

1. 緒言

光増感剤であるベンゾフェノン構造及び側鎖にアルキル基を有するポリイミド膜に対し紫外線照射を行うことにより、膜に架橋構造が形成され、その膜の気体分離性が向上することが知られている^{1,2}。一方で我々は、照射線源として低圧水銀ランプを用いて、紫外線照射により架橋しないポリイミド膜についても同様の検討を行った結果、やはり分離性が向上したことについて報告してきた³。本研究では、これらベンゾフェノン系ポリイミド膜及び、これと類似構造を有し非架橋性のポリイミド膜に対し、高圧水銀ランプを用いて紫外線照射を行い、それらの膜の気体透過性及び膜構造変化について検討を行った。

2. 実験

本研究で用いたポリイミド膜は、酸成分として3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) あるいは、4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)とジアミン成分として、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン (BAPP) とを用いて調製した。N,N-ジメチルホルムアミドを溶媒とし重縮合を行い、得られたポリアミド酸溶液からキャスト法にて製膜した。溶媒を真空乾燥除去したポリアミド酸膜を真空下で加熱することによりポリイミド膜を得た。これら2つのポリイミドの構造を図1に示す。膜への紫外線照射は高圧水銀灯 (セン特殊光源社製) を用い照射距離10cm、空气中あるいは真空中、室温で行った。

気体透過率測定は高真空法により、O₂、N₂、H₂、CO₂の気体について行った。また、気体収着量測定は重量法により、CO₂について行った。さらに、浮沈法による比重測定、広角X線回折によるd-spacingの測定等を行った。これらの測定及び気体収着量測定には、照射による膜の非対称化を考慮して、同じ膜厚のものを用いた。

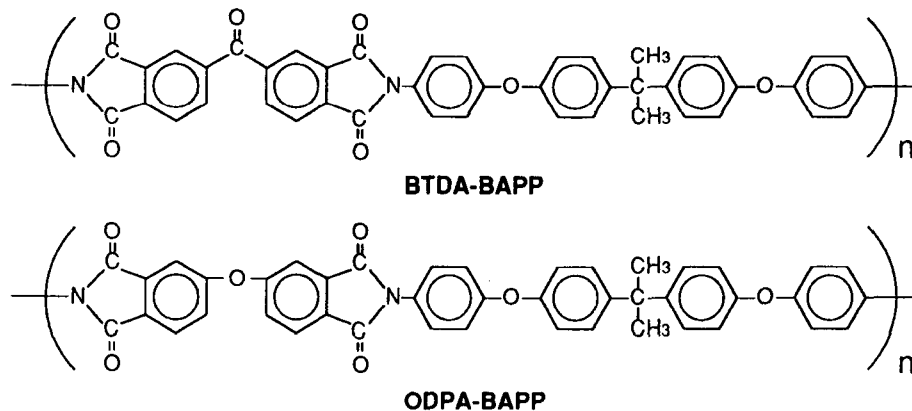


Fig.1. Chemical structure of polymers.

3.結果と考察

表1にBTDA-BAPP及びODPA-BAPPポリイミド膜とそれらの空气中で紫外線照射された膜の物性値を記す。両ポリイミド膜は、紫外線照射により比重が増加する傾向を示し、膜の緻密化が示唆された。また、BTDA-BAPP膜については、X線回折ハローが照射にともない広角側にシフトしたことから、膜の緻密化が示唆された。

表2に両ポリイミド膜及びそれらの空气中・真空中で紫外線照射された膜について、30℃における各気体の透過速度及び、H₂/N₂系の理想的分離係数を記す。空气中及び真空中の紫外線照射により両ポリイミド膜の気体透過速度は減少した。ODPA-BAPP膜については膜厚の違いを加味してもなお、照射した膜の透過速度は照射していないものに比べて低い値であった。また、分子径の大きな気体ほどその減少は顕著であった。その結果、分子径の差の大きい気体の組み合わせであるH₂/N₂の分離性は、照射にともない増加する傾向を示した。これらは、照射により透過の遅れ時間が増加したこと、あるいは膜の物性値から緻密化が示唆されたことから、

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

Membrane	Irradiation time [min]	Specific gravity [-]	d-Spacing ^a [Å]	Tg ^b [°C]
BTDA-BAPP	0	1.288	5.3	234
	10	1.289	5.2	235
	20	1.290	5.2	233
	30	1.291	5.2	233
ODPA-BAPP	0	1.290	—	218
	30	1.291	—	216

a: Mean inter-chain spacing, determined by a wide-angle X-ray diffraction.

b: Glass transition temperature, determined by a differential scanning calorimetry at a scanning rate of 20K/min.

Table 2 Permeation properties for the various gases in the UV-irradiated BTDA-BAPP and ODPA-BAPP polyimide membranes at 30°C

Membrane	Irradiation		Permeation rate ^a				α_{H_2/N_2}^b	Thickness [μm]
	Atmosphere	Time [min]	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂		
BTDA-BAPP	air	0	92.9	12.4	1610	489	130	48
		10	82.6	10.6	1610	405	152	43
		20	64.5	7.71	1270	311	164	56
		30	48.7	4.68	1240	200	266	48
	vacuum	0	73.0 ^c	9.77 ^c	1270 ^c	384 ^c	130 ^c	61
		30	65.0	3.45	1170	345	339	61
ODPA-BAPP	air	0	98.9	15.2	1890	567	124	42
		0	72.6 ^c	10.4 ^c	1290 ^c	386 ^c	124 ^c	61
	vacuum	30	50.0	4.93	1280	200	260	61
		0	117 ^c	16.7 ^c	2070 ^c	621 ^c	124 ^c	38
		30	94.0	12.5	1640	482	131	38

a: Permeation rate x 10¹⁰ [cm³(STP)/cm²·sec·cmHg].

b: Ideal separation factor (RH₂/RN₂).

c: Calculated using the permeation rate in the non-treated membranes and thickness.

膜内での気体分子の拡散性の低下によるものと判断される。また同様の結果が真空中で照射した場合においても確認された。

図2には、FT-IR-ATR (Attenuated Total Reflection) 法⁴により解析した、BTDA-BAPP膜におけるベンゾフェノン構造中のカルボニル基 (架橋反応の開始点) の深さ方向の変化を示す。紫外線照射によりこのカルボニル基の吸収は減少し、その減少の割合は膜表面で顕著であるものの、その変化の深さは1 μm 以下であるものと推察された。

図3には、紫外線照射されたBTDA-BAPP膜の透過係数と膜厚の関係を示す。比較的分子径の小さな H_2 の透過係数は膜厚に依存せず一定であった。一方で H_2 に比べて大きな分子径を有する O_2 ではその透過係数は膜厚に依存し、膜厚が薄くなると見かけ上透過係数が減少した。これは紫外線照射による膜の緻密化が気体の透過方向に対して非対称に生じており、また H_2 のような分子径の小さい気体にはこの緻密化の効果は極めて小さいためであると考えられる。ODPA-BAPP膜についての高圧水銀ランプにより照射した場合の膜厚依存性に関しては現在検討中であるが、低圧水銀ランプで照射した場合において確認されていることから⁵、この場合においても気体透過に対する膜厚依存性が存在するものと推察される。さらにこの緻密化層とそうでない層に分けた場合での二層モデルによって解析すると⁶、BTDA-BAPP膜において O_2 に対して有効に緻密化した層の厚さは、低く見積もっても5 μm 以上であることが示唆された。また N_2 や CO_2 に対してはこの厚さはさらに厚くなるものと考えられる。すなわち、ATR法により解析したベンゾフェノンのカルボニル基の変化の深さよりも深く、紫外線照射による膜表面での架橋或いはその他の化学的な構造変化よりもむしろ、膜の物理的な緻密化によりその気体透過性が低下したものと推察さ

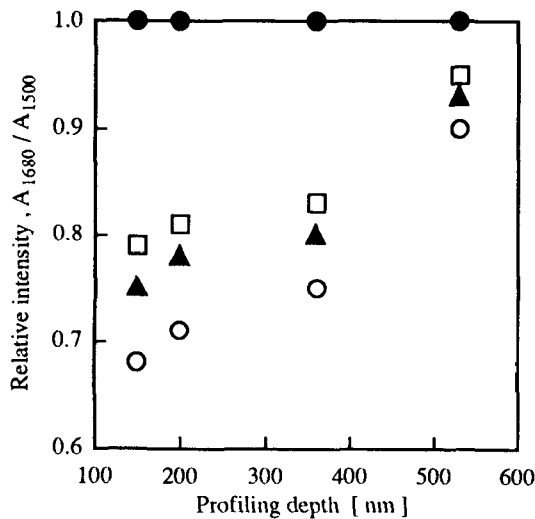


Fig. 2. Variation in relative intensities (normalized A_{1680} / A_{1500}) of the UV-irradiated BTDA-BAPP polyimide membranes compared with that of non-treatment one and their depth profiles, non-treated(●); UV-irradiated for 10 minutes(□); 20 minutes(▲); 30 minutes(○).

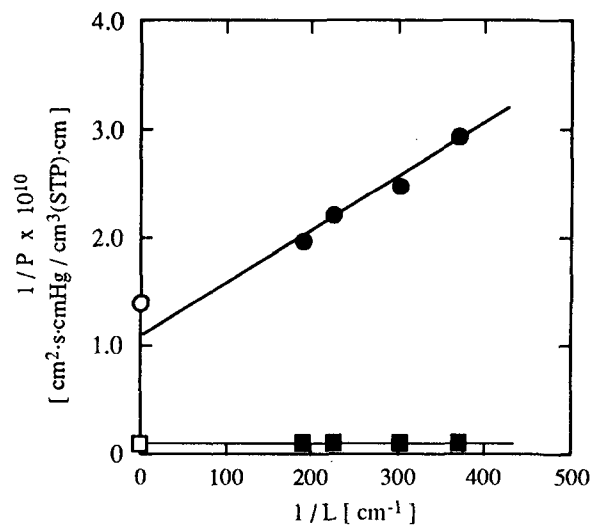


Fig. 3. Dependence of the reciprocal permeabilities for H_2 (■) and O_2 (●) at 50°C on the reciprocal membrane thickness in the BTDA-BAPP polyimide membrane irradiated for 30 minutes, open symbols: in the non-treated one.

れる。

表3に示した二元収着パラメーターで、特に C'_H はガラス状高分子の未緩和体積を反映するものでり、膜全体の平均的な値である。両ポリイミド膜においてその照射による変化は同様の傾向を示した。またこれらの変化は気体透過の膜厚依存性と同様に、膜表面での化学的な変化の層から見積もられる変化に比べ大きなものであった。ここでも膜の紫外線照射による形態変化が、つまり物理的な変化がより深くまで進行していることが示唆される。この物理的な変化の一例としてガラス状態の緩和が含まれることを既に報告している⁵。ただし、 C'_H の増大と膜の緻密化という非一般的性質についてはさらなる検討の余地を残している。さらに他の物性値の変化についても両ポリイミド膜は互いに類似していることから、両ポリイミド膜において同様な変化が紫外線照射によってもたらされていることが示唆される。

Table 3 Dual-mode sorption parameters for CO₂ in the UV-irradiated BTDA-BAPP and ODPA-BAPP polyimide membranes at 35°C

Membrane	Irradiation time [min]	k_D^a	C'_H^b	b^c
BTDA-BAPP	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
ODPA-BAPP	0	0.64	26.1	0.23
	30	0.68	29.6	0.19

a: Solubility coefficient in Henry's law [cm³(STP)/cm³(polymer)·atm].

b: Hole saturation constant [cm³(STP)/cm³(polymer)].

c: Hole affinity constant [atm⁻¹].

4.まとめ

高圧水銀ランプを用いた紫外線照射によっても、架橋性・非架橋性を問わずポリイミド膜の気体透過性は変化した。この結果及び種々の膜物性から、架橋性ポリイミド膜においてもその気体透過性の変化に対して、照射により形成された架橋層の影響は小さいものであり、その他の形態変化が支配的に影響していることが明らかとなった。

5.参考文献

1. R. A. Hayes, U.S. Patent 4,717,393.
2. H. Kita et al., J. Membrane Sci., **87**, 139 (1994).
3. 松井、石黒、仲川、樋口、高分子学会予稿集、**42**、2544 (1993).
4. N. J. Harrick, J. Phys. Chem., **64**, 1110 (1960).
5. S. Matsui et al., J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., Submitting.
6. C. Rogers et al., Industrial and Engineering Chem., **49**, 1933 (1957).