

ブランチ修飾 Noria/含フッ素ポリイミド複合膜の作製と 気体透過特性評価

首都大院 都市環境 阪口尚紀・中島巳香・田中 学・川上 浩良

[要旨]

本研究では、ブランチ構造分子で修飾した環状有機分子(Noria)を合成し、ブランチ修飾 Noria/含フッ素ポリイミド(FPI)複合膜の気体透過特性評価を行った。ブランチ修飾 Noria は、表面アミノ基修飾した Noria (G0)に二種の異なる分岐状分子をカップリングし、それぞれ世代数 1, 3 (G1, G3)まで合成した。FPI 単独膜と比較して、Noria 自体の有する空孔により G0-Noria/FPI 複合膜の CO₂ 透過係数は上昇を示したが、G1, G3-Noria/FPI 複合膜ではいずれも CO₂ 透過係数が減少した。Noria 表面のブランチ構造同士あるいはマトリックスポリマーとの絡み合いによる高気体透過性ナノスペースの状態変化が、複合膜の気体透過特性に大きく影響することが明らかとなった。

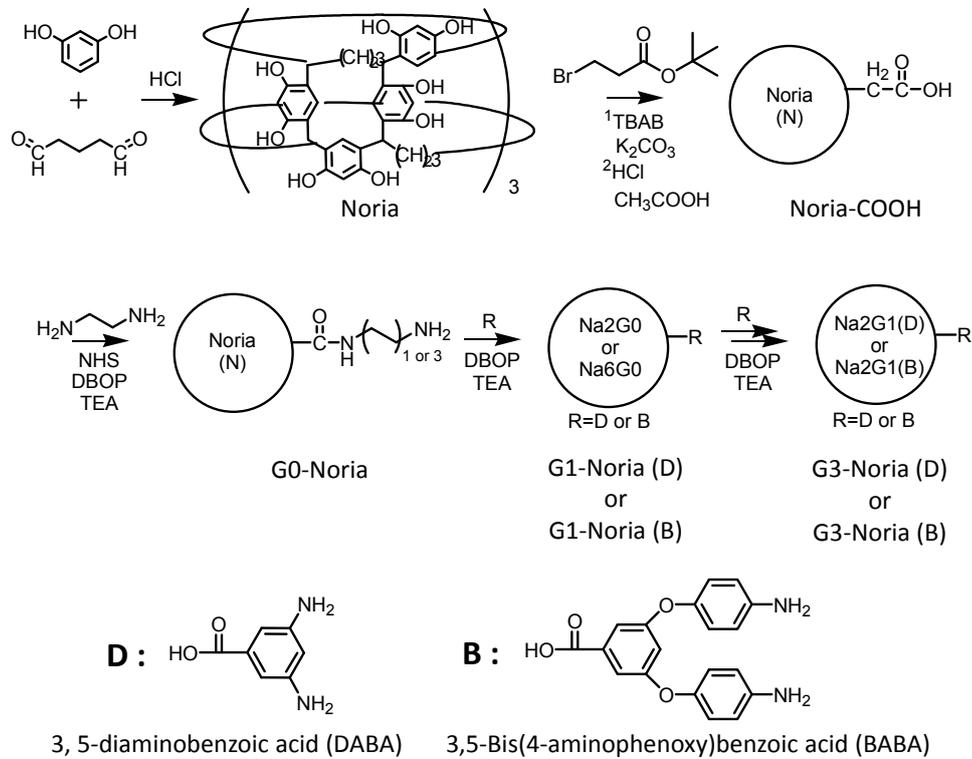
[緒言]

地球温暖化への対策として、工場などの CO₂ 集中排出源から CO₂ を回収・貯留する技術、CCS の確立が求められている。膜分離は、CCS の普及に必要な不可欠である分離コストの大幅な低減が可能であることから注目されているが、CO₂ 分離膜の実用化には既存高分子では達成困難な超高気体透過性の実現が求められる。そのため、近年では高分子膜中にシリカナノ粒子やゼオライトのような無機粒子、あるいは金属有機錯体(MOF)を分散導入した Mixed Matrix Membrane (MMM)と呼ばれる複合膜の研究が盛んに行われている。この MMM は、ナノ粒子添加によるポリマー鎖パッキングの阻害や気体吸着サイトの増大、またゼオライトや MOF の多孔構造の効果などにより、高分子膜単独では達成出来ない優れた気体透過特性を有するため非常に注目されている。我々はこれまでに、通常の MMM のコンセプトとは別に、表面をブランチ構造分子で修飾したシリカナノ粒子を高分子膜中へ添加し、ブランチ構造に由来する超高気体透過性ナノスペースを導入することで、高い CO₂ 透過特性の実現を報告してきた。

本研究では、高分子マトリックスへの新たな添加剤として、環状有機分子 Noria に注目した。Noria は N₂, O₂, CO₂, CH₄ などの気体分子が透過可能である 4~5Å の細孔を有しており、高分子膜への複合化が気体透過性の向上に寄与できると考えられる。また、この Noria 表面をブランチ修飾することにより、ポリマーマトリックス-Noria 界面に超高気体透過性ナノスペースを形成し、更なる気体透過性向上が期待される。Noria に対する表面修飾は、分子鎖長の異なる二種類の分岐状分子を用いて多段階で行った。また、一般的に MMM の気体透過特性はポリマーマトリックスの性能にも大きく依存するため、優れた気体透過特性と機械強度、熱安定性を有する含フッ素ポリイミド(FPI)をポリマーマトリックスとして選択した。これらの材料を用いて複合膜作製を行い、ブランチ修飾 Noria の添加が複合膜の気体透過特性に与える影響について検討した。

[実験]

1. ブランチ修飾 Noria の合成



Scheme 1. Synthesis of surface-modified Noria.

既報^{Re9)}に従い Noria を合成し、表面ブランチ修飾 Noria は 3, 5-diaminobenzoic acid (DABA)あるいは 3,5-Bis(4-aminophenoxy)benzoic acid (BABA)を用いて Scheme1 に従い合成した。各種表面ブランチ修飾 Noria をポリマーマトリックスである FPI に対し 20wt%の含有量で添加し、溶媒キャスト法により複合膜を作製した。作製した複合膜の気体透過測定は、N₂, O₂, CO₂, CH₄に対し 35°C, 76cmHg で差圧法により行った。

[結果と考察]

・表面ブランチ修飾 Noria 合成

¹H-NMR より、表面ブランチ修飾 Noria の合成を確認した(data not shown)。また、Figure 1 に示すように、FT-IR の結果から COOH 修飾によるカルボン酸由来のピーク、G0 修飾によるアミノ基由来のピーク、BABA 修飾によるアミド結合由来のピークがそれぞれ確認された。

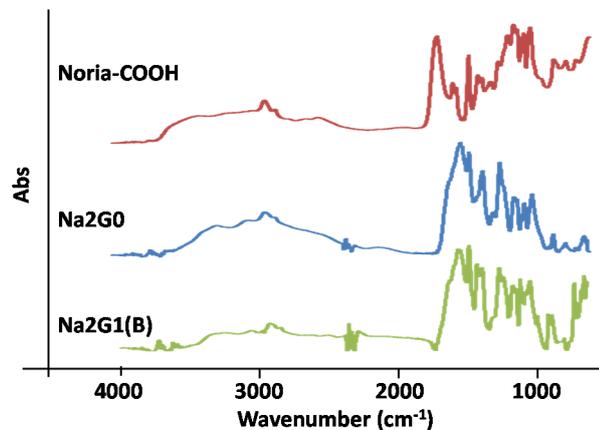


Figure 1. FT-IR spectra of surface-modified Noria.

Table 1 には、¹H-NMR により得られたスペクトルのプロトン比から算出した各表面修飾 Noria におけるスペーサー、ブランチ構造分子の導入率をそれぞれ示す。G0-Noria では理論通りの修飾率が得られたが、表面修飾に DABA を用いた G1 及び G3-Noria (D)においては約 30%と低い修飾率であった。これは、DABA 中の電子供与性アミノ基の存在により、カルボニル炭素の活性が低下したことで Noria 表面アミノ基との求核反応が起こりにくくなったためと考えられる。一方 BABA 修飾ではアミノ基の影響が小さいため、修飾率は DABA 修飾 Noria よりも高い値を示した。

Table 1. Surface-modification ratio of Noria calculated by ¹H-NMR.

	Theoretical	Experimental	Modification ratio (%)
G0-Noria	24	25	104
G1-Noria (D)	24	8.0	31
G3-Noria (D)	168	63	33
G1-Noria (B)	24	40	165
G3-Noria (B)	168	85	45

・ FPI/表面ブランチ修飾 Noria 複合膜の気体透過特性評価

合成した表面ブランチ修飾 Noria の溶解性を考慮し、全ての Noria 及びマトリックスポリマーである FPI が可溶性 *N,N*-dimethylformamide (DMF)を製膜溶媒として選択した。単独膜および各種複合膜は溶媒キャスト法により作製した。

Table 2 に示すように、G0-Noria を含有した複合膜は FPI 単独膜と比較して、気体選択性を維持しながら CO₂ 透過係数(P_{CO_2})の向上が見られた。特に CO₂ 拡散係数(D_{CO_2})が向上していることから、Noria の環状構造が有する空孔により、CO₂ の拡散性が向上したことに起因すると考えられる。しかしながら、Table 3 に示すように、表面ブランチ修飾 Noria を含有した複合膜においては、気体透過性の向上は見られなかった。

Table 2. Gas transport properties of FPI/Noria composite membranes at 35°C, 76 cmHg.

Membrane	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}	D_{CO_2}	D_{CO_2}/D_{N_2}	S_{CO_2}	S_{CO_2}/S_{N_2}
FPI	610	20	12	1.1	50	18
FPI/Noria	697	21	12	1.1	57	18
FPI/G0-Noria	860	19	19	1.1	45	18

$$P=1 \times 10^{-10} [\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg})], D=1 \times 10^{-8}(\text{cm}^2/\text{sec}), S=1 \times 10^{-2}[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{cmHg}]$$

Table 3. Gas transport properties of FPI/Surface-modified Noria composite membranes at 35°C, 76 cmHg.

Membrane	PCO ₂	PCO ₂ /PN ₂	DCO ₂	DCO ₂ /DN ₂	SCO ₂	SCO ₂ /SN ₂
FPI	610	20	12	1.1	50	18
FPI/ G1-Noria (D)	320	21	10	1.3	31	16
FPI/ G3-Noria (D)	445	4.0	13	0.35	36	10
FPI/ G1-Noria (B)	117	20	4.1	1.4	28	14
FPI/ G3-Noria (B)	117	21	3.9	1.3	30	17

$P=1 \times 10^{-10}$ [cm³(STP)cm/(cm² sec cmHg)], $D=1 \times 10^{-8}$ (cm²/sec), $S=1 \times 10^{-2}$ [cm³(STP)/cm³cmHg]

Noria は 1 分子あたり 24 箇所の反応点を有するが、単位面積当たりの表面反応点がシリカナノ粒子と比較して少ないことから第 3 世代までブランチ修飾しても Noria 表面を完全に覆いきれていないと考えられる。そのためブランチ修飾 Noria 間で修飾分子同士が互いに入り込み合い、Noria 表面に形成が期待される高気体透過性ナノスペースを潰し合ってしまったことが、気体透過性の向上が見られなかった要因として考えられる。また、同様に表面修飾分子密度の低さから、マトリックスポリマーとブランチ部分の絡み合いが大きいこともナノスペースに影響し、複合膜の気体透過特性を変化させることが明らかとなった。

[結論]

表面ブランチ修飾 Noria を合成し、ブランチ修飾 Noria/ FPI 複合膜の気体透過特性を評価した。Noria 及び G0-Noria を含有した複合膜は FPI 単独膜と比較して気体透過係数の向上が見られたが、G1,G3-Noria/FPI 複合膜では気体透過性は低下した。この結果より、表面ブランチ構造同士のナノスペースの潰し合いやブランチ構造とポリマーマトリックスの絡み合いが、複合膜の気体透過特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。今後、コア分子(粒子)や修飾構造、マトリックス高分子をさらに検討することで、高気体透過性複合膜の作製を目指す。

Ref) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, and T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7948-7952 (2006).