

Study on the structure-property relationship of hyperbranched polyimide-silica hybrid membranes (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)

岩手大学大学院工学研究科フロンティア物質機能工学専攻 三木真湖

芳香族ポリイミドは機械的、熱的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気体透過性と高分離選択性が期待される有用な材料として注目されている。鈴木らは芳香族ポリイミドの更なる高性能化を目指し、多分岐ポリイミド (HBPI) - シリカハイブリッド (Figure 1) を合成し、その諸特性評価を行ってきた^[1]。その結果、一般的な気体分離膜では気体透過係数が上昇すると分離性が低下するといういわゆるトレードオフの関係が見られる^[2]のに対し、HBPI-シリカハイブリッド膜ではシリカ含有量の増大とともに、気体透過性とCO₂/CH₄分離性の両方が上昇する極めて特異な現象が見られることが明らかとなった。しかしながら現時点ではその現象が捉えられているのみであり、構造と特性との相関および気体透過メカニズムに関する系統的な研究には至っていない。そこで本研究では、種々の構造を有するHBPI-シリカハイブリッド膜を調製し、その諸特性および気体輸送特性を測定し、構造と特性との相関関係および気体輸送メカニズムを検討した。HBPI-シリカハイブリッドは、HBPIマトリックス、シリカ成分およびその界面領域で構成されていることから、本論文では、HBPIベースポリマーの構造の影響を第2章～第5章で、HBPI-シリカ界面の影響を第3章と第6章で、また、シリカ成分の形態の影響を第6章で検討した。さらに、第7章ではナノ構造と気体輸送特性との関係、第8章ではCO₂処理がHBPI-シリカハイブリッド膜に及ぼす影響についても検討した。

第2章では、HBPIの基本構造と気体輸送特性との関係について検討した。A₂+B₃型のHBPIの合成では、酸二無水物 (A₂) とトリアミン (B₃) の選択・組み合わせにより様々な構造を有するHBPIを合成することができる。そこで4種の異なる酸二無水物を用いてHBPIを合成し、諸特性及び気体輸送特性を検討した結果、トリフルオロメチル基を含有する6FDA系多分岐ポリイミドでは嵩高いトリフルオロメチル基の効果で自由体積分率 (FFV) が大きくなり気体透過係数が大きくなること、また、CO₂/CH₄分離に適したサイズの空隙が形成されることが明らかとなった。

第3章では、末端修飾率の影響について検討した。HBPI-シリカハイブリッドの合成では、HBPIとシリカと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、HBPI末端の一部をシランカップリング剤で修飾している。実験結果から、修飾したHBPI分子鎖末端のうちシリカ成分と結合していない分子鎖末端同士では部分的に架橋反応が進行し、HBPI分子鎖が相互に束縛しあうことが示唆された。その結果、ゴム領域では末端修飾率の増大に伴うHBPI分子鎖の運動性の低下が観測された。一方、ガラス領域では末端修飾率の増大に伴って高分子鎖間のパッキングがルーズになるためFFVが増大し、気体透過係数が上昇した。

第4章では、HBPI末端基の影響について検討した。A₂+B₃型のHBPIの合成では酸二無水物とトリアミンのモル比を調製することで酸無水物末端 (DA-) HBPIとアミン末端 (AM-) HBPIを任意に合成することができる。実験結果から、AM-HBPIは分子鎖が剛直で高い気体輸送特性を示すことが明らかとなった。これは、AM-HBPIがDA-HBPIに比べて分岐ユニットを多く含み、また、分子鎖末端のアミノ基が水素結合を形成するためと考えられる。また、AM-HBPI-シリカハイブリッド膜ではシリカ含有量の増大とともにCO₂/CH₄分離性が著しく向上したことから、AM-HBPI-シリカハイブリッド中に形成された新たな空隙と吸着サイトが、CO₂/CH₄分離により適したサイズであると考えられる。

第5章では、非対称型HBPIと対称型HBPIとの比較を行った。非対称構造を有する直鎖状ポリイミドでは、剛直で屈曲した分子構造と立体障害のため、ガラス転移温度が高くなることが知られている。一般に、ガラス転移温度の高いポリマーは気体透過性が高いことがわかっていることがか

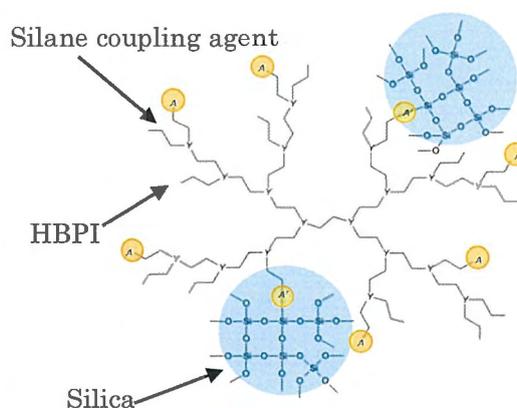


Figure 1 A schematic image of the HBPI-silica hybrid.

ら、HBPIにおいても非対称構造の導入が気体透過性の増大につながることを期待される。動的粘弾性測定 (DMA) から非対称型HBPIベースポリマーは対称型HBPIベースポリマーよりも剛直であり、非対称型HBPIの気体透過性の方が高い結果が得られた。一方、シリカ導入の効果は非対称HBPI-シリカハイブリッドでは得にくく、シリカ含有量が増大しても気体透過係数の上昇はほとんど見られないことがわかった。これは、非対称型HBPIではトリアミンの3つのアミノ基の反応性が異なるためHBPIの直線性が高く、シリカ成分が対称型HBPI-シリカハイブリッドほど良好に分散できず凝集し、シリカ導入によって形成された新たな拡散パスは曲がりくねって距離の長い拡散パスとなり、結果的に透過係数の上昇につながらないためと考えられる。

第6章では、HBPI-シリカ界面とシリカ成分の形態の影響について検討した。HBPIとシリカ成分との複合化では、両方の特徴を最大限に発揮させるために、シリカ成分をより小さなサイズで良好に分散させる必要がある。HBPIとシリカ成分が共有結合などの強い化学結合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の凝集が懸念される。また、シリカ成分として緻密な構造をもつコロイダルシリカを用いた場合と、非晶質でナノサイズの空隙を有するゾルゲル法シリカを用いた場合では、複合体の特性に大きな差異が生ずると考えられる。そこで、本章では複合化手法とシリカ成分の形態を変えた種々の多分岐ポリイミド-シリカ複合体を調製してその諸特性を測定し、気体透過メカニズムを考察した。その結果、光透過性および熱的特性については複合化手法が大きく影響し、コンポジット化よりも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ことが明らかとなった。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、テトラメトキシシラン (TMOS) を用いてゾルゲル法によってシリカ成分を導入した場合のみ気体輸送特性とCO₂/CH₄分離性の両方が上昇することが明らかとなった。得られた結果から、HBPI-シリカハイブリッド膜中における気体輸送メカニズムとして、①ゾルゲル法によってシリカ成分を導入した系では、透過ガスはポリイミドとシリカとの界面に新たに形成された拡散パス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透過する、②コロイダルシリカ系では、透過ガスはポリイミドとシリカとの界面に形成された拡散パスを透過することはできるが、ち密な構造のコロイダルシリカ内部を透過することはできない、と考察した (Figure 2)。

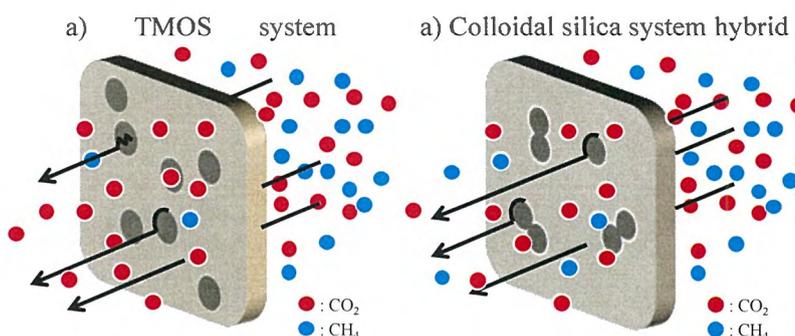


Figure 2 A schematic image of gas transport mechanism through the a) TMOS system and b) colloidal silica system HBPI-silica hybrid membranes.

第7章では、HBPI-シリカハイブリッドのナノ構造と気体輸送特性との関係をより詳しく検討した。ゾルゲル法によってシリカ成分を導入した場合、非晶質なシリカ内部およびポリイミド-シリカ界面に新たな拡散パスが形成されることが示唆された。また、広角X線回折 (WAXD) から得た d -spacingおよび陽電子消滅・空孔計測 (PALS) から求めた空隙径が小さくなるにしたがってCO₂/CH₄分離性が高くなったことから、HBPI-シリカハイブリッド膜が分子ふるい機能を有する膜であることが示唆された。

第8章では、HBPI-シリカハイブリッドのCO₂による可塑化に対する耐性について検討した。その結果、多分岐構造およびシリカ成分の導入が可塑化を抑制すること、また、6FDA系HBPIではCO₂処理後も比較的良好な気体輸送特性を維持することが示された。

以上、本論文では種々のHBPI-シリカハイブリッドを調製し、その構造と諸特性および気体輸送特性との関係を詳細に検討した。HBPI-シリカハイブリッド膜における高気体透過性と高CO₂/CH₄分離性は、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が明らかとなった。

【参考文献】

- [1] T. Suzuki, Y. Yamada, Physical and Gas transport Properties of Novel Hyperbranched Polyimide - Silica Hybrid Membranes, *Polymer Bulletin*, **53**, 139-146 (2005).
- [2] B. D. Freeman, Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes, *Macromolecules*, **32**, 375-380 (1992).