

# 含フッ素ポリイミド膜によるブタン、ブテンの分離

明治大・理工 友井修作・宮田壯・仲川勤

## 要旨

本研究では高透過性が期待される 6FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) と高分離性が期待される ODPA (Oxydiphthalic anhydride) の両酸成分の共重合ポリイミド膜を合成し、得られた膜における無機ガス、ブタン、ブテン等の気体透過特性、分離特性の検討を行った。ODPA 成分が減少し、6FDA 成分が増加するにつれブタン、ブテンの透過係数は増加するが、逆に理想的分離係数は減少する傾向を示した。これは 6FDA が有する嵩高いヘキサフルオロイソプロピリデン基により、分子鎖パッキングが阻害され膜構造が粗に変化し、拡散による分離性が低下した事によるものと考察した。

## 緒言

膜による気体分離は、装置がシンプル、省エネルギーであり、それに伴う低コスト化、また環境負荷が少ないという特徴がある。一般的に、高い気体透過性を有する膜は分離性に乏しく、逆に低い気体透過性を有する膜は分離性が良いといった trade-off の関係がある。従って、この関係を打破した膜素材の開発が重要な課題となっている。<sup>(1)(2)</sup>そこで、本研究では耐熱性、耐久性に優れた膜素材であるポリイミドに着目し、溶媒可溶型であり、酸成分に嵩高いヘキサフルオロイソプロピリデン基を有し、高い気体透過性を有する 6FDA<sup>(3)</sup>及び、分子間凝集力が強く高い分離性が期待される ODPA の 2 種の酸成分と、ジアミン成分として TMPD (2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylenediamine) を用いた共重合ポリイミドを合成し、ブタン、ブテン等、種々の気体に対する透過性、分離性への影響について検討した。

## 実験

### 1. ポリイミドの合成

酸無水物成分として、6FDA、ODPA を、ジアミン成分として TMPD を用いた。ポリイミドの合成は、室温、窒素雰囲気下で、N,N-ジメチルアセトアミドを重合溶媒とし、等モルの酸成分とジアミン成分を仕込み、低温溶液重合によりポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を得た。続いて、アミド酸基に対して 5 倍モルの無水酢酸、7 倍モルのピリジンに触媒として加え、化学イミド化を行いポリイミドを得た。得られたポリイミドを N,N-ジメチルホルムアミド/メタノール系にて再沈殿精製、真空乾燥を繰り返すことで、精製ポリイミドを得た。図 1 に本研究で用いたポリイミドの化学構造を示す。

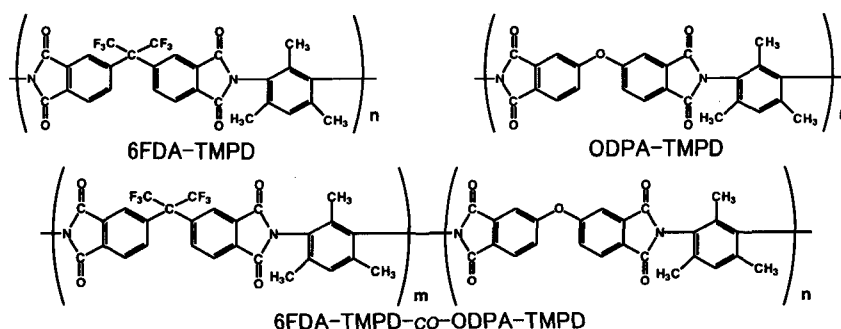


Fig. 1. Chemical structure of polyimides in this study.

### 2. 製膜

製膜はテトラヒドロフランを溶媒とする溶剤キャスト法にて行った。ただし、ODPA-TMPD、6FDA/ODPA (1/9) -TMPD はクロロホルムを用いた。溶液を濾過後、フラットシャーレ上にキャストし約 3 日間乾燥させ膜を得た。剥離後は、測定までメタノール中で保存し、残存溶媒を除去した。

### 3. キャラクターゼーション

浮沈法による比重測定、広角 X 線回折による d-Spacing の測定、示差走査熱量計 (DSC) によるガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の測定、赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定を行った。

### 4. 気体透過測定<sup>(4)(5)</sup>

気体透過測定は差圧法により、種々の気体について測定温度 30°C、供給圧約 40cmHg で行った。測定には 30~60 μm の厚さの膜を用いた。

## 結果と考察

### 1. キャラクターゼーション

表 1 に得られた膜のキャラクターゼーションの結果を示す。ODPA 含有量の減少に伴って比重は増加し、相対的な分子鎖間隙の値を表す d-Spacing の値も僅かではあるが増加する傾向を示した。自由体積は ODPA 含有量の減少に伴って増加し、凝集エネルギー密度は減少した。T<sub>g</sub> に関しては、ODPA 含有量に関係無く ODPA-TMPD に近い値となることが観察された。

Table 1. Physical properties of various polyimide membranes

Polymer	ODPA content (mol%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	d-Spacing <sup>(a)</sup> (Å)	T <sub>g</sub> <sup>(b)</sup> (°C)	FFV <sup>(c)</sup>	C.E.D. <sup>(d)</sup> (cal/cm <sup>3</sup> )
ODPA-TMPD	100	1.285	5.9	397	0.144	239
6FDA/ODPA-TMPD	75	1.307	6.3	397	0.158	217
	28	1.331	6.2	396	0.175	188
6FDA-TMPD	0	1.354	6.3	380	0.181	167

(a): Determined by wide angle x-ray diffraction using Bragg's equation.  
 $\lambda = 2d \sin \theta$  (Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ )

(b): Glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry.

(c): Fractional free volume

(d): Cohesive energy density

ODPA 含有量の減少に伴い、比重が増加するにもかかわらず、分子鎖間を表す d-Spacing が増加した理由は、6FDA は ODPA よりも比重が大きいため、ODPA 含有量の減少、すなわち 6FDA の増加により、比重は増加する。しかし 6FDA は高いヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するため、分子鎖間を押し広げ膜構造を粗なものとする。一方 ODPA は凝集力が強く、分子鎖パッキングが起りやすく膜構造を密なものにするためであると考察した。また、6FDA の増加による自由体積の増加と凝集エネルギー密度の減少からも分子鎖間隙は広がっていると考えられる。従って 6FDA の増加により比重が増加し、d-Spacing の値も同時に増加したと考察した。

### 2. 気体透過測定

#### 2-1. 一般的な気体における透過挙動

図 2 に共重合組成に対する、種々の気体における透過係数と理想的分離係数のグラフを示す。いずれの透過種においても ODPA 含有量が減少するにつれ透過係数は増加する傾向を示した。これは 6FDA 成分の増加のために高分子鎖のパッキングが阻害され、膜が粗な構造に変化したためと考察した。

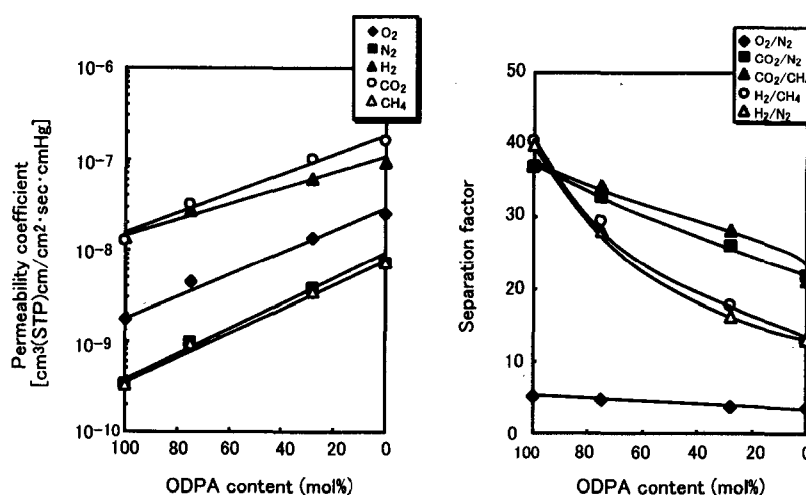


Fig. 2. Permeability and selectivity for various gases in polyimide membranes at 30°C.

図 3 には種々の気体の遅れ時間法より求めた溶解度係数、拡散係数のグラフを示す。ODPA 含有量の減少に伴い、拡散係数は増加したが、溶解度係数はほぼ一定であった。このことより、6FDA/ODPA 共重合ポリイミドの組成に対する気体透過性の変化は、拡散性の変化によるものであると考察した。

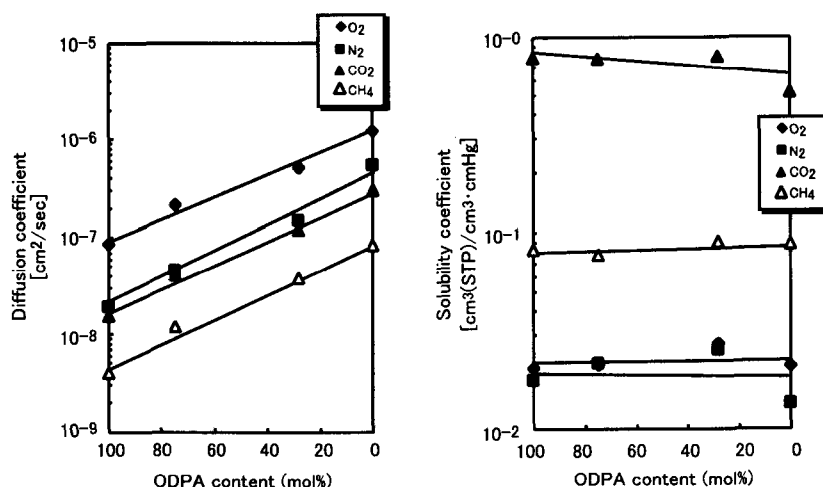


Fig. 3. Diffusivity and solubility for various gases in polyimide membranes at 30°C.

## 2-2. ブタン、ブテンにおける透過挙動

図 4 に共重合組成とブタン、ブテンの透過分離性との関係を示す。一般的な気体の透過と同様に ODPA 成分が減少し、6FDA 成分が増加するにつれブタン、ブテンの透過係数は増加するが、逆に理想的分離係数は減少する傾向を示した。

また図 5 には気体収着実験より求めた拡散係数、溶解度係数のグラフを示す。ブタン、ブテンは分子径が大きく、また高分子に対する溶解性も高いため、透過の定常状態に至るまでの時間が非常に長かった。遅れ時間法より拡散、溶解を求めることが困難であり、収着実験から算出した。ODPA-TMPD を基本とする膜構造に 6FDA 成分が少量存在する事によっても急激に拡散性が増加した。O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> などの比較的分子径の小さい透過種は共重合組成に従い拡散性が直線的に変化したのに比べ、ブタン、ブテンにおいては分子径の大きさが顕著に表れたためと考察した。

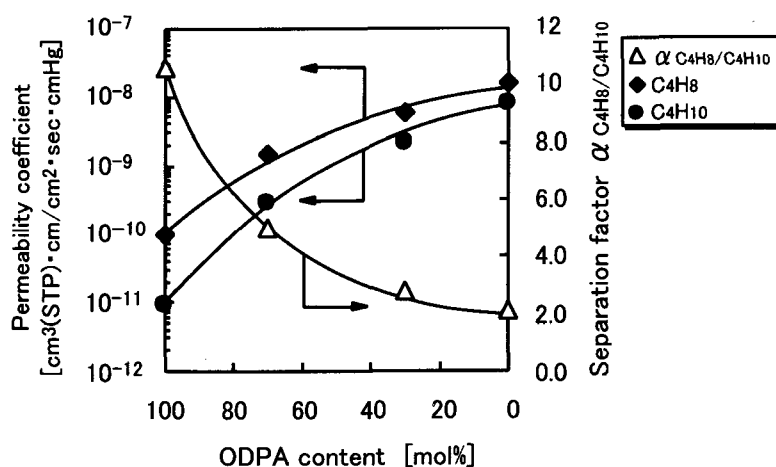


Fig. 4. Effect of ODPA content on the permeability and the selectivity for 1-butene and n-butane through the polyimide membranes at 30°C.

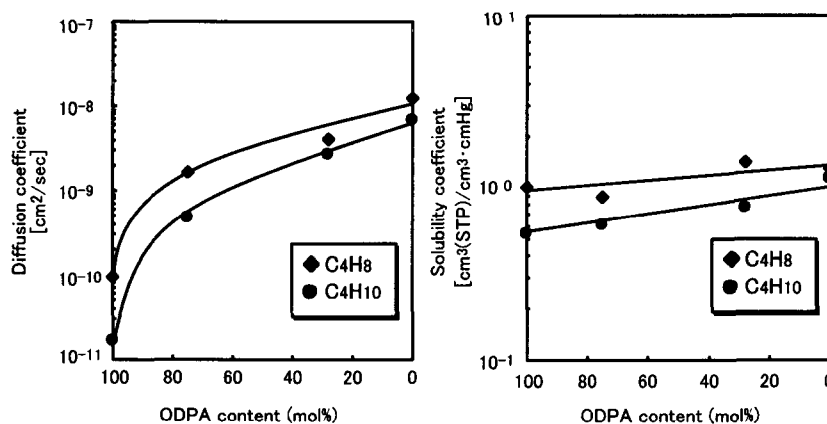


Fig. 5. Diffusivity and solubility for n-butane, 1-butene in polyimide membranes at 30°C.

### 2-3. 拡散性、溶解性に対する分離性の比較

表 2 に共重合組成に対する拡散及び溶解から見た分離性の値を示す。ODPA 組成が減少するに従い、拡散による分離性は臨界ガス、ブタン、ブテンのどちらの系でも減少した。溶解による分離性は臨界ガスではほぼ一定であり、ブテン、ブテンの系では減少する傾向にあった。ODPA 組成が減少し 6FDA 組成が増加するに従い、拡散分離性がどちらの系でも低下したのは、膜構造が粗に変化し、拡散が気体の分子径に依存したためと考察した。またブタン、ブテンの溶解分離性の減少は、膜構造が粗になる事によって、高分子のガラス状態に起因する未緩和体積部分が増加し、ブテンよりも分子径の大きいブタンの収着量が増加したためと考察した。

Table 2. Diffusivity and solubility selectivity for various gases in polyimide membranes at 30°C

Polymer	ODPA content (mol%)	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	
		D <sup>(a)</sup> O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	S <sup>(b)</sup> O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	D C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	S C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
ODPA-TMPD	100	4.4	1.2	5.7	1.9
6FDA/ODPA-TMPD	75	4.7	1.0	3.4	1.5
	28	3.4	1.1	1.5	1.8
6FDA-TMPD	0	2.2	1.6	1.9	1.1

(a)D: Diffusivity  
(b)S: Solubility

### 結言

ジアミン成分を TMPD とし、2 種の酸性分 6FDA、ODPA を共重合させることにより ODPA 含有量 0~100mol% のポリイミド膜を得た。得られた膜は酸性分の組成により、気体の透過性、分離性に変化が見られた。無機ガスにおける透過性は ODPA 成分の減少に伴って増加し、分離性は減少した。透過性の変化は主に拡散に起因するものであり、分離性の変化も拡散支配的であった。したがって ODPA 成分が減少するにつれ膜構造が粗になり、気体が拡散しやすい構造に変化したものと考察した。

ブタン、ブテンの分離においても、ODPA 成分の減少に伴い透過性は増加し、分離性は減少した。ブタン、ブテンの場合、透過性の増加は、拡散性の増加に起因するものであったが、分離性の減少は、拡散と溶解の両因子が関係しているものと考察した。

### 参考文献

- (1) 仲川 勤、膜のはたらき、共立出版 (1985)
- (2) 仲川 勤、分離膜-基礎から応用まで-、産業図書 (1987)
- (3) 岡本 健一、喜多 英敏、高分子加工、41、16 (1992)
- (4) 中垣 正幸編、膜学実験法、喜多見書房 (1984)
- (5) 戸井 啓雄、表面、24、No. 1、25 (1986)