

# ポリイミド系気体分離膜の気体透過安定性

京工織大院工芸 ○三木真湖・山田保治

イビデン樹脂 稲垣正・谷江俊輔

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)で処理したポリイミド-シリカハイブリッド膜の気体輸送特性および諸物性を測定し、CO<sub>2</sub>による可塑化に対する分子構造とハイブリッド化の影響を検討した。多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜では、CO<sub>2</sub>処理による可塑化は起こらず、むしろ、ポリイミド分子鎖のミクロブラウン運動の束縛に加え、シリカネットワークが強固になっていることが示唆された。一方、6FDA系直鎖ポリイミドでは可塑化が起きていることが示唆された。また、6FDA系ポリイミドはCO<sub>2</sub>処理によって、気体透過性が低下し分離選択性が向上するいわゆる Trade-off の関係に従って低透過側に特性がシフトしたが、非6FDA系ポリイミドでは透過性と分離選択性の両方が低下したことから、6FDA系ポリイミドが非6FDA系ポリイミドよりもCO<sub>2</sub>耐性に関して優位性を持つことが示唆された。

## 1. 緒言

芳香族ポリイミドは機械的、熱的特性等に優れた高性能・高機能材料であり、分離膜の分野においても有用な材料として注目されているが、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と長期間接することにより可塑化し、気体輸送特性が低下すると言われている。本研究では、直鎖および多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜をCO<sub>2</sub>ガスで処理し、処理前後での気体輸送特性および諸物性の変化を評価し、ハイブリッド膜の分子構造とシリカがCO<sub>2</sub>耐性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

N,N-dimethylacetamide (DMAc)に溶解した酸二無水物 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)に、予めDMAcに溶解したトリアミン 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene(TAPOB)を徐々に加え25°Cで3時間攪拌した後、3-Aminopropyltrimethoxysilane(APTrMOS)を加え更に1時間攪拌し、シラン末端多分岐ポリアミド酸を合成した。この反応溶液に、水およびTetramethoxysilane(TMOS)またはMethyltrimethoxysilane(MTMS)を加えて24時間攪拌した後PETシート上にキャストして乾燥し、得られた膜を窒素雰囲気下で熱イミド化し多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜を調整した。さらに、この膜を2.5MPa、50°Cで168時間CO<sub>2</sub>処理した。得られた膜についてFT-IR測定、UV-VIS透過率測定、TG-DTA測定、引張試験、気体透過測定を行い諸特性の比較を行った。また、比較として直鎖ポリイミドである6FDA-TPER、KAPTON<sup>®</sup>、Uワニス-A<sup>®</sup>膜についても同時にCO<sub>2</sub>処理および評価を行った。

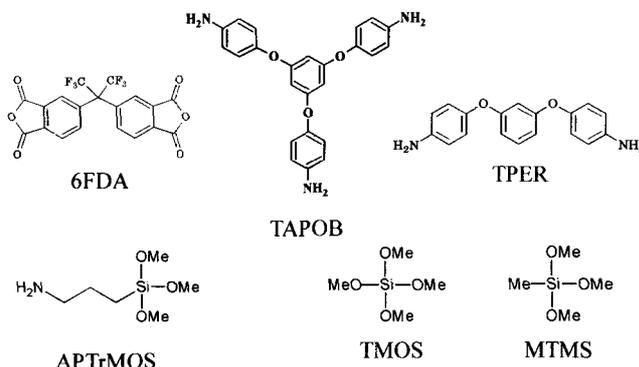


Figure 1 Chemical structures of monomers and alkoxy silanes.

### 3. 結果および考察

#### 3.1. FT-IR 測定

得られた代表的なスペクトルを Figure 2 に示す。いずれのサンプルにおいても、ポリアミック酸に特徴的なカルボン酸基の C=O 伸縮振動に由来するピーク ( $\nu_{\text{C=O}}$   $1650\text{cm}^{-1}$ ) は見られず、ポリイミドに特徴的なカルボン酸基の C=O 非対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{asC=O}}$   $1784\text{cm}^{-1}$ )、C=O 対称伸縮振動 ( $\nu_{\text{sC=O}}$   $1722\text{cm}^{-1}$ )、C=O 変角振動 ( $\delta_{\text{C=O}}$   $720\text{cm}^{-1}$ ) およびイミド基の C-N 伸縮振動 ( $\nu_{\text{C-N}}$   $1374\text{cm}^{-1}$ ) に由来するピークが観測され、イミド化の進行を確認することができた。また、シリカ含有サンプルでは、Si-O-Si 結合の伸縮振動に由来するブロードなピーク ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$   $1100\text{cm}^{-1}$  付近) がシリカ含有量の増加とともに増大したことから、シリカネットワークの形成が確認できた。CO<sub>2</sub> 処理を行ってもこれらのピーク位置、ピーク強度に変化は見られなかったことから、CO<sub>2</sub> 処理をおこなってもポリイミド分子の骨格構造およびシリカネットワークの構造に変化は生じていないことが示唆された。

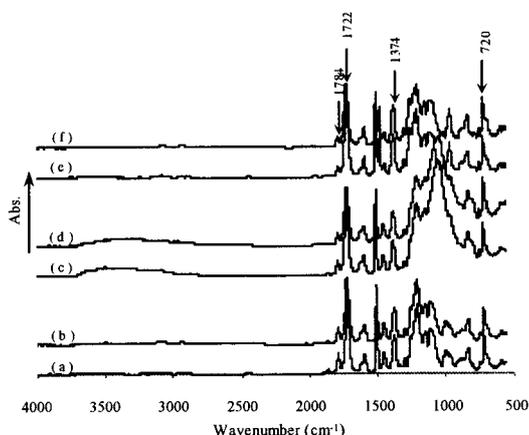


Figure 2 FT-IR spectra of polyimide membranes before and after CO<sub>2</sub> treatment.

- (a) 6FDA-TAPOB control
- (b) 6FDA-TAPOB CO<sub>2</sub> treated
- (c) 6FDA-TAPOB-TMOS(SiO<sub>2</sub>=30wt%) control
- (d) 6FDA-TAPOB-TMOS(SiO<sub>2</sub>=30wt%) CO<sub>2</sub> treated
- (e) 6FDA-TPER control
- (f) 6FDA-TPER CO<sub>2</sub> treated

シリカ含有サンプルでは、Si-O-Si 結合の伸縮振動に由来するブロードなピーク ( $\nu_{\text{Si-O-Si}}$   $1100\text{cm}^{-1}$  付近) がシリカ含有量の増加とともに増大したことから、シリカネットワークの形成が確認できた。CO<sub>2</sub> 処理を行ってもこれらのピーク位置、ピーク強度に変化は見られなかったことから、CO<sub>2</sub> 処理をおこなってもポリイミド分子の骨格構造およびシリカネットワークの構造に変化は生じていないことが示唆された。

#### 3.2. 紫外-可視光透過率測定

紫外-可視光透過率測定より得られた各サンプルの波長 600nm における光透過率を Figure 3 に示す。いずれのサンプルでも CO<sub>2</sub> 処理前後で透過率に明確な影響は見られなかったことから、ポリイミド分子の骨格構造およびシリカドメインの分散性に変化は生じていないと考えられる。

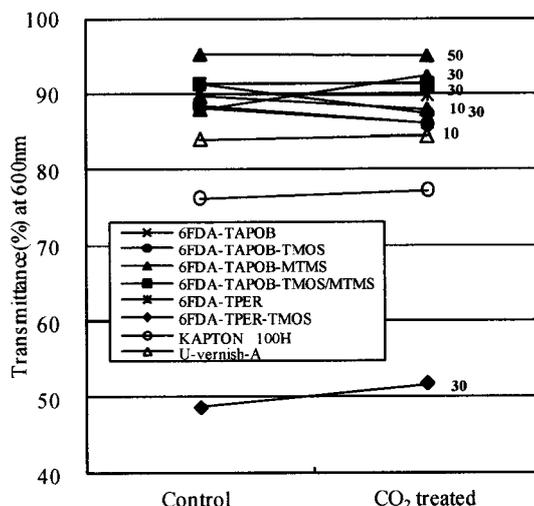


Figure 3 Transmittance (%) at 600nm of polyimide-silica hybrid membranes before and after CO<sub>2</sub> treatment.

#### 3.3. 熱分析 (TG-DTA) 測定

TG-DTA 測定より得られた各サンプルのガラス転移温度 ( $T_g$  [°C]) および 5% 重量減少温度 ( $T_d^5$  [°C]) を Figure 4 に示す。なお、6FDA-TAPOB-MTMS(SiO<sub>2</sub>=50wt%)、KAPTON 100H および U ワニス-A 膜では、それらの高い

剛直性のために CO<sub>2</sub> 未処理サンプルでも明確な  $T_g$  が確認できなかった。CO<sub>2</sub> 処理によって、多分岐系ベースポリマーである 6FDA-TAPOB では  $T_g$  が上昇したのに対し、直鎖系ベースポリマーである 6FDA-TPER では低下したことから、CO<sub>2</sub> 処理によって 6FDA-TAPOB ではポリイミド分子鎖のミクロブラウン運動の束縛が増しており、一方、6FDA-TPER では可塑化が起こっている可能性が示唆された。シリカハイブリッド系ではシリカ含有量とともに  $T_g$  の上昇幅が大きくなったことから、CO<sub>2</sub> 処理によってシリカネットワークが強固になっていると考えられる。 $T_d^5$  への影響を見ると、CO<sub>2</sub> 処理によってすべてのサンプルの  $T_d^5$  が低下し、その低下の度合いは直鎖系サンプルよりも多分岐系サンプルの方が大きくなった。未処理サンプルの TG 曲線が 300°C 付近から下

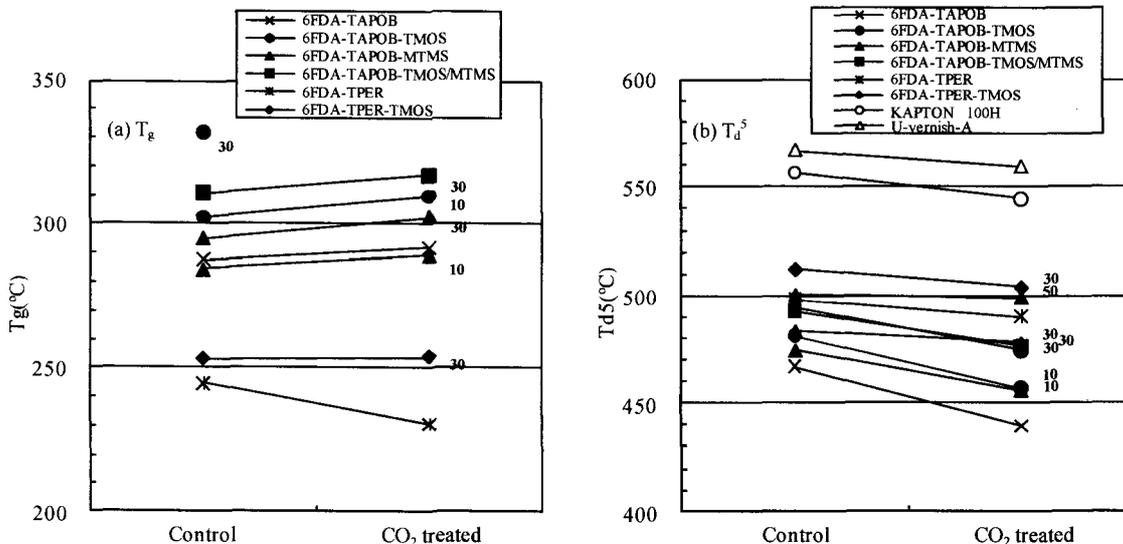


Figure4 (a)Glass transition temperature ( $T_g$ ) and (b) 5% weight-loss temperature ( $T_d^5$ ) of polyimide-silica hybrid membranes before and after  $CO_2$  treatment.

がり始めるのに対し、 $CO_2$  処理サンプルは測定開始直後から徐々に下がり始めることを考慮すると、ポリイミド分子末端の一部が  $CO_2$  の攻撃により低分子量化していると考えられ、多分岐系サンプルは直鎖系よりも分子末端が多いため、 $T_d^5$  の低下の度合いが大きくなったと考えられる。また、シリカハイブリッド系ではシリカ含有量が多いほど  $T_d^5$  の低下が抑制されており、シリカネットワークが  $T_d^5$  の低下を抑制しているといえる。

### 3.4. 引張強度測定

引張試験より得られたヤング率( $E$ [GPa])と引張強度( $\sigma$ [MPa])を Figure 5 に示す。 $CO_2$  処理により 6FDA-TAPOB-MTMS( $SiO_2=50wt\%$ )および 6FDA-TPER を除いたすべてのサンプルで、 $E$  と  $\sigma$  が増大した。 $E$  と  $\sigma$  が増大したサンプルでは、 $CO_2$  処理による  $T_g$  の上昇が観測されており、 $CO_2$  処理によってポリイミド分子鎖のミクロブラウン運動の束縛に加え、シリカネットワークが強固になっていると考察できる。ただし、MTMS ハイブリッド系では、シリカ含有量が増えるほどヤング率および引張強度の上昇の度合いが小さくなったことから、メチル基が存在すると、 $CO_2$  処理を

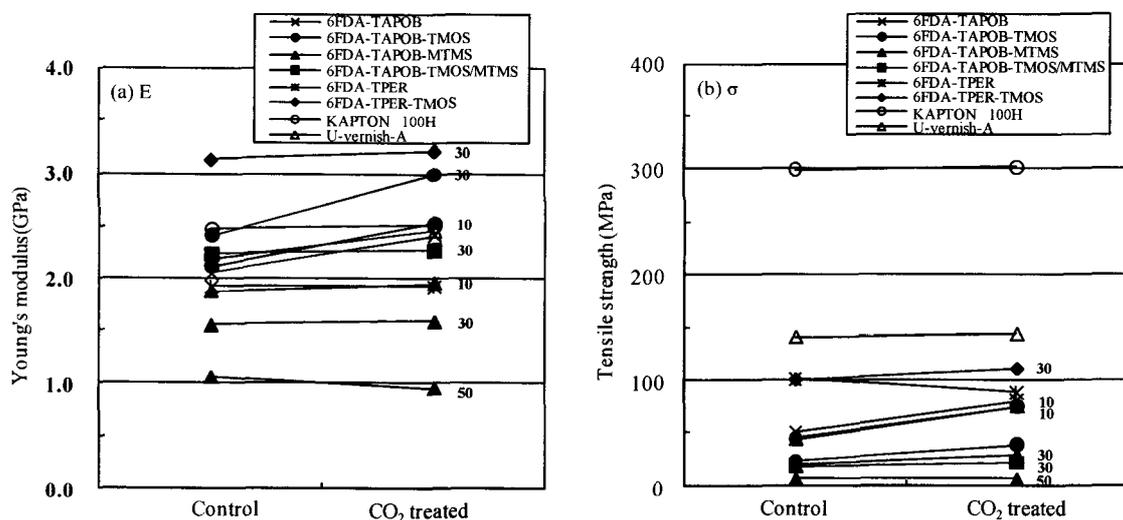


Figure 5 (a)Young's modulus ( $E$ ) and (b) tensile strength ( $\sigma$ ) of polyimide-silica hybrid membranes before and after  $CO_2$  treatment.

行ってもシリカネットワークが硬くなりにくいと考えられる。6FDA-TPER では CO<sub>2</sub> 処理の前後でヤング率に変化は無く引張強度が若干低下したことから、ポリイミド分子鎖のマイクロブラウン運動の束縛は増大しておらず、むしろ、若干の可塑化が起こっている可能性が示唆された。

### 3.5. 気体 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>) 透過測定

CO<sub>2</sub> 処理により、多分岐系サンプルではほぼすべてのサンプルで透過係数が低下し、特に拡散係数の低下が著しかった。熱分析結果から考察したように、CO<sub>2</sub> 処理によってポリイミド分子鎖のマイクロブラウン運動の束縛とともにシリカネットワークが強固になっていると考え、膜中での気体の拡散が遅くなることが説明できる。通常、CO<sub>2</sub> による可塑化が起きると気体透過が速くなるが今回は逆の結果が得られており、多分岐系サンプルでは可塑化は起こっていないといえる。一方、6FDA-TPER

ではCO<sub>2</sub> 処理により透過係数が若干増大した。この結果は、T<sub>g</sub> が低下し可塑化が起こっているという考察と整合する。得られたCO<sub>2</sub> 透過係数と分離係数  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  との関係を図 6 に示す。6FDA 系ポリイミドは CO<sub>2</sub> 処理によって、気体透過性が低下し分離選択性が向上するいわゆる Trade-off<sup>[1]</sup> の関係に従って低透過側に特性がシフトしたが、非 6FDA 系ポリイミドである KAPTON<sup>®</sup>、U ワニス-A<sup>®</sup> では透過性と分離選択性の両方が低下したことから、6FDA 系ポリイミドの方が CO<sub>2</sub> 耐性に関して優位性を持つことが示唆された。

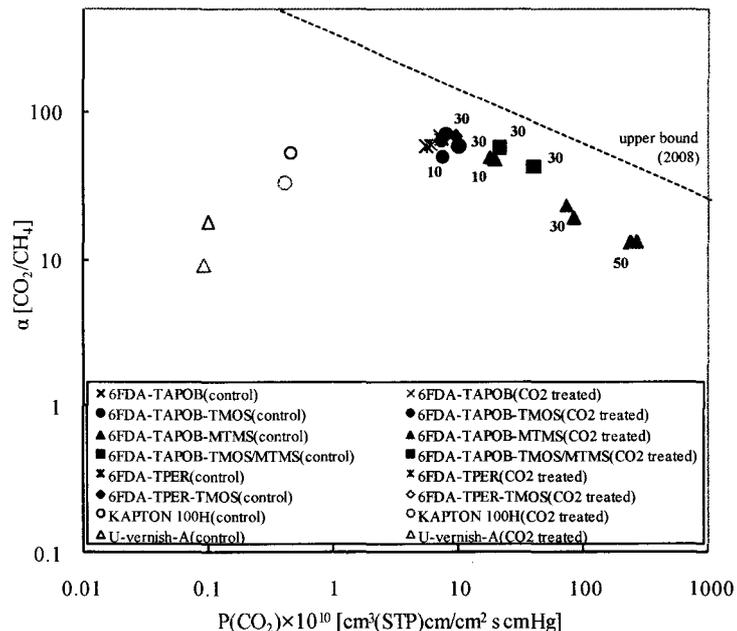


Figure 6 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of hyperbranched polyimide – silica hybrid membranes before and after CO<sub>2</sub> treatment plotted against CO<sub>2</sub> permeability coefficient.

## 4. まとめ

本研究では、多分岐ポリイミド、ポリイミド-シリカハイブリッドの CO<sub>2</sub> による可塑化に対する抑制効果について検討した。その結果、多分岐ポリイミドでは可塑化はおこらず、むしろ、ポリイミド分子鎖のマイクロブラウン運動の束縛が増大していることが示唆された。また、ポリイミド-シリカハイブリッドでは CO<sub>2</sub> 処理によってシリカネットワークが強固になり、かつ、ポリマーへの CO<sub>2</sub> の攻撃を抑制することが示唆された。さらに、非 6FDA 系ポリイミドでは CO<sub>2</sub> 処理によって気体透過性と分離性の両方が低下したが、6FDA ポリイミドでは気体透過性は低下し選択性は向上したことから、6FDA 系ポリイミドが CO<sub>2</sub> 耐性に関して優位性を持つことが示された。

## 5. 参考文献

[1] L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **320** (2008) 392.