

新規ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッドの創製と 気体輸送特性

(京都工芸繊維大学大学院) ○豊山晃輔・鈴木智幸

【要旨】

ゾルーゲル法を適用して新規ポリベンゾオキサゾール (PBO) -シリカハイブリッド膜を作製し、分子構造、シリカ含有量、および熱処理条件が気体透過・分離性に与える影響を検討した。熱処理温度の上昇およびシリカ含有量の増加とともに各種気体の透過性が上昇した。特に CO₂/CH₄ 分離性においては、CO₂/CH₄ 分離の上限境界線を越える優れた特性を示した。この特異性はポリマー-シリカ界面領域での、分子ふるい効果を発現する新たな自由体積空孔の形成によるものと考えられる。

1. 緒言

近年、世界的にエネルギー需要が急速に増加しているが、国際目標の Sustainable Development Goals (SDGs) など「気候変動への対策」が提言され、化石燃料消費に伴う CO₂ の大気放出量の削減が求められている [1, 2]。このため近年、CO₂ を分離・回収し、地中深くに隔離する CO₂ 回収・貯留 (Carbon dioxide Capture and Storage; CCS) 技術が注目を集めている [3]。CO₂ 分離・除去には、圧力変動吸着法 (PSA 法)、深冷分離法、化学吸収法などの手法が存在するが、膜材料を用いた膜分離法は簡便で低コストといった魅力がある [4]。気体分離膜は、膜に対する各気体成分の透過性の違いを利用して分離を行う。しかしながら気体の透過性と分離性との間には trade-off の関係が存在するため、これを打破する新規気体分離膜の開発が進められている [5, 6]。ポリベンゾオキサゾール (PBO) は高い耐熱性、気体透過・分離性を持つことから、気体分離膜材料への応用展開が期待されており [7]、我々のこれまでの研究においても、PBO をベースとした有機-無機ハイブリッド膜が、特異な気体透過・分離性を示すことを報告している [8]。またこの際、製膜時の熱処理温度を高く設定することで、気体透過・分離性の更なる向上が確認されている [9]。本研究では、ゾルーゲル法を適用して新規な PBO-シリカハイブリッド膜を種々の熱処理条件にて作製し、分子構造、シリカ含有量、および熱処理条件が気体透過・分離性に与える影響を検討した。

2. 実験

ヒドロキシジアミンモノマーである 3,3'-dihydroxybenzidine (HAB) を *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に溶解し、シリル化剤である *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) を加えて攪拌した [10]。この反応溶液にジカルボン酸クロライドモノマーである 4,4'-oxybis(benzoyl chloride) (OBC) を加えて縮合反応を行い、得られたポリヒドロキシアミド (PHA) 溶液を蒸留水に投入してポリマー固体を回収、乾燥した。得られたポリマー固体を DMAc に再溶解し、シランカップリング剤として 3-(triethoxysilyl)propylsuccinic anhydride (TEOSPSA) を加えた後、tetraethoxysilane (TEOS) と 1*N* 塩酸を加えて攪拌した。この混合溶液をポリエステルシート上にキャストして乾燥させ、最終熱処理温度を 400 °C、420 °C、450 °C のいずれかに設定してオキサゾール化およびゾルーゲル反応を行うことにより、PBO(HAB-OBC)-シリカハイブリッド膜を

得た。得られた膜について、FT-IR 測定、TGA 測定、密度測定、および気体透過測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. PBO(HAB-OBC)–シリカハイブリッド膜のキャラクタリゼーション

各サンプルについて FT-IR 測定を行い、得られた FT-IR スペクトルを Fig.1 に示す。PBO 前駆体である PHA(HAB-OBC) について、アミド結合 (1520 および 1640 cm^{-1} 付近) に由来するピークが見られる。一方、PBO(HAB-OBC) の FT-IR スペクトルでは、これらのアミド結合に由来するピークが消失し、PBO に特徴的なピークが 815、1050、および 1460 cm^{-1} 付近に見られる [11]。このことから熱処理による PHA から PBO への転化が確認できる。またシリカハイブリッド膜においては、1000~1150 cm^{-1} 付近に Si-O-Si 結合に由来するピークが見られ [12]、また、シリカ含有量の増加とともにピーク強度が増大していることから、製膜過程での熱処理により、ゾルーゲル反応が十分に進行した事が分かる。

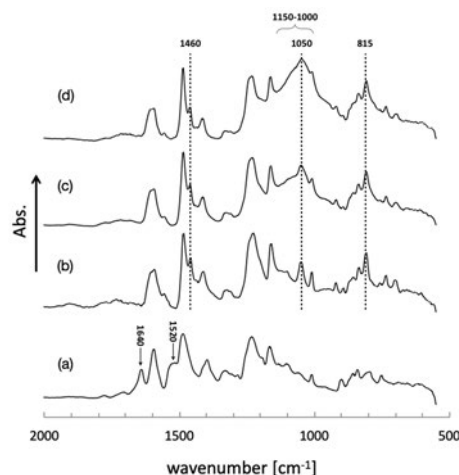


Fig.1 FT-IR spectra of (a) PHA(HAB-OBC) and PBO(HAB-OBC)-silica hybrid membranes prepared at 400 °C; SiO₂ = (b) 0 wt%, (c) 10 wt%, (d) 20 wt%.

空気雰囲気下にて TGA 測定を行い、800 °C での焼成残渣からシリカ含有量を算出した結果、いずれのサンプルも所定量のシリカを含有していることが分かった。また、5% 重量減少温度 (T_d^5) はシリカ含有量の増加とともに上昇し、シリカとのハイブリッド化による耐熱性の向上が確認された。

次に、種々の熱処理条件にて作製した PBO(HAB-OBC)ベースポリマー膜について密度測定を行い、得られた密度から自由体積分率 (FFV) を算出した。これまでに報告した他の PBO 系と同様に [9, 13]、最終熱処理温度の上昇に伴う FFV の増加が確認できた。これは、熱処理温度の上昇とともに高分子鎖の再配列が促進され、自由体積空孔の増大を生じたためと推察される [14]。

3.2. PBO(HAB-OBC)–シリカハイブリッド膜の気体輸送特性

各サンプルについて気体透過測定を行い、次式より気体透過係数 P [Barrer] を算出した [15]。

$$P = \left[\frac{273}{T} \cdot \frac{V}{A} \cdot L \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{76} \cdot \frac{dp}{dt} \right] \times 10^{10} \quad (1)$$

ここで、 T [K] は測定温度、 V [cm^3] は低压側体積、 A [cm^2] は透過面積、 L [cm] は膜厚、 p [cmHg] は測定圧力、 dp/dt [cmHg/s] は透過速度である。得られた各サンプルの気体透過係数を Table 1 に示す。いずれのサンプルも熱処理温度の上昇と共に気体透過性が向上した。これは熱処理温度の上昇に伴う FFV の増加に起因する。また、ハイブリッド膜においては、シリカ含有量の増加と共に気体透過性が向上した。これはポリマー–シリカ界面領域での新たな自由体積空孔の形成によるものと推察される [16]。

Table 1 Gas permeability coefficients of PBO(HAB-OBC) – silica hybrid membranes

Preparation temperature [°C]	Alkoxysilane	Silica content [wt%]	P [Barrer]				
			CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	He
400	TEOS	0	2.3	0.40	0.049	0.032	7.1
		10	3.8	0.58	0.077	0.048	9.6
		20	27	3.6	0.61	0.40	33
420	TEOS	0	11	1.6	0.27	0.22	16
		10	27	3.8	0.65	0.50	28
		20	66	8.4	1.5	1.1	56
450	TEOS	0	87	12	2.3	2.3	55
		10	155	21	4.1	3.9	83
		20	298	37	7.9	6.3	136

Table 2 Gas selectivities of PBO(HAB-OBC) – silica hybrid membranes

Preparation temperature [°C]	Alkoxysilane	Silica content [wt%]	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$	$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{He}/\text{CH}_4)$
			400	-	0	73
400	TEOS	10	79	7.5	49	198
		20	67	6.0	44	82
		420	-	0	49	6.2
420	TEOS	10	55	5.9	41	57
		20	60	5.6	44	51
		450	-	0	39	5.2
450	TEOS	10	40	5.1	38	21
		20	46.6	4.7	38	21

得られた気体透過係数より、各種気体の組み合わせにおける分離係数 ($\alpha(A/B)$) を算出した (Table 2)。ベースポリマーに着目した場合、いずれのサンプルおよび気体種においても、最終熱処理温度の上昇と共に気体分離性は低下し、一般的な高分子系気体分離膜と同様に、trade-offの相関を示した。これに対し、ハイブリッド膜のCO₂/CH₄分離においては特異的な挙動を示した。各サンプルのCO₂透過係数 P(CO₂)と $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ との相関を Fig. 2 に示す。いずれのサンプルもシリカ含有量の増加と共にP(CO₂)が上昇するが、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ はほぼ維持され、CO₂/CH₄分離における上限境界線を横切る方向に変化した。これはポリマー-シリカ界面領域

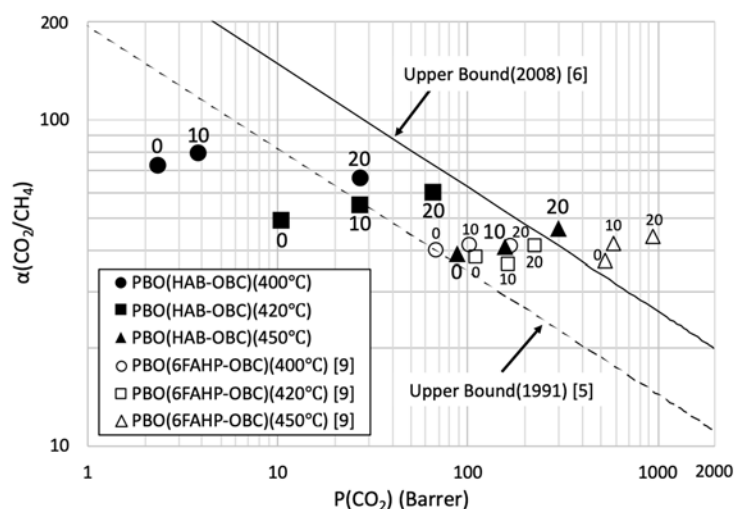


Fig. 2 CO₂/CH₄ selectivity ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) of PBO(HAB-OBC) – silica hybrid membranes plotted against CO₂ permeability coefficient (P(CO₂)); attached number represents the silica content (wt%) in the membrane.

での、CO₂/CH₄分離に有効な分子ふるい効果を発現する新たな自由体積空孔の形成によるものと考えられ、シリカとのハイブリッド化により、優れた CO₂/CH₄分離性を発現することが分かった。また、既報の PBO(6FAHP-OBC)–シリカハイブリッド膜 [9] と比較した場合、PBO(HAB-OBC)–シリカハイブリッド膜は最終熱処理温度の上昇に伴う P(CO₂)の増加が顕著であり、最終熱処理温度およびシリカ含有量を適宜選択することで、気体透過・分離性を広範囲で制御可能な特性を有することがわかった。

4. 結論

ゾルーゲル法を適用して新規な PBO(HAB-OBC)–シリカハイブリッド膜を作製し、その気体透過・分離性を評価した。PBO(HAB-OBC)およびそのシリカハイブリッド膜の気体透過性は、熱処理温度の上昇とともに向上した。これは、熱処理温度の上昇に伴う FFV の増加に起因していた。また、ハイブリッド膜においては、シリカ含有量の増加とともに気体透過性が向上した。これはポリマー–シリカ界面領域での新たな自由体積空孔の形成によるものと考えられる。特に CO₂/CH₄分離性においては、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ がシリカ含有量の増加とともに上限境界線を横切る方向に変化し、ポリマー–シリカ界面領域で形成される自由体積空孔が、CO₂/CH₄分離に有効な分子ふるい効果を発現することが示唆された。以上、PBO(HAB-OBC)–シリカハイブリッド膜は、高い耐熱性を有し、また、優れた CO₂/CH₄分離性を有することから、今後、高性能・高効率気体分離膜への実用化が期待される。

【参考文献】

- [1] International Energy Agency, *Key World Energy Statistics 2019* (2019).
- [2] United Nations, *UN General Assembly, A/RES/70/1* (2015).
- [3] Y. Wang, L. Zhao, A. Otto, M. Robinius, D. Stolten, *Energy Procedia*, **114**, 650-665 (2017).
- [4] Zhang Y, Sunarso J, Liu S, Wang R, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **12**, 84-107 (2013).
- [5] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165-185 (1991).
- [6] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).
- [7] A. Kushwaha, M. E. Dose, Z. P. Smith, S. Luo, B. D. Freeman, R. Guo, *Polymer*, **78**, 81-93 (2015).
- [8] T. Suzuki, M. Takenaka, Y. Yamada, *J. Membr. Sci.*, **521**, 10-17 (2017).
- [9] T. Suzuki, Y. Otsuki, *Polym. J.*, **50**, 177-186 (2018).
- [10] Y. Oishi, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **20**, 703-704 (1987).
- [11] M. Calle, Y. M. Lee, *Macromolecules*, **44**, 1156-1165 (2011).
- [12] C. Hibshman, C. J. Cornelius, E. Marand, *J. Membr. Sci.*, **211**, 25-40 (2003).
- [13] T. Suzuki, A. Saito, *Polym. J.*, **51**, 1037-1044 (2019).
- [14] H. Wang, TS. Chung, *J Membr Sci.*, **385-6**, 86-95 (2011).
- [15] S. Miyata, S. Sato, K. Nagai, T. Nakagawa, K. Kudo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3933-3944 (2008).
- [16] S. Japip, H. Wang, Y. Xiao, TS. Chung, *J Membr Sci.*, **467**, 162-174 (2014).

Synthesis and gas transport properties of novel polybenzoxazole – silica hybrids

Kousuke Toyoyama, Tomoyuki Suzuki* (Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, JAPAN)

*Tel & Fax: +81-75-724-7803, E-mail: suzuki@kit.ac.jp