

カルド型ポリイミド膜のCO₂分離性能

(財)地球環境産業技術研究機構 風間伸吾、松崎裕志、平山祐誠、高木建次、岡部和弘
物質工学工業技術研究所 梨本貴裕、柳下宏、原谷賢治、神沢千代志

要旨

カルド骨格（ビスアニリンフルオレン骨格）を有するポリイミド膜のCO₂/N₂分離性能を調べた。CO₂透過係数はポリマー主鎖の回転が抑制されたカルド型ポリイミド膜で大きかった。これは、主鎖の回転が抑制されたカルド型ポリイミド膜で、CO₂拡散係数、CO₂溶解度係数が大きい為であった。カルド型ポリイミド膜はCO₂を含む混合ガスを用いるとCO₂/N₂分離係数が約50%向上する。

緒言

地球温暖化対策の一環で、火力発電所等の排ガスからCO₂を分離回収する高効率CO₂分離膜の開発を進めている。このようなCO₂分離膜にカルド型ポリイミド膜がある。

カルド型ポリイミドはポリマー主鎖にループ状構造を有するポリイミドの総称¹⁾で、RITEのカルド型ポリイミドはカルド骨格にビスアニリンフルオレン骨格を有する。カルド型ポリイミドは、優れた気体透過性と選択性を有しており²⁾、加えて、極性溶媒に高濃度で溶解するので、相転換法を用いて非対称膜化できる特長を有する。

本研究ではカルド型ポリイミド膜の化学構造とCO₂分離性能の関係を調べた。

実験

カルド型ポリイミドは、溶媒にNMPを用い、ビスアニリンフルオレンと酸無水物を190℃で熱閉環して得た³⁾。得られたカルド型ポリイミドのNMP溶液をガラス板上に均一に流延後、乾燥器で段階的に230℃まで昇温し膜厚約30μmの均一膜（フィルム）を作成した。気体透過性能の測定は、高真空タイムラグ装置またはGCを備えた真空式装置を用いた。気体の収着量は電気天秤を用いて収着重量から求めた。測定は25℃で行なった。

結果と考察

図1にカルド型ポリイミドに用いたジアミンと酸無水物の化学構造と略号を、表1にポリイミドの略号と組成を示す。カルド型ポリイミドでPI-BTを基準に主鎖の回転について考える。まず、ポリイミド主鎖を構成する酸無水物骨格に着目すると、分子内での回転はPMDA>6FDA>BPDA>BTDAの順に抑制されている。従って、同一ジアミン骨格のポリイミドでは、上述の順にポリイミド主鎖の回転が抑制されていると言える。即ち、PI-6FはPI-BTに比べて主鎖の回転が抑制されている。また、BTDA骨格の50%及び90%をPMDAで置換したPI-PMBT55、PI-PMBT91では、PMDA骨格のモル%が増加する程、ポリイミド主鎖の回転はPI-BTに比べて抑制されると言える。

次にジアミン骨格に着目すると、BAFL(4Me)はアミノ基のオルト位がメチル基であり、隣接するイミド環との間に立体障害を生じる。従って、BAFL(4Me)骨格を有するポリイミドは、BAFL骨格を有するポリイミドに比べて、主鎖の回転が抑制されると考

えられる。即ち、PI-BT(4Me)はPI-BTに比べて主鎖の回転が抑制されていると言える。同様なことが、PI-6F(4Me)とPI-6F、PI-PMBT55(4Me)とPI-PMBT55に関しても言える。脂肪鎖骨格を有するPI-PFHM55BTはPI-BTに比べてポリマー主鎖が回転し易い。

図2にCO₂/N₂分離係数(PCO₂/PN₂)とCO₂透過係数(PCO₂)の関係を示す。測定は、純ガスを用いて高真空タイムラグ装置で行ない、差圧を1 atmとした。透過係数の単位はbarrer(10⁻¹⁰cm³(STP)cm / cm² sec cmHg)で表す。図において右上に位置するポリイミドが優れたCO₂分離性能を有すると言える。カルド骨格を有するPI-BTとそのカルド骨格の50%をヘキサメチレン骨格で置換したPI-PFHM55BTを比較すると、分離係数が同じで透過係数が1桁以上異なる。この結果から、カルド骨格は気体透過性を向上させる効果があると言える。

すべてのジアミン骨格がカルド骨格であるポリイミドのCO₂透過係数は、最小のPI-BTで約15 barrerと芳香族ポリイミドとしては大きな値を示した。ポリイミドの化学構造とCO₂透過係数の関係は、主鎖の回転が抑制されたポリイミドで透過係数が大きいことを確認できる。因みに、透過係数の最大値はPI-PMBT55(4Me)の400 barrerであった。反面で、ポリイミド主鎖の回転が抑制されると分離係数が低下する傾向が認められた。従って、CO₂/N₂分離係数とCO₂透過係数の関係は、既存のポリマーと同様に右下がりの直線関係を示した。

図3、図4にCO₂拡散係数(DCO₂)およびCO₂溶解度係数(SCO₂)と自由体積分率(FFV)の逆数の関係を示す。測定条件は図2と同じである。ここで、拡散係数は遅れ時間から計算し、溶解度係数は透過係数を拡散係数で割って求めた。図中に、既存ポリマーの値を併せて示す⁴⁾。

自由体積分率は、ポリマー体積中のファンデ

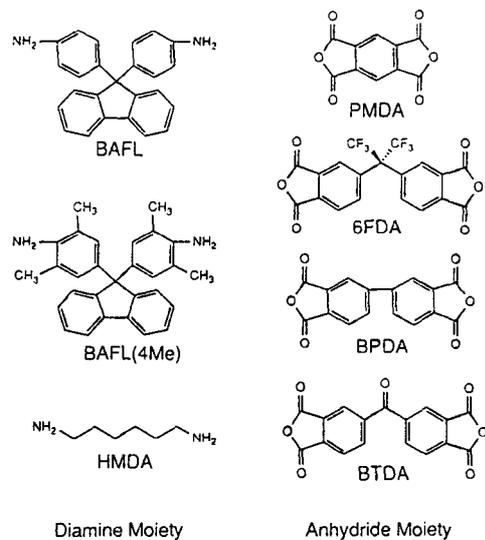


図1 ジアミンと酸無水物の化学構造と略号

表1 ポリイミドの組成と略号

略号	組成	
	ジアミン(モル%)	酸無水物(モル%)
PI-BT	BAFL(100)	BTDA(100)
PI-PMBT55	BAFL(100)	PMDA(50), BTDA(50)
PI-PMBT91	BAFL(100)	PMDA(90), BTDA(10)
PI-6F	BAFL(100)	6FDA(100)
PI-BP	BAFL(4Me)(100)	BPDA(100)
PI-BT(4Me)	BAFL(4Me)(100)	BTDA(100)
PI-PMBT55(4Me)	BAFL(4Me)(100)	PMDA(50), BTDA(50)
PI-6F(4Me)	BAFL(4Me)(100)	6FDA(100)
PI-PFHM55BT	BAFL(4Me)(100)	BTDA(100)

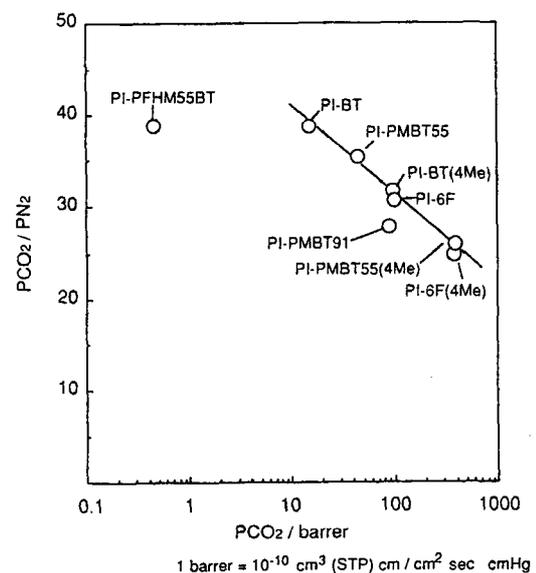


図2 CO₂/N₂分離係数とCO₂透過係数の関係

ルワールス体積で占有されない部分の割合を表す。図には自由体積分率を逆数を示したが、PI-6F(4Me)の自由体積分率が最も大きく、主鎖の回転が抑制されたポリイミドで自由体積分率が大きいことが確認される。これは、主鎖の回転が抑制されることでポリイミドのパッキング性が低下した為であると推測できる。主鎖に脂肪鎖を有するPI-PFHM55BTは自由体積分率が最も小さく、主鎖が回転し易くパッキング性が高いことを裏付ける。

図3のCO₂拡散係数と自由体積分率の逆数の関係において、自由体積分率の大きいポリイミドで拡散係数が大きい、右下がりの直線関係が成立している。これはCO₂の拡散が自由体積モデルに従うことを示す。また、拡散係数が最大のPI-6F(4Me)と最小のPI-PFHM55BTでは約3桁異なり、拡散係数が自由体積分率の変化に非常に敏感であることが分かる。既存のポリマーに比べて、カルド型ポリイミドは僅かに右上に位置し、自由体積分率の大きさに比べて拡散係数が大きいことが分かる。

図4のCO₂溶解度係数と自由体積分率の逆数の関係において、自由体積分率の大きいポリイミドで溶解度係数が大きい、右下がりの直線関係が成立することが確認される。ただし、溶解度係数は、前述の拡散係数に比べて自由体積分率の変化に敏感ではなく、約2倍の範囲にある。図中に示した直線は、カルド骨格の50%を脂肪鎖で置換したPI-PFHM55BT及び既存ポリマーのプロット上方に位置する。このことから、カルド骨格はCO₂溶解度係数を向上させる効果があると言える。

気体透過係数は、拡散係数と溶解度係数の積で表される。従って、ポリイミド主鎖の回転が抑制されるとCO₂透過係数が大きくなるのは、CO₂拡散係数とCO₂溶解度係数の両者が増大した結果であるが、特に拡散係数の増大に因るところが大きいことが分

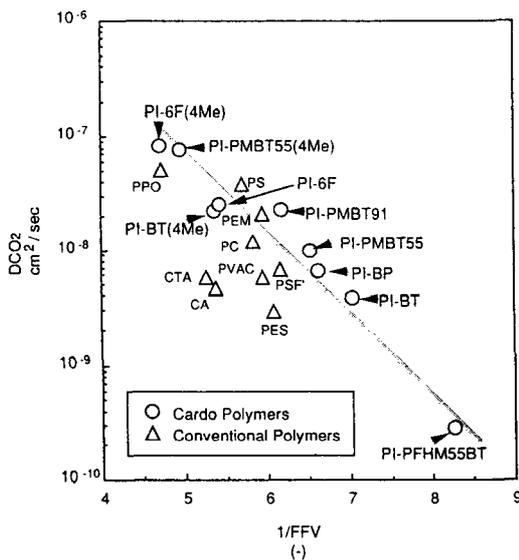


図3 CO₂拡散係数と自由体積分率の関係

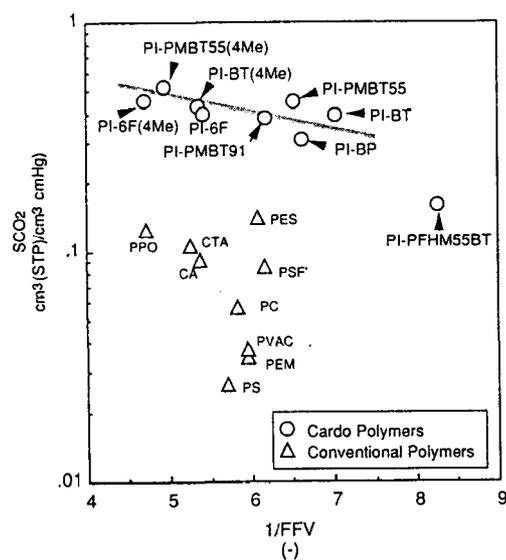


図4 CO₂溶解度係数と自由体積分率の関係

Abbreviation of Conventional Polymer, CA; Cellulose acetate, CTA; Cellulose triacetate, PC; polycarbonate, PEM; Poly(ethyl methacrylate), PES; Polyethersulfone, PPO; Polyphenyleneoxide PS; Polystyrene, PSF; Polysulfone, PVAC; Polyvinylacetate, referred from K.Haraya and S.T.Hwang, J. Membr. Sci., 71,13(1992)

かった。

図4で自由体積分率が大きいポリイミドのCO₂溶解度係数が大きいことを示した。ガラス状ポリマーの気体収着は、ヘンリー項とラングミュア項で記述される二元収着モデルに従うことが知られて

いる⁹⁾。そこで、自由体積分率の異なるポリイミドの溶解度係数を二元収着係数に分割し検討する。

表1に、PI-PMBT55とPI-PMBT55(4Me)の二元収着係数を示す。ここで、kD、CH'、bはそれぞれヘンリーの溶解度係数、ラングミュアの飽和吸着量、吸着係数である。主鎖の回転を抑制したPI-PMBT55(4Me)で、いずれの係数も増加している。特に、メチル基置換でヘンリーの溶解度係数が約50%増加していることが分かる。ポリイミドの化学構造と二元収着係数の関係は、今後、詳細に検討する必要がある。

図5に、CO₂を含む混合ガス(組成CO₂=10%, He=10%, N₂=80%)がCO₂/N₂分離係数に及ぼす効果を示す。縦軸はCO₂/N₂分離係数、横軸はCO₂透過係数である。測定はGCを備えた真空式装置を用い、差圧は1.5 atmである。図で、すべてのカルド型ポリイミドで供給ガスに混合ガスを用いると純ガスに比べてCO₂/N₂分離係数が約50%向上する。両者でCO₂透過係数がほぼ等しい事から、混合ガスで分離係数が向上するのは、N₂透過係数が減少した結果であることが分かる。これは、膜中に溶解したCO₂がN₂の透過を抑制する為と推測される。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けた「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」の一環として実施したものである。

引用文献

- 1) V.V.Korshak et.al., J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C11(1)45(1974)
- 2) 川里、古川、寺本、化学工学会第58年会予稿集、p.262-p.264(1993)
- 3) 川里、寺本、日本化学会第59春季年会予稿集, 2, p1005(1990)
- 4) K.Haraya and S.T.Hwang, J. Membr. Sci., 71, 13(1992)
- 5) D.C.Gray, J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., 37, 179(1983)

表2 二元収着係数

Polymer	Dual-Mode Sorption Coefficient (298.2K)		
	kD cm ³ (STP)/ cm ³ (Polym)-atm	CH' cm ³ (STP)/ cm ³ (Polym)	b 1/atm
PI-PMBT55	1.84	47.9	0.830
PI-PMBT55(4Me)	2.83	56.2	1.13

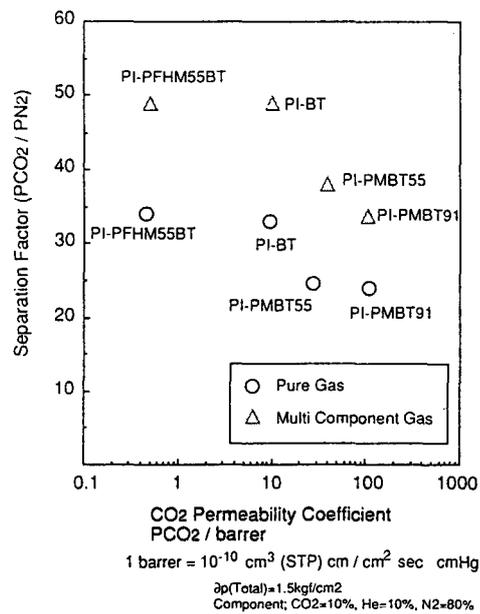


図5 CO₂/N₂分離係数に及ぼす混合ガスの影響