

氏名	み き ま さ こ 三 木 真 湖		
本籍（国籍）	京都府		
学位の種類	博士（工学）		
学位記番号	工 第47号		
学位授与年月日	平成26年3月24日		
学位授与の要件	学位規則 第5条第2項該当 論文博士		
学位論文 題目	<b>Study on the structure-property relationship of hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes</b> (多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜の構造と 特性に関する研究)		
学位 審査委員	主査 教授	大石 好行	
	副査 教授	清水 健司	
	副査 准教授	平原 英俊	
	副査 客員教授	山田 保治	

## 論文内容の要旨

In recent years, a large number of researches on polymeric membranes for CO<sub>2</sub> separation have been conducted because membrane is a key technology for gas separation with high performance and low cost. Especially CO<sub>2</sub> separation membrane is expected to develop the alternative energy source of fossil fuel and to solve global warming through Carbon dioxide Capture and Storage (CCS). Aromatic polyimides have been of particular interest in gas separation membranes because of their excellent mechanical and thermal properties, and high gas permeability and selectivity. Almost all polyimides are linear polyimides, and there is very few research on gas separation of hyperbranched polyimides (HBPI). HBPIs can be also synthesized from the polymerization reaction of a dianhydride monomer and a triamine monomer.

Organic-inorganic hybrid materials have been extensively studied because the newly combined materials offer the advantages of both properties of a polymer (e.g., flexibility, dielectricity, ductility, and processability) and an inorganic material (e.g., rigidity, thermal stability). Synthesizing polyimide-silica hybrid materials and investigating their physical and gas transport properties have also received much attention.

In this study, HBPI-silica hybrid membranes with various structures were prepared and their physical and gas transport properties were investigated to clarify the structure-property relationship and gas transport mechanism.

In Chapter 2, HBPI membranes with various structures were prepared using four kinds of dianhydride monomers; pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA), and 4,4'-oxidiphthalic anhydride (ODPA) and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy)benzene (TAPOB) by polycondensation reaction of  $A_2 + B_3$  monomer system. 6FDA based HBPI membranes demonstrated the highest gas permeability and relatively high  $CO_2/CH_4$  selectivity due to the high fractional free volume (FFV) and the appropriate pore size.

In Chapter 3, the effect of the degree of terminal modification was investigated. A part of the molecular terminals of HBPIs were modified with a silane coupling agent to enhance the compatibility between HBPI and silica, and thereby to improve the dispersibility of silica element. The mobility of HBPI molecular chains decreased in the rubbery region and the free volume holes of HBPI increased in the glassy region with increasing the degree of modification. Consequently, the gas permeability coefficients of HBPI-silica hybrid membranes increased with increasing the degree of modification.

In Chapter 4, dianhydride-terminated (DA-) and amine-terminated (AM-) HBPI-silica hybrid membranes were prepared and their physical and gas transport properties were investigated to clarify the influence of molecular terminal groups. The gas permeability coefficient of the pristine AM-HBPI without silica was higher than that of pristine DA-HBPI. In addition, the gas permeability and  $CO_2/CH_4$  permselectivity of DA- and AM-HBPI-silica hybrid membranes increased with increasing silica content. Especially,  $CO_2/CH_4$  permselectivity of AM-HBPI-silica hybrid membranes remarkably increased with increasing silica content. This behavior was probably due to the characteristic distribution and interconnectivity of free volume holes created by the incorporation of silica and the high affinity of hydroxyl groups remaining in the silica domain to  $CO_2$ .

In Chapter 5, asymmetric HBPI-silica hybrid membranes were prepared and their physical and gas transport properties were investigated, comparing with those of symmetric HBPI-silica hybrid membranes. Asymmetric HBPI was more linear than symmetric HBPI because the degree of branching was low. The dispersibility of silica components in asymmetric HBPI-silica hybrids was not as fine as in symmetric HBPI-silica hybrids. As a result, the long and tortuous diffusion path formed by hybridization with silica caused decreasing of gas permeability.

In Chapter 6, the gas transport mechanism in HBPI-silica hybrid membranes was discussed. The structures of HBPI-silica hybrid membranes are different depending on the preparation method (hybrid or composite) and the silica source (sol-gel reaction or colloidal silica). The gas transport could occur through the porous silica network derived from sol-gel reaction having a molecular sieving effect and/or through the narrow

interfacial region between silica components and organic matrix. Therefore, It is concluded that the high permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> permselectivity in HBPI-silica hybrid membranes were controlled by the narrow interfacial region and the pore size of silica network.

In Chapter 7, nanostructures of HBPI-silica hybrids were examined by several methods to clarify the gas transport mechanism. From the relationship between FFV and gas diffusivity, it was confirmed that the larger the FFV was, the larger diffusion coefficient was. The diffusion path was found to be formed inside silica domain of the HBPI-silica hybrid membranes from the measurements of nitrogen adsorption isotherms, wide angle X-ray diffractometry (WAXD), and positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). The linear correlation was found between the *d*-spacing determined from WAXD and the average diameter of free volume holes estimated from PALS.

Finally, in Chapter 8, the influence of the molecular structure on the stability of gas transport property of polyimide-silica hybrid membranes treated with CO<sub>2</sub> gas was investigated. 6FDA based polyimides have relatively high stability of gas transport property even after CO<sub>2</sub> treatment. Hybridization with silica was also effective to stabilize against CO<sub>2</sub> treatment.

In this thesis, several types of HBPI-silica hybrid membranes were prepared and their physical and gas transport properties were investigated, and the structure-property relationship of hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes was elucidated. The high permeability and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> permselectivity in HBPI-silica hybrid membranes resulted from the high FFV and the characteristic hyperbranched and hybrid structures. In addition, the gas transport mechanism in HBPI-silica hybrid membranes was proposed.

## 論文審査結果の要旨

芳香族ポリイミドは機械特性および熱特性等に優れた高性能・高機能材料であり、気体分離膜の分野においても高い気体透過性と高い分離選択性が期待される有用な高分子材料として注目されている。今日、芳香族ポリイミドのさらなる高性能化を目指して、多分岐ポリイミド (HBPI) /シリカハイブリッドが開発され、シリカ含有量の増大とともに、気体透過性とCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離特性の両方が向上する極めて特異な現象が報告されている。しかし、ハイブリッド膜の構造と特性の相関および気体透過メカニズムに関しては未だ明らかにされていない。

本論文では、テトラカルボン酸二無水物 (A<sub>2</sub>) とトリアミン (B<sub>3</sub>) の重合で得られる多分岐ポリアミド酸の末端官能基をシランカップリング剤で修飾した後に、テトラメトキシシラン (TMOS) のゾル-ゲル反応により種々の構造を有するHBPI/シリカハイブリッド膜を作製し、その諸特性および気体輸送特性を測定し、構造

と特性の相関および気体輸送メカニズムを解明することを目的としている。HBPI/シリカハイブリッドは、HBPI、シリカ成分およびその界面領域から構成されていることから、HBPIの化学構造の影響、HBPI/シリカ界面の影響、シリカ成分の形態の影響およびナノ構造の影響について詳細に検討している。

まず、テトラカルボン酸二無水物 ( $A_2$ ) とトリアミン ( $B_3$ ) の組み合わせにより様々な化学構造を有するHBPIを合成し、諸特性および気体輸送特性を検討している。その結果、トリフルオロメチル基を有する酸二無水物から得られる多分岐ポリイミドでは、かさ高いトリフルオロメチル基のために自由体積分率 (FFV) が大きくなり、気体透過係数が大きくなること、また $CO_2/CH_4$ ガス分離に適した空隙サイズが形成されることを明らかにしている。

次に、HBPIとシリカの親和性を向上させシリカ成分が良好に分散するように、シランカップリング剤によるHBPI末端官能基の修飾率の影響について検討しており、末端修飾率の増大に伴って高分子鎖間のパッキングが疎になるためFFVが増大し、気体透過係数が高くなることを見いだしている。

HBPIとシリカ成分が共有結合などで結ばれたハイブリッドでは、シリカ成分が良好に分散するのに対し、これら二成分の間にほとんど相互作用がないコンポジットでは、シリカ成分が凝集することが懸念される。また、シリカ成分として、非晶質でナノサイズの空隙を有するゾル-ゲル法で合成したシリカを用いた場合と緻密な構造を有するコロイダルシリカを用いた場合とでは、複合体の特性に大きな差異が生ずる。そこで、複合化手法とシリカ成分の形態を変えてHBPI/シリカ複合体を作製し、その諸特性を比較することにより気体透過メカニズムを考察している。光透過性および熱特性については複合化手法が大きく影響し、ハイブリッド化の方がシリカ成分導入の効果がより大きくなる。一方、気体輸送特性についてはシリカ成分の形態が大きく影響し、ゾル-ゲル法によってシリカ成分を導入した場合に気体輸送特性と $CO_2/CH_4$ 分離特性の両方が向上することを見いだしている。

また、HBPI/シリカハイブリッドのナノ構造と気体輸送特性の関係をより詳しく検討しており、広角X線回折から得た面間隔および陽電子消滅・空孔計測から求めた空隙径が小さくなるにしたがって $CO_2/CH_4$ 分離特性が高くなることから、HBPI/シリカハイブリッド膜における気体輸送メカニズムについては、ポリイミドとシリカの界面に新たに形成された拡散経路および分子ふるい機能を有するアモルファスシリカ内部をガスが透過していると考察している。

以上のように、本論文では、HBPI/シリカハイブリッド膜を作製して、その構造と諸特性および気体輸送特性の相関を詳細に検討し、HBPI/シリカハイブリッド膜における高い気体透過性と高い $CO_2/CH_4$ 分離特性が、高いFFVと特徴的な多分岐構造およびハイブリッド構造に起因することを明らかにしており、HBPI/シリカハイブリッド膜における気体輸送メカニズムを提案している。このことはガス分離膜の

分子設計，合成および特性解析に関して有益な知見を与えるものである。  
よって，本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

### 原著論文名（3編）

- 1) Structure-Property Relationships of Hyperbranched Polyimide-Silica Hybrid Membranes with Different Degrees of Modification, M. Miki, T. Suzuki, Y. Yamada, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 130, No. 1, 54-62 (2013).
- 2) Physical and Gas Transport Properties of Asymmetric Hyperbranched Polyimide-Silica Hybrid Membranes, M. Miki, Y. Ishikawa, M. Haraguchi, Y. Yamada, *Journal of Membrane and Separation Technology*, Vol. 2, 219-230 (2013).
- 3) Synthesis and Gas Transport Properties of Hyperbranched Polyimide-Silica Hybrid/Composite Membranes, M. Miki, H. Horiuchi, Y. Yamada: *Polymers*, Vol. 5, 1362-1379 (2013).