

(京工繊大院・工) ○鈴木智幸

【諸言】 芳香族ポリイミド (PI) は、剛直な分子骨格および高い共有結合エネルギーに起因して、耐熱性、機械的特性などに優れた高分子材料である。また、高い気体透過・分離性を有することから、高性能気体分離膜への応用が期待されている [1]。本研究では、メチル置換基数の異なるフェニレンジアミンモノマーを用いて PI を合成するとともに、PI-シリカ (SiO_2) ハイブリッド膜を作製し、フェニレンジアミンモノマー種の違いおよびシリカとのハイブリッド化が、気体透過・分離性に及ぼす影響について検討した。

【実験】 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) を *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に溶解した後、置換フェニレンジアミンモノマー (2MPDA, 3MPDA, または 4MPDA (Figure 1)) を加えて攪拌した。この反応溶液にプロピオン酸無水物およびトリエチルアミンを加えて化学イミド化を行った後、エタノール中に投入して PI 固体を回収、乾燥した。この PI 固体を再溶解し、シランカップリング剤として (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTTrEOS) を加え、その後、tetraethoxysilane (TEOS) と 1N 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た後、加熱処理温度 250°C にてゾル-ゲル反応を行い、PI-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、熱重量測定、および気体透過測定 (透過気体; CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、He) を行った。

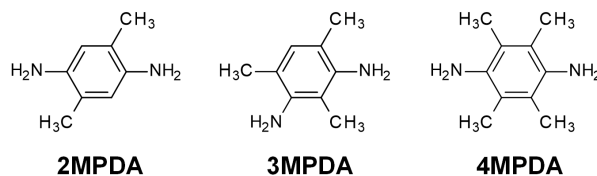


Figure 1 Molecular structure of phenylenediamine monomers.

【結果と考察】 FT-IR 測定より、化学イミド化によるイミド化の進行、ならびに加熱処理によるゾル-ゲル反応の進行を確認した。各サンプルについて熱重量測定を行った結果、いずれのサンプルも所定量のシリカが含まれていた。また、シリカ含有量の増加とともに熱分解温度が上昇し、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。

気体透過測定を行い、気体透過係数 (P) および各種気体の組み合わせにおける分離係数 (α) を算出した。一例として、 CO_2 透過係数 ($P(\text{CO}_2)$) と CO_2/CH_4 分離係数 ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) との相関を Figure 2 に示す。ベースポリマーの $P(\text{CO}_2)$ を比較した場合、PI(6FDA-4MPDA) が最も高い値を示し、メチル置換基数の増加に伴う自由体積分率の増加が示唆された。また、いずれのサンプルもシリカとのハイブリッド化により、 $P(\text{CO}_2)$ をほぼ維持したまま $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 値が増加した。特に PI(6FDA-2MPDA)-シリカ ($\text{SiO}_2 = 20 \text{ wt}\%$) および PI(6FDA-4MPDA)-シリカ ($\text{SiO}_2 = 10, 20 \text{ wt}\%$) ハイブリッド膜では、2008 年時点の CO_2/CH_4 分離における上限境界線 [2] を越える高い値を示した。これらの結果から、PI-シリカハイブリッド膜は、メチル置換基数の増加に伴い気体透過性が向上するとともに、シリカとのハイブリッド化により、ポリマー-シリカ界面領域に CO_2/CH_4 分離に有効なサイズの自由体積分空孔が形成されることが示唆された。

【参考文献】

- [1] T. Suzuki, Y. Yamada, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **44**, 291-298 (2006).
 [2] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).

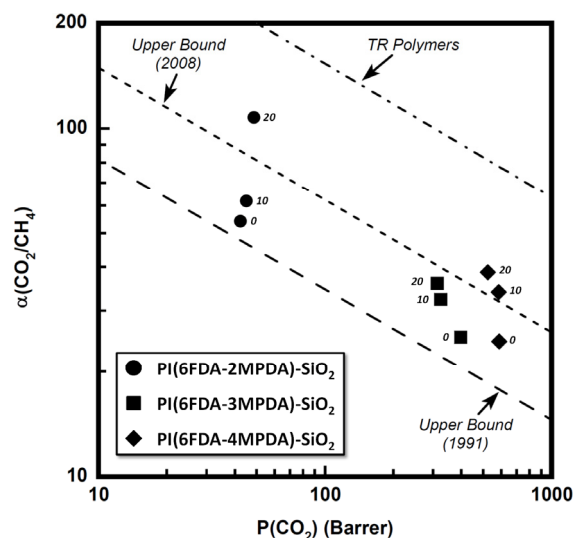


Figure 2 Ideal CO_2/CH_4 selectivity of PI – SiO_2 hybrid membranes plotted against CO_2 permeability coefficient; attached number represents SiO_2 content (wt%) in the membrane.