

(首都大院・都市環境)○今井綾乃、三上寛翔、田中学、山登正文、川上浩良

【緒言】

CO₂分離膜の実用化には、既存高分子材料では達成が困難である超高気体透過性の実現が求められている。当研究室では、シリカナノ粒子表面に剛直な有機分子を修飾した表面修飾シリカナノ粒子を高分子膜中に添加し、ナノ粒子間に透過パスを形成させることで、高い気体透過性の実現可能であることを報告してきた(Fig. 1)。またシリカナノ粒子の形状を球状粒子ではなく、パールネックレス状粒子を用いることで、膜内において透過パスの連続性を向上させ、非常に高い気体透過特性の実現に成功している。

本研究では、シリカナノ粒子の表面修飾構造を変えることで、透過パスを拡張や粒子間の凝集/分散状態を制御できるのではないかと考えた。表面修飾構造にはアミノ基、メチル基、カルボキシル基といった、極性の異なる官能基を選択した。また、固有微細孔性高分子 (Polymer of Intrinsic Microporosity: PIM-1) と表面修飾構造の異なるシリカナノ粒子を複合化させることで、末端官能基が気体透過に及ぼす影響を評価した。

【実験】

PIM-1 は重縮合により合成し、¹H-NMR, GPC 測定により構造同定した。3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)および3,5-ジアミノ安息香酸(DABA)で修飾されたパールネックレス状粒子(G1P-NP)に対し、3,5-ジアミノ安息香酸(DABA)、3,5-ジメチル安息香酸(DMBA)、あるいはテレフタル酸(TPA)を修飾して、異種表面修飾シリカナノ粒子 G2DABA、G2DMBA、G2TPA をそれぞれ得た(Fig. 2)。粒子合成の確認はFT-IR、TGA を用いた。複合膜は、表面修飾シリカナノ粒子を PIM-1 に添加し、溶媒キャスト法により製膜した。膜の気体透過測定は、He, N₂, O₂, CO₂, CH₄ に対し 35°C、76 cmHg の条件で行った。¹²⁹Xe NMR 測定は、耐圧 NMR 管に短冊状の膜試料を充填させ、真空引きを十分に行った後、所定圧の Xe ガス導入し測定した。

【結果・考察】

全複合膜の気体透過係数は、粒子濃度依存的に上昇した(Fig. 3)。またシリカナノ粒子表面構造の違いによって、複合膜の気体透過係数の値は大きく変化し、末端官能基が気体透過に影響を与えていることが示唆された。G2DABA と G2DMBA の拡散係数は G2TPA の拡散係数と比べて高い値を示したことから、ブランチ構造は気体透過パス形成に有効に働いていることを示唆した。

Xe NMR から観測された複合膜で得られたピークをローレンツ関数で波形分離すると、二種の関数に分離された。一つは PIM-1 単独膜由来のピークと帰属され、残り二つが粒子添加により現れたピークと断定した。つまり、ナノ粒子は複合膜内に Xe が収着できる新たな空間を形成させ、気体はその空間を透過することで、単独膜より高い透過性を示したと考えられる。



Fig.1 Strategy for high gas permeation membranes.

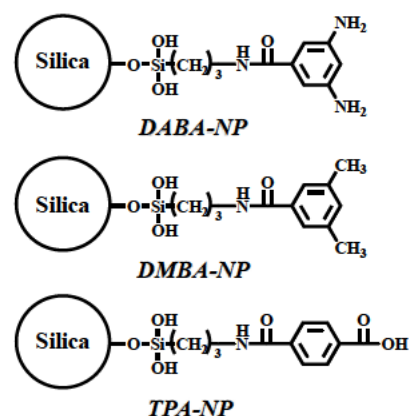


Fig.2 Structure of surface-modified silica nanoparticles.

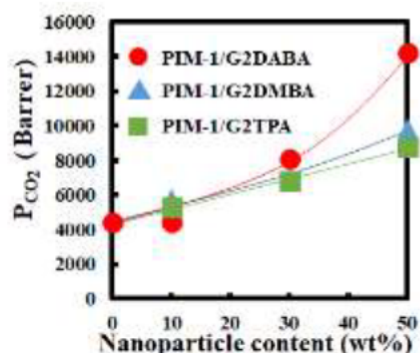


Fig.3 Gas permeability of composite membranes using various surface-modified silica nanoparticles.