

ベンゾフェノン系ポリイミド膜の気体透過性に対する 紫外線照射の影響 [II]

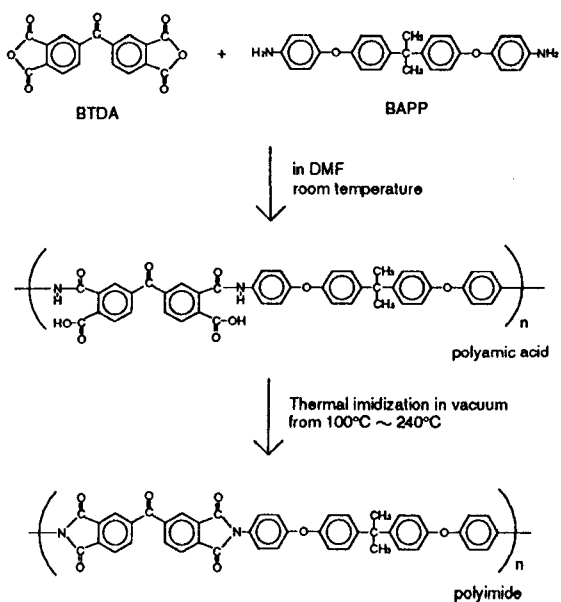
明治大理工 仲川 勤・○松井誉敏・永井一清

1) 緒言

高分子膜分離において、一成分の透過性を損なわずもう一方の成分の透過性を抑制する、すなわち分離性を向上させることは最も重要な課題の一つである。気体分離膜においても、新規な膜の合成や既存の膜の改質などその分離性能の改良・改善の研究が盛んに行われている。その一例として、架橋構造導入により自由体積を最適化し分離性を向上させる方法があり、なかでも光増感剤ベンゾフェノン構造を有するポリイミド膜に紫外線照射し架橋構造を形成させることにより分離性の向上をはかる試みが近年なされてきた [1、2、3]。しかしこれまでの報告で、膜の透過物性についての紫外線照射の影響は述べられているものの、そのときの膜構造変化について詳細に報告されている例は少ない。そこで本研究では、このベンゾフェノン系ポリイミド膜に紫外線照射を行った場合、その気体透過物性の変化とそのときの膜構造変化との関係を検討した。

2) 実験

ポリイミドの合成は Scheme 1 に従って行った。酸成分としてベンゾフェノン構造を有する、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、ジアミン成分として側鎖にメチル基を有する、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、DMF を溶媒として溶液重縮合によりまずポリアミド酸溶液を得た。これをキャスト法により製膜し、溶媒を真空乾燥除去後膜を剥離した。得られたポリアミド酸膜を 240℃まで step-wise 方式で加熱しイミド化を行った。加熱イミド化後室温まで約12時間かけ徐冷し、この膜を測定用の膜 (以下、BTDA-BAPPポリイミド膜) とした。



Scheme 1 Synthesis of BTDA-BAPP polyimide.

Effect of Ultraviolet Light Irradiation on Gas Transport in Polyimide Membranes Containing Benzophenone.

T.Nakagawa, S.Matsui, and K.Nagai (Department of Industrial Chemistry, Science and Technology, Meiji University, Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214, JAPAN)

また比較対照用として、酸成分に非架橋性である 4,4'-オキシジフタル酸無水物を用いたポリイミド膜を同様に調製した。

膜への紫外線照射は、高圧水銀灯 (365nm) を用いて、室温・空気中で膜の片面のみについて行った。また気体透過測定は高真空法により、酸素、窒素、水素、二酸化炭素の気体について 40~100℃までの温度範囲で行った。さらに膜への気体の溶解性の変化から膜構造の変化を検討するために、二酸化炭素について 35℃で高圧収着実験を行った。

3) 結果と考察

Table 1 に BTDA-BAPPポリイミド膜及びその紫外線照射膜の物性値を記した。これらの物性値の測定は、紫外線照射にともなう膜構造の非対称化を考慮し、同じ膜厚のサンプルを使用している。ここでこれらの物性値は、紫外線照射時間が長くなるに連れ膜構造が若干緻密化していることを示している。

ただしこれらの物性値は膜全体のものであり、極端な非対称化が生じている場合、その影響はこれらの値に反映されない。

そこで薄膜のサンプルについて DSC 測定により求めた各膜のガラス転移温度 (T_g) を Table 1 に同じく記した。この場合、照射とともに T_g の値が減少した。このことから膜の表面層で紫外線照射による高分子鎖の分解が示唆された。

次に紫外線照射により膜の表面が化学的にどのような変化をしているかを見るために、ATR法による FT-IR の解析の結果をそれぞれ Figure 1 に示した。

Figure 1 では、ベンゾフェノンのカルボニル基の吸光度比の照射時間と深さ方向についての相対的な変化を図示しているが、照射時間とともに相対吸光度比が減少していることと、深さ方向について表面ほどその変化率が大きいことが示されている。また非照射面側には変化は確認されなかった。このことから紫外線照射による架橋反応進行が膜のある程度表面で濃度勾配をもって生じていることが示唆された。また

Table 1 Physical properties of BTDA-BAPP and UV-irradiated BTDA-BAPP polyimide membranes

irradiation time [min]	specific gravity [-]	T_g^A [°C]	d-spacing ^{B)} [Å]
0	1.288	234 ^{a)} , 234 ^{b)}	5.3
10	1.289	235 ^{a)} , 227 ^{b)}	5.2
20	1.290	233 ^{a)} , 222 ^{b)}	5.2
30	1.291	233 ^{a)} , 220 ^{b)}	5.2

A): determined by differential scanning calorimetry at a scanning rate of 20K/min.

sample thickness : a) 40 μ m, b) 5 μ m

B): determined by wide-angle X-ray diffraction using Bragg's equation, $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$.

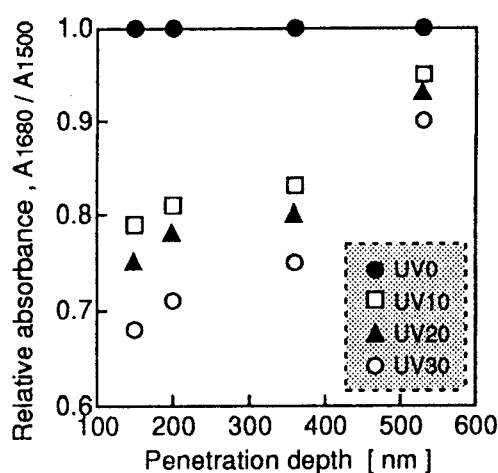


Figure 1 Variation of relative absorbance (normalized A_{1680} / A_{1500}) of UV-irradiated BTDA-BAPP polyimide membranes compared with that of non-treatment one and depth profiling.

XPSにより得られたピークの波形分離の結果から、照射とともに酸素原子の濃度が増加していることと、その酸素原子がカルボニル基として存在していることが示唆された。

これまでの膜構造評価から、紫外線照射が BTDA-BAPPポリイミド膜の気体透過性に及ぼしている影響について以下にまとめる。

- i) 膜表面での極性増大による気体の溶解性の変化
 - ii) 架橋構造形成による緻密化および高分子鎖の運動性の抑制にともなう気体の拡散性の低下
 - iii) 極性増大にともなう高分子鎖の凝集力の増大及び高分子鎖の運動性の低下による気体拡散性の低下
 - iv) 高分子鎖の分解による埋め込み型の緻密化にともなう拡散性の低下
- また既に報告されている例で [4]、
- v) ガラス状高分子に見られる未緩和の自由体積部分の緩和による拡散性の低下

が挙げられる。これらの因子のなかで、より支配的に気体透過性に効果を及ぼしているものはどれであるのか気体透過性と気体収着性から検討した。

Figure 2 に BTDA-BAPPポリイミド膜について、25°Cでの各種気体の透過速度及び水素/窒素系の分離係数の照射時間による変化を示した。ここで各気体において紫外線照射時間とともに透過速度の減少している。またその減少は分子径の大きな気体ほど顕著であった。また気体透過測定から気体の溶解性には照射の影響は確認されなかった。このことからこの透過物性の変化は気体の拡散性の低下によるものと考えられるが、拡散性について先に挙げたどの項目がより支配的であるかを検討する。

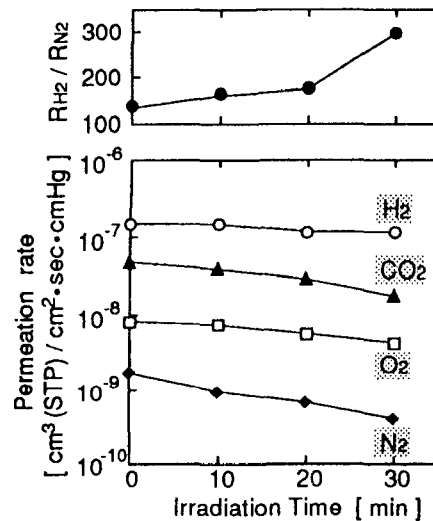


Figure 2 Effect of UV irradiation time on permeation rate of various gases and separation factors of H_2/N_2 through BTDA-BAPP polyimide membranes at 25°C.

Figure 3 に BTDA-BAPPポリイミド膜及び 10分間紫外線照射した膜、さらに比較調製し、長時間紫外線照射した ODPA-BAPPポリイミド膜の二酸化炭素についての温度依存性（昇温過程、降温過程）を示した。ここで BTDA-BAPPポリイミド膜の非照射膜のものについて、昇温過程と降温過程とでヒステリシスが生じた。一方照射膜については若干確認されるものの解消されている。また ODPA-BAPPポリイミド膜の照射膜についても大きなヒステリシスが確認された。このヒステリシスは、高温で

比較的大きな気体分子、特に可塑化効果の強い二酸化炭素により膜が可塑化されたために生ずるものと推察される。ODPA-BAPPポリイミド膜はその構造はBTDA-BAPPポリイミド膜と類似しており、架橋構造以外の効果はほぼ同様に生じているものと考えられる。したがってこの点から判断すると、架橋構造を有するものは透過してくる気体に対して膜構造を維持しようとする力が働いている、すなわち気体の透過もより抑制されているものと推察される。

次に気体収着実験から求めた二元収着パラメーターを Table 2 に示す。ここに示される CH' とはガラス状高分子の未緩和の自由体積に相当する量を表わすパラメーターであるが、紫外線照射とともに増加する傾向にある。先に述べたような緩和現象があった場合、この CH' の値は減少する。また、増加するということは、新たに未緩和な部分が増えたことを示している。この場合には CH' の値は増加しており、照射による緩和現象は確認されなかった。

以上のことより、BTDA-BAPPポリイミド膜において紫外線照射によるその膜の気体透過性の変化は、他の物理的な因子よりも、架橋構造形成にともなうものであると推察した。すなわち、紫外線照射により架橋が生じ、高分子鎖の運動性が低下し、また高分子鎖間隙が減少したために気体分子の拡散性が抑制されるものと判断した。

参考文献

- 1) U.S.Patent No.4,717,393
- 2) U.S.Patent No.4,952,220
- 3) T.Inada and K.Okamoto et al., E1-4, ibid, 10-12 November 1992(Sydney, Austraria)
- 4) T.Nakagawa and T.Ishiguro, Polymer Preprints, Japan 41,4658-4660(1992)

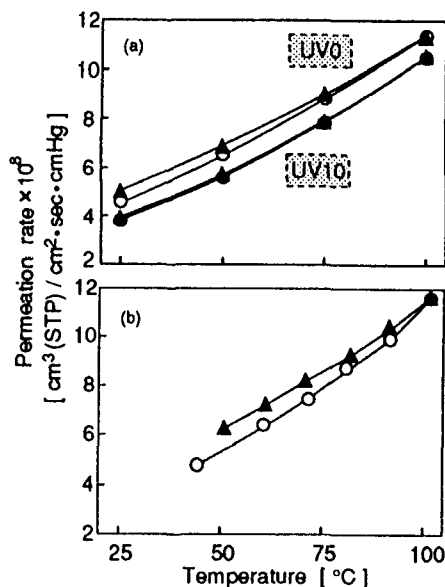


Figure 3 Relationship between temperature and permeation rate of carbon dioxide in BTDA-BAPP and UV-irradiated BTDA-BAPP polyimide membranes (a) and UV-irradiated ODPA-BAPP polyimide membrane (b). (○); increasing temperature (▲); decreasing temperature

Table 2 Dual-mode sorption parameters of non-treatment BTDA-BAPP polyimide membrane and UV-irradiated ones at 35°C

irradiation time [min]	k_D ¹⁾	CH' ²⁾	b ³⁾
0	0.64	24.0	0.30
10	0.61	25.5	0.25
20	0.61	26.0	0.25
30	0.61	27.5	0.24

1): cm³(STP)/cm³(polymer)·atm
 2): cm³(STP)/cm³(polymer)
 3): atm⁻¹