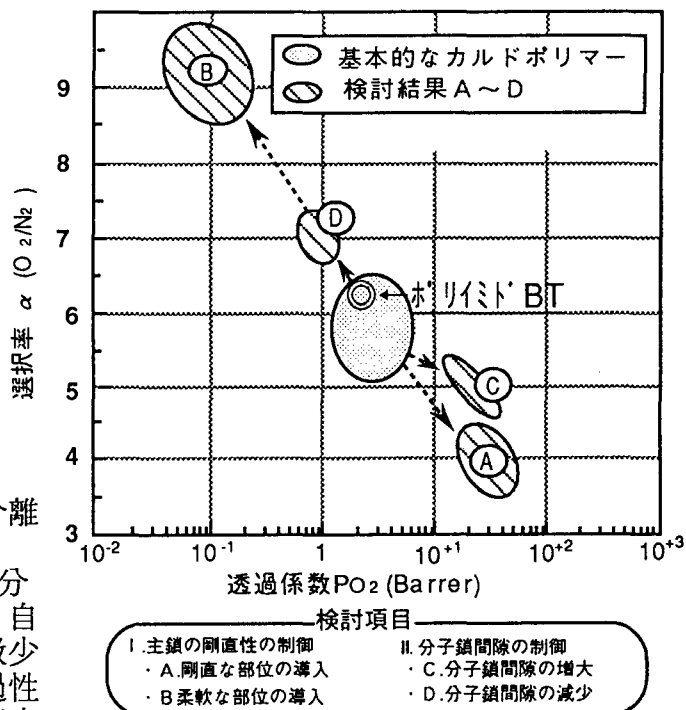


図7 構造変化によるガス分離能の挙動

参考文献

- 1) V.V.Korshak, S.V.Vinogradova and Y.S.Vygodskii, J. Macromol. Chem., C11(1), 45(1974)
- 2) 特開平3-139583
- 3) H.Andoh and T.Teramoto, Polymer Preprints, 31(2), 677(1990)
- 4) 特開平5-39363
- 5) S.Kazama, K.Kaneta and M.Sakasita, Gas Separation Technology, ed. by E.F.Vansant and R.Dewolfs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 429(1990)
- 6) H.Kawasato, M.Furukawa, K.Sugiyama, T.Kaneta and T.Teramoto Preprints of 5th National Meeting North American Membrane Society, 1992.