



Title	ポリイミド膜の構造と気体透過性との相関に関する研究
Author(s)	田中, 一宏
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075242
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

ポリイミド膜の構造と
気体透過性との相関に関する研究

1993年

田中一宏

目次

序論	1
第1章 CO_2 の収着・透過の2元収着・移動モデルによる解析	9
序	
1.1節 CO_2 の収着・透過に対する2元収着・移動モデルの適用	13
1.1.1 緒言	
1.1.2 実験	
1.1.3 結果と考察	
1.1.4 結言	
1.2節 CO_2 ガスの収着・透過に対する収着 CO_2 の可塑化効果	25
1.2.1 緒言	
1.2.2 実験	
1.2.3 結果と考察	
1.2.4 結言	
1.3節 CO_2 の収着・透過と他の諸物性値との相関	38
1.3.1 緒言	
1.3.2 結果と考察	
1.3.3 結言	
結論	48
参考文献	49
第2章 気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響	52
序	
2.1節 CO_2 の収着・透過特性に及ぼす高次構造の影響	54
2.1.1 緒言	
2.1.2 実験	
2.1.3 結果	
2.1.4 考察	
2.1.5 結言	
2.2節 気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響	68
2.2.1 緒言	
2.2.2 実験	
2.2.3 結果と考察	

2. 2. 4 結言	
結論	77
参考文献	78
第3章 気体透過性及び選択性に及ぼす一次構造の影響	80
序	
3. 1節 BPD A系ポリイミド膜の気体透過性及び選択性 に及ぼすジアミン構造の影響	83
3. 1. 1 緒言	
3. 1. 2 実験	
3. 1. 3 結果と考察	
3. 1. 4 結言	
3. 2節 含フッ素ポリイミド膜の気体透過性及び選択性 に及ぼす一次構造の影響	96
3. 2. 1 緒言	
3. 2. 2 実験	
3. 2. 3 結果と考察	
3. 2. 4 結言	
3. 3節 メチル置換フェニレンジアミンから得られるポリイミド膜 の気体透過性及び選択性に及ぼすメチル基の効果	115
3. 3. 1 緒言	
3. 3. 2 実験	
3. 3. 3 結果	
3. 3. 4 考察	
3. 3. 5 結言	
3. 4節 ベンゾフェノン基含有ポリイミド膜の気体透過性及び 選択性に及ぼす光架橋の効果	123
3. 4. 1 緒言	
3. 4. 2 実験	
3. 4. 3 結果と考察	
3. 4. 4 結言	
3. 5節 ポリイミド膜と他の高分子膜との気体透過分離性能の比較	130
3. 5. 1 緒言	
3. 5. 2 考察	
3. 5. 3 結言	

結論	141
参考文献	144
 第4章 陽電子消滅法により評価したポリイミド膜の自由体積と 気体透過性との相関	 148
序	
4.1節 陽電子消滅法により評価した自由体積と 気体の拡散係数との相関	150
4.1.1 緒言	
4.1.2 実験	
4.1.3 結果と考察	
4.1.4 結言	
4.2節 ポリイミド膜におけるポジトロニウムの生成	160
4.2.1 緒言	
4.2.2 実験	
4.2.3 結果	
4.2.4 考察	
4.2.5 結言	
結論	167
参考文献	168
 総括	 170
 論文リスト	 176
 本研究で用いたポリイミドの一次構造	 179
 謝辞	 180

序論

膜分離法は、一般に、相変化を伴わないため、従来から行われている蒸留、吸収、吸着などの分離法に比べてエネルギー消費が少なく、操作が簡単で、装置がコンパクトであるなどの利点を持つ。その中で、精密濾過法、限外濾過法、逆浸透法、透析法、及び電気透析法に対しては、これまでに高性能の膜が種々得られており、微粒子の除去、果汁やタンパク質の分離濃縮、海水の淡水化、血液透析、及び食塩製造など多くの分野において実用化が進んでいる。しかし、気体分離やパーバレーション（浸透気化）の実用化は始まったばかりである。

気体分離用の膜素材として、パラジウム合金膜やセラミック膜が、それぞれ高純度 H_2 分離用及びウラン濃縮用といった特殊な用途において用いられているが、成形加工性に優れ軽量である高分子膜の方が多く用いられている。高分子膜による気体分離は、Table 1に示すような用途での利用が実施あるいは検討されている。

Table 1 気体分離膜の用途例

気体分離系*	用 途 例
H_2/N_2	アンモニア合成廃ガスからの H_2 の回収
H_2/CO	C_1 化学における合成原料ガスの調製
CO_2/CH_4	バイオガスの CH_4 濃縮 石油3次回収における CO_2 の回収
CO_2/N_2	煙道ガス等からの CO_2 の分離回収
O_2/N_2	燃焼用及び医療用 O_2 富化空気の製造 不活性 N_2 ガスの製造
He/CH_4	天然ガスからの He の濃縮分離
水蒸気	有機蒸気の脱水、脱湿

* 左側の成分が高透過成分

高分子膜は多孔質膜と非多孔質膜に分けられる。気体分子のサイズより十分に大きく、気体の平均自由行程よりも十分に小さな孔径の細孔を持つ多孔質膜において、気体は細孔内をKnudsen流となって透過する。このとき、透過速度は気体の分子量の $1/2$ 乗に反比例し、透過選択性は分子量の差により決まる。従って、分子量の差の大きな H_2/CO 系でも、選択性はたかだか3.7と低く、精度の良い分離はできない。一方、非多孔質膜では、気体はFig. 1に示す「溶解-拡散機構」により透過する。すなわち、

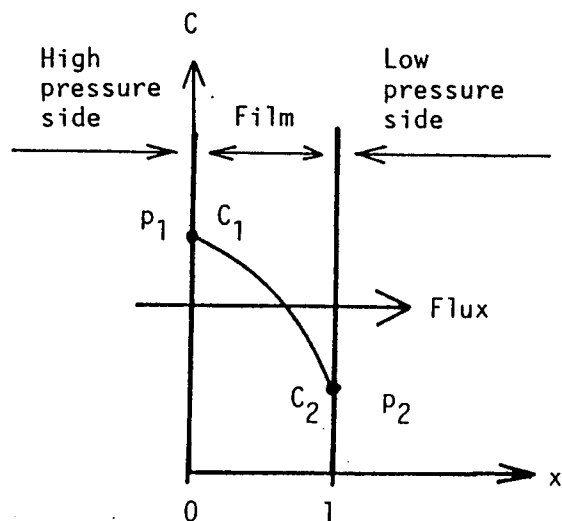


Fig. 1 Schematic illustration of gas permeation through a polymeric film.

気体分子は高分子膜の表面に溶解（収着）し膜中を拡散する。膜表面における透過分子（気体分子）の膜中濃度（ $C_1, C_2, [cm^3(STP) cm^{-3}]$ ）は、気相の圧力 p_1 及び p_2 と平衡にあり、次式で表される。

$$C_1 = S p_1 \quad (1)$$

ここで、 S は膜への気体の溶解度係数 $[cm^3(STP) cm^{-3} cmHg^{-1}]$ である。通常の条件では、下流側圧力はゼロか上流側圧力に比べてかなり小さく、 $C_1 \gg C_2$ である。透過分子は膜中の濃度勾配 (dC/dx) に従って拡散し、高压側から低压側へと透過する。膜中での拡散は Fick の第 1 法則に従う。¹⁾

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

ここで、 J は透過流束 $[cm^3(STP) cm^{-2} s^{-1}]$ 、 x は距離 $[cm]$ 、 D は膜中での気体分子の拡散係数 $[cm^2 s^{-1}]$ である。この式より次式が得られる。

$$J = \bar{D} C_1 / l \quad (3)$$

$$= \bar{D} S p_1 / l \quad (4)$$

ここで、 l は膜厚 $[cm]$ である。また、 $\bar{D}$ は次式で与えられる濃度平均拡散係数 $[cm^2 s^{-1}]$ である。

$$\bar{D} = \int_0^{C_1} D(C) dC / C_1 \quad (5)$$

一般に、膜を通る気体の透過量 $Q [cm^3(STP)]$ は、膜面積 $A [cm^2]$ と圧力差 $\Delta p (\approx p_1)$ 、透過時間に比例し、膜厚 $l [cm]$ に反比例する。

$$Q = J A \Delta t = P p_1 (A/l) \Delta t \quad (6)$$

比例係数 $P [cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}]$ は、膜の気体透過性を表す係数で、透過係数と呼ばれる。透過係数 P は、気体の種類及び高分子膜の種類に依存する。(4) と (6) 式の比較から、 P は次式のように、濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ と溶解度係数 S の積で表される。

$$P = \bar{D} S \quad (7)$$

2成分系の場合、透過選択性は、 A, B 各成分の透過係数 P_A 及び P_B の比で表される（理想分離係数と呼ばれる）。(7) 式から、 P 比は溶解度選択性 (S_A/S_B) と拡散選択性 ($\bar{D}_A/\bar{D}_B$) の積で表される。

$$\left(\frac{P_A}{P_B} \right) = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \cdot \left(\frac{\bar{D}_A}{\bar{D}_B} \right) \quad (8)$$

(7) 及び (8) 式のように、非多孔質膜における気体透過性は、気体の溶解性及び拡散性の両方に依存し、選択性は、気体による溶解性及び拡散性の差により決まる。

気体分離用の膜素材に要求される性能は、透過性（高透過成分の透過係数）と

透過選択性（高透過成分と低透過成分の透過係数の比、以後単に選択性と呼ぶことにする）である。Table 2に、 H_2/CO 、 O_2/N_2 、及び CO_2/CH_4 系における主な高分子膜の高透過成分の透過係数及び理想分離係数を示す。²⁻⁵⁾ いずれの気体分離系においても、透過性の大きな膜素材は低い選択性を示す傾向があり、一般に透過性と選択性は逆相関の関係にある。さらに、処理量を大きくする必要から、非対称膜及び中空糸膜への加工性も重要である。

Table 3にこれまでに実用化されたあるいは実用化が検討されている主な高分子膜素材を示す。⁶⁾

H_2 分離の場合、分子サイズの小さな H_2 と、分子サイズの大きな CO や CH_4 などの気体とを分けるため、他の気体分離系に比べて高い選択性が得られやすい。

Table 2 主な高分子膜の気体透過性及び透過選択性^{a)}

H_2/CO 系	P_{H_2}	P_{H_2}/P_{CO}
ポリスルホン	1.4	3.8
セルロースアセテート	1.3	3.7
ポリイミド("Kapton-II")	2.0	7.4
ポリ(スルホン-アミド)	1.5	18.5
ポリエステル("Dacron")	1.3	11.0
ポリイミド("Upilex-R")	1.0	12.5
O_2/N_2 系	P_{O_2}	P_{O_2}/P_{N_2}
ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)	7700	1.5
ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)	700	2.1
PDMS-PS-PHSブロック共重合体	340	2.1
PDMS-ポリカーボネートブロック共重合体	180	2.3
ポリ(4-メチルペンテン-1)	29	4.3
ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)	17	4.4
ポリスルホン	1.1	6.0
セルロースアセテート	0.7	3.4
CO_2/CH_4 系	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}
ポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)	1120	6.2
ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)	61	14
ポリスチレン	12	16
ポリスルホン	4.6	26
セルロースアセテート	5.5	28
ポリカーボネート	6.5	23
ポリメチルメタクリレート	0.3	57

a) 25~35℃。P: 10^{-10} [cm^3 (STP) $cm^{-1}s^{-1}cmHg^{-1}$]。
PS: ポリスチレン、PHS: ポリヒドロキシスチレン。""内は商品名。

これまで、製膜性が良好な汎用高分子の中で H_2 の選択性の比較的良いポリスルホン (PSF) 及びセルロースアセテート (CA) が、 H_2 分離用の膜素材として用いられてきた。しかし、これらの膜素材は耐熱性に乏しいという欠点がある。最近、ある種のポリイミド膜が H_2 分離膜として実用化された。⁷⁾このポリイミドは、特殊な有機溶媒に可溶で、非対称中空糸膜への成形加工が可能であり、また、PSF 及び CA よりも選択性がかなり高い。このポリイミドは耐熱性に優れ、 150°C 以上の高温でも使用可能で、特に、高温高压で操作される C_1 化学の H_2 分離プロセスに適した膜素材として注目されている。しかし、透過性が低い。高透過性と高選択性を合わせもつ膜素材の開発が望まれている。

O_2/N_2 分離の場合、 O_2 と N_2 の分子のサイズと形状が似ているため、一般に選択性は小さい。しかし、燃焼炉用及び呼吸器疾患の患者用の O_2 富化空気は、 O_2 濃度を各々30%及び40%程度に高めるだけで効果があることから、選択性の低い膜素材でも実用化が可能である。30%程度の O_2 富化空気の製造には、

Table 3 気体分離用膜素材の開発例^{a)}

種 類	膜 素 材	メーカ
H_2, He 分離膜	ポリエステル	DuPont, 帝人
	ポリスルホン多孔質膜/シリコン樹脂	Monsanto
	セルロースアセテート系	Separex, 東洋紡, 他
	ポリイミド	宇部興産
	ポリ(スルホン-アミド)	東洋紡
	テフロン多孔質膜/シリコン樹脂/プラズマ重合膜	住友電気工業
O_2/N_2 分離膜	ポリジメチルシロキサン (PDMS) 系	GE
	PDMS-ポリカーボネート共重合体	松下技研
	PDMS-PS-PHS共重合体	クラレ
	ポリスルホン/シリコン樹脂複合膜	帝人
	PSF/ポリ-4-メチルペンテン-1	Dow
	ポリオレフィン系	東洋紡
	セルロースアセテート	ダイキン
	含フッ素アクリル樹脂	旭硝子
	含フッ素オレフィン-シロキサン共重合体	豊田中研
	シロキサン化合物のプラズマ重合膜	
	ポリ(1-(トリメチルシリル)-1-プロピン)	京都大
	液晶ブレンド膜	九州大
CO_2 分離膜	セルロースアセテート系	Separex, Dow, 他
	ポリスルホン多孔質膜/シリコン樹脂	Monsanto
水蒸気分離膜	セルロースアセテート系	Separex
	ポリイミド	宇部興産
	フッ素樹脂	旭硝子, 旭化成

a) PS: ポリスチレン, PSF: ポリスルホン

O_2 選択性は低いが O_2 の透過性が大きなポリジメチルシロキサン (PDMS) 系高分子膜が主として用いられている。PDMS は、薄膜成形性を改善するため、製膜性の良好なポリカーボネートなどとブロック共重合体化して実用化されている。最近、PDMS よりも 1 桁以上大きな P_{O_2} を示すポリ (1- (トリメチルシリル) -1- プロピン) などの置換ポリアセチレンが開発され注目されている。40% 程度の O_2 富化空気の製造には、比較的選択性の高いポリ (4-メチルペンテン-1) が用いられている。しかし、最近では、不活性 N_2 ガスの製造に対して用いる O_2/N_2 分離膜の需要が高まっている。この場合、膜上流側の不透過成分である N_2 富化空気が利用される。不活性 N_2 ガスは 95% 以上の N_2 濃度が要求される。また、 O_2 富化空気の製造では加圧する必要がないので、下流側を減圧にして操作される (圧力差 1 atm 以下) ことが多いが、不活性 N_2 ガスは、加圧状態で利用することが多く、また処理量を増やすためにも、膜上流側の原料ガス (空気) を加圧して操作される。従って、従来の O_2/N_2 分離膜素材よりも高い選択性を持ち、また、耐圧性にも優れた素材が望まれている。99% 以上の N_2 ガスを得るために、選択性の値が 10 以上の膜素材の開発が目標にされている。

CO_2 は凝縮性が高いため、膜への溶解度係数が大きく、 CH_4 及び N_2 に対する CO_2 の選択性が 15~20 程度の膜素材は多い。 H_2 分離に実用化された CA 及び PSF が CO_2 分離膜に用いられている。現状でも、 CO_2 の膜分離は、他の分離法に比べて設備コストが優れているが、ランニングコストが吸収法と競合しており、膜素材の透過・分離性能はまだ十分ではない。PSF 及び CA に比べると、ポリ (2, 6-ジメチルフェニレンオキサイド) は、大きな透過性を示すが選択性は低く、ポリメチルメタクリレートは、高い選択性を示すが透過性は小さい。多孔質膜に CO_2 の溶解性が良いアルカリ炭酸塩などを担持させ、 CO_2 の透過性を向上させることも検討されているが、長期安定性に劣る。現在用いられている膜素材に比べて透過性及び選択性が共に優れた CO_2 分離膜素材を開発することが望まれている。

気体分離に膜分離法が利用されている分野はまだ限られている。膜分離法をさらに広範囲に利用するためには、既存の分離法に較べて格段の有利性が要求される。膜分離はスケールアップメリットに乏しいため、膜素材の性能が特に重要である。従って、より高い透過速度とより高い選択性を有する膜素材の開発が必要である。高分子科学の進歩により、一次構造や高次構造の異なる多くの高分子が得られるようになっている。この高分子の多様性を考えると、気体分離のための分子設計をすることで、より大きな透過速度を持ち、かつ、より高い選択性を示す高性能の膜素材を得ることが十分に期待される。そのためには、高分子の気体透過を支配する因子を明らかにし、高分子の一次構造及び高次構造と気体透過性

及び選択性との関係を知る必要がある。ポリイミドの一次構造は、モノマーの組合せにより広範囲に変えることができ、また、ある種のポリイミドは秩序構造を生成する。ポリイミドは、実用的に興味を持たれる素材であると同時に、一次構造及び高次構造と気体透過性及び選択性との関係を調べるのに適した膜素材である。⁸⁾

これまで、ポリイミドの気体透過性に関する研究はいくつか行われている。1972年、McCandlesは当時入手可能な高分子膜の $H_2/C O$ 系の透過性及び選択性を比較し、ポリイミド(Kapton-H)が比較的優れた性能を示すことを報告した。⁴⁾ 1974年、Du Pontから、気体分離膜素材としていくつかの含フッ素ポリイミドの特許が出された。⁹⁾ しかし、実用化には至っていない。Sykesらにより、一次構造が異なる多くのポリイミドの O_2 、 $C O_2$ 、及び水蒸気の透過係数が調べられた¹⁰⁾ が、調べられた酸無水物及びジアミンに限られた範囲のものであり、ポリイミドの一次構造と気体透過性との関係を明らかにするには至っていない。Kapton-H膜への $S O_2$ 及び $C O_2$ の気体の収着・透過挙動がKorosらにより調べられ、2元収着・移動モデルで説明された¹¹⁻¹³⁾ が、一次構造との関係は調べられていない。本研究を始めた頃、ポリイミドの一次構造並びに高次構造と気体透過性・選択性及び $C O_2$ の収着・透過特性との関係は、ほとんど明らかにされていなかった。

本研究の目的は、ポリイミドにおける気体透過性及び選択性を支配する物理的及び化学的因子を明らかにし、気体透過性及び選択性と一次構造並びに高次構造との関係を明らかにすることにより、気体分離用膜素材の設計指針を得ることである。ポリイミドとしては、より実用的な膜素材である有機溶媒に可溶なポリイミドを中心に調べる。

第1章においては、ポリイミドにおける $C O_2$ の収着・透過特性を2元収着・移動モデルにより解析し、一次構造と $C O_2$ の収着・透過特性との関係を明らかにする。ポリイミドにおける気体の収着・透過挙動に対する2元収着・移動モデルの適用性と、一部のポリイミドにおいて観測される $C O_2$ ガスの収着・透過に対する収着 $C O_2$ の可塑化効果についても述べる。

第2章においては、高温イミド化及び熱処理により秩序構造が生成するポリイミドについて、異なる条件でイミド化または熱処理することにより秩序化の程度の異なる膜を作成し、この膜における $C O_2$ の収着・透過挙動及び各種気体の透過性・選択性を比較し、ポリイミドの高次構造と気体の収着・透過特性との関係を明らかにする。

第3章においては、一次構造が系統的に異なる酸無水物及びジアミンから得られるポリイミドの気体透過性及び選択性を比較し、主鎖の連結基(—O—結合、

-C(CF₃)₂-結合、-N(C₆H₅)-結合など)の種類、主鎖中のフェニレン環のパラ及びメタ配向の相違、フェニレン環へのメチル基導入の効果等、一次構造の相違が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を明らかにする。また、ベンゾフェノン基とメチル基を含有するポリイミドで、光架橋が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を明らかにする。これらにより、拡散係数と拡散選択性及び溶解度係数と溶解度選択性を支配する因子を明らかにする。さらに、本研究で調べた種々のポリイミドと他の高分子膜素材の気体透過分離性能を比較する。

第4章においては、ポリイミドの、いわゆる“自由体積”の大きさを陽電子消滅の長寿命成分の寿命から評価し、気体の拡散係数との相関関係を検討する。その相関から、拡散係数が高分子鎖の平均的な充填密度だけでなく高分子鎖間隙のサイズの分布に依存することを明らかにする。また、ある種のポリイミド中で生じる陽電子の特異的な消滅機構についても述べる。

総括では、第1章から第4章において得られた結果を要約し、高性能な気体分離膜素材の分子設計指針を述べる。

参考文献

- 1) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd edn., Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 2) 岡本健一, 繊維機械学会誌, 43, 501 (1990).
- 3) Y. Sakaguchi, M. Tokai, H. Kawada, and Y. Kato, Polymer J., 20, 365 (1988).
- 4) F. P. McCandless, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 11, 470 (1972).
- 5) W. J. Koros, G. R. Husk, S. M. Jordon, T. H. Kim, and H. H. Hoehn, Prog. Polym. Sci., 13, 339 (1988).
- 6) 東レリサーチセンター編, 「ガス分離技術の新展開」, 東レリサーチセンター (1990).
- 7) 中村明日丸, 高分子, 35, 1078 (1986).
- 8) 岡本健一, 喜多英敏, 高分子加工, 41, 16 (1992).
- 9) H. H. Hoehn, U. S. Patent 3,822,202 (1974).
- 10) G. F. Sykes and A. K. St. Clair, J. Appl. Polym. Sci., 32, 3725 (1986).
- 11) R. M. Felder, C. J. Patton, and W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1895 (1981).
- 12) R. T. Chern, W. J. Koros, B. Yui, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1061 (1984).
- 13) T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. T. Stannett, and R. T. Chern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 779 (1986).

第 1 章

CO₂の収着・透過の2元収着・移動モデルによる解析

序

ガラス状高分子における気体の収着・透過は、通常、2元収着・移動モデルにより説明される。^{1,2)} Fig. 1に、無定形高分子における比容積の温度依存性を示す。温度の低下に伴い、高分子の比容積は減少する。ガラス転移温度 T_g 以上においては、その温度に平衡な比容積を示すが、 T_g 以下のガラス状態では、高分子鎖のセグメント運動が凍結されるので、比容積の減少が冷却速度に追従できず、実際の比容積は、その温度に平衡な比容積よりも過剰にある。この過剰体積は未緩和体積と呼ばれ、凍結された分子スケールの空隙（ミクロボイド）としてガラス状高分子中に分布していると考えられる。従って、ガラス状高分子への気体の収着は、ゴム状高分子における通常の溶解と同じように Henry 則に従い高分子鎖の間隙を広げて溶け込む

Henry 型モードでの収着と、あらかじめ存在しているミクロボイドに Langmuir 吸着に似た機構で収着する Langmuir 型モードでの収着の重ね合わせであると考えられる。圧力 p [atm] での収着量（収着種の濃度） C [cm³ (STP) cm⁻³] は次式で与えられる。¹⁾

$$C = C_D + C_H \\ = k_D p + C'_H b p / (1 + b p) \quad (1)$$

ここで、 C_D は Henry 型モードでの収着量、 C_H は Langmuir 型モードでの収着量を表す。 k_D は Henry 則溶解度定数 [cm³ (STP) cm⁻³ atm⁻¹]、 C'_H は Langmuir 収着容量 [cm³ (STP) cm⁻³]、そして b はミクロボイドへの親和力定数 [atm⁻¹] を表す。膜に溶解した気体分子

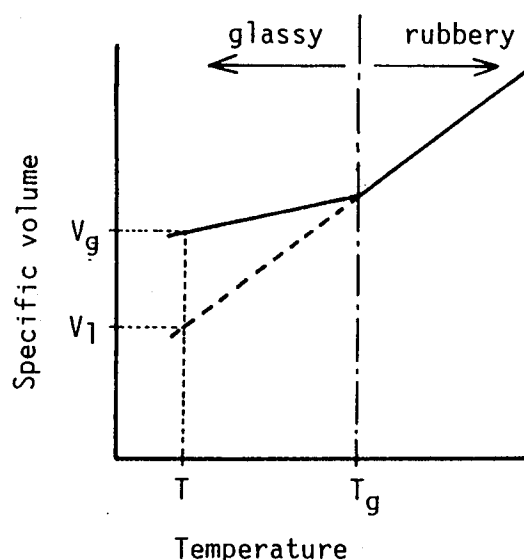


Fig.1 Schematic illustration of temperature dependence of specific volume for an amorphous polymer.
 V_g : actual glassy volume,
 V_1 : hypothetical equilibrium volume,
 $(V_g - V_1)$: unrelaxed volume.

は、それぞれのモードの収着種の濃度勾配に従って拡散すると考えると、透過流速 J [$\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$] は次式で表される。

$$J = -D_D \frac{dC_D}{dx} - D_H \frac{dC_H}{dx} \quad (2)$$

ここで、 D_D 及び D_H は、それぞれ、Henry 型モード及び Langmuir 型モードでの収着種の拡散係数 [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] を表す。局所的に、 C_D と C_H との間に平衡関係が成り立つ（すなわち、各モードでの収着種間の交換は、拡散に比べて非常に速い）と仮定すると、膜の下流側の圧力がゼロと見なせる場合、透過係数 P [$\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$] の上流側圧力依存性は次式で与えられる。²⁾

$$P = k_D D_D + C'_H b D_H / (1 + b p) \quad (3)$$

収着パラメータ (k_D 、 C'_H 、及び b) 及び透過パラメータ (D_D 及び D_H) は、ガラス状高分子における気体の収着・拡散特性を特徴付けるパラメータで、通常、圧力には依存しない。

この2元収着・移動モデルは、多くのガラス状高分子において観測されている非線形の収着等温線（圧力軸に対して凹型で、高い圧力領域で直線に漸近するような曲線）や、圧力増加に伴う透過係数の減少を説明できる。³⁻¹⁰⁾ このモデルは、Langmuir 型モードでの収着・透過（(1) 式及び (3) 式の右辺第2項）に特徴があり、凝縮性の強い気体ほど溶解度係数 (C/p) 及び透過係数 P の圧力依存性が顕著に現れるので、 CO_2 の収着・透過についての研究が多い。

CO_2 の高圧データを解析する場合、気相の非理想性を考慮にいて、活量を、圧力の代わりにフガシティ f で表すべきであることが指摘されている。¹¹⁾ この場合、収着等温線と透過係数の活量依存性は次式で表される。

$$C = k_D^{\#} f + C'_H b^{\#} f / (1 + b^{\#} f) \quad (4)$$

$$P^{\#} = k_D^{\#} D_D^{\#} + C'_H b^{\#} D_H^{\#} / (1 + b^{\#} f) \quad (5)$$

ここで、上付記号 $\#$ は、フガシティに基づく値であることを示す。

また、拡散の推進力として、濃度勾配の代わりに化学ポテンシャル勾配を用いることも提案されている。¹²⁾ 従って、透過係数の活量依存性において、拡散過程の推進力及び活量の表し方により次の3つの場合が考えられる。①活量を圧力で、そして拡散の推進力を濃度勾配で表す場合、②活量をフガシティで、そして拡散の推進力を濃度勾配で表す場合、及び③活量をフガシティで、そして拡散の推進力を化学ポテンシャル勾配で表す場合。便宜上それぞれ $p-C$ 型、 $f-C$ 型そして $f-\mu$ 型と呼ぶことにする。透過係数 P の活量依存性は、 $p-C$ 型の取り扱いにおいては (3) 式で、 $f-C$ 型の取り扱いでは (5) 式で、それぞれ表される。 $f-\mu$ 型の取り扱いにおける透過係数 $P^{\#}$ の活量依存性は次式で表される。^{2,12)}

$$P = k_D D_{DD} + C'_H b^H D_{DH} [\ln(1 + b^H f) / (b^H f)] \quad (6)$$

ここで D_{DD} 及び D_{DH} は、Henry型及びLangmuir型モードでの収着種の熱力学的拡散係数である。

一方、Barrer¹³⁾は、2つの異なる収着種間の拡散係数 D_{DH} 及び D_{HD} （それぞれ、Henry型からLangmuir型への、及びLangmuir型からHenry型への拡散係数を表す）が、膜中の気体分子の拡散流束に寄与するとして、拡散流束の表現式を導いた。佐田ら¹⁴⁾は、その式に基づいて、透過係数の圧力依存性を表す次式を提案した。（便宜上、Barrer型と呼ぶことにする）。

$$P = k_D D_{DD} + 2 k_D D_{DH} [\ln(1 + b p) / (b p)] + (C'_H b D_H - k_D D_{DH}) / (1 + b p) \quad (7)$$

ここで $D_H = D_{HD} + D_{HH}$ である。

本研究を始めた頃、ポリイミドにおける CO_2 の収着・透過挙動に関する報告は、KorosらのグループによるKapton-Hポリイミドについての報告のみであった。彼らは、60℃において20 atmまでの圧力範囲で、¹¹⁾また、35～55℃の温度範囲において0.8 atm以下の圧力範囲で、¹⁵⁾ CO_2 の収着・透過挙動が2元収着・移動モデルで説明できることを示した。

しかし、収着等温線及び透過係数の圧力依存性をこのモデルで解析し、各パラメータ値を正確に評価するには、Langmuir型モードでの収着が飽和に近づく十分に高い圧力までのデータが必要である。また、ポリイミドは H_2 、水蒸気のほか CO_2 の分離膜素材としての利用が検討されている。¹⁶⁾石油の3次回収における CO_2 の分離リサイクルにおいては、35～100℃の温度範囲で、30～50 atmの高い圧力下で使用されることになる。このため、実用的な立場から、より広い温度及び圧力範囲にわたり、 CO_2 の収着・透過挙動の温度及び圧力依存性を知ることは重要である。

上述のように、2元収着・移動モデルの5つのパラメータは、各々物理的意味を与えられている。ポリイミドの一次構造と収着・透過特性を特徴付ける各パラメータの値との間にどのような関係があるか興味をもたれる。 C'_H は未緩和体積の量に依存しており、高分子の T_g と測定温度の差が大きいほど未緩和体積は大きいと考えられる。一部のガラス状高分子において、ある温度 T における C'_H と $(T_g - T)$ との間に比例関係があることが示されている。¹⁷⁾最近、広瀬ら¹⁸⁾は5種類のポリイミドにおける CO_2 と CH_4 の収着等温線を測定し、2元収着モデルで解析した。しかし、得られた収着パラメータとポリイミドの一次構造との関係は考察していない。現在のところ、一次構造と C'_H 以外の収着・透過パラメータとの関係は検討されていない。

第1章の目的は、種々のポリイミドにおける CO_2 の収着・透過挙動を2元収着・移動モデルにより解析し、 CO_2 の収着・透過特性と一次構造との関係を明らかにすることである。

1. 1節においては、3種類のポリイミドを用いて、 $35 \sim 110^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 30 \text{ atm}$ における CO_2 の収着・透過が2元収着・移動モデルで説明でき、このモデルで解析して得られる収着・透過パラメータ値が妥当な値であることを確かめる。1. 2節においては、BPDA-DDBT及び含フッ素ポリイミドにおける CO_2 ガスの収着・透過が、収着 CO_2 の可塑化の影響を受けることを述べる。そして、その収着・透過が拡散係数の濃度依存を考慮に入れた2元収着・移動モデルの拡張モデルで説明できることを述べる。1. 3節においては、種々のポリイミドにおける CO_2 の収着・透過を2元収着・移動モデルで解析して得られる各パラメータ値と諸物性値との相関を検討し、 CO_2 の収着・透過特性と一次構造との関係を明らかにする。

1. 1 節 CO₂の収着・透過に対する2元収着・移動モデルの適用

1. 1. 1 緒言

収着・透過挙動を2元収着・移動モデルで解析し意味のあるパラメータ値を得るには、広い圧力領域にわたる収着等温線及び透過係数のデータが必要である。また、実用的にも、ポリイミドにおけるCO₂の収着・透過の圧力及び温度依存性は興味を持たれるが、十分に広い範囲で、複数のポリイミドについて調べられた例はない。

本研究では、一次構造の異なる3種類のポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過の圧力及び温度依存性を、1~30 atm、35~110℃にわたる広い温度及び圧力の範囲において測定し、その結果が2元収着・移動モデル⁶⁾で説明できるかどうかを検討する。

1. 1. 2 実験

試料

実験に用いたポリイミドはUpilex-R (宇部興産)、Ultem (GE)、そして日本合成ゴム社製ポリイミド (以下JSR-PIと略す) の3種類で、各々の一次構造をFig. 2に示す。Upilex-RとUltemは試供膜をそのまま用いた。JSR-PIはDMF溶液を室温でガラス板上にキャスト製膜した後、170℃で、20時間真空乾燥した試料を用いた。膜厚は、Upilex-Rが約25 μm、Ultemが約25及び50 μm、そしてJSR-PIは約30 μmであった。

実験装置と方法

収着量の測定は、Korosら¹⁹⁾が報告しているDual Volume型と同様の装置を用い定容法で行った。Fig. 3にその概略図を示す。体積既知のガス溜めセルA (約37 cm³) 及び試料セルB (約16 cm³, 試料約3 cm³) は、それぞれ

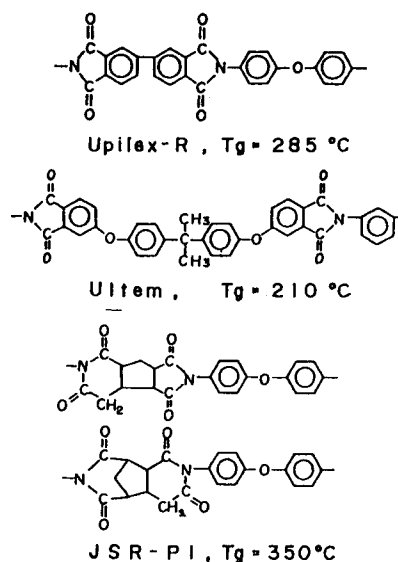


Fig. 2 Chemical structures of polyimides used.

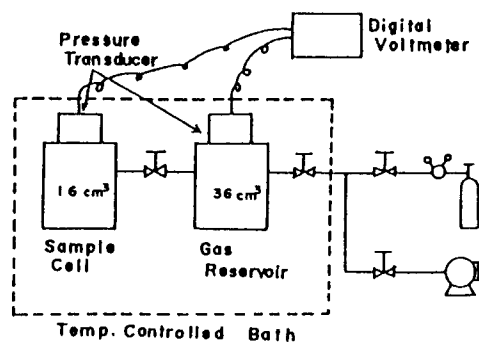


Fig. 3 Schematic diagram of sorption apparatus.

ひずみゲージ式圧力変換器（東洋ボールドウィンGT-H50型）を持ち、これでセル内の圧力を測定することにより、各セル内の気体量を求めることができる。試料の入ったセルBを十分脱気した後、 CO_2 ガスを導入した。セルBへの導入ガス量は、導入前後でのセルA内のガス量の差より求めた。セルB内の CO_2 ガスの量は、試料に収着した CO_2 の量だけ導入ガス量よりも減少している。この減少量から収着量Cを計算した。セル内の圧力から、ガス量を計算する際必要なz因子はVan Huf fの値を用いた。²⁰⁾ 最大実験誤差は約 $\pm 0.2 \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3}$ であった。収着平衡後、試料セルを真空排気し、試料を十分に脱着して次の測定を行った。収着実験は低い圧力から順次高い圧力へと行った。

透過係数Pの測定はガスクロマトグラフ分析法を用いた。透過実験装置の概略図をFig. 4に示す。膜の上流側に所定圧力の CO_2 ガスを導入し、一定流量（約 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ ）で流通させた。膜の下流側にはキャリアガスとしてHeを流通させ（約 $30 \sim 40 \text{ cm}^3$ ）、膜を透過してきた CO_2

を掃引した。He中の CO_2 濃度をガスクロマトグラフ分析により決定した。Heの流量と CO_2 濃度より膜を透過した CO_2 の量を求め、膜面積（ 22.1 cm^2 ）、膜厚及び圧力差からPを計算した。Pの測定は低い圧力から順次高い圧力へと行った。各圧力での実験値は2～3回の測定値の平均値である。

拡散タイムラグの測定は、戸井により解説されている真空法透過装置²¹⁾を用いて行った。その概略図をFig. 5に示す。透過側体積として、約30、100、及び400 cm^3 の3種類を用意し、透過速度によって使い分けた。透過側圧力は、MKSバトロンのモデル220BA型を用いて、 $10^{-3} \sim 10 \text{ Torr}$ の圧力範囲で測定した。透過セルは、セル内への微小な

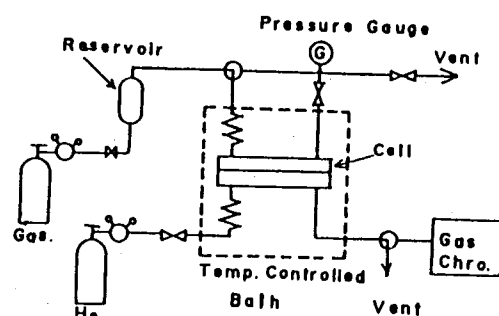


Fig. 4 Schematic diagram of permeation apparatus for gas chromatograph method.

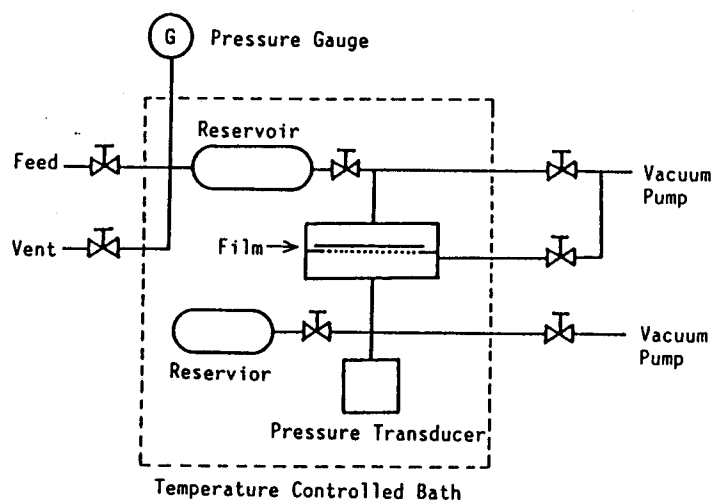


Fig. 5 Schematic diagram of permeation apparatus for vacuum time-lag method.

リークを防ぐために、上流側、透過側部分の他に外部空間も減圧にすることができ、二重真空構造のもの²¹⁾を用いた。実験の前に、すぐ前の実験の拡散タイムラグの10倍以上の時間にわたり、膜の上流側と透過側を、それぞれ、 0.05 及び 10^{-5} Torr の圧力まで真空排気した。外部空間は、リークを著しく減らすために透過測定の間 0.05 Torr の圧力まで真空排気し続けた。

これらの測定は、 $35 \sim 110^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 30$ atm までの範囲で行った。

1. 1. 3 結果と考察

収着等温線

Figs. 6 及び 7 に Upilex-R、Ultem、及び JSR-PI の CO_2 収着等温線を示す。ポリカーボネートなどいくつかのガラス状高分子では、高い圧力の CO_2 に暴露すると、収着した CO_2 の可塑化効果により、暴露前に比べて気体の収着量が増加する現象 (CO_2 コンディショニング効果) が観測されている。^{5, 22, 23)} しかし、ここで調べたポリイミドにおいては、高い圧力 ($25 \sim 30$ atm) での収着実験後に再び低い圧力で測定した収着量と初めの値とほぼ同じであった。従って、これらのポリイミドにおいては、 CO_2 の可塑化効果は他のガラス状高分子の場合と比べて著しく小さいと考えられる。Figs. 6 及び 7 のいずれの収着等温線も活量軸に対して凹型の曲線となっており、大きな活量の領域では直線に近づいていた。各実験データに対して、(4) 式を適用し、非線形最小2乗法により、パラメータ k_D 、 C'_H 及び b の最適値を決定した。

Table 1 に各パラメータ値を示す。ここで、 $k^* (= k_D + C'_H b)$ は、濃度ゼロにおけるみかけの溶解度を、また $K^* (= C'_H b / k_D)$ は、その時の Henry 型モードでの収着量に対する Langmuir 型モードでの収着量の比を表す。Figs. 6 と 7 の実線は、得られた各パラメータ値を用いて (4) 式から求めた計算曲線であり、実験値とよく一致していた。

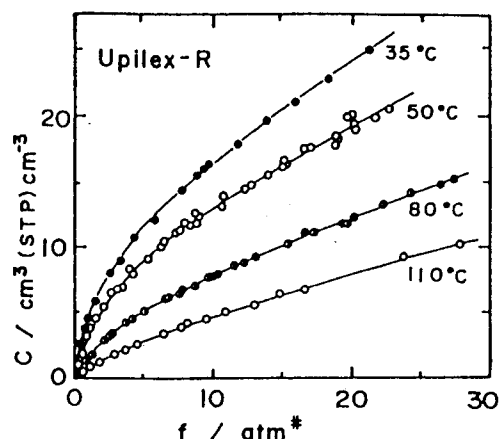


Fig. 6 Sorption isotherms for CO_2 in Upilex-R. The solid lines were calculated from Eq. 4 using the sorption parameters listed in Table 1.

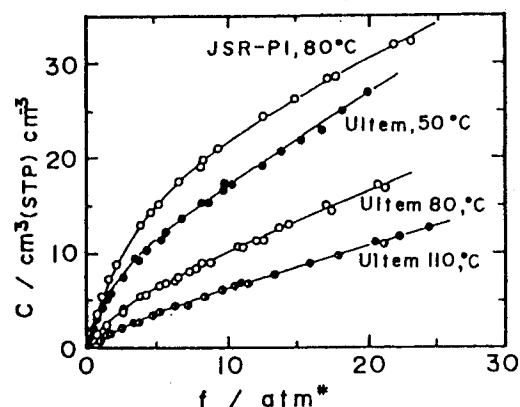


Fig. 7 Sorption isotherms for CO_2 in Ultem and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq. 4 using the sorption parameters listed in Table 1.

Table 1 Dual-Mode Sorption Parameters Based on Fugacity for CO₂ in Upilex-R, Ultem and JSR-PI.

Polyimide	$C(f=20\text{atm}^f)$ [cm ³ (STP)cm ⁻³]	k_D^f [a]	C_H^f [cm ³ (STP)cm ⁻³]	b^f [atm ^{f-1}]	K^f [-]	k^f [a]
Upilex-R						
35°C	24.1	0.706	10.9	0.548	8.46	6.68
50°C	19.0	0.538	9.30	0.397	6.86	4.23
80°C	12.1	0.389	5.09	0.299	3.91	1.91
110°C	8.0	0.289	2.79	0.192	1.87	0.82
Ultem						
50°C	26.7	0.881	10.1	0.454	5.22	5.47
80°C	16.4	0.593	5.21	0.338	2.97	2.35
110°C	12.6	0.405	3.19	0.203	1.60	1.05
JSR-PI						
50°C	47.1	1.14	26.5	0.565	13.1	16.1
80°C	30.2	0.644	20.4	0.286	9.07	6.49
110°C	21.0	0.563	12.0	0.213	4.52	3.10

[a] : cm³(STP)cm⁻³atm⁻¹, $K^f = C_H^f b^f / k_D^f$, $k^f = k_D^f + C_H^f b^f$

定数 k_D^f 、 b^f 、そして k^f の van't Hoff プロットは、Fig. 8 のようにいずれも直線で表すことができた。 k_D^f 、 b^f 、そして k^f の各直線の傾きより求めた Henry 型モード、Langmuir 型モード、及び濃度ゼロにおける各吸着エンタルピー、 ΔH_D^f 、

ΔH_H^f 、及び $\Delta H_{C=0}^f$ の各値を

Table 2 に示す。Langmuir 型吸着が吸着過程であるため、いずれのポリイミドにおいても、

$|\Delta H_D^f| < |\Delta H_H^f|$ であった。

ここでは、活量をフガシティで表した場合のみを示したが、圧力で表した(1)式も(4)式と同程度に実験結果をよく表現できた。パラメータ k_D と

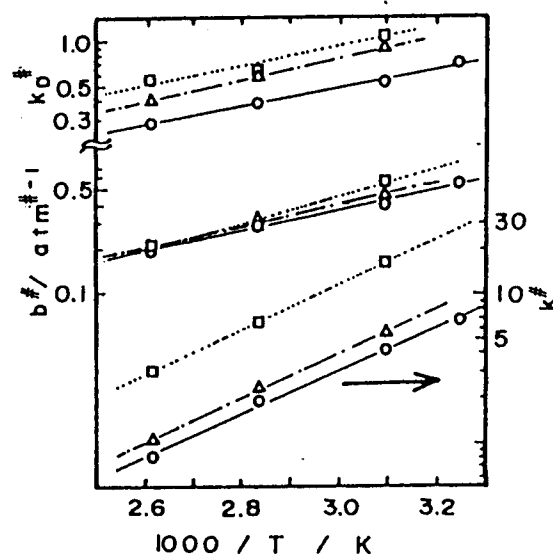


Fig. 8 Temperature dependence of the sorption parameters, k_D^f , b^f and k^f for Upilex-R (—○—), Ultem (—△—) and JSR-PI (.....□.....). Unit of k_D^f and k^f : cm³(STP) cm⁻³ atm⁻¹

Table 2 Sorption Enthalpy Changes for the Henry's Law and Langmuir Modes and for the limit $C \rightarrow 0$.

Polyimide	ΔH_D^f [kJ/mol]	ΔH_H^f [kJ/mol]	$\Delta H_{C=0}^f$ [kJ/mol]
Upilex-R	-11.6	-13.1	-27.4
Ultem	-13.5	-13.8	-28.6
JSR-PI	-12.4	-17.0	-28.6

bの値は、 k^*_D と b^* の値より若干小さく、そして C'_H 値は C'^*_H 値より若干大きく求まる傾向があったが、収着データに対する(1)式と(4)式の適用性には差は見られなかった。

透過係数の活量依存性

Figs. 9~11に、それぞれ、Upilex-R、Ultem、及びJSR-PIにおける CO_2 の透過係数Pの活量依存性を示す。Figs. 9(a)及び10(a)に、Pの圧力依存性を、Figs. 9(b)、10(b)及び11に、Pのフガシティ依存性を示す。活量の増加に伴いPは単調に減少した。p-C型の(3)式に従い、 $1/(1+b_p)$ に対するPのプロットをFig. 12に示す。同様に、f-C型及びf- μ 型の式(それぞれ(5)式及び(6)式)に従い、 $1/(1+b^*f)$ 及び $\ln(1+b^*f)/(b^*f)$ に対するPのプロットを、それぞれ、Figs. 13及び14に示す。Fig. 12~14の各プロットの直線から、それぞれ、 D_D と D_H 、 D^*_D と D^*_H 、及び D_{DH} と D_{DD} の各値を求めた。またBarrer型((7)式)のパラメータ D_{DD} 、 D_{DH} そして D_H の各値は、非線形最小2乗法により求めた。得られた各々の透過パラメータ値をTable 3に示す。各パラメータ値を用いた計算値と実験値との誤差も示す。p-C型((3)式)の計算曲線をFigs. 9(a)及び10(a)に実線で、f-C型((5)式)及びf- μ 型((6)式)の計算曲線をFigs. 9(b)及び10(b)とFig. 11に実線及び破線、でそれぞれ示す。また、Barrer型((7)式)の計算曲線をFigs. 9(a)及び10(a)とFig. 12に破線で示す。

Fig. 12に示すように、p-C型プロットは上に凸の形をしており、直線からの系統的なずれが認められた。熊沢ら^{14,24)}は、このようなPの圧力依存性を記述するには、Barrer型の(7)式が適当であると報告している。実際、Figs. 9(a)、10(a)及び12においても、(7)式による計算曲線である破線の方が、(3)式による実線よりも実験結果を若干よく表し、標準誤差もp-C型よりBarrer型の方が若干小さかった。しかしf-C型((5)式)及びf- μ 型((6)式)プロットは、Figs. 13及び14のように、広い範囲において直線となっており、Figs. 9(b)、10(b)及び11の実線((5)式)及び破線((6)式)共に実験データとよく一致していた。標準誤差はf-C型((5)式)とf- μ 型((6)式)の方がBarrer型((7)式)よりも小さかった。以上の結果より、気相中での CO_2 の非理想性を考慮して、活量をフガシティで表す(5)または(6)式を用いればPの活量依存性を十分満足に記述できることがわかった。Barrer型での D_{DH} が D_{DD} に

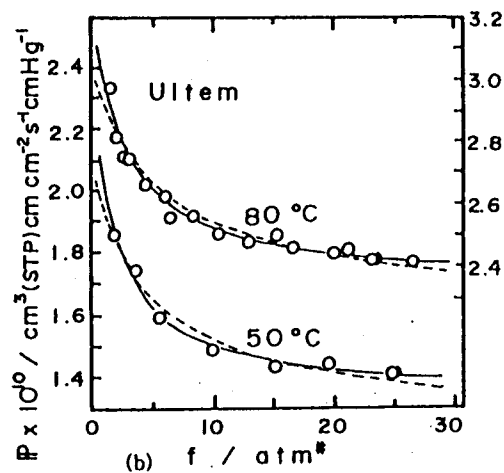
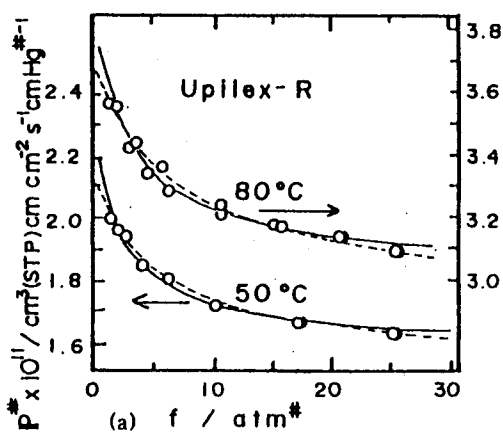
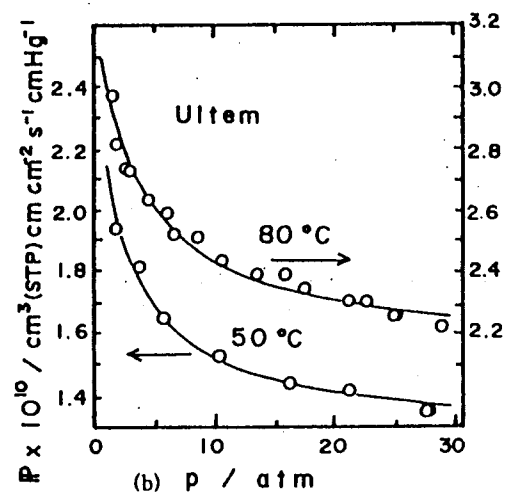
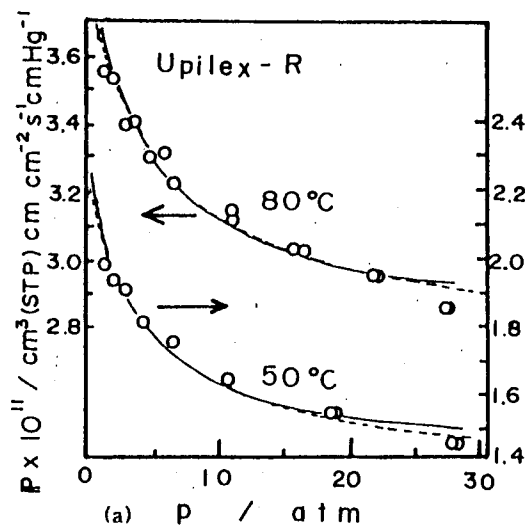


Fig. 9 Activity dependence of CO_2 permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Upilex-R. The solid and dotted lines in Fig. 9(a) were calculated from Eqs. 3 and 7, respectively, using the parameters listed in Table 1 and 3. The solid and dotted lines in Fig. 9(b) were calculated from Eqs. 5 and 6, respectively.

Fig. 10 Activity dependence of CO_2 permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Ultem. The solid lines in Fig. 10(a) were calculated from Eq. 3. The calculated lines from Eq. 7 almost overlapped with the corresponding solid lines. The solid and dotted lines in Fig. 10(b) were calculated from Eqs. 5 and 6, respectively.

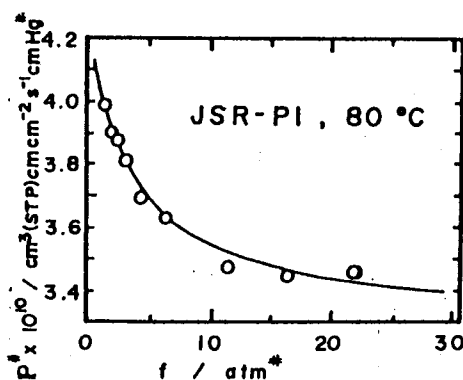


Fig. 11 Activity dependence of CO_2 permeability based on fugacity driving force for JSR-PI. The solid line was calculated from Eq. 5

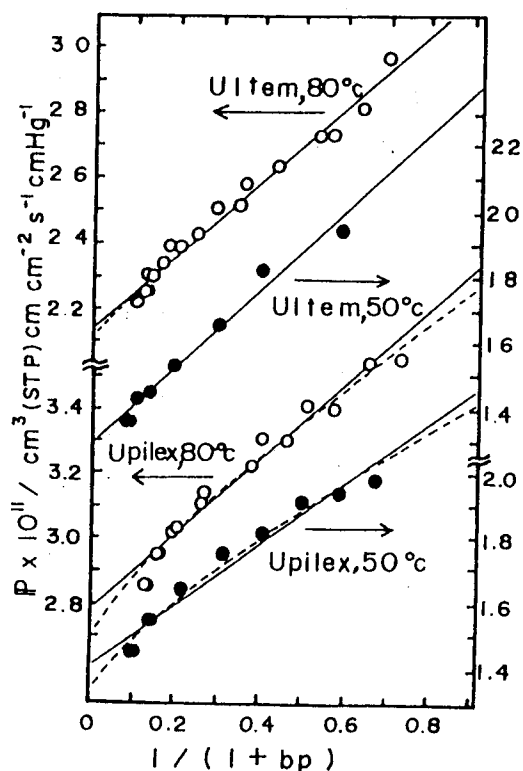


Fig. 12 Plots of CO_2 permeability based on pressure driving force according to Eq. 3. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points. For comparison, the calculated curves from Eq. 7 are also shown by the dotted lines.

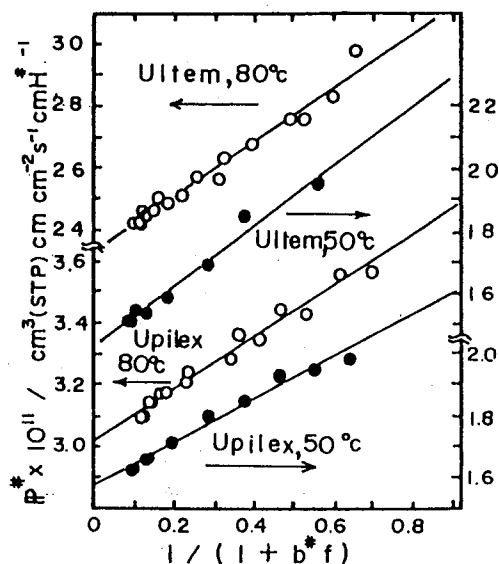


Fig. 13 Plots of CO_2 permeability based on fugacity driving force according to Eq. 5. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

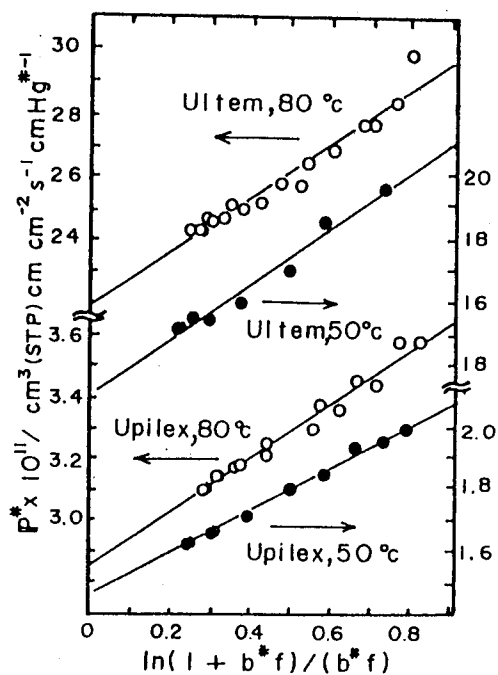


Fig. 14 Plots of CO_2 permeability based on fugacity driving force according to Eq. 6. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

Table 3 Transport Parameters in three Dual-Mode Mobility Models and a Modified Model.

Polyimide & Type of Model		$D_D^{a)}$	$D_{DH}^{a)}$ $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$	$D_H^{a)}$	$\sigma^{b)} \times 10^{13}$
Upilex-R					
35°C	P-C	1.40		0.125	1.32
	f-C	1.34		0.072	1.18
	f-μ	1.29		0.052	1.45
	Barrer	1.40	-0.016	0.127	1.35
50°C	P-C	2.34		0.200	3.79
	f-C	2.22		0.144	1.75
	f-μ	2.06		0.140	0.95
	Barrer	2.20	0.372	0.158	2.78
80°C	P-C	6.29		0.592	4.42
	f-C	5.89		0.417	2.35
	f-μ	5.57		0.429	2.29
	Barrer	6.10	0.486	0.488	3.70
110°C	P-C	16.1		1.52	3.72
	f-C	15.3		0.852	1.94
	f-μ	14.8		0.976	2.57
	Barrer	14.6	2.93	0.637	2.13
Ultem					
50°C	P-C	12.6		2.00	31.6
	f-C	12.3		1.61	23.2
	f-μ	11.2		1.45	27.6
	Barrer	12.7	-0.125	2.04	32.6
80°C	P-C	30.9		4.97	30.7
	f-C	29.9		3.80	24.7
	f-μ	27.9		3.69	36.2
	Barrer	30.5	0.742	4.83	29.9
110°C	P-C	66.6		12.2	28.3
	f-C	64.5		9.03	24.9
	f-μ	61.0		9.89	32.9
	Barrer	66.7	-0.125	12.3	28.4
JSR-PI					
50°C	f-C	15.2		0.316	19.7
80°C	f-C	38.9		1.24	26.0
110°C	f-C	67.1		2.28	37.6

a) D_D and D_H for p-C type, D_D^f and D_H^f for f-C type D_D^f and D_H^f for f-μ type and D_{DD} and D_H for Barrer type ; $10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$

b) Standard Error σ was calculated from the equation

$$\sigma = [\sum (P_i - P_{calc})^2]^{1/2} / n$$

where P_i is the experimental permeability and P_{calc} is the calculated values of permeability and n is the number of experimental data points

比して小さいことから、新たに第3の透過パラメータ D_{DH} を導入する必要はないと考えられる。

拡散の推進力を濃度勾配 ((5) 式) あるいは化学ポテンシャル ((6) 式) のどちらで表した方がよいのか、すなわち、拡散係数 D^*_D と熱力学的拡散係数 D^*_H のどちらがより濃度に依存せず一定とみなせるかについては、本研究ではどちらとも結論できなかった。前田ら²⁵⁾ は、ポリスルホン及びポリフェニレンオキサイドにおける CO_2 の P の活量依存性が、どちらかと言えば $f-C$ 型よりは $f-\mu$ 型によく合うとしている。一方、Korósら⁴⁾ は、ポリカーボネートの場合、どちらとも結論できないとしている。Paulら²⁾ は、Henry型及びLangmuir型モードでの収着種の拡散係数の比 D^*_H/D^*_D 及び D^*_H/D^*_H が1から0に近づくほど、両者の差異は消失することを指摘している。従って、本研究でのポリイミドの場合、この比が0.1程度と小さいので、両者の差異がほとんど認められなかったものと考えられる。

拡散係数 D^*_D 及び D^*_H ($f-C$ 型) の Arrhenius プロットは、Fig. 15 のように、直線となった。また、 D^*_D と D^*_H ($f-\mu$ 型) 及び D_D と D_H ($p-C$ 型) の各 Arrhenius プロットも、直線となった。しかし、Barrer型の取り扱いで得られる D_{DH} の Arrhenius プロットの直線性はよくなかった。Fig. 15 の直線の傾きより求めた D^*_D と D^*_H の活性化エネルギー $\Delta E(D^*_D)$ 、 $\Delta E(D^*_H)$ を Table 4 に示す。 D^*_D 及び D^*_H 、 D_D 及び D_H の活性化エネルギーは、それぞれ、 D^*_D と D^*_H の値とほとんど同じであった。

収着・透過パラメータ値の妥当性の検討

ポリイミド膜での CO_2 の収着・透過の活量依存性は、上述のように、2元収着・移動モデルのフガシティに基づく表現式 (4) 及び (5) 式により、高い圧力領域まで表されることがわかった。そこで、得られた収着・透過パラメータ値の

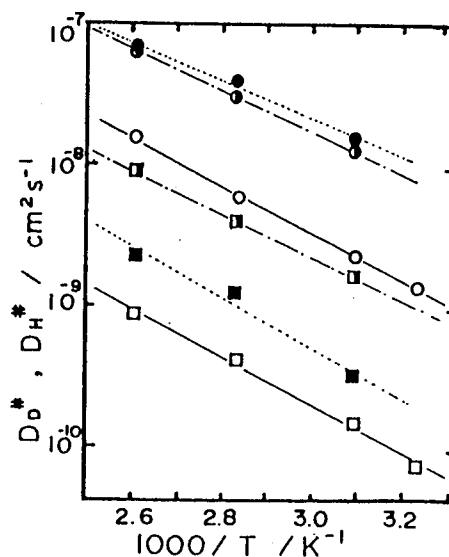


Fig. 15 Temperature dependence of the transport parameters, D^*_D and D^*_H .
 D^*_D : ○, ●, and ● for Uplex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.
 D^*_H : □, ■, and ■ for Uplex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.

Table 4 Activation Energies of Diffusions for the Henry's Law and Langmuir Modes.

Polyimide	$\Delta E(D^*_D)$ [kJ/mol]	$\Delta E(D^*_H)$ [kJ/mol]
Uplex-R	32.2	32.6
Ultem	28.4	29.5
JSR-PI	25.6	34.2

妥当性を検討するため、別に求めた有効拡散係数の濃度依存性及び拡散タイムラグの活量依存性の実験結果を、2元収着・移動モデルからの計算結果と比較検討した。

[1] 有効拡散係数の濃度依存性

透過種の拡散係数がその濃度 C に依存する場合、透過流束 N は次式で表される。

$$N = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

ここで D_{eff} は濃度 C における有効拡散係数である。(8)式を変形し、透過流束の濃度依存性から D_{eff} の値を算出できる次式が得られる。

$$D_{eff} = \frac{d(N \cdot l)}{dC} \bigg|_{at C=C_1} \quad (9)$$

ここで、 l は膜厚、 C_1 は膜の上流側圧力 p_1 と平衡にある膜中の透過種の濃度である。そこで、前述の収着実験と透過実験データから $N \cdot l$ 対 C のプロットを行い、 $N \cdot l$ 対 C 曲線を4次多項式で近似し、(9)式に従い D_{eff} を算出した。このようにして求めた D_{eff} の濃度依存性の例を Fig. 16 に示す。 D_{eff} は濃度と共に増加し、高濃度域で一定値に近づく傾向があった。一方、2元収着・移動モデルによれば、 D_{eff} は $f-C$ 型の取り扱いの場合、次式で表される。²⁾

$$D_{eff} = D^*_D \frac{[1 + F^* K^* / \{1 + (b^* / k^*_D) C_D\}^2]}{[1 + K^* / \{1 + (b^* / k^*_D) C_D\}^2]} \quad (10)$$

ここで、 C_D は Henry 型モードでの収着量である。各ポリイミドにおいて、先に求めた5つの収着・透過パラメータ値 (Table 1 及び 3) を用い、

(10)式から D_{eff} の濃度依存性を計算した。80℃における計算曲線を Fig. 16 に実線で示す。計算曲線は実験値とよく一致しており、(10)式が有効拡散係数の濃度依存性をよく表現していることがわかる。

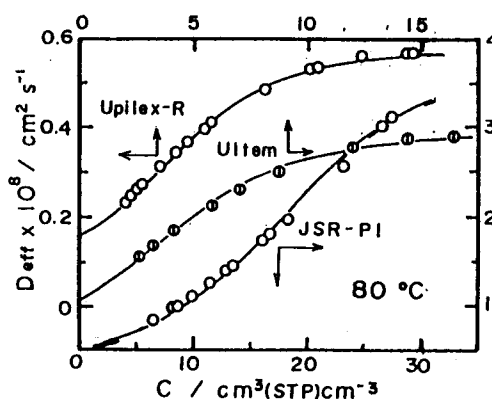


Fig. 16 Concentration dependence of effective diffusivity of CO_2 through Upilex-R, Ultem, and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq. 10 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

[2] 拡散タイムラグのフガシティ依存性

拡散タイムラグ θ の値のフガシティ依存性の例をFig. 17に示す。2元収着・移動モデルによれば、 $f-C$ 型の取り扱いの場合、 θ のフガシティ依存性は次式で与えられる。²⁾

$$\frac{6D\theta}{l^2} = \frac{[1 + K^* f'_{0-2} + F^* K^* f_3 + (F^* K^*)^2 f_4]}{[1 + F^* K^* / (1+y)]^3} \quad (11)$$

ここで、

$$f'_{0-2} = f_0 + F^* K^* f_1 + (F^* K^*)^2 f_2$$

$$y = b^* f$$

$$f_0 = \frac{6}{y^3} \left\{ \frac{y^2}{2} + y - (1+y) \ln(1+y) \right\}$$

$$f_1 = \frac{6}{y^3} \left\{ \frac{y}{2} - \frac{3y}{2(1+y)} + \frac{\ln(1+y)}{(1+y)} \right\}$$

$$f_2 = \frac{6}{y^3} \left\{ \frac{1}{6} - \frac{1}{2(1+y)} + \frac{1}{2(1+y)^2} - \frac{1}{6(1+y)^3} \right\}$$

$$f_3 = \frac{6}{y^3} \left\{ -\frac{3}{2}y + \frac{y}{2(1+y)} + (1+y) \ln(1+y) \right\}$$

$$f_4 = \frac{6}{y^3} \left\{ \frac{1}{2} - \frac{1}{2(1+y)^2} - \frac{\ln(1+y)}{(1+y)} \right\}$$

先に得たパラメータ値を用いて(11)式より求めた計算曲線をFig. 17に実線で示す。計算曲線は実測値とほぼ一致しており、(11)式が拡散タイムラグの活量依存性をよく表現していることがわかる。

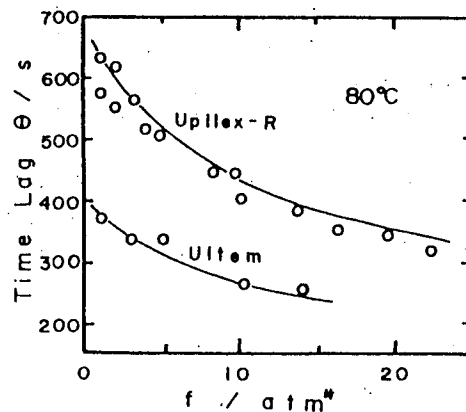


Fig. 17 Fugacity dependence of diffusion time lag of CO_2 through Upilex-R and Ultem. The solid lines were calculated from Eq. 11 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

以上の結果は、本研究で得られた収着・透過パラメータの値が十分妥当なものであることを示す。

1. 1. 4 結言

Upilex-R、Ult em、及びJSR-PIのCO₂収着・透過を広い圧力及び温度範囲にわたり調べ、2元収着・移動モデルの種々の表現式により解析し、次のことが明らかになった。

(1) これらのポリイミド膜のCO₂収着・透過において、CO₂コンディショニング効果は観測されなかった。CO₂の収着等温線は、1~30 atmの圧力範囲において、圧力及びフガシティのいずれに基づく表現式によっても十分良く表せ、また、透過係数の活量依存性はフガシティに基づく表現式により十分良く表すことができた。得られた収着・透過のパラメータ値を用いて、有効拡散係数の濃度依存性及び拡散タイムラグのフガシティ依存性もよく表せた。

(2) 拡散の推進力として、濃度勾配あるいは化学ポテンシャル勾配のいずれを用いる表現式によっても、透過係数の活量依存性は十分よく説明でき、両表現式の適用性には差はみられなかった。

1. 2 節 CO₂ガスの収着・透過に対する収着CO₂の可塑化効果

1. 2. 1 緒言

一般に、ポリカーボネート (PC) やポリエチレンテレフタレート (PET) などガラス状高分子における気体の透過係数は、(3) 式から明らかなように、膜の上流圧力の増加に伴い減少する。しかし、ポリメチルメタクリレート (PMMA) やセルロースアセテート (CA) では、上流側圧力の増加に伴いCO₂の透過係数が増加することが知られている。²⁶⁾ また、ガラス状高分子膜を高圧のCO₂ (30~50 atm) に暴露すること (CO₂コンディショニング) により、気体の収着量及び透過係数が変化する現象が観測されている^{5, 22, 23)}。これらの現象は、収着したCO₂による高分子鎖の可塑化効果によると考えられている。

剛直な主鎖を持つKapton-Hポリイミドにおいて、上述のような収着CO₂の可塑化効果は観測されていない。¹⁾ 本研究では、多数のポリイミドのCO₂収着・透過挙動を調べている。その中で、1. 1 節で調べたポリイミド膜においては、CO₂コンディショニング効果は著しく小さく、CO₂の透過係数は圧力増加に伴い単調に減少した。さらに、収着・透過の詳細な結果は2. 1 節で示すが、3, 3', 4, 4'-ピロメリット酸無水物 (PMDA) と4, 4'-オキシジアニリン (ODA) とから得られるポリイミド (PMDA-ODA)、3, 3', 4, 4'-ピフェニルテトラカルボン酸無水物 (BPDA) とODAあるいは4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS) から得られるポリイミド (BPDA-ODA及びBPDA-DDSポリイミド) でも、上記のような収着CO₂による可塑化の影響は観測されない。

しかし、BPDAとジメチル-3, 7-ジアミノジベンゾチオフェン-5, 5'-ジオキサイド (DDBT) から得られるポリイミド及び一連の含フッ素ポリイミドでは、CO₂ガスの収着・透過に対する収着CO₂の可塑化の影響が観測されることを見出した。1. 2 節では、これらのポリイミドにおいて観測される収着CO₂による可塑化効果について述べる。

1. 2. 2 実験

試料

BPDA-DDBTポリイミドの一次構造をFig. 18に示す。このポリイミドはp-クロロフェノール中においてBPDAとDDBTとを縮重合

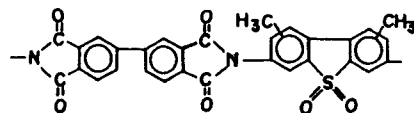


Fig. 18 Chemical structure of BPDA-DDBT polyimide. Two methyl groups are bonded at different positions of the aromatic ring: 63% at 2,8-, 33% at 2,6- and 4% at 4,6-positions

させて得た。攪拌部と窒素ガス導入部を持ったセパラブルフラスコに、20 mmolのBPDA、20 mmolのDDBT、そして90 gのp-クロロフェノールを仕込んだ。窒素ガスを流通させながら、反応温度を室温から180℃まで40分間で上げ、180℃に4時間保ち重合とイミド化反応を行った。得られたポリイミド溶液を濾過し、60~80℃においてガラス板上にキャストし、100℃、3時間、無塵容器の中で乾燥した。得られたポリイミド膜を水浴中でガラス板から剥した後、エタノール中に室温で24時間以上浸漬することで残留溶媒を抽出し、最後に170℃、20時間真空乾燥し、as cast膜を得た。DDBT試料は、2つの側鎖メチル基の芳香族環への結合位置が、2, 8位のもの63%、2, 6位のもの33%、そして4, 6位のもの4%からなる異性体の混合物である。BPDA-DDBTポリイミドのCO₂コンディショニングは、高圧容器中で、80℃において、as cast膜を25または35 atmのCO₂ガスに20または40時間均一に暴露し、暴露後40時間真空中で脱着することにより行った。

次に含フッ素ポリイミドの一次構造をFig. 19に示す。

酸無水物は、BPDA、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物(BTDA)、及び2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)である。ジアミンは、4, 4'-オキシジアニリン(pp'-ODA)、3, 4'-オキシジアニリン(mp'-ODA)、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF)、

2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAPHF)、1, 4-フェニレンジアミン(pPD)、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン(pDiMPD)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン(mTrMPD)、そして2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン(pTeMPD)である。これらの重合及び製膜の詳細は3. 2及び3. 3節で述べる。これらのポリイミド膜の

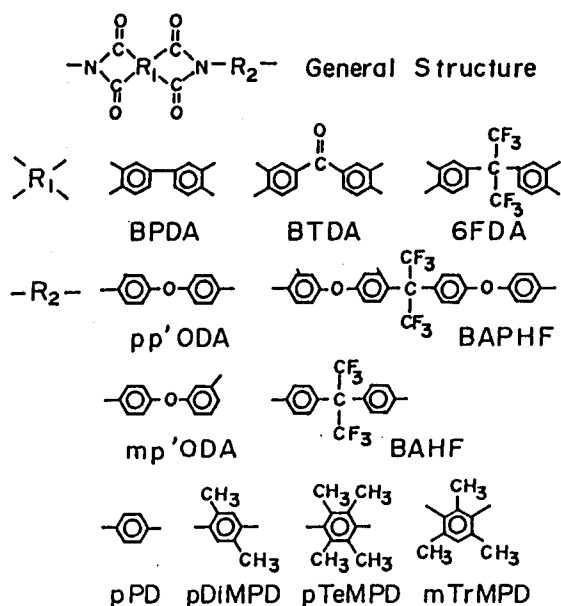


Fig. 19 Chemical structure of polyimides.

CO₂コンディショニングは、室温において、30 atmのCO₂に24時間暴露することにより行った。暴露後、真空中で24時間脱着した。

収着・透過実験

CO₂の収着・透過実験は、1.1節で述べたDual Volume型の定容法収着実験装置及び真空法透過装置を用いて、28 atmまでの圧力範囲で行った。特に断わらない限り、透過測定はCO₂を上流側に導入してから拡散タイムラグの数倍の期間で行った。また次の測定の前には膜の上・下流側試料セルを、拡散タイムラグの少なくとも20倍の時間真空排気した。収着測定は完全に収着平衡になるまで行った。次の測定の前には試料セルを、収着平衡に到達するのに必要な時間よりも長い時間真空排気した。収着と透過のデータはどちらも低い圧力から高い圧力へと順に測定した。完全な定常透過速度に到達するまでの長時間にわたる透過測定も行った。

キャラクタリゼーション

広角X線回折(WAXD)曲線は、理学電気のX線ディフракトメーターを用いて、CuK α 線で測定した。密度は、ヨウ化カリウム水溶液を用いた浮遊法により室温において測定した。示差走査熱量分析(DSC)は、理学電気の熱分析装置あるいは真空理工のDSC-7000を用いて、室温から490℃の温度範囲において、昇温速度20℃min⁻¹で行った。

1.2.3 結果と考察

キャラクタリゼーション

WAXD観察の結果、ここで示したポリイミド膜はすべて無定形であった。

BPDA-DDBTポリ

イミドの諸物性値を

Table 5に示す。比較のために、収着CO₂の可塑化効果が観測されない

BPDA-DDS、BPDA-ODA、及びPMDA-ODAポリイミドの値も示す(これらの一次構造は第2章Fig. 1に示される)。いわゆる

Table 5 Characterization of polyimide films^{a)}

Polyimide	T _g [°C]	Density [g cm ⁻³]	δ [(J cm ⁻³) ^{1/2}]	V _F [-]
BPDA-DDBT	>490	1.372	34.1	0.125
BPDA-DDS	350	1.410	32.7	0.118
BPDA-ODA	270	1.366	32.3	0.121
PMDA-ODA	420	1.395	34.6	0.129

a) δ : solubility parameter, V_F: fraction of free space

“自由体積”の分率として、次式で定義される V_F を用い、本研究ではこれを「フリースペース分率」と呼ぶことにする。

$$V_F = (V_T - V_0) / V_T \quad (12)$$

ここで、 V_T 及び V_0 は、それぞれ、室温及び0 Kにおける高分子のモル容積で、 V_T は密度データから計算した。 V_0 は、Bondiの原子団寄与法²⁷⁾から算出したvan der Waals体積の1.3倍²⁸⁾として求めた。 V_F はその温度でのモル体積に対する「膨張体積」²⁹⁾の割合である(その逆数 V_F^{-1} は高分子鎖の充填密度の尺度となる)。溶解度パラメータ δ はvan Krevelen³⁰⁾の原子団寄与法により計算した。分子構造と非常に高い T_g から予測できるように、BPDA-DDBTポリイミドはこれらのポリイミドのなかで最も剛直な高分子鎖をもつ。このポリイミドは2つのメチル基の置換位置が異なる3つのジアミンからなる共重合体である。剛直な高分子鎖とかさ高く不規則に結合したメチル基は、高分子鎖の充填を阻害すると考えられる。このポリイミドの密度は同じように繰り返し単位当たり1個のスルホニル基を持つBPDA-DDSポリイミドよりも小さかった。

含フッ素ポリイミドの諸物性値をTable 6に示す。フッ素含有濃度[F]が高いポリイミドほど低い δ 値を示しており、フッ素の導入が高分子鎖セグメント間の相互作用を低下させることがわかる。[F]が高いものほど大きな V_F を持つ傾向があった。CF₃基の導入は、高分子鎖間相互作用の低下及びその立体障害により高分子鎖の充填を阻害し、その結果 V_F を増加させると考えられる。

Table 6 Polymer characterization and sorption properties of CO₂ for polyimide films^{a)}

Code No.	Polyimides	T_g [°C]	Density [g cm ⁻³]	V_F [-]	δ	[F]	C	k_D	C _H	b
4F	6FDA-mp'ODA	260	1.438	0.162	27.2	14	35.3	1.14	28.4	0.540
4A	6FDA-BAPHF	243	1.429	0.181	24.3	19	37.8	1.23	31.9	0.400
4D	6FDA-pp'ODA	299	1.432	0.165	27.2	14	41.9	1.34	34.0	0.516
3B	BTDA-BAHF	298	1.437	0.153	27.7	14	47.5	1.82	34.2	0.601
4T	6FDA-pPD	351	1.473	0.161	27.7	17	49.9	1.53	40.7	0.562
2B	BPDA-BAHF	329	1.424	0.157	27.2	14	50.2	1.66	39.6	0.564
4B	6FDA-BAHF	305	1.480	0.182	24.1	24	52.2	1.68	43.2	0.453
4S	6FDA-pDiMPD	355	1.390	0.175	26.8	15	53.3	1.40	45.5	0.636
3J	BTDA-mTrMPD	397	1.293	0.131	32.1	0	60.3	1.65	49.6	0.743
4J	6FDA-mTrMPD	377	1.352	0.182	26.4	15	72.6	2.22	60.4	0.499
4I	6FDA-pTeMPD	420	1.330	0.182	26.1	14	80.6	2.24	70.0	0.495

a) δ is in (J cm⁻³)^{1/2}, [F] is in 10⁻³ mol cm⁻³. C and C_H are cm³(STP) cm⁻³, k_D is in cm³(STP) cm⁻³ atm⁻¹, and b is in atm⁻¹. C is the amount of gas sorbed at 10 atm. [F] is content of fluorine.

収着・透過に対するCO₂コンディショニング効果

Fig. 20に、BPDA-DDBTポリイミドのCO₂収着に対するCO₂コンディショニングの効果を示す。25 atmでのコンディショニングにより10 atmにおける収着量Cは10%増加した。Open Keysで表した暴露後の収着データは1つの等温線上にあり、CO₂コンディショニングした膜の収着等温線は本実験の時間スケール(CO₂コンディショニング後2日~20日間)の範囲内において再現性があった。より高い圧力(35 atm)で再びCO₂コンディショニングしたが、Cのそれ以上の増加は見られなかった。6カ月以上経過後、Cは元の値より5%大きな値に減少した。

Fig. 21に、このポリイミドにおけるCO₂の透過係数Pに対するCO₂コンディショニングの効果を示す。80℃、35 atmにおける20時間のCO₂コンディショニングにより、コンディショニング直後の10 atmにおけるP値は15%増加した。CO₂コンディショニングの時間を40時間に延ばしてもこれ以上のPの増加は見られなかった。

Fig. 22に、80℃、10 atmにおけるP及び濃度平均拡散係数DのCO₂コンディショニング後の経時変化を示す。Pは徐々に減少し、元の値よりも約20%小さい値で変化しなくなった。Dはコンディショニ

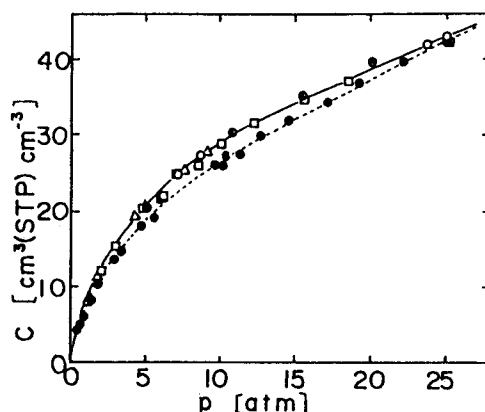


Fig. 20 Effect of CO₂ conditioning on sorption isotherms of CO₂ in BPDA-DDBT polyimide films. Data were measured at equilibrium. As-cast films: ●. Films CO₂ conditioned at 25 atm and 80°C for 40 h: ○, first series; □, second series immediately after first series; △, third series after standing the samples in a vacuum at 80°C for 10 days after the second series; ⊗, fourth series after reconditioning at 35 atm of CO₂ and 80°C for 40 h after the third series

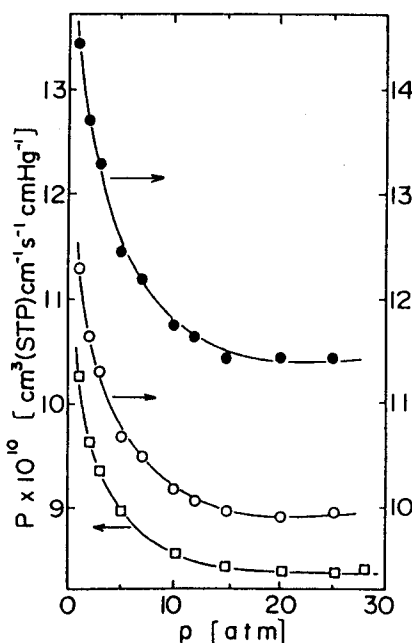


Fig. 21 Effect of CO₂ conditioning on permeability coefficient of CO₂ through a BPDA-DDBT film at 80°C. ○, as-cast; ●, 7 days after CO₂ conditioning at 35 atm and 80°C for 20 h; □, 3 months after CO₂ conditioning

ング直後に約5%増加した後、徐々に減少し、元の値より25%小さい値で変化しなくなった。コンディショニング膜は、コンディショニングから3カ月以上した後、新しい安定状態に到達した。高压CO₂暴露をせずデシケータ内で保存しておいたas cast膜ではPとDの経時変化は見られなかった。

含フッ素ポリイミド膜のCO₂収着・透過においても、同様のCO₂コンディショニング効果が観測された。例えば、

6FDA-TeMPDポリイミド(4I)及び6FDA-TrMPDポリイミド(4J)では、30atmの

CO₂に24時間暴露することにより、10atmにおける収着量Cは約20%増加した。他の含フッ素ポリイミド膜でも10%前後増加した。4I及び4Jポリイミドは、他のポリイミドよりも同じ圧力での収着量はかなり大きいために変化量が大きかったと思われる。4Iポリイミドの10atmにおけるPは、CO₂コンディショニングにより約65%増加し、その後の時間経過に伴い徐々に減少し、約3カ月後にはas cast膜のPより約30%小さな値にまで減少した。3BのP値は、as cast膜に比べて、CO₂コンディショニングにより14%(3日目)大きな値になり、26日後では9%大きな値にまで減少した。6FDA-BAHFポリイミド(4B)において、コンディショニングから10カ月経過に伴うCの減少は3%であった。従って、BPDA-DDBTポリイミドと同様、含フッ素ポリイミドにおけるPの減少は主にDの減少によると考えられる。

一方、1. 1節で示したように、Fig. 2に示すポリイミドでは、CO₂コンディショニング効果はほとんど見られなかった。2. 1節で示すが、PMDA-ODA、BPDA-ODA及びBPDA-DDSポリイミドにおいても、25atmの実験後の収着量及び透過係数の測定値は初めの値とほぼ同じで、これらのポリイミドではCO₂コンディショニング効果はほとんど見られなかった。

ビスフェノールAポリカーボネート(PC)³¹⁾及びビスフェノールクロラルポリカーボネート³²⁾では、CO₂コンディショニングにより溶解度係数は増加し拡散係数と透過係数が減少すると報告されている。一方、PMMAとその一連の

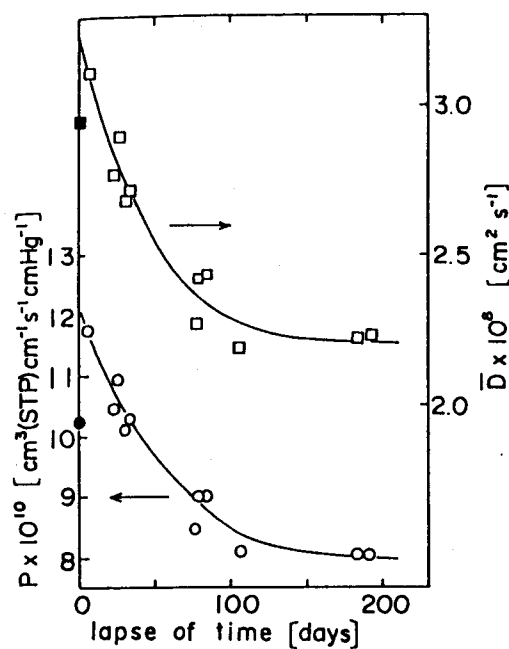


Fig. 22 Variations in permeability and effective diffusion coefficients of CO₂ through a BPDA-DDBT polyimide film at 10 atm and 80°C with the lapse of time after CO₂ conditioning

高分子では、 CO_2 コンディショニングにより拡散係数と透過係数が増加すると報告されている。³²⁾BPDA-DDBTポリイミド及び含フッ素ポリイミドの結果はどちらの場合とも異なる。すなわち、 CO_2 コンディショニング直後では後者に似た変化が観測されたが、新しく到達した安定状態では前者に似た変化が観測された。BPDA-DDBTポリイミドは剛直でかつかさ高な構造のため、また含フッ素ポリイミドは低い分子鎖間相互作用とかさ高さのため、高分子鎖の充填が疎である。このため、高圧で収着した CO_2 の可塑化効果により、一時的に、高分子鎖の充填がより疎な状態になり、この構造変化が、高分子鎖のより緻密な充填状態への再配列の引金となると推測される。BPDA-DDSなど CO_2 コンディショニング効果がほとんど観測されないポリイミドは、収着量が比較的小さく、また、強い分子鎖間相互作用とかさ高くない構造のために高分子鎖の充填が比較的密である。このことにより、収着 CO_2 の可塑化効果による高分子鎖の充填状態の変化が小さいために CO_2 コンディショニング効果が著しく小さかったと考えられる。

以下では、 CO_2 コンディショニングした膜の、新しく到達した安定状態において得られた実験結果について述べる。

収着・透過に対する緩和の効果

BPDA-DDBTポリイミドの CO_2 の透過係数及び CO_2 の収着量の、 CO_2 ガス導入後の経時変化をFigs. 23及び24に示す。80℃において13 μm の膜での拡散タイムラグが0.5分以下であることから考えると、平衡収着と定常透過は30分以内に達成されるはずである。3 atm以下ではその通りであった。しかし、より高い圧力では、Figs. 23及び24に示すように、平衡

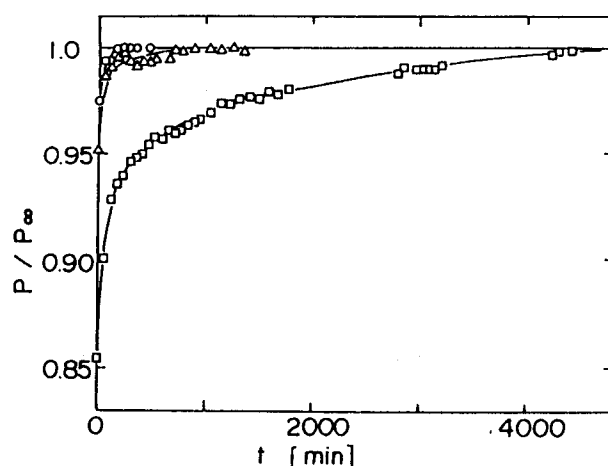


Fig. 23 Variation in permeability coefficient of CO_2 through a BPDA-DDBT polyimide film with time elapsed after introduction of upstream CO_2 at 80°C: ○, 2.0 atm; △, 10.0 atm; □, 25.0 atm

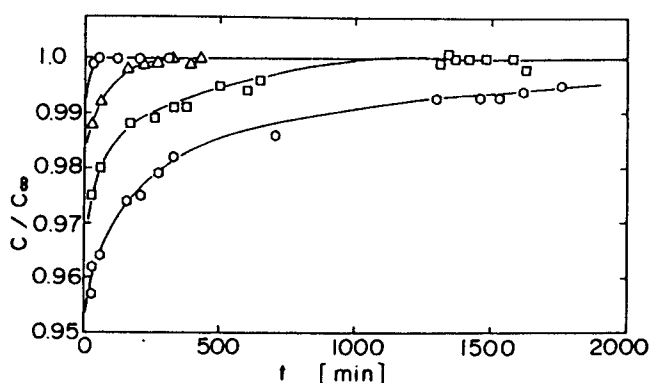


Fig. 24 Variation in sorption amount of CO_2 in BPDA-DDBT polyimide films with time after introduction of CO_2 at 80°C: ○, 1.8 atm; △, 4.8 atm; □, 12.4 atm; ○, 25.0 atm

収着あるいは定常透過への到達には非常に長い時間を要した。この収着と透過は2つの成分を有していると考えられる。一つは拡散タイムラグの数倍程度の期間に起こる通常の、そして大部分を占める成分である。もう一つは、非常に長い時間にわたりゆっくり起こる少量の成分である。後者の成分の相対的な重みは圧力とともに増加した。平衡収着あるいは定常透過に到達するのに要するのと同じ時間だけ膜を真空中に置いておけば、この挙動は再現性良く観測された。含フッ素ポリイミドの CO_2 収着・透過においても同様の挙動が観測された。Sander³³⁾はポリエーテルスルホンにおいて同様の挙動を観測し、そのゆっくりとした成分を CO_2 が誘起する緩和過程に帰した。BPDA-DDBTポリイミド及び含フッ素ポリイミドは、収着した CO_2 により可塑化され新しい組織状態へ緩和するようである。これは、先に示した CO_2 コンディショニング効果及び後で述べる拡散係数の濃度依存性の存在によっても支持される。

以下では、未緩和状態の収着・透過特性を調べるために、緩和の影響が小さいと考えられる CO_2 導入後60分において測定した収着量、及び拡散タイムラグの数倍において測定した透過係数について検討した。また、緩和状態における特性をしらべるために、平衡あるいは定常状態において測定したデータ(C_∞ 及び P_∞)を用いた。

未緩和状態における収着・透過物性 (拡散係数の濃度依存性)

Fig. 25に、BPDA-DDBTポリイミドにおける CO_2 収着等温線を示す。コンディショニング膜の収着等温線は実験誤差の範囲内で再現性があり、ガラス状高分子における気体の収着等温線の典型的な形と同じであった。すなわち圧力軸に対して凹型で、高い圧力領域で直線に近づいた。含フッ素ポリイミドにおいても同様の収着等温線が得られた。 T_g より少し低い温度における CO_2 の収着等温線は、低い圧力では圧力軸に対して凹型を示し、より高

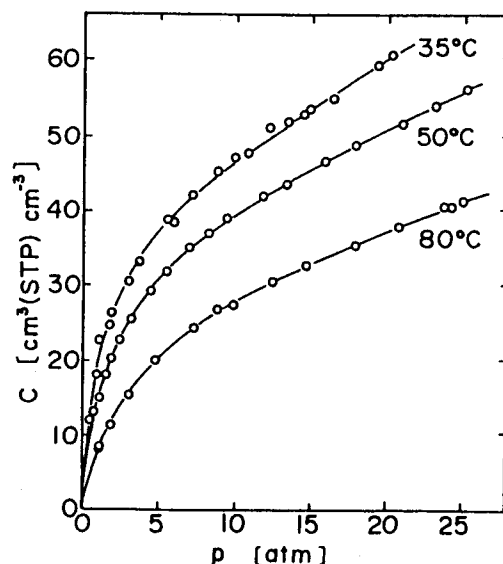


Fig. 25 Sorption isotherms of CO_2 (C_{60}) in BPDA-DDBT polyimide films. The solid lines were calculated from equation 1

い圧力においてゼロ点を通る直線になることが知られている。^{34, 35)} 屈曲点の出現は吸着したCO₂による可塑化が引き起こす等温ガラス転移を示す。屈曲点をもつ吸着等温線は2元吸着モデルの(1)式では表すことはできない。そのような等温線に対し、T_gの濃度依存性を考慮にいたれた拡張2元吸着モデル^{36, 37)}が提案されている。別の取り扱い³⁸⁾も提案されている。Mi³⁸⁾の論文から判断すると、T_gよりも十分に低い温度では(1)式による記述が推奨される。ポリイミドのT_gは高いために、この圧力領域では、CO₂の可塑化効果はそれほど大きくないと考えてよい。この吸着データを2元吸着モデルの(1)式で解析し、各吸着パラメータの最適値を求め、BPDA-DDBTの値をTable 7、含フッ素ポリイミドの値をTable 6に示す。得られたC'_Hの値はCO₂による可塑化の影響を若干受けているとみなされる。BPDA-DDBTポリイミドに対して得られたパラメータ値を用いて(1)式から計算した計算曲線を、Fig. 25に実線で示す。実験データと良く一致した。含フッ素ポリイミドにおいても同様であった。

Table 7 Sorption parameters of CO₂ in BPDA-DDBT polyimide film^a

Temp. (°C)		C^b (cm ³ (s.t.p.) cm ⁻³)	k_D (cm ³ (s.t.p.) cm ⁻³ atm ⁻¹)	C_H (cm ³ (s.t.p.) cm ⁻³)	b (atm ⁻¹)	$C_H b / k_D$
80	C_{60}	37.5	0.646	28.5	0.311	13.7
	C_∞	38.7	0.673	29.6	0.288	12.7
50	C_{60}	50.9	0.906	35.6	0.585	23.0
	C_∞	52.3	0.993	35.1	0.603	21.3
35	C_{60}	60.2	1.17	39.0	0.847	28.2
	C_∞	62.5	1.30	38.8	0.807	24.2

^a C_{60} is at 60 min and C_∞ is in the equilibrium state

^b At 20 atm

Fig. 26に、BPDA-DDBTポリイミドにおけるCO₂の透過係数の圧力依存性を示す。低圧領域では圧力の増加にともない透過係数は減少し、高圧領域では一定または増加した。先に求めた吸着パラメータの値と、適当なD_D及びD_Hを用いて、(3)式から計算した計算曲線をFig. 26に点線で示す。温度が低くなるほど、高圧領域の実験データは点線から

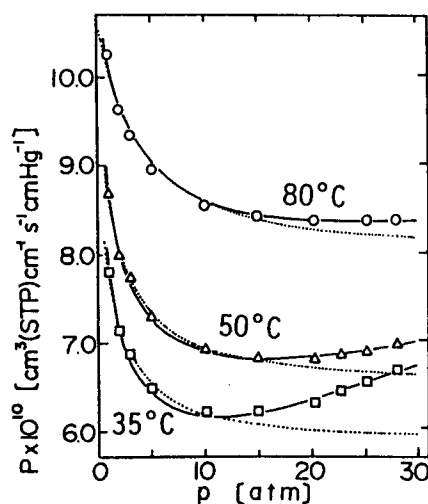


Fig. 26 Pressure dependence of permeability coefficient of CO₂ (P_{60}) through a BPDA-DDBT polyimide film. The dotted and solid lines were calculated from equations 3 and 14, respectively

大きく偏倚した。これはCO₂による高分子鎖の可塑化のためと考えられる。

S t e r nらは2元収着・移動モデルを、拡散係数が(13)式のような濃度の指数関数で与えられる場合に拡張した。³⁹⁾

$$D = D(0) \exp(\beta C_m) \quad (13)$$

ここで、D(0)はマトリックス中での濃度ゼロにおける拡散係数、 β は拡散係数の濃度依存性を表す実験パラメータ、 $C_m = C_D + F \cdot C_H$ 、そしてFはある移動度を持ったL a n g m u i r 収着種の割合を表す。このモデルによると、透過係数の圧力依存性は次の式で与えられる。

$$P = \{D(0)/(\beta p)\} \{ \exp[\beta k_D p \{1 + FK/(1 + bp)\}] - 1 \} \quad (14)$$

ここでKは($C'_H b / k_D$)である。F i g. 26のデータを(14)式で解析し、各透過パラメータの最適値を求め、T a b l e 8に示す。F i g. 26の

Table 8 Transport parameters of CO₂ in BPDA-DDBT polyimide film^a

Temp. (°C)	$10^{10} P^b$ (cm ³ (s.t.p.) cm ⁻¹ s ⁻¹ cmHg ⁻¹)	$10^8 D(0)$ (cm ² s ⁻¹)	F	$10^3 \beta$ (cm ³ cm ⁻³ (s.t.p.))
80	8.81	8.99	0.031	4.9
50	6.81	5.03	0.031	7.8
35	6.28	3.39	0.033	11.5

^a The values of the parameters are for unrelaxed state

^b At 20 atm

実線は(14)式の計算曲線で、実験データと良く一致した。すなわち、透過係数の圧力依存性は拡張2元収着・移動モデルで十分に記述できた。F i g. 27に4 Iの35℃における透過係数の圧力依存性を示す。他の含フッ素ポリイミドにおいても、6 F D A - p D i M P D ポリイミド(4 S)を除いて、透過係数の圧力依存性はある圧力から増加に転じた。(14)式による解析で得られる透過パラメータ値をT a b l e 9に示す。含フッ素ポリイミドにおける β 値はB P D A - D D B T ポリイミドと同じかそれ以上であった。

1. 1節で示したF i g. 2のポリイミドや、2. 1節で示すP M D A - O D A、B P D A - O D A、及びB P D A - D D S ポリイミドでは、25 a t m までの圧力範囲において、CO₂の透過係数は圧力増加に伴い減少し、(3)式あるいは(5)式で良く表せ、拡散係数の濃度依存性は観測されなかった。

圧力の増加に伴うCO₂の透過係数の増加はP M M Aとその一連の高分子及びセルロースアセテート(C A)²⁶⁾のようなある種のガラス状高分子について報告されている。S a n d e r s³³⁾は、ポリエーテルスルホンが収着したCO₂により可塑化されるが、CO₂の透過係数は圧力の増加に伴い減少し、増加はみられない

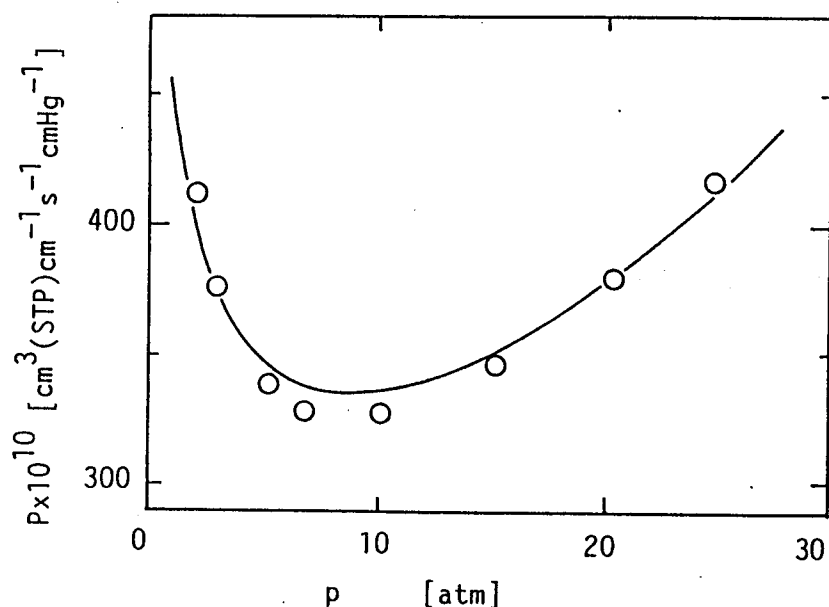


Fig. 27 Pressure dependence of permeability coefficient of CO₂ (P₆₀) through 6FDA-pTeMPD polyimide(4I) film. The solid line was calculated from equation 14.

Table 9 Transport parameters in polyimide films for CO₂ at 35 °C.^{a)}

Code no.	Polyimides	V _F [-]	P	C	$\bar{D}$	D(0)	F [-]	β
2D	BPDA-pp'ODA	0.121	0.57	27	0.16	0.43*	0.09*	*
1D	PMDA-pp'ODA	0.129	2.52	37	0.52	1.5*	0.08*	*
3B	BTDA-BAHF	0.153	9.80	47.5	1.6	2.6	0.15	2.0
2B	BPDA-BAHF	0.157	28.3	50.2	4.3	6.9	0.15	3.3
4T	6FDA-pPD	0.161	35.8	49.9	5.5	10.6	0.11	3.2
4F	6FDA-mp'ODA	0.162	-	35.3	-	-	-	-
4D	6FDA-pp'ODA	0.165	16.7	41.9	3.0	5.6	0.09	1.1
4S	6FDA-pDiMPD	0.175	49.1	53.3	7.0	23*	0.06*	*
4A	6FDA-BAPHF	0.181	-	37.8	-	-	-	-
4B	6FDA-BAHF	0.182	59.5	52.2	8.7	17	0.14	1.8
4I	6FDA-pTeMPD	0.182	327	80.6	31	68	0.11	1.7
4J	6FDA-mTrMPD	0.182	407	72.6	43	90	0.10	1.8

a) C is in cm³(STP) cm⁻³, and P is in 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹. P, C, and $\bar{D}$ are at 10 atm. $\bar{D}$ and D(0) are in 10⁻⁸ cm² s⁻¹. β is in 10⁻² cm³ cm⁻³(STP).

* D_D, F(= D_H / D_D) in original dual-mode mobility model.

ことを報告している。彼は圧力増加に伴う透過係数の増加には、高分子マトリックスの可塑化だけでなく、気体分子の拡散係数を支配する大きな側鎖の存在が必要であると考えた。 CO_2 による高分子鎖の可塑化は大きな側鎖の運動を促進し、拡散係数を増加させる。その結果、拡散係数の正の濃度依存性を生ずる。上述の高分子において、メチルエステル基とアセチル基の β 緩和に帰属される局所運動がこれに対応すると考えられる。

BPDA-DDBTポリイミドはメチル基を有しているが、側鎖メチル基の運動(γ 緩和)は、 -100°C の低温で可能であるため、アセチル基と同様の効果は引き起こさないと考えられる。実際、ポリ(2,6-ジメチルフェニレンオキサイド)(PPO)では、圧力増加に伴う透過係数の増加は見られない。⁴⁰⁾しかし、BPDA-DDBTポリイミドの場合、非常に剛直な主鎖にメチル基が結合している点でPPOの場合と異なるかもしれない。含フッ素ポリイミドは CF_3 基を有しているが、スチュアート型分子模型を用いた観察から、 CF_3 基がかさ高いため $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合の局所運動が抑制されており、気体分子の拡散係数に影響を与えるような局所運動を示さないと考えられる。これらのポリイミドにおいて、 CO_2 の拡散係数の濃度依存性が観測される理由は今のところ明確ではないが、これらのポリイミドでは高分子鎖の充填が疎であるのに対し、その現象が観測されないBPDA-DDSなどのポリイミドでは比較的密であることから、高分子鎖が剛直で、かつ、疎な充填をしていることが関係しているかもしれない。

緩和状態における収着・透過物性

BPDA-DDBTポリイミドの平衡状態における収着等温線は未緩和状態のものと同様(1)式でよく表せた。得られた収着パラメータの値をTable 7に示す。未緩和状態の各パラメータ値と比較すると、 CO_2 により引き起こされる緩和過程に付随する収着量の

増加は、主に、 k_D の増加によることがわかる。新しい組織状態へのこの緩和はマイクロボイドの量を変化させなかった。

Fig. 28に、 80°C における緩和状態での透過係数の圧力依存性を示す。低圧領域では、圧力の増加に伴い透過係数は減少し、 10 atm 以上では増加した。Table 7に示した

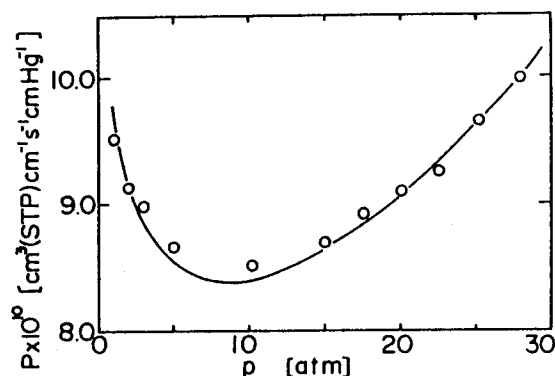


Fig. 28 Pressure dependence of permeability coefficient of CO_2 (P_∞) through a BPDA-DDBT polyimide film. The solid line was calculated from equation 14.

平衡状態における収着パラメータの値を用いて、Fig. 28のデータを(14)式で解析した。得られた各透過パラメータの最適値は、 $D(0) = 6.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $F = 0.063$ 、 $\beta = 0.041 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ (STP)}$ であった。Fig. 28に実線で示すように、得られたパラメータ値を用いた(14)式の計算曲線は実験データを良く表した。この β 値は未緩和状態における値の8倍であった。また、この β 値はCAにおけるアセトン蒸気の透過⁴¹⁾に対して報告されている値と同じオーダーであった。

1. 2. 4 結言

これまで、ポリイミドにおいては、 CO_2 ガスの収着・透過に対する収着 CO_2 の可塑化効果は観測されていなかったが、BPDA-DDBT及び含フッ素ポリイミドにおいて、以下に示すような可塑化効果が観測されることを見出した。

(1) CO_2 コンディショニング効果

(a) 膜を25~35 atmの CO_2 に暴露することにより、収着量と拡散係数が増加し、その結果、透過係数が増加する。

(b) 暴露後、時間の経過とともに拡散係数と透過係数は減少し、およそ3カ月後に元の値よりも小さな値で落ち着く。収着量は元の値に戻る傾向があるが、非常に遅い。このようなタイプの経時変化は他の高分子の CO_2 コンディショニング膜では観測されていない。

(2) CO_2 による高分子鎖の可塑化に伴う緩和

CO_2 の収着と透過において、通常の速いレスポンス成分と、それより著しく遅い成分の2つの成分が観測される。後者は、 CO_2 による高分子鎖の可塑化に伴う高分子鎖の緩和過程によると考えられる。

(3) 拡散係数の濃度依存性

(a) 透過係数は、上流圧力の増加に伴い低圧領域では減少するが、ある圧力以上において増加に転じる。

(b) この透過係数の圧力依存性は、拡散係数の濃度依存性を考慮に入れた拡張2元収着・移動モデルで記述できる。

(c) 緩和状態の方が未緩和状態よりも拡散係数の濃度依存性は大きい。

一方、1. 1節で調べたポリイミド及びPMDA-ODA、BPDA-ODA、及びBPDA-DDSポリイミドでは、上記のような効果は観測されなかった。BPDA-DDBT及び含フッ素ポリイミドにおいてこのような効果が観測された一次構造上の理由は今のところ明らかではない。

1. 3 節 CO_2 の収着・透過と他の諸物性値との相関

1. 3. 1 緒言

高分子の一次構造と気体の収着・透過特性との関係を知ることは、気体分離膜素材の開発または選択において重要である。2元収着・移動モデルの5つのパラメータはそれぞれ物理的意味を与えられており、それらが高分子の一次構造とどのような関係を持つか興味を持たれる。これまでに、ポリイミド以外のガラス状高分子における CO_2 収着において、ラングミュア収着容量 C'_H がガラス転移温度 T_g と相関することが示されている。¹⁷⁾ CO_2 と CH_4 のヘンリー則溶解度定数 k_D 値の比が、カルボニル基及びスルホニル基の含有濃度の大きな高分子ほど大きいことが報告されている。⁴²⁾しかし、広い範囲にわたる高分子に対しての詳細な研究はなされていない。また、本研究を始めた頃、ポリイミドにおける CO_2 の収着・透過と一次構造との関係を2元収着・移動モデルを用いて調べた研究はなかった。最近、広瀬ら⁴⁰⁾は5種類の含フッ素ポリイミドにおける CO_2 と CH_4 の収着等温線を調べ、2元収着モデルで解析した。彼らは溶解度係数の大きさは、主に、気体と高分子との相互作用に依存し、平均高分子鎖間距離にもいくらか依存すると結論づけたが、収着パラメータ値と一次構造との関係は考察していない。

1. 1 節及び1. 2 節で述べたように、本研究で調べた17種類の無定形ポリイミドにおける CO_2 の収着・透過挙動は2元収着・移動モデルで解析できた。

1. 3 節では、 CO_2 の収着・透過特性と一次構造との関係を明らかにすることを目的として、ポリイミドにおける2元収着・移動モデルのパラメータ値と高分子の諸物性値との相関をその他のガラス状高分子に対する文献値^{7, 10, 25, 43-47)}と合わせて検討する。

1. 3. 2 結果と考察

諸物性値の比較

本研究で調べた無定形ポリイミドの諸物性値と35℃における CO_2 の収着・透過特性値をTable 10及び11にまとめた。BPDA-DDS、BPDA-ODA、及びPMDA-ODAポリイミドのデータは、2. 2 節で述べる各ポリイミドのas cast膜に対するデータである。TCDA-ODAポリイミドは1. 1 節で調べたJSR-PIである。いずれのポリイミドにおいても、収着等温線は、圧力に基づいた(1)式とフガシティに基づいた(4)式のどちらでも良く表せたので、他の高分子の文献値との比較のために、圧力に基づいた収着パラメータ値を用いる。透過係数の圧力依存性を表す表現式としては、

PMDA-ODAを除いて、フガシティに基づく(5)の方が良いので、フガシティに基づく透過パラメータ値を用いる。PMDA-ODAポリイミドでは、(5)式よりも(3)式の方がデータを良く表したので、圧力に基づく透過パラメータ値を用いる。[FG]はカルボニル基とスルホニル基の含有濃度である。[CP]は[FG]とフリースペース分率 V_F の大きさを反映した複合パラメータで、後で述べる。BPDA-DDBTポリイミド及び含フッ素ポリイミドは、収着 CO_2 の可塑化効果による拡散係数の濃度依存性を示した。(14)式により解析して得られた透過パラメータ $D(0)$ は濃度ゼロにおける D_D に相当する。 F は

Table 10 Polymer characterization and sorption and transport data of CO_2 for polyimides at 35 °C in the amorphous state.^{a)}

No.	Polyimide	T_g [°C]	δ	V_F [-]	[FG]	[CP]	P	C	$\bar{D}$	k_D	C_H'	b [atm ⁻¹]	D_D	D_H
1	BPDA-DDS	350	32.7	0.118	16.8	2.00	2.41	41	4.5	1.40	30	0.86	11.6 [#]	0.6 [#]
2	BPDA-ODA	280	32.3	0.121	11.9	1.49	0.57	27	1.6	0.75	23	0.55	4.3 [#]	0.4 [#]
3	PMDA-ODA	420	34.6	0.123	14.7	1.84	2.52	37	5.2	1.12	31	0.51	14.6	1.1
4	PEI	215	28.8	0.143	8.7	1.36	1.17	23	3.9	1.00	14	0.56	7.4 [#]	1.1 [#]
15	TCDA-ODA	350	32.3	0.124	13.9	1.85	1.72	45	2.9	1.23	35	0.73	9.8 [#]	0.3 [#]

a) δ is in $(J\text{ cm}^{-3})^{1/2}$. [FG] is in $10^{-3}\text{ mol cm}^{-3}$. C and C_H' are in $\text{cm}^3(\text{STP})\text{ cm}^{-3}$. k_D is in $\text{cm}^3(\text{STP})\text{ cm}^{-3}\text{ atm}^{-1}$. P is in $10^{-10}\text{ cm}^3(\text{STP})\text{ cm}^{-1}\text{ s}^{-1}\text{ cmHg}^{-1}$. $\bar{D}$, D_D , and D_H are in $10^{-9}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. The superscript # refers to the fugacity-based quantities. P, C and $\bar{D}$ are at 10 atm. TCDA-ODA: polyimide prepared from 1,2,4-tricarboxy-3-carboxymethylcyclopentane dianhydride(TCDA) and ODA (JSR-PI).

Table 11 Polymer characterization and sorption and transport data of CO_2 for polyimides at 35 °C in the amorphous state.^{a)}

Code No.	Polyimide	T_g [°C]	δ	V_F [-]	[FG]	[CP]	P	C	$\bar{D}$	k_D	C_H'	b [atm ⁻¹]	$D(0)$	$F \cdot D(0)$
16	BPDA-DDBT	>490	34.1	0.125	15.5	1.96	6.20	46.6	10.1	1.17	39.0	0.847	33.9	1.12
4F	6FDA-mp'ODA	260	27.2	0.162	9.5	1.67	-	35.3	-	1.14	28.4	0.540	-	-
4A	6FDA-BAPHF	243	24.3	0.181	6.2	1.49	-	37.8	-	1.23	31.9	0.400	-	-
4D	6FDA-pp'ODA	299	27.2	0.165	9.4	1.70	16.7	41.9	30.3	1.34	34.0	0.516	55.6	5.06
3B	BTDA-BAHF	298	27.7	0.153	11.6	1.82	9.80	47.5	15.7	1.82	34.2	0.601	26.4	3.83
4T	6FDA-pPD	351	27.7	0.161	11.4	1.89	35.8	49.9	54.5	1.53	40.7	0.562	106	11.3
2B	BPDA-BAHF	329	27.2	0.157	9.6	1.63	28.3	50.2	42.8	1.66	39.6	0.564	68.7	9.96
4B	6FDA-BAHF	305	24.1	0.182	8.0	1.72	59.5	52.2	86.6	1.68	43.2	0.453	171	23.4
4S	6FDA-pDiMPD	355	26.8	0.175	10.2	1.90	49.1	53.3	70.0	1.40	45.5	0.636	229 [*]	13.5 [*]
3J	BTDA-mTrMPD	397	32.1	0.131	14.8	1.95	-	60.3	-	1.65	49.6	0.743	-	-
4J	6FDA-mTrMPD	377	26.4	0.182	9.7	1.92	407	72.6	430	2.22	60.4	0.499	902	92.0
4I	6FDA-pTeMPD	420	26.1	0.182	9.3	1.88	327	80.6	308	2.24	70.0	0.495	680	75.5

a) the unit are the same as in Table 10. $D(0)$ and $F \cdot D(0)$ are in $10^{-9}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$. P, C and $\bar{D}$ are at 10 atm. F is the fraction of Langmuir sorption species having a finite mobility.

* D_D and D_H .

Langmuir 収着種とHenry 収着種の拡散係数の比を表す^{2, 4, 39)}ので、 $F \cdot D(0)$ は濃度ゼロにおける D_H に対応すると考えられる。参考のために、文献^{7, 10, 25, 43-47)}に報告されているポリイミド以外の無定形ガラス状高分子の35℃におけるCO₂収着・透過特性値をTable 12にまとめた。

非含フッ素ポリイミドは他のガラス状高分子に比べて、 T_g が高く、 δ が大きく、そして、 V_F が小さいという特徴を持つ。このポリイミドは、他の高分子よりも比較的低い気体透過性を示した。これは拡散性が低いことによる。溶解度はポリイミド以外的高分子よりも大きく、これは、 k_D 、 C'_H 、及び親和力定数 b がいずれも大きいためであった。

フッ素含有濃度 $[F]$ が高いポリイミドほど低い δ を示しており、フッ素の導入が高分子鎖間の相互作用を低下させることがわかる。 $[F]$ が大きいもののほど大きな V_F を持つ傾向があった。CF₃基の導入は、高分子鎖間の相互作用の低下及びその立体障害により高分子鎖の充填を阻害し、その結果 V_F が増加する。含フッ素ポリイミドは高い透過性を示した。これは主に大きな拡散性によるが、溶解度も他の高分子に比べて大きかった。非含フッ素ポリイミドに比べて、 k_D と C'_H が大きく、 b は小さかった。

Table 12 Polymer characterization and sorption and transport data of CO₂ for glassy aromatic polymers at 35 °C and 10 atm.^{a)}

No.	Polymer	T_g [°C]	δ	V_F [-]	[FG]	[CP]	P	C	$\bar{D}$	k_D	C'_H	b [atm ⁻¹]	D_D	D_H	Ref.
5	PPO	209	22.9	0.202	0	1.00	60	30.5	150	0.788	32.6	0.216	400 [#]	42 [#]	25)
6	PSF	186	25.8	0.162	5.6	1.21	5.8	22.6	19.5	0.725	19.2	0.390	39 [#]	4.4 [#]	25)
7	PC	145	23.0	0.166	4.7	1.15	7.0	20	26.6	0.685	18.8	0.262	62	4.9	7)
8	PS	100	18.6	0.174	0	0.68	7.0	11.5	46	0.5	9	0.17	80	27	43)
9	PAr	190	24.3	0.166	6.7	1.38	9.0	24.7	27.7	0.98	19.8	0.30	61.5	5.5	10)
10	PH	94	24.9	0.140	0	0.29	0.41	9.5	3.3	0.289	10.0	0.184	8.8	0.8	44)
11	PPha	279	27.4	0.164	8.7	1.60	14.6	40.0	27.7	1.23	34.7	0.41	76.5	5.4	10)
12	TMPC	193	24.8	0.181	3.5	1.18	18.4	30.5	45.8	1.011	27.7	0.283	123	7.7	45)
13	TCPC	230	28.1	0.185	3.6	1.23	7.1	28.7	18.8	0.860	26.4	0.316	56.0	3.0	45)
14	TBPC	263	27.9	0.180	3.4	1.05	4.6	28	12.5	0.840	24.6	0.395	37.6	1.8	45)
17	PAS	126	23.2	0.212	6.6	1.90	-	19.3	-	0.769	16.8	0.221	-	-	46)
18	PMxS	105	21.5	0.164	0	0.56	-	13.1	-	0.536	14.1	0.123	-	-	46)
19	NBPC	235	25.8	0.171	3.9	1.11	9.1	24.7	28	0.978	19.8	0.306	61	6.7	47)
20	PCZ	185	24.3	0.155	4.1	0.95	2.2	17.1	9.7	0.545	18.5	0.172	26	2.3	47)
21	BCPC	164	26.4	0.189	4.5	1.39	5.6	18.1	23	0.718	14.9	0.271	49	6.1	47)

a) the unit are the same as in Table 10. P, C and $\bar{D}$ are at 10 atm.

PPO : 2,6-dimethyl-1,4-poly(phenylene oxide), PSF : polysulfone, PC : polycarbonate, PS : polystyrene, PAr : polyarylate, PH : polyhydroxyether, PPha : poly(phenolphthalein phthalate), TMPC : tetramethyl-polycarbonate, TCPC : tetrachloro-polycarbonate, TBPC : tetrabromo-polycarbonate, PAS : Poly(p-acetoxystyrene), PMxS : Poly(p-methoxystyrene), NBPC : bisphenol of norbornane polycarbonate, PCZ : bisphenol Z polycarbonate, BCPC : bisphenol of chloral polycarbonate.

収着に対する一次構造の影響

気体透過性に対する溶解度の寄与を検討するとき、しばしば、10 atmにおける溶解度係数 $S (=C/p)$ が用いられる。Fig. 29に、10 atmにおける CO_2 の収着量 C を各ガラス状高分子の T_g に対してプロットした。非含フッ素ポリイミドを除いて、 C と T_g との間に良い相関が得られた。非含フッ素ポリイミドは、BTDA-mTrMPDポリイミド(3J)を除いて、同じような T_g の他の高分子に比べて小さな C 値を示した。含フッ素ポリイミドの多くは、非含フッ素ポリイミド(3Jを除く)及びポリイミド以外的高分子よりも大きな C 値を示した。

つぎに、収着パラメータと諸物性値との相関を検討する。

k_D 及び b と δ との間に明白な関係はなかった。Fig. 30に示すように、 $[FG]$ が大きいものほど b が大きいという傾向があった。このことは、カルボニル基やスルホニル基が CO_2 収着に対する官能基となることを示す。ポリイミドは、イミド結合にカルボニル基を持つため、他の高分子よりも $[FG]$ が大きく、大きな b 値を示した。 $-C(CF_3)_2-$ 結合あるいは6FDA-BAPHFポリイミド(4A)及びPEI(No. 4)のように長い繰り返し単位を持つポリイミドは、他のポリイミドに比べて $[FG]$ が小さく、その結果小さな b 値を示した。

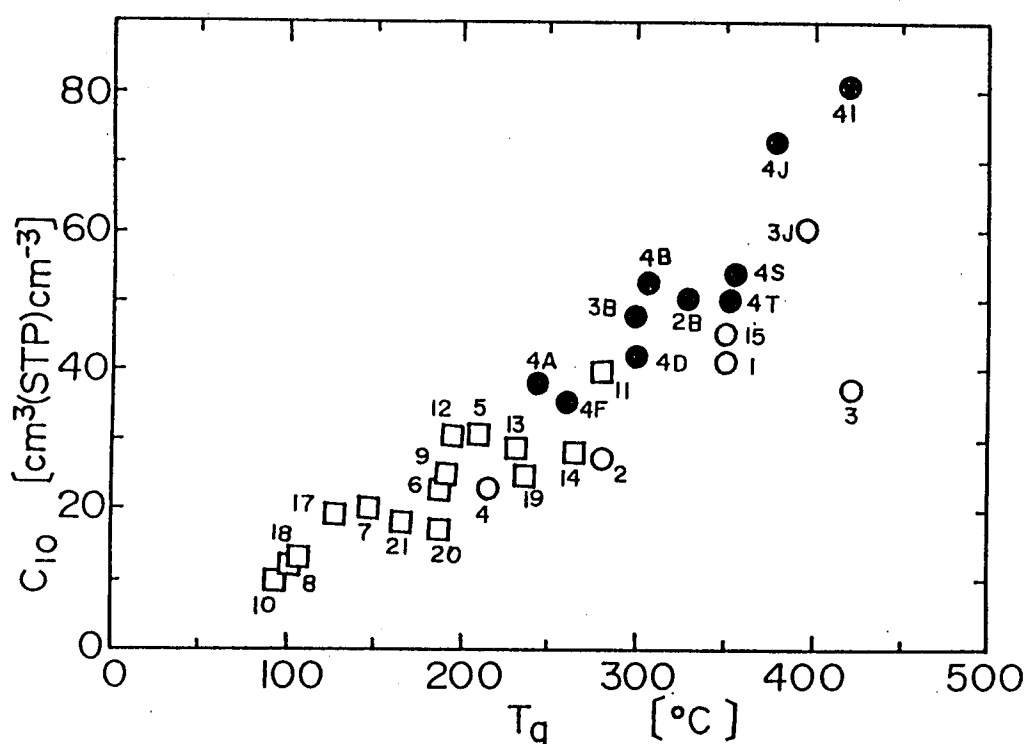


Fig. 29 Amount of CO_2 sorbed at 10 atm and 35°C versus glass transition temperature T_g for fluorinated polyimides(●); unfluorinated polyimides(O), and glassy nonimide polymers(□).

k_D と $[FG]$ との間にも同様の傾向がみられたが、 b と $[FG]$ との相関に比べ劣っていた。Table 10~12からわかるように、 k_D の大きさを決めるもう1つの因子として V_F が考えられる。そこで、 $[FG]$ 及び V_F の両方の大きさを反映した次式で与えられる複合パラメータ $[CP]$ を試験的に導入し、これと k_D との相関を検討した。

$$[CP] = n ([FG] - [FG]_{\min}) / ([FG]_{\max} - [FG]_{\min}) + (V_F - V_{F,\min}) / (V_{F,\max} - V_{F,\min}) \quad (15)$$

ここで、下添え字の $\max$ と $\min$ は、今回調べた32個の高分子のなかの、対応する量の最大値及び最小値を示し、 $[FG]_{\max} = 16.8$ 、 $[FG]_{\min} = 0$ 、 $V_{F,\max} = 0.202$ 、 $V_{F,\min} = 0.118$ を用いた($V_{F,\max}$ はPPOの値を用いた)。 n は $[FG]$ と V_F の相違の重みを調節するパラメータである。 $n = 2$ のとき最も良い相関が得られた。 $n = 2$ のときの $[CP]$ に対する k_D のプロットを

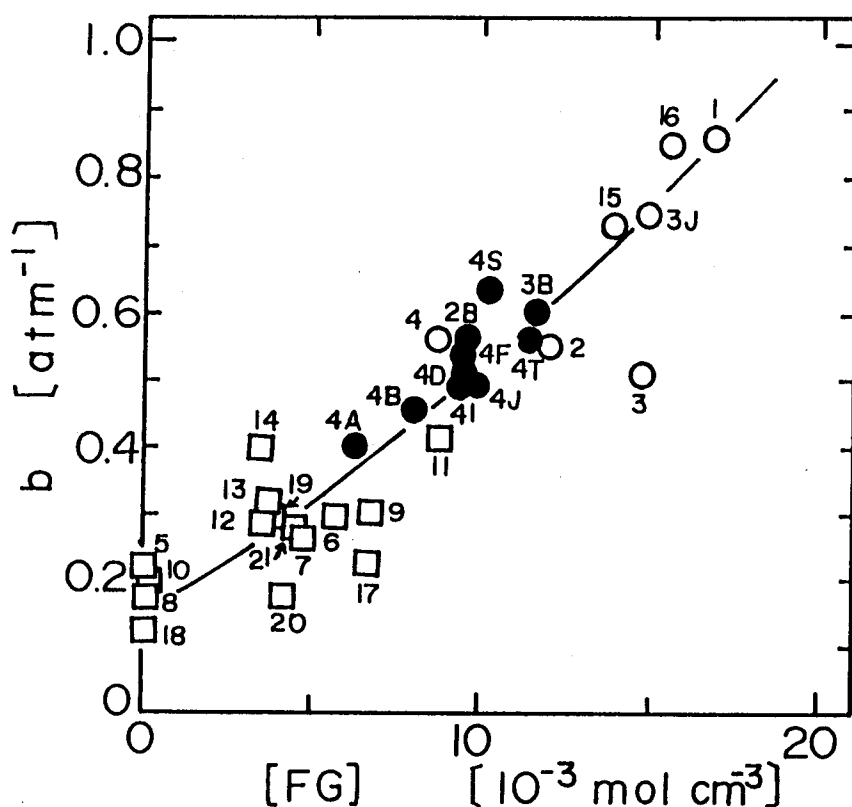


Fig. 30 Relation between Langmuir affinity constant b of CO_2 at $35^\circ C$ and content of carbonyl and sulfonyl groups $[FG]$ for glassy polymers. Keys as in Fig. 29.

Fig. 31 に示す。 k_D は気体と高分子鎖との親和性だけでなく、高分子鎖の充填密度にも依存することがわかった。一般に、高分子鎖間隙は CO_2 分子を収容するのに十分な大きさではない。Henry 収着は CO_2 分子を収容するのに十分な大きさの高分子鎖間隙を形成する過程を含んでいるはずである。 k_D は高分子のセグメントと CO_2 との親和性だけでなく、そのような大きさの高分子鎖間隙の形成のしやすさにも依存すると考えられる。高分子鎖の充填密度が小さい、すなわち、 V_F が大きな高分子ほど、そのような高分子鎖間隙がより容易に形成されるだろう。このため、 k_D が V_F に、ある程度依存すると考えられる。

C'_H と T_g との間の相関関係がいくつかのガラス状高分子において見いだされている。^{17, 44, 45)} C'_H はマイクロボイド、すなわち未緩和体積に収着するペネトラントの最大量に相当するので、次式で表される。⁵⁾

$$C'_H = 22414 \left[(V_a - V_1) / V_a \right] / V_{\text{CO}_2} \quad (16)$$

ここで、 V_a は温度 T ($T < T_g$) におけるガラス状態にある高分子のモル体積である。 V_1 はその高分子の仮想的な平衡状態でのモル体積で、ゴム状態におけるモル体積と温度の関係から温度 T へ外挿して見積られる。 V_{CO_2} は収着した CO_2 の

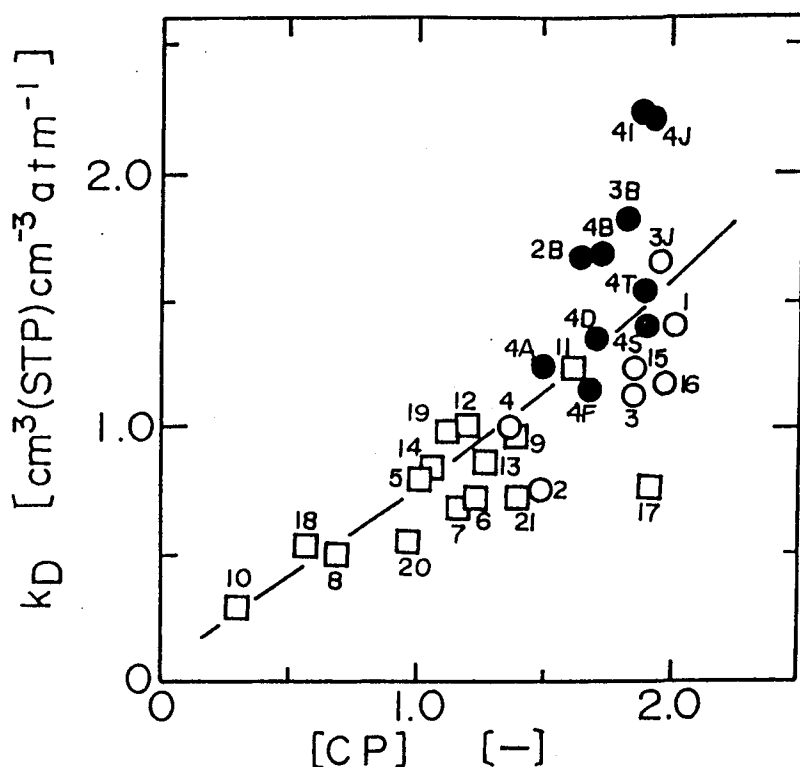


Fig. 31 Relation between Henry's law solubility constant k_D of CO_2 at 35°C and composite parameter $[CP]$ reflecting magnitude of $[FG]$ and V_F for glassy polymers. Keys as in Fig. 29.

モル体積を表す。ガラス状態とゴム状態の熱膨張係数をそれぞれ α_0 及び α_1 とすると、(16)式は次のように書き直すことができる。⁵⁾

$$C'_H = 22414 (\alpha_0 - \alpha_1) (T_g - T) / V_{CO_2} \quad (17)$$

今回調べた高分子における C'_H の T_g に対するプロットをFig. 32に示す。

C'_H と T_g との間にはかなり良い相関が見られた。多くの高分子における

$(\alpha_0 - \alpha_1)$ の平均値は $3.4 \times 10^{-4} K^{-1}$ と見積られている。⁴⁸⁾ Fig. 32の実線は、この $(\alpha_0 - \alpha_1)$ 値と V_{CO_2} 値として液体状態の CO_2 のモル体積

$(55 cm^3 mol^{-1})$ ^{5, 49)}を用いた(17)式からの計算線である。実線は含フッ素ポリイミド及びポリイミド以外のガラス状高分子において得られた相関関係と良く一致している。非含フッ素ポリイミドにおいても、Fig. 32の破線のように、 C'_H と T_g との間に粗い相関があるが、同じ T_g の他の高分子に比べていくらか小さな C'_H 値を示した。これは非含フッ素ポリイミドの $(\alpha_0 - \alpha_1)$ 値が他のものに比べて小さいためかもしれない。6FDA-pTEMPD及び6FDA-mTrMPDポリイミド(それぞれ、4Iと4J)の C'_H 値は相関関係(実線)からの予測値より大きかった。3Jの C'_H 値も非含フッ素ポリイミドにおける相関関係(破線)

からの予測値よりも大きかった。TrMPD及びTEMPDから得られるポリイミドは非常に剛直で、かつ、かさ高く非平面的な構造を有し、高分子鎖の充填が疎で不規則になりやすい。その結果、これらのポリイミドは相関よりも大きな未緩和体積を示すものと考えられる。

ここで調べた高分子の間での k_D の差は C'_H の差と同じくらい大きいにもかかわらず、Fig. 29のように、10 atmにおける収着量 C は T_g と良い相関を示した。全収着量におけるLangmuir収着成分

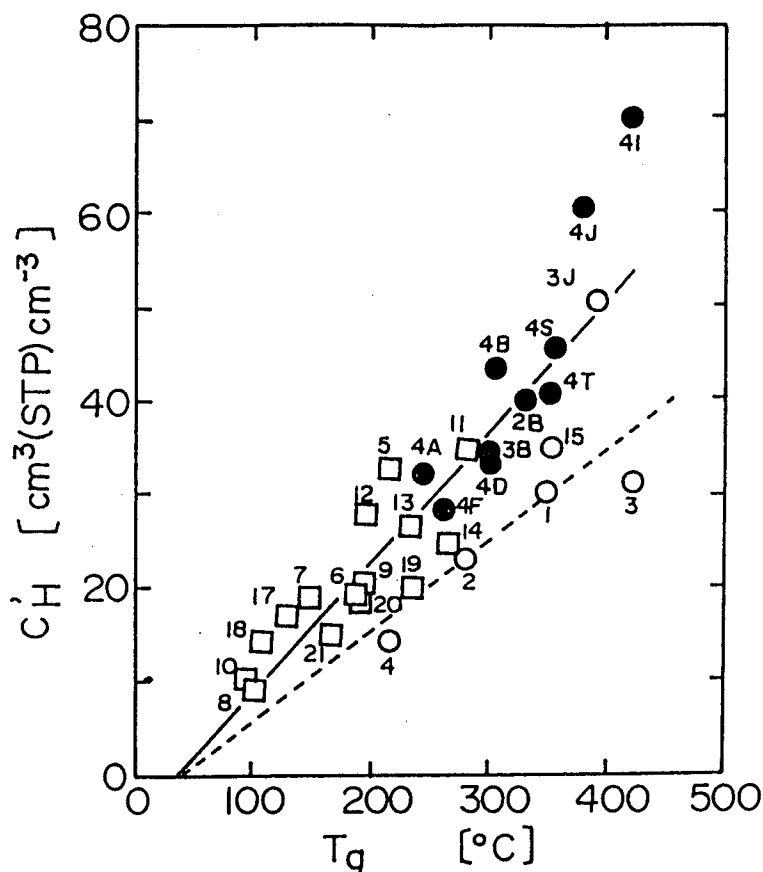


Fig. 32 Relation between Langmuir capacity constant C'_H of CO_2 at $35^\circ C$ and glass transition temperature T_g for glassy polymers. Keys as in Fig. 29.

の割合は圧力が低いほど大きい。調べた高分子においては、10 atmでさえ、62~74%がLangmuir吸着成分であった。また、10 atm付近では、Langmuir吸着量が飽和に近づいており ($1 \ll bp$)、 b の大きさの差はLangmuir吸着量に対してほとんど影響を与えていない。従って、 C と T_g との相関関係は、主に、 C'_H と T_g との相関関係に帰される。さらに、 $[FG]$ と T_g に粗い相関関係があるため、 T_g が高いほど k_D も大きいという傾向があった。これらが C と T_g との間に相関関係が得られた理由である。

透過物性に及ぼす一次構造の影響

拡散の自由体積モデル⁵⁰⁾によれば、熱力学的拡散係数 D_T は次式で表される。

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d/V_f) \quad (18)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 V_f は高分子の自由体積分率、 A_d と B_d は拡散する分子のサイズと形に依存するパラメータである。本研究では、自由体積

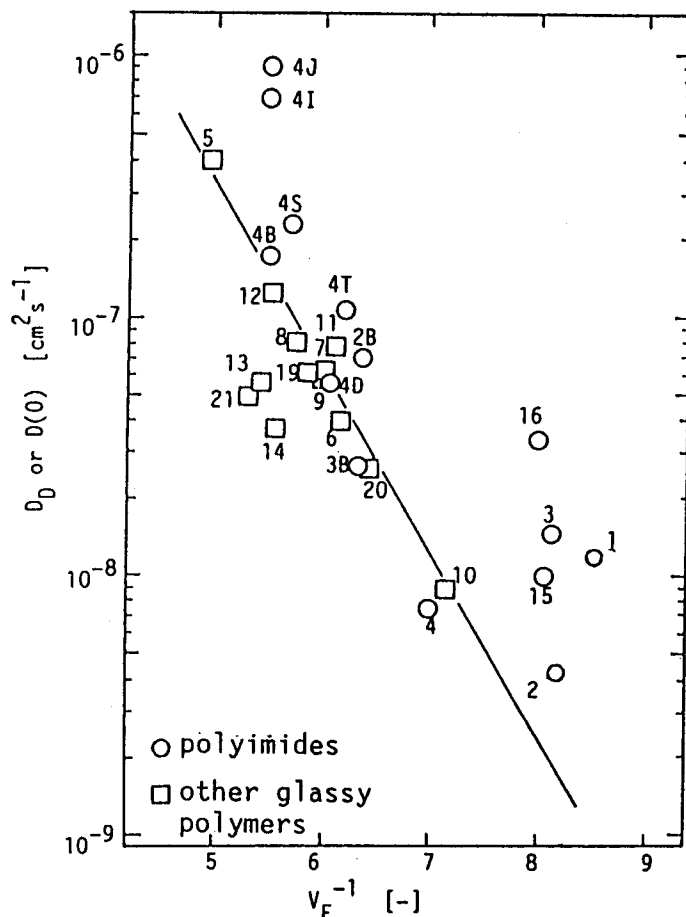


Fig. 33 Relation between $\log D_D$ (or $\log D(0)$) of CO_2 at 35 °C and V_F^{-1} .

分率として、(12)式で定義されるフリースペース分率 V_F を用いる。(18)式の形に従い、 D_0 (または $D(0)$) の対数の V_F^{-1} に対するプロットをFig. 33に示す。Fig. 33からわかるように、いくつかの例外はあるが、多くのガラス状高分子における CO_2 の D_0 (または $D(0)$) と V_F との間に(18)式の形に従った相関関係が得られた。同様の関係が D_H (または $F \cdot D(0)$) でも得られた。一次構造の相違による拡散性の差は主に高分子鎖の平均的な充填密度の相違によることがわかる。一部のポリイミドのデータはこの相関線から偏倚した。BPDA-DDS (1)、BPDA-DDBT (16)、TCDA-ODA (15) ポリイミド、及び3個あるいは4個のメチル基が置換したフェニレンジアミンから得られるポリイミド (4 I 及び 4 J) は、 V_F の大きさと相関線からの予測値よりもかなり大きな拡散係数を示した。これは、以下に考察するように、拡散係数が高分子鎖の平均的な充填密度以外の因子にも影響されているからである。

(18)式で表される拡散の自由体積モデルは、ゴム状高分子における低分子の拡散に対して提出されている。ゴム状高分子では、高分子鎖のセグメント運動によりサイズが絶えず揺らいでいる自由体積孔が存在する。この中にある低分子は、すぐ隣に通過するのに十分なサイズの自由体積孔が生成したとき、その孔の中に移動できる。拡散の自由体積モデルでは、低分子の拡散係数が、そのような十分なサイズの自由体積孔に出会える確率に比例すると考えている。一方、セグメント運動が凍結されているガラス状高分子では、高分子鎖の間隙 (空隙) として、自由体積孔が凍結され

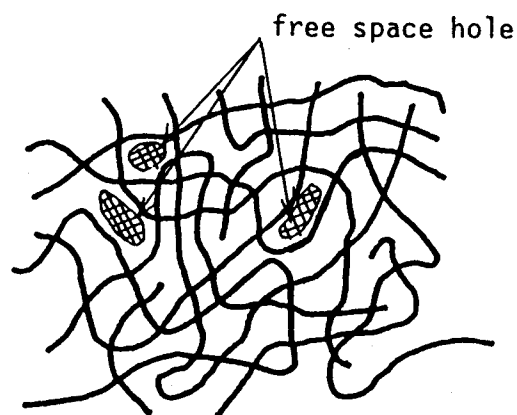


Fig. 34 Scheme of free space hole

ている。Fig. 34に概念図を示す。ガラス状高分子中の低分子は、その空隙を通過して拡散すると考えられる。本研究では、この空隙を“フリースペースホール”と呼び、ゴム状高分子における自由体積孔と区別することにする。フリースペースホールは自由体積孔と同様にサイズの分布を持つ。(12)式から計算されるフリースペース分率 V_F は、全てのサイズのフリースペースホールの体積分率に対応し、 V_F^{-1} は高分子鎖の平均的な充填密度の尺度である。低分子の拡散には、通過するのに十分な大きさ以上のフリースペースホールのみが利用されるので、 V_F が同じでも、分布が異なれば、気体の拡散に寄与できるフリースペースホ

ールの体積分率は異なる。サイズの大きなフリースペースホールの割合が大きいという分布を持つ高分子ほど、大きな拡散係数を示すと考えられる。また、ガラス状態においても、高分子鎖の局所運動は可能であるため、フリースペースホールのサイズはある程度変わり得る。局所運動性が高いと、一時的に大きなサイズのフリースペースホールが生成する頻度が多くなる。従って、ガラス状高分子における気体分子の拡散係数は、高分子鎖の平均的な充填密度に加え、フリースペースホールのサイズの分布及び高分子鎖の局所運動性に依存すると考えられる。

1. 3. 3 結言

本研究で調べた17種類の無定形ポリイミド及び文献から引用した15種類の無定形ガラス状高分子における CO_2 の収着・透過特性値と高分子の諸物性値との相関を検討し、次のことが明らかとなった。

(1) カルボニル基及びスルホニル基は CO_2 収着の官能基として作用し、それらの濃度 $[FG]$ の増加とともに b は増加した。ポリイミドは他のガラス状高分子に比べ $[FG]$ が大きいため大きな b 値を示した。

(2) k_D は $[FG]$ そのものとの相関よりも $[FG]$ と V_F の両方の大きさを反映した複合パラメータ($[CP]$)と良い相関を示し、Henry型収着のしやすさが高分子鎖の充填の程度にも依存した。

(3) 多くのガラス状高分子において、 C'_H は $(T_g - T)$ と比例関係にあった。非含フッ素ポリイミドは T_g が同じ他の高分子よりも小さな C'_H を示した。

(4) 実用的に興味をもたれる 10 atm では、高分子の種類による収着量の差は、主に、 C'_H の差に帰され、その結果、 T_g が高い高分子ほど 10 atm における溶解度係数が大きいという傾向があった。

(5) ポリイミドを含むガラス状高分子においても、自由体積分率として V_F を用いた場合、拡散の自由体積モデルの式に従う相関関係が見られたが、その相関から外れるものもいくつかあった。このことは、拡散係数が高分子鎖の平均的な充填密度以外の因子にも依存することを示し、この因子として、フリースペースホールのサイズの分布及び高分子鎖の局所運動性が考えられる。

(6) 含フッ素ポリイミドは、高い T_g に対応した大きな C'_H と、大きな V_F による大きな k_D を示すため、大きな溶解度係数を持ち、また、大きな V_F は高い拡散性をもたらし、その結果、高い透過性を示すことがわかった。

結論

一次構造の異なる種々の無定形ポリイミド膜を合成・製膜し、1～30 atmにおけるCO₂の収着等温線及び透過係数の圧力依存性を調べた。

いずれのポリイミドの収着等温線も2元収着モデルで十分に表せた。BPDA-pp'ODA、BPDA-DDS、PMDA-pp'ODA、TCDA-pp'ODA及びPEIにおける透過係数は、多くのガラス状高分子の場合と同様に上流圧力の増加に伴い減少し2元収着・移動モデルで表せた。しかし、BPDA-DDBT及び含フッ素ポリイミドにおける透過係数は、高圧領域で、増加に転じることを見出した。これは、収着したCO₂の可塑化により拡散係数が濃度の増加に伴い増加するためであり、透過係数の圧力依存性は拡散係数が濃度に対して指数関数的に依存する場合に拡張した2元収着・移動モデルで十分に説明できた。後者のポリイミドにおいては、CO₂コンディショニング効果及び収着CO₂による高分子鎖の緩和効果も観測された。本研究において、剛直な高分子鎖をもつポリイミドでも、可塑化効果が観測されるものがあることが分かったが、このような効果が観測される一次構造上の理由は今のところ明らかでない。

CO₂の収着・透過特性と一次構造との関係を明らかにするために、CO₂の収着等温線と透過係数の圧力依存性を2元収着・移動モデルで解析して得られる各パラメータ値と高分子の諸物性値との相関を検討し、次の結果を得た。①Langmuir親和力定数 b はカルボニル基及びスルホニル基の含有濃度 $[FG]$ の増加に伴い増加する。②Henry則溶解度定数 k_D は $[FG]$ だけでなくフリースペース分率 V_F の増加に伴い増加する。③Langmuir収着容量 C'_H はガラス転移温度 T_g の高い高分子ほど大きい。高分子膜の気体透過性に対する溶解度係数(=収着量/圧力)の寄与を検討するとき、10 atmにおける値がしばしば用いられるが、収着パラメータ値から計算すると、この圧力では、高分子の種類による収着量の差が主に C'_H の差に帰され、その結果、溶解度係数は T_g が高い高分子ほど大きいという傾向がある。また、Henry型及びLangmuir型収着種の拡散係数は、どちらも自由体積モデルの式に従う形でフリースペース分率 V_F と相関づけられた。しかし、この相関から大きく外れるものもあり、このことは拡散係数が高分子鎖の平均的な充填密度以外の因子にも依存することを示唆する。その因子として、フリースペースホールサイズの分布及び高分子鎖の局所運動性が考えられる。

参考文献

- 1) R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958)
- 2) D. R. Paul and W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976).
- 3) W. R. Vieth, J. M. Howell, and J. H. Heish, J. Membr. Sci., 1, 177 (1976).
- 4) W. J. Koros, D. R. Paul, and A. A. Rocha, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 687 (1976).
- 5) W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
- 6) W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 2171 (1978).
- 7) W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 2, 165 (1977).
- 8) S. A. Stern and A. H. DeMeringo, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 735 (1978).
- 9) A. J. Erb and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 8, 11 (1981).
- 10) F. R. Sheu, R. T. Chern, V. T. Stannett, and H. B. Hopfenberg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 26, 883 (1988).
- 11) R. T. Chern, W. J. Koros, B. Yui, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1061 (1984).
- 12) J. H. Petropoulos, J. Polym. Sci., Part A-2, 8, 1797 (1970).
- 13) R. M. Barrer, J. Membr. Sci., 18, 25 (1984).
- 14) E. Sada, H. Kumazawa, H. Yakushiji, Y. Bamba, K. Sakata, and S. T. Wang, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 433 (1987).
- 15) T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. T. Stannett, and R. T. Chern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 779 (1986).
- 16) 中村明日丸, 小野悟, 二宮康平, 化学工学, 51, 695 (1987).
- 17) 戸井啓雄, 膜, 9, 255 (1984).
- 18) T. Hirose, Y. Mi, S. A. Stern, and A. K. St. Clair, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 29, 341 (1991).

- 19) W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 1903 (1976).
- 20) N. E. Van Huff, G. Houghton, and J. Coull, J. Chem. Eng. Data, 8, 336 (1963).
- 21) 戸井啓雄, 表面, 24, 25 (1986).
- 22) A. H. Chan and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 24, 1539 (1979).
- 23) Y. Kamiya, T. Hirose, K. Mizoguchi, and Y. Naito, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 1525 (1986).
- 24) 佐田栄三, 熊沢英博, 徐平, 化学工学協会 52 年会予稿集, p.5 (1987).
- 25) Y. Maeda and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 957, 981 (1987).
- 26) R. T. Chern, W. J. Koros, H. B. Hopfenberg, and V. T. Stannett, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 269, 2 (1985).
- 27) A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).; "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases", John Wiley & Sons, New York, 1968, p.450.
- 28) D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976, p.65.
- 29) R. N. Haward, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C4, 191 (1970).
- 30) Ref.28, p.129.
- 31) A. G. Wonders and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 5, 63 (1979).
- 32) J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 32, 195 (1987).
- 33) E. S. Sanders, J. Membr. Sci., 37, 63 (1988).
- 34) J. S. Chiou, Y. Maeda, and D. R. Paul, J. Appl. Polym. Sci., 30, 4019 (1985).
- 35) Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 535 (1986).
- 36) Y. Kamiya, K. Mizoguchi, Y. Naito, and T. Hirose, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 24, 1525 (1986).
- 37) J. S. Chiou and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 45, 167 (1989).
- 38) Y. Mi, S. Zhau, and S. A. Stern, Macromolecules, 24, 2361 (1991).
- 39) S. A. Stern and V. Saxena, J. Membr. Sci., 7, 47 (1980).
- 40) R. T. Chern, F. R. Sheu, L. Jia, V. T. Stannett, and H. B. Hopfenberg, J. Membr. Sci., 35, 103 (1987).

- 41) V. Saxena and S. A. Stern, J. Membr. Sci., 12, 65 (1982).
- 42) W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23, 1611 (1985).
- 43) G. Morel and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 10, 273 (1982).
- 44) T. A. Barbari, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 26, 709, 729 (1988).
- 45) N. Muruganandam, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 1999 (1987).
- 46) A. C. Puleo, N. Muruganandam, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 2385 (1989).
- 47) J. S. Mchattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 29, 731 (1991).
- 48) Ref.28, p.72.
- 49) J. M. Prausnitz and F. H. Shair, AIChE J., 7, 682 (1961).
- 50) H. Fujita, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 1 (1961).

第2章

気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響

序

一般に、気体分子は高分子の結晶領域には溶解しない。従って、結晶の生成に伴い膜の気体透過性は減少する。結晶性高分子であるポリエチレン (PE) のゴム状態における気体の収着・透過に及ぼす結晶の影響は、2相構造モデルで説明できることが知られている。^{1,2)} 2相構造モデルは、結晶性高分子が無定形相と結晶相からなり、気体の収着と拡散は無定形相でのみ起こると考える。無定形相の体積分率が ϕ_a の時、結晶性高分子膜の気体の溶解度係数 k 及び拡散係数 D は次式で表される。

$$k = k^* \cdot \phi_a \quad (1)$$

$$D = D^* / (\tau \cdot \beta) \quad (2)$$

ここで、上付*は無定形相における値であることを示す。 τ は屈曲率因子で、拡散する分子が不透過相の結晶相部分を回り道する幾何学的効果を表し、通常 $1/\phi_a$ である。 β は高分子鎖不動化因子で、結晶相の存在により無定形相の高分子鎖の運動が制限を受ける程度を表し、1より大きく、分子サイズの大きな気体ほど大きな値をとる。また、拡散の活性化エネルギーは結晶性PEの方が大きい。

ポリエチレンテレフタレート (PET) のガラス状態においては、結晶の生成による溶解度係数の減少の割合は、 ϕ_a の減少の割合よりも少し小さい。³⁾ PETにおける気体の収着・透過は2元収着・移動モデル^{4,5)}に従う。 CO_2 の収着・透過におけるHenry則溶解度定数 k_D 及びHenry型モードでの収着種の拡散係数 D_D は、2相構造モデルで説明されている。^{3,6-8)}

$$k_D = k_D^* \cdot \phi_a \quad (3)$$

$$D_D = D_D^* / (\tau \cdot \beta) \quad (4)$$

マイクロボイドへの親和力定数 b は高分子鎖と CO_2 との親和性を表すパラメータであり、結晶相の存在には影響を受けない。Langmuir 収着容量 C'_H は ϕ_a からの予測値よりもいくらか大きいと報告されている ($C'_H > C'_H^* \phi_a$)。この理由は明らかでないが、結晶化の際に生じる応力がマイクロボイドを新たに生成するためと推測されている。³⁾ β はほぼ1で、 CO_2 以外の気体においても β はほぼ1である。拡散の活性化エネルギーは、結晶性のPETと無定形PETではほぼ同じ

である。拡散に関しては、結晶は単純に幾何学的な障害物として作用する。その結果、結晶の生成により気体の透過性は減少するが、選択性はほとんど変化しない。

よく知られている市販ポリイミドのKapton-H (Du Pont) は、ピロメリット酸無水物 (PMDA) と 4, 4' - オキシジアニリン (ODA) とから得られるポリイミドである。PMDA-ODAポリイミド膜は前駆体のポリアミド酸膜を熱イミド化して得られる。小角X線散乱を用いた研究⁹⁻¹¹⁾から、200℃で熱イミド化した膜は無定形構造であるが、300℃以上の高温で熱イミド化した膜は秩序構造を有することが知られている。その秩序化の程度は初期イミド化温度に依存していること、この秩序構造の分子鎖の配列はPETなどにおける通常の結晶とは異なること、が明らかにされている。しかし、その高次構造が2相構造^{9, 10)}であるのか、相の区別がそれほど明確でない擬一相構造¹¹⁾であるのかは明らかではない。また、本研究において、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) とODAから得られるポリイミドも、T_g以上での熱処理により高次構造の変化を生ずることを見出した。

このような秩序構造が気体の収着・透過にどのような影響を及ぼすか興味もたれる。O' Brienら¹²⁾、及び岡本ら¹³⁾は200℃でイミド化したこのポリイミド膜におけるCO₂の透過係数、溶解度係数、及び拡散係数がKapton-H膜よりも大きいことを報告しているが、その理由については明らかにされていない。

第2章では、ポリイミドの高次構造が気体の収着・透過に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、製膜条件を変えて作製した高次構造の異なるポリイミド膜の気体透過性及び選択性を比較検討する。

2. 1節では、異なる温度で熱イミド化したPMDA-ODAポリイミド膜と、異なる温度で熱処理したBPDA-ODAポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過を2元収着・移動モデルで解析し、これらのポリイミドの高次構造がCO₂の収着・透過に及ぼす影響を明らかにする。2. 2節では、異なる温度で熱処理したBPDA-ODAポリイミド膜における種々の気体の透過性及び選択性を溶解度係数と拡散係数に分けて調べ、高次構造が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を明らかにする。また、製膜法 (ポリアミド酸製膜とポリイミド製膜) による透過物性の差の有無についても調べる。

2. 1 節 CO₂の収着・透過に及ぼす高次構造の影響

2. 1. 1 緒言

PMDA-ODAポリイミド膜は300℃以上の高温で熱イミド化することにより、通常の結晶とは異なる秩序構造が生成することが知られている。⁹⁻¹¹⁾この高次構造の変化が気体の収着・透過にどのような影響を及ぼすか興味を持たれる。

BPDA系ポリイミドはp-クロロフェノールに可溶であるため、前駆体のポリアミド酸溶液を加熱して熱イミド化し、得られたポリイミド溶液をキャスト製膜して作成される。¹⁴⁾ある種のBPDA系ポリイミドは、すでにH₂分離用膜素材として実用化されており、水蒸気分離用及びCO₂分離用膜素材としての利用が検討されている。¹⁵⁾BPDA-ODAポリイミドをT_g以上の温度で熱処理することにより、高次構造が変化することを本研究において見出した。

2. 1 節では、異なる温度でイミド化したPMDA-ODAポリイミド膜及び異なる温度で熱処理したBPDA-ODAポリイミド膜におけるCO₂の収着・透過を調べ、2元収着・移動モデル^{4,5)}により解析して、ポリイミドの高次構造の相違が収着・透過に及ぼす影響を検討する。参考のために、BPDAと4,4'-ジアミノジフェニルスルホン(DDS)から得られるポリイミド(BPDA-DDSポリイミド)膜の収着・透過に及ぼす熱処理の影響も調べる。それらの結果を、典型的な結晶性高分子ポリエチレンテレフタレート(PET)^{3,6-8)}のガラス状態での結果と比較する。

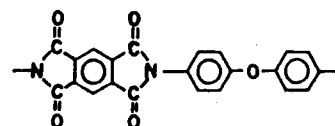
2. 1. 2 実験

試料

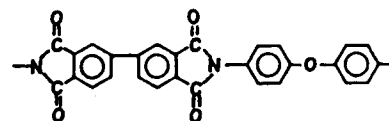
用いたポリイミドの一次構造をFig. 1に示す。

PMDA-ODAの前駆体ポリアミド酸膜は、そのN-メチルピロリドン溶液(16 wt%, 東レ、セミコファインSP-530)をガラス板にキャストし、80℃で2~5時間乾燥し、水浴中でガラス板から剥して得た。その膜を金属枠に固定し、真空下または窒素気流下において、所定のイミド化温度に加熱した。得られたポリイミド膜に未反応のアミド酸がないことを、示差走査熱量計を用いてイミド化反応による発熱ピークの有

PMDA-ODA



BPDA-ODA



BPDA-DDS

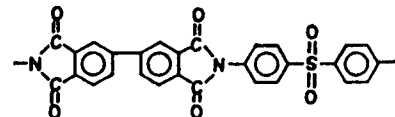


Fig. 1 Molecular structure of polyimides.

無及び赤外吸収スペクトルを用いて 3200 cm^{-1} (O-H伸縮)と 3350 cm^{-1} (N-H伸縮)の吸収帯の有無により確認した。

BPDA-ODA及びBPDA-DDSポリイミドは、p-クロロフェノール中においてBPDAと各ジアミンとを縮重合させて得た。攪拌部と窒素ガス導入部を持ったセパラブルフラスコに、 20 mmol のBPDA、 20 mmol のジアミン、そして 90 g のp-クロロフェノールを仕込んだ。窒素ガスを流通させながら、反応温度を室温から 180°C まで40分間で上げ、 180°C に4時間保ち、重合とイミド化反応を行った。得られたポリイミド溶液を濾過し、 $60\sim 80^\circ\text{C}$ においてガラス板上にキャストし、 100°C 、3時間、無塵容器の中で乾燥した。得られたポリイミド膜を水浴中でガラス板から剥した後、エタノール中に室温で24時間以上浸漬することで残留溶媒を抽出し、最後に 170°C 、20時間真空乾燥し、as cast膜を得た。

元素分析の結果、BPDA-ODAポリイミド膜のas cast膜(BO-1)の塩素含有量は 0.08% 以下であることがわかった。これはp-クロロフェノール含有量 0.2% 以下に対応する。BO-2膜は、BO-1膜を 270°C 、3時間真空下で熱処理することで得た。BO-3膜は、ガラス板から剥した膜を、 300°C 、2時間窒素中において熱処理することで得た。BPDA-ODAポリイミドと同じ一次構造の市販膜Upilex-Rは、宇部興産より提供された膜をそのまま使用した。

BPDA-DDSポリイミド膜は、as cast膜の一部を $360\sim 365^\circ\text{C}$ において真空下で2.5時間熱処理した。

収着・透過実験及びキャラクタリゼーション

CO_2 の収着・透過実験を1.1節で記述した装置と方法により、 35 、 50 、 80 、 110°C で、 25 atm までの圧力範囲において行った。1.2節で述べた方法により広角X線回折(WAXD)、密度、示差走査熱量分析(DSC)、及び赤外吸収スペクトルの測定を行った。BPDA-ODAポリイミドのガラス転移温度 T_g の測定を、理学電気(株)の熱機械特性分析計(TMA)を用いて、室温から 490°C の温度範囲において、昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で行った。PMDA-ODAポリイミドの T_g は検出できなかったが、 420°C であると報告されている。¹⁶⁾膜の赤外吸収スペクトルを島津FTIR-4200分光光度計により測定した。PMDA-ODAポリイミド膜について、マイクロ波偏波の膜透過強度の角度依存性を、神崎製紙により開発されたマイクロ波分子配向計MOA2001Aで測定した。¹⁷⁾透過強度の最小値に対する最大値の比である分子配向比(MOR)を、膜の高分子鎖の配向性の尺度として用いた。¹⁷⁾またBPDA-

ODA膜の複屈折をレターデーション法により測定した。

2. 1. 3 結果

ポリイミド膜のキャラクタリゼーション

Table 1にPMDA-ODA系ポリイミド膜のキャラクタリゼーション結果を示す。Fig. 2にこのポリイミド膜のWAXD曲線を示す。160℃でイミド化したPI-1の密度とWAXD曲線は、200℃でイミド化したPI-2とほぼ同じであり、よく似た高次構造をもつことを示す。400℃でイミド化したPI-3の密度とWAXD曲線はPI-1及びPI-2とは異なっていた。PI-3の密度はKapton-Hとほぼ等しかったが、WAXD曲線は若干異なっていた。PI-1、PI-2及びPI-3の密度は、文献^{9,13)}において報告されている対応するイミド化初期温度の膜の密度とほぼ同じであった。

PMDA-ODAポリイミド膜の高分子鎖セグメントの秩序化の程度は、初期イミド化温度の上昇にともない増加する。このポリイミドの固体構造に対して、古知ら^{9,10)}は2相構造モデルを提案している。すなわち、①固体構造は秩序相と無定形相からなる不均質な2相構造で記述できる、②秩序相は普通の結晶状態とは異なり結晶と無定形の間中間的な状態である、③初期イミド化温度の増加に伴い秩序相の体積分率は増加する、としている。一方、Russell¹¹⁾は、擬1相構

Table 1 Characterization of PMDA-ODA polyimide films

Sample	Imidization conditions	Typical thickness (μm)	Density (g/cm^3)	MOR ^a
PI-1	160°C, 8 h and 200°C, 20 h ^b	55	1.404	—
PI-2	200°C, 20 h ^b	38	1.405	1.029
PI-3	400°C, 1 h ^c	26	1.429	1.039
Kapton-H	Commercial	25	1.431	1.176

^aSee the text; the values were measured at 3.98 GHz and normalized for films 30 μm thick.

^bIn vacuum.

^cIn nitrogen.

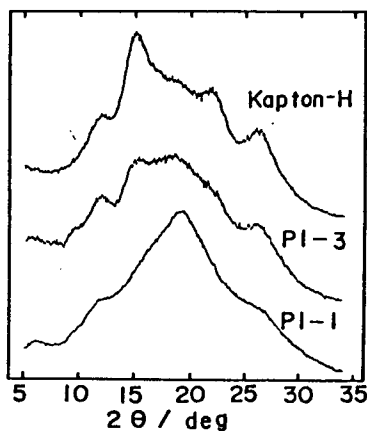


Fig. 2 X-ray diffraction curves of polyimide films. Radiation source: CuK_α .

造モデルを提案している。すなわち、秩序相と無定形相の区別は明確でなく、2相よりむしろ1相とみなせ、 γ ミド化温度の上昇に伴い、膜全体で一様に高分子鎖の凝集の緻密化が促進されようと考えている。しかし、いずれのモデルが適当か明らかでない。

Kapton-H膜は秩序化の程度が高いことに加え、膜の表面に対して平行に高分子鎖が配向していることが報告されている。^{18,19)}この面内配向は基板上で γ ミド化した薄膜において著しく、²⁰⁾基板から剥して γ ミド化した膜では見られないと報告されている。¹¹⁾P I-1、P I-2及びP I-3は基板から剥して γ ミド化した。Table 1のMOR値は、Kapton-Hの高分子鎖がわずかに配向しており、一方P I-2及びP I-3は等方性であることを示す。従って、膜の高次構造は次のようであると考えると考えられる。P I-1とP I-2は秩序構造をもたずして等方性、P I-3は秩序構造を有し等方性、そしてKapton-Hは秩序構造を有しして面内に配向している。

Table 2にBPDA-ODA系ポリイミド膜のキャラクタリゼーション結果を示す。Fig. 3にBO-1膜のDSC曲線を示す。1st runにおいて、280°Cに強い発熱ピークが現れた。400°Cに加熱後、2nd runではピークは現れず、目だったシグナルは見られなかった。他のBPDA-

Table 2 Characterization of BPDA-ODA Polyimide Films

Sample	Annealing conditions	Density (g/cm ³)	Birefringence [$\times 10^3$ (-)]
BO-1	As-cast (170°C, 20 h)	1.366	4.5
BO-2	270°C, 3 h in vacuum	1.403	1
BO-3	300°C, 2 h in N ₂	1.409	0.4
Upilex-R	Commercial	1.398	5.6

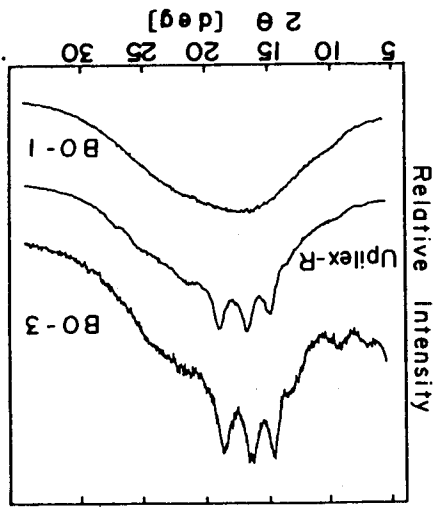


Fig. 4 WAXD curves of BPDA-ODA polyimide films.

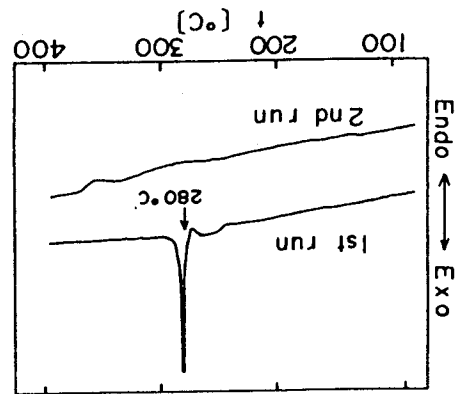


Fig. 3 DSC curves of BO-1 film.

ODAポリイミド膜のDSC曲線には、1st runにおいても、目だったシグナルは見られなかった。いずれの膜もTMA分析からT_gは約270℃であった。このDSCの結果は、as cast膜をT_g以上で熱処理することによりある種の秩序化が起きていることを示す。Fig. 4に示すように、BO-1膜のWAXD曲線はブロードで目だったシグナルがなく、この膜が無定形状であることを示す。一方、他のBPDA-ODAポリイミド膜のWAXD曲線はブロードで散漫な曲線に鋭い反射ピークが重なっている。BO-2、BO-3、そしてUpilex-R膜の密度は、BO-1膜の、それぞれ2.7、3.2、そして2.3%大きな値であった。これらの結果は、T_g以上で熱処理したBPDA-ODAポリイミド膜がある程度の秩序構造を有し、as cast膜は無定形構造であることを示す。複屈折の低い値は、これらの膜が等方性であることを示す。以上のことから、秩序化の程度はBO-3>BO-2>Upilex-R》BO-1の順であることがわかった。

BPDA-DDSポリイミドのDSC曲線は、BPDA-ODAポリイミドで観測されたような発熱ピークを示さず、ガラス転移に由来する変化(350℃)のみを示した。Fig. 5に示すように、このポリイミドのas cast膜及びT_g以上での熱処理膜のWAXD曲線は、どちらも、ブロードで目だったシグナルを示さず、また熱処理による密度変化はなかった。これらの結果より、BPDA-DDSポリイミド膜は熱処理をしても秩序構造を生成せず、as cast膜と熱処理膜はどちらも無定形であることがわかった。

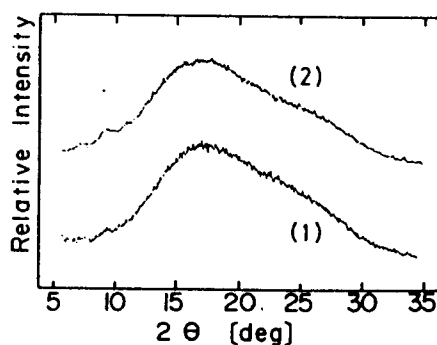


Fig. 5 WAXD curves of BPDA-DDS polyimide films: (1) as-cast film and (2) annealed film.

BTDA系ポリイミドにおいて結晶性の秩序構造が存在することが報告されている。^{21, 22)} 芳香族環を結合するカルボニル基及びエーテル基の含有濃度が多い高分子鎖は立体化学的に類似な構造をとりやすく、結晶性の秩序構造になる傾向がある。²¹⁾ BPDA-ODAポリイミドはそのような高分子鎖の立体化学的な類似性は持たない。BPDA-ODAポリイミドの熱処理による密度の増加は3.2%で、PMDA-ODAポリイミド(約2%)よりも大きい。

PET (5%)⁸⁾よりも小さい。BPDA-ODAポリイミドの高分子鎖の秩序化は通常の結晶化ではなく、PMDA-ODAポリイミドの場合と同様の高分子鎖凝集の緻密化のようである。T_g以上の温度で、エーテル結合回りの内部回転が高分子鎖のある程度のコンホメーションを可能にし、高分子鎖のより緻密でより規則性のある充填をもたらすと考えられる。エーテル結合に代えて、スルホン結合を有するBPDA-DDSポリイミドは、T_g以上で熱処理しても秩序構造を生成しなかった。スルホン結合を有する高分子鎖は剛直で、その部分の内部回転による高分子鎖のコンホメーション変化は起こりにくいため、BPDA-ODAポリイミドのような秩序構造がとれないと考えられる。

収着・透過特性

BPDA-ODA系ポリイミド膜におけるCO₂収着等温線をFig. 6に示す。

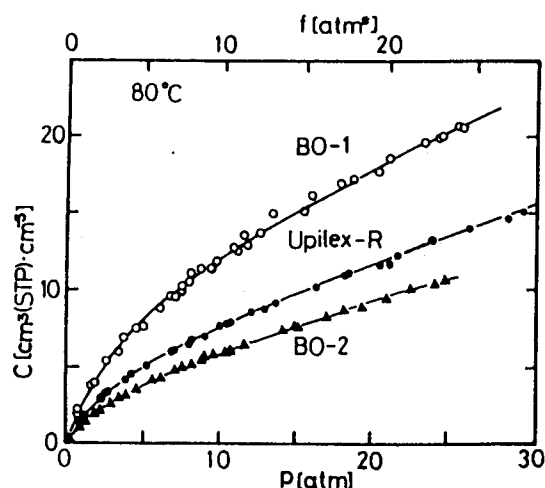


Fig. 6 Sorption isotherms for CO₂ in BPDA-ODA polyimide films at 80°C.

Table 3 Sorption Parameters for CO₂ in BPDA-ODA Polyimide Films

Temp. (°C)	Sample	C ^a	k _D	C' _H	b (atm ⁻¹)	k ^b	C' _H b/k _D (-)
35	Upilex-R	22.8	0.596	12.0	0.478	6.4	9.7
50	BO-1	28.1	0.609	17.9	0.392	7.6	11.6
50	Upilex-R	18.1	0.456	10.3	0.348	4.0	7.9
80	BO-1	17.7	0.449	10.6	0.236	3.0	5.6
			(0.516)	(9.6)	(0.262)	(3.0)	(4.9)
80	BO-2	9.2	0.267	4.7	0.216	1.3	3.8
80	Upilex-R	11.6	0.335	5.9	0.252	1.8	4.4
			(0.389)	(5.1)	(0.299)	(1.9)	(3.9)
110	BO-1	11.7	0.327	7.0	0.140	1.3	3.0
110	Upilex-R	7.7	0.254	3.4	0.162	0.8	2.2

Note: C and C'_H are in cm³ (STP) cm⁻³. k_D and k are in cm³ (STP) cm⁻³ atm⁻¹. The values in parentheses are for fugacity-based parameters.

^aAt 20 atm.

^bk = k_D + C'_Hb.

2元収着モデルによれば、ガラス状高分子における気体の収着等温線は次式で表される（第1章序論（1）式参照）。

$$C = k_D p + C'_H b p / (1 + b p) \quad (5)$$

Fig. 6のデータを（5）式で解析し、得られた2元収着パラメータ値をTable 3に示す。活量として、（5）式の圧力の代わりにフガシティを用いた式により解析した収着パラメータ値の例もTable 3に示す。フガシティに基づいた収着パラメータ値は圧力に基づいた収着パラメータ値と若干異なっていたが、どちらも収着等温線を十分に良く記述できた。以下では、他の高分子と比較するのに都合が良い、圧力に基づいた収着パラメータの値を用いて議論する。

密度増加とともに収着量は減少し、80℃におけるBO-2の収着量はBO-1の50%であった。これは k_D と C'_H の両方が減少したことによる。 k_D よりも C'_H の方が大きく減少したことにより、全体の収着量に対するLangmuir収着の寄与は低下した（ $C'_H b / k_D$ 値の減少）。この結果は、PETでの結果^{3,6-8}と逆である。

BPDA-ODA系ポリイミド膜における k_D 、 b 、そして k のvan't Hoffプロットから得られた各収着エンタルピー（ ΔH_D 、 ΔH_H 、そして $\Delta H_{C=O}$ ）の値をTable 4に示す。他のガラス状高分子と同様、 ΔH_H の方が ΔH_D に比べて大きな負の値であった。いずれの収着エンタルピーも、BO-1とUplex-Rの間で差はほとんど見られなかった。

Table 4 Sorption Enthalpies for CO₂ in BPDA-ODA Polyimide

Sample	ΔH_C^*	ΔH_D	ΔH_H (kJ/mol)	$\Delta H_D - \Delta H_H$	$\Delta H_{C=O}$
BO-1	-15.1	-10.7	-17	6	-30
Uplex-R	-14.4	-11.0	-14	3	-27

*For C at 20 atm.

Fig. 7に、BPDA-ODA系ポリイミド膜における80℃での透過係数Pの圧力p依存性を“○”で、フガシティ依存性を“●”で示す。それぞれのデータを2元収着・移動モデルの（6）式及び（7）式で解析し、それぞれの透過パラメータの最適値を求めた（第1章序論（3）及び（5）式参照）。

$$P = k_D D_D + C'_H b D_H / (1 + b p) \quad (6)$$

$$P^\# = k^\#_D D^\#_D + C'^\#_H b^\# D^\#_H / (1 + b^\# f) \quad (7)$$

ここで、上付#はフガシティに基づく量であることを示す。それらの値を用いた計算曲線をFig. 7に、それぞれ、実線及び点線で示す。1.1節のポリイミド膜と同様に、実線（（6）式）は高い圧力領域のデータから若干外れたが、点線（（7）式）は高い圧力のデータまで良く表した。従って、BPDA-

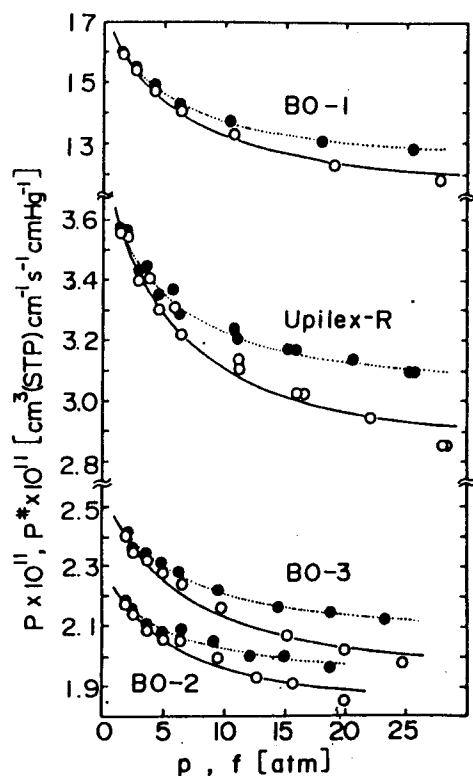


Fig. 7 Upstream-pressure dependence of pressure-based (○) and fugacity-based (●) permeability coefficients for CO₂ at 80°C in BPDA-ODA polyimide films. The solid and dotted lines were calculated from eqs. 6 and 7, respectively.

Table 5 Transport Parameters for CO₂ in BPDA-ODA Polyimide

Temp. (°C)	Sample	P^a	$\bar{D}^a$	D_D^*	D_H^*	D_H^*/D_D^* (-)
35	Upilex-R	1.19	0.79	1.34	0.072	0.054
50	BO-1	7.2	3.9	7.6	0.57	0.075
50	Upilex-R	1.53	1.28	2.2	0.14	0.065
80	BO-1	12.2	10.5	17.8 (18.8)	1.7 (2.1)	0.096 (0.11)
80	BO-2	1.89	3.1	4.4	0.31	0.071
80	BO-3	2.04	3.4 ^b	4.8 ^b	0.42 ^b	0.088 ^b
80	Upilex-R	2.97	3.9	5.9 (6.3)	0.42 (0.59)	0.071 (0.094)
110	BO-1	21.3	27.7	44.1	2.7	0.061
110	Upilex-R	5.6	11.2	15.3	0.85	0.056

Note: P is in $10^{-11} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$. $\bar{D}$, D_D^* , and D_H^* are in $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The values in parentheses are for pressure-based parameters.

^aAt 20 atm.

^bThe values were estimated by using the sorption data for BO-2 for lack of experimental data.

Table 6 Activation Energies of Permeability and Diffusion coefficients for CO₂ in BPDA-ODA polyimide films

Sample	ΔE_P^a	$\Delta E_{\bar{D}}^a$	$\Delta E_{D_D^*}$	$\Delta E_{D_H^*}$
BO-1	18.5	33.4	29.8	(~ 30)
Upilex-R	20.8	35.3	32.3	34

Note: Activation energies are in kJ/mol.

^aFor P and $\bar{D}$ at 20 atm.

ODA系ポリイミド膜の場合、今後の議論にはフガシティに基づいた透過パラメータの値を用いることにする。その値をTable 5に示す。20 atmにおけるPと溶解度係数 $S (=C/20)$ から濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ を P/S として計算し、Table 5にあわせて示す。BPDA-ODAポリイミドの D^*_D 及び D^*_H のArrheniusプロットから求めた各々のポリイミドのPと各拡散係数の活性化エネルギーをTable 6に示す。Upilex-Rの各活性化エネルギーはBO-1に比べて少し大きかった。

Table 7に、BO-2、BO-3、及びUpilex-Rの収着・透過パラメータ値をBO-1の値で規格化した相対値でまとめた。秩序構造の生成に伴い、BO-2のP及び $\bar{D}$ はBO-1の、それぞれ15%及び30%の大きさにまで減少した。 D^*_D 及び D^*_H の減少割合は収着パラメータ値の減少割合よりも大きかった。BO-1に比べて、BO-2、BO-3、及びUpilex-RのPの活量依存性が少し小さかった。これは、Langmuir収着成分の寄与が小さくなっているためである。

Table 7 Relative Values of Sorption and Transport Parameters for CO₂ in BO-2, BO-3, and Upilex-R at 80°C

Sample ^a	C^b	k_D	C'_H	b	P^b	$\bar{D}^b$	D^*_D	D^*_H
BO-2	0.52	0.60	0.44	0.92	0.15	0.30	0.25	0.18
BO-3	—	—	—	—	0.17	—	—	—
Upilex-R	0.66	0.75	0.56	1.07	0.24	0.37	0.33	0.24

Note: The values were normalized to the corresponding values for BO-1 presented in Tables 3 and 5

^aThe densities of BO-2, BO-3, and Upilex-R films are 2.7, 3.2, and 2.3% higher, respectively, than that of BO-1 film.

^bAt 20 atm.

PMDA-ODA系ポリイミド膜の収着等温線も(5)式により表すことができた。得られた収着パラメータ値をTable 8に示す。Pの活量依存性は、圧力に基づく(6)式の方がフガシティに基づく(7)式よりも高い圧力のデータまで良く表したので、PMDA-ODA系ポリイミド膜の透過パラメータ値は(6)式により解析した値を用いて議論する。その透過パラメータ値をTable 9に示す。PI-1の収着量及びP値はPI-2とほとんど同じであった。Table 10に、PI-3とKapton-Hの収着・透過パラメータ値を、PI-2の値で規格化した相対値で示す。BPDA-ODAポリイミドの場合と同様、秩序構造の生成に伴い、 k_D と C'_H の両方が減少した。 C'_H の減少量は k_D よりも大きかった。透過パラメータ値(D_D 及び D_H)の減少割合は収着パラメータ値の減少割合よりも大きかった。Kapton-Hの各活性化エネルギーはPI-2に比べて少し大きかった。両者の収着エンタルピーの差は小さかった。

BPDA-DDSポリイミドの熱処理膜は、as cast膜よりも若干小さなC値を示した。これは C'_H が若干減少したためであり、 k_D と b はほとんど変化しなかった。このポリイミドのP値は熱処理により若干増加した。これは D^*_D の増加の結果であった。しかし、これらの変化は、BPDA-ODAポリイミドの熱処理による変化に比べてかなり小さかった。これは、熱処理により緻密化も秩序構造の生成もなかったことと一致する。

Table 8 Sorption Parameters for CO₂ in PMDA-ODA polyimide films

Sample	Temp. (°C)	C^a	k_D	C'_H	b (atm ⁻¹)	k^b	$C'_H b / k_D$
PI-2	50	39.4	0.900	24.2	0.375	9.98	10.1
	80	26.2	0.599	17.7	0.206	4.24	6.08
	110	17.2	0.424	12.0	0.133	2.02	3.77
PI-3	80	17.6	0.444	10.6	0.226	2.85	5.42
Kapton-H	50	24.4	0.630	13.3	0.394	5.87	8.32
	80	15.8	0.436	8.5	0.239	2.47	4.66
	110	10.2	0.292	5.7	0.153	1.17	3.01

Note: C and C'_H are in cm³ (STP) cm⁻³. k_D and k are in cm³ (STP) cm⁻³ atm⁻¹.

^aAt 20 atm.

^b $k = k_D + C'_H b$.

Table 9 Transport Parameters for CO₂ in PMDA-ODA polyimide films

Sample	Temp. (°C)	P^a	$\bar{D}^a$	D_D	D_H	$F (= D_D / D_H)$
PI-1	80	48.6	28.2	55.7	5.0	0.090
PI-2	50	30.3	11.7	23.3	1.9	0.082
	80	51.3	29.7	59.4	4.7	0.079
	110	68.6	60.6	112	10.7	0.096
PI-3	80	12.7	11.1	20.5	1.28	0.062
Kapton-H	50	5.43	3.38	6.24	0.335	0.054
	80	9.67	9.33	16.2	0.816	0.050
	110	14.9	22.2	37.0	2.29	0.062

Note: P is in 10⁻¹¹ cm³ (STP) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹. $\bar{D}$, D_D , and D_H are in 10⁻⁹ cm² s⁻¹.

^aAt 20 atm.

Table 10 The Relative Values of Sorption and Transport Parameters for CO₂ in PI-3 and Kapton-H at 80°C

Sample ^a	C^b	k_D	C'_H	b	P^b	$\bar{D}^b$	D_D	D_H
PI-3	0.67	0.74	0.60	1.16	0.25	0.37	0.35	0.27
Kapton-H	0.60	0.73	0.48	1.10	0.19	0.31	0.27	0.17

Note: The values were normalized to the corresponding values for PI-2 presented in Tables 8. and 9

^aThe densities of PI-3 and Kapton-H were 1.7 and 1.9%, respectively, higher than that of PI-2.

^bAt 20 atm.

2. 1. 4 考察

Table 7に示すように、BO-2、BO-3、及びUpilex-Rの収着・透過特性値はBO-1と著しく異なっていた。また、Table 10に示すようにPI-2とPI-3の収着・透過特性値も著しく異なっていた。これらの差は明らかに高次構造の差による。PI-3とKapton-Hとの収着・透過特性の差は、PI-2とPI-3の差に比べてかなり小さかった。このことは、面内での配向が収着・透過に及ぼす影響は、秩序構造の生成によるものに比べて小さいことを示す。

CO₂-PET系では、結晶化に伴う密度増加が比較的大きいにもかかわらず、P、C、及び $\bar{D}$ の減少は比較的小さい。例えば、Michaelsら³⁾の報告によれば、Mil lar試料において密度が4.1%増加(ϕ_s は43%減少)したとき、40℃、10cmHgでのPは55%減少する。戸井ら⁸⁾によれば、Diafoil試料において密度が5%増加(ϕ_s は52%減少)したとき、30℃、0.92atmでのP、C、そして $\bar{D}$ は、それぞれ、60、15、及び50%減少する。これに対し、Table 7及び10からわかるように、PMDA-ODA系及びBPDA-ODA系ポリイミドにおいては、比較的小さな密度増加により、P、C、及び $\bar{D}$ が大きく減少している。

PETにおけるCO₂の収着・透過の k_D と D_D に及ぼす結晶相の影響は2相構造モデルで説明でき、^{3, 6-8)}結晶の存在によるHenry型モードでの収着量と拡散係数の減少は(3)及び(4)式で表される。この2相構造モデルに基づいて、BPDA-ODA系ポリイミドにおける収着・透過の変化を考察する。秩序相の密度がわからないので、(3)式が適用できると仮定し、BO-2、BO-3、及びUpilex-Rにおいて測定された k_D 値とBO-1($\phi_s=1$)の k_D 値との比から、各膜の無定形相の体積分率を見積った。そして、 $\tau=1/\phi_s$ として、 $\bar{D}$ 、 D_D 、及び D_H に対する β 値を(4)式及び同様の式から求めた。その結果をTable 11に示す。 β 値はいずれも1より大きく、また D_H の β の方が D_D よりも大きかった。PMDA-ODAポリイミド膜についても同様に、

Table 11 Amorphous Phase Fraction and Chain Immobilization Factor for BPDA-ODA Polyimide Films Tentatively Determined According to the Two-Phase Model

Sample	ϕ_a (-)	β for D_D^*	β for D_H^*
BO-1	1	—	—
BO-2	0.66	2.6	3.7
BO-3	0.61	—	—
Upilex-R	0.71	2.2	3.0

PI-3とKapton-Hにおいて測定された k_D 値と $\phi_s = 1$ であるPI-2の k_D 値との比から ϕ_s を見積ると、どちらも0.74であった。この値は、古知ら¹⁰⁾により報告された437℃でイミド化したPMDA-ODAポリイミドとKapton-Hの値(それぞれ0.70及び0.50)と似た値である。 D_D 、及び D_H に対する β 値は、それぞれ、PI-3においては2.0、2.1、及び2.7、Kapton-Hにおいては2.4、2.7及び4.3であった。PMDA-ODA系ポリイミド膜においても β 値は1よりも大きく、 D_H の β の方が D_D よりも大きかった。

これらは、PETにおいて得られている結果($\beta = 1$)^{3,6-8)}と著しく異なり、BPDA-ODA及びPMDA-ODAポリイミドにおいては、無定形相の高分子鎖セグメントの運動性に対する秩序相の影響が著しく、単に幾何学的な障害物としての効果だけではないことを示している。これは、これらのポリイミドにおける無定形相と秩序相ドメインのサイズが小さいためかもしれない。⁹⁾

一方、Russell¹¹⁾が提案しているように擬1相構造であると考えると、収着・透過の変化は高分子鎖の充填密度の変化によると考えられる。拡散の自由体積モデル²³⁾によれば、熱力学的拡散係数 D_T は(8)式で表される。

$$D_T = RTA_d \exp(-B_d/V_f) \quad (8)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 V_f は高分子の自由体積分率、 A_d と B_d は拡散する分子のサイズと形に依存するパラメータである。ここでは V_f として、

1.3節と同様に、次式から計算されるフリースペース分率 V_F を用いる。

$$V_F = (V_T - V_0)/V_T \quad (9)$$

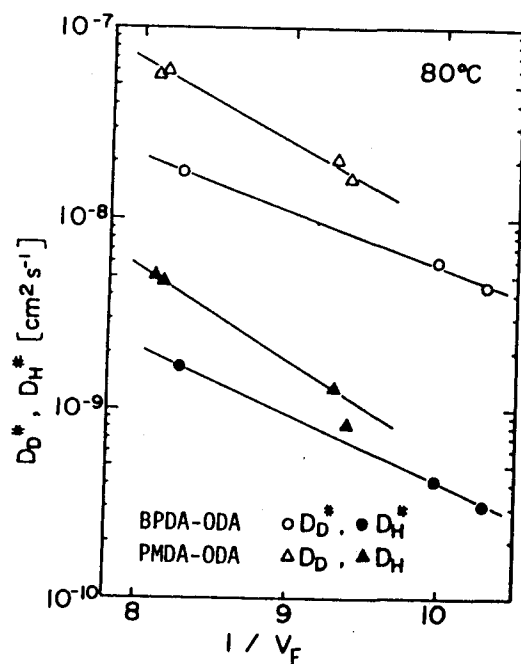


Fig. 8 Correlation of the diffusion coefficients for CO_2 in BPDA-ODA and PMDA-ODA polyimides at 80°C with the fraction of free space.

ここで、 V_T は温度 T におけるモル容積で、密度から計算した。 V_0 は繰り返し単位1モルがOKにおいて高分子の占める体積で、Bondi²⁴⁾の原子団寄与法により計算したvan der Waals体積の1.3倍²⁵⁾として求めた。

V_F はその温度でのモル体積に対する「膨張体積」²⁶⁾の割合であり、その逆数 V_F^{-1} は高分子鎖の平均的な充填密度の尺度である。Fig. 8に、BPDA-ODA及びPMDA-ODAポリイミド膜に対して、(8)式に従った D_0 (または D^0_0) 及び D_H (または D^0_H) と V_F との相関を示す。各ポリイミドにおいて、それぞれの拡散係数の対数と V_F^{-1} の間には直線関係が見られた。それゆえ、各拡散係数の減少は、高温イミド化あるいは T_g 以上での熱処理による V_F の減少の結果として説明できる。しかし、ゴム状高分子における気体の溶解度は架橋により緻密化しても変化しない。²⁷⁾ また、ポリカーボネートにおける CO_2 の k_D はsub- T_g アニーリングによる緻密化では変化しない²⁸⁾。このことから考えると、擬1相構造モデルでは k_D の減少の説明が困難なように思える。しかし、

1. 3節で述べたように、ガラス状高分子における k_D は、高分子鎖と CO_2 との親和性のみならず、高分子鎖の平均的な充填密度にも依存する。このことは、膜全体の緻密化により k_D が減少することを意味する。従って、BPDA-ODA及びPMDA-ODAポリイミドの秩序構造の CO_2 収着・透過に及ぼす影響は擬1相構造モデルによっても説明できる。

Figs. 2及び4に示す高温イミド化膜及び熱処理膜のWAXD曲線は、秩序構造相に由来するピークがアモルファスハローの上に重なっているように見え、これらの膜の構造は1相よりも2相と考えた方がより適当であるように思われる。しかし、2相構造モデルで考えた場合、 β がかなり大きい、 T_g が非常に高いガラス状高分子の高分子鎖の運動はもともと凍結されており、無定形相と秩序相ドメインのサイズが小さくても、高分子鎖の運動性はあまり影響を受けないと思われる。このことから、PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドでは、高温でのイミド化及び高温熱処理により秩序相が生成し、同時に無定形相の高分子鎖の充填もある程度緻密化すると考えるのが妥当である。

2. 1. 5 結言

熱イミド化温度が異なるPMDA-ODAポリイミド膜と、熱処理温度が異なるBPDA-ODA及びBPDA-DDSポリイミド膜の CO_2 の収着・透過を調べ、2元収着・移動モデルで解析し、高次構造の相違が CO_2 の収着・透過に及ぼす影響を調べた。

(1) PMDA-ODAポリイミドは、前駆体ポリアミド酸膜の熱イミド化温度が高いほど秩序性の高い高次構造をとる。BPDA-ODAポリイミドは T_g 以

上での熱処理により秩序構造を生成することを見い出した。一方、BPDA-DDSポリイミドは、 T_g 以上で熱処理しても秩序構造を生成しないことがわかった。

(2) PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドにおける CO_2 の拡散係数及び溶解度係数は秩序構造の生成により大きく減少した。PETの結晶生成の場合に比べると、これらのポリイミドの密度の増加は比較的小さいにもかかわらず、拡散係数及び溶解度係数の減少はかなり大きかった。これに比べて、BPDA-DDSポリイミドの CO_2 の収着・透過に対する熱処理の影響は非常に小さかった。

(3) PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドにおける CO_2 の収着・透過に対する高次構造の影響は、擬1相構造モデルに従えば、高温のイミド化及び熱処理により膜全体が均質に緻密化し、高分子鎖の平均的な充填密度が増加するためと説明される。2相構造モデルに従えば、収着・透過が起こる無定形相の体積分率の減少と、秩序相による無定形相の高分子鎖の不動化効果の両方の結果であると説明される。アモルファスハローと秩序相由来のピークの重ね合わせとなっているWAXD曲線から判断して、2相構造であると考えの方が適当であるように思われる。しかし、もともとセグメント運動が凍結されている T_g の高いガラス状高分子では高分子鎖の不動化効果は小さいと考えられ、これらのポリイミドの場合、秩序相の生成と同時に無定形相の高分子鎖の充填もある程度緻密化しているのではないかと考えられる。

2. 2 節 気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響

2. 2. 1 緒言

2. 1 節において、無定形構造であるBPDA-ODAポリイミドのas cast膜をT_g以上で熱処理すると、ある種の秩序構造が生成し、これに伴いCO₂の拡散係数及び溶解度係数は大きく減少することがわかった。このようなポリイミドの高次構造が気体の透過性及び選択性にどのような影響を及ぼすか興味を持たれる。

また、BPDA-ODAポリイミドなど有機溶媒に可溶なポリイミドの膜は、ポリイミド溶液をキャストして得ることができる（ポリイミド製膜）が、PMDA系ポリイミドなど有機溶媒に不溶なものは、前駆体のポリアミド酸溶液をキャストして得た膜を熱イミド化することにより作製される（ポリアミド酸製膜）。後者の製膜法は脱水閉環反応を固体状態で行うので、分子レベルでの不均質さを生じるかもしれない。このような製膜法の相違が気体透過性及び選択性に及ぼす影響も明らかにする必要がある。

2. 2 節では、高次構造の変化及び製膜法の相違が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、BPDA-ODAポリイミドを用いて、異なる条件で熱処理した膜及び異なる製膜手順で作成した膜の気体透過性及び選択性を測定し比較検討する。

2. 2. 2 実験

試料

用いた膜の製膜及び処理条件をTable 12に示す。BO-1は、2. 1 節で述べたBPDA-ODAポリイミドのas cast膜と同じ手順で製膜した（ポリイミド製膜）。BO-2～5は、BO-1を、Table 12に示すそれぞれの条件で熱処理して得た。BO-A1及びBO-A2は前駆体であるポリアミド酸溶液をキャスト製膜した後、熱イミド化して得た。すなわち、N-メチルピロリドン（NMP）において、BPDAとODAとを室温で重合し、得られたポリアミド酸溶液を濾過後、室温において無塵容器内のガラス板上にキャストして、60℃で12時間乾燥した。得られたポリアミド酸膜をガラス板から剥し、真空下、230℃において10時間加熱しイミド化した。このようにして得られたポリイミド膜（BO-A1）を窒素雰囲気下で290℃、3時間熱処理してBO-A2を得た。いずれのポリイミド膜も、膜厚は10～25μmで、H₂の拡散係数を求める測定に対してのみ50～80μmの膜を用いた。

Table 12 Characterization of BPDA-ODA polyimide films

Sample	Preparation conditions	Density [g cm ⁻³]	V _F ^{a)} [-]
BO-1	As cast (dried at 170 °C, 20h in vacuum)	1.366	0.121
BO-2	annealed at 270 °C, 3h, in vacuum	1.403	0.097
BO-3	annealed at 300 °C, 2h in N ₂ flow	1.409	0.093
BO-4 ^{b)}	annealed at 285 °C, 6h in vacuum	1.399	0.100
BO-5 ^{b)}	annealed at 304 °C, 6h in vacuum	1.402	0.098
Upilex-R	Commercially available ^{c)}	1.398	0.100
BO-A1	Imidized at 230 °C, 10h in vacuum	1.375	0.115
BO-A2	Annealed at 290 °C, 3h in N ₂ flow	1.403	0.097

a) V_F is the fraction of free space calculated by the method of Bondi.

b) about 80 μm thick.

c) Ube Industries Ltd.

透過実験及びキャラクタリゼーション

2. 2節の目的は高次構造が気体の透過係数、拡散係数、及び溶解度係数に与える影響を明らかにすることである。そこで、未緩和体積の影響が小さくなる比較的高い圧力 (10 atm) における各気体の透過係数、拡散係数、そして溶解度係数を測定し検討した。

透過実験は1. 1節で述べた真空法透過装置を用いて、H₂、CO、CO₂、及びCH₄に対して、25～110℃の温度範囲において行った。全てのデータは2～3回の測定の平均値を用いた。見かけの拡散係数Dは次式により拡散タイムラグθから計算した。

$$D = l^2 / (6\theta) \quad (9)$$

ここで、*l*は膜厚である。見かけの溶解度係数Sは透過係数PとDから次式により計算した。

$$S = P / D \quad (10)$$

キャラクタリゼーションは2. 1節と同じ方法で行った。

2. 2. 3 結果と考察

Table 12に各膜の密度とフリースペース分率V_Fを示す。

2. 1節で明らかにしたように、BO-1は無定形であり、BO-2、及びBO-3、そしてUpilex-Rはある程度の秩序構造を持つ。BO-A1の1st run及び2nd runのDSC曲線及びWAXD曲線はBO-1のものと似ていた。一方、BO-A2のDSC曲線及びWAXD曲線はBO-3のものと同様であった。BO-A2の密度はBO-A1よりも大きかった。従って、BO-A2はBO-2及びBO-3と同じような秩序構造を有すると考えられる。

BPDA-ODAポリイミドの高次構造の詳細は明らかでないが、比容積（密度 d の逆数、 d^{-1} ）を高分子鎖の秩序化の尺度として用いると、秩序化の程度は次の順になる。 $BO-3 > BO-2 \simeq BO-5 \simeq BO-A2 > BO-4 \simeq Upilex-R \gg BO-A1 > BO-1$ 。

各気体の P 、 D 及び S と膜の比容積との関係を、Figs. 9、10、及び11に示す。比容積の減少に伴っていずれの気体も P 、 D 、及び S は減少した。気体の分子径が大きいほど P 及び D の減少割合は大きかったが、 S の減少割合はいずれの気体においてもほぼ同じであった。BO-3の S はBO-1の50%であった。この減少割合は H_2 の D (D_{H_2}) の減少割合と同じくらいであった。

H_2 のCO及び CH_4 に対する透過係数比 P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} の P_{H_2} に対するプロットをFig. 12に示す。この H_2 分離系の50℃における透過性及び選択性をTable 13に示す。秩序化の程度が増すのに伴い、 P_{H_2} は減少し P 比は増加した。BO-1からBO-3になると P_{H_2} は1/5に減少し、 P 比は H_2/CO 系において1.8倍、 H_2/CH_4 系において2.2倍増加した。Upilex-Rの D 比はBO-1に比べて H_2/CO 系で1.8倍、 H_2/CH_4 系で2.2倍であったが、 S 比はほとんど同じであった。従って、これらの気体分離系における P 比の増加は比容積の減少に伴う D 比の増加による。

P_{CO_2} に対する P_{CO_2}/P_{CH_4} のプロットをFig. 13に示す。この気体分離系の50℃における透過性及び選択性をTable 14に示す。秩序化の程度が増すのに伴い P_{CO_2} は大きく減少したが、 P 比の増加はわずかであった。これは、 H_2/CO 及び H_2/CH_4 系の結果と異なる。 CO_2/CH_4 系では熱処理による比容積の減少に伴い、 D 比はわずかに増加し、 S 比はほとんど変わらず、その結果、 P 比の増加がわずかであった。

透過と拡散の活性化エネルギー ΔE_p 及び ΔE_D 、そして収着エンタルピー ΔH の値をTable 15に示す。比容積の減少に伴って ΔE_p は増加した。これは、 ΔE_D の増加によるもので、 ΔH は実験誤差の範囲内で一定であった。 ΔE_D の大きさ及び ΔE_D の増加割合は分子サイズが大きなペネトラントほど大きかった。すなわち $CH_4 > CO_2 \gg H_2$ の順であった。

BO-A1及びBO-A2は、前駆体ポリアミド酸を製膜した後に熱イミド化

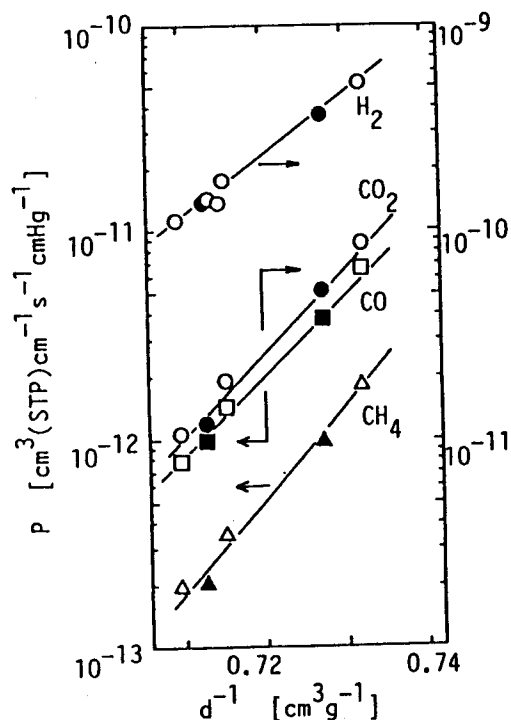


Fig. 9 Relation of the permeability coefficients for H_2 , CO , CO_2 , and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at $50^\circ C$ to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

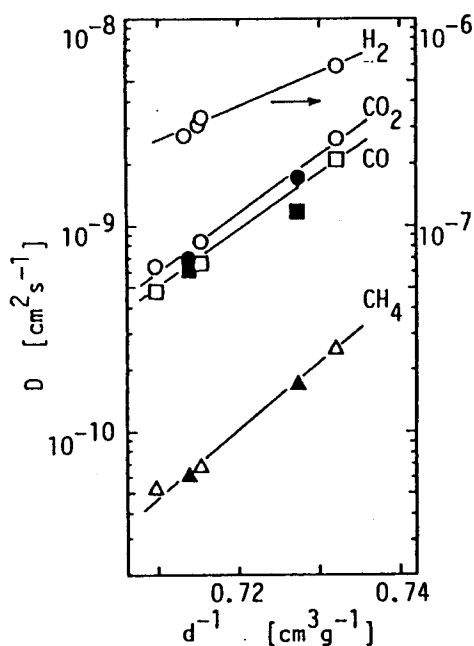


Fig. 10 Relation of the diffusion coefficients for H_2 , CO , CO_2 , and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at $50^\circ C$ to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

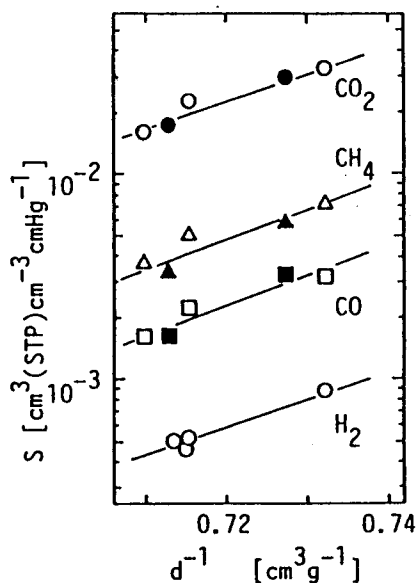


Fig. 11 Relation of the solubility coefficients for H_2 , CO , CO_2 , and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at $50^\circ C$ to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

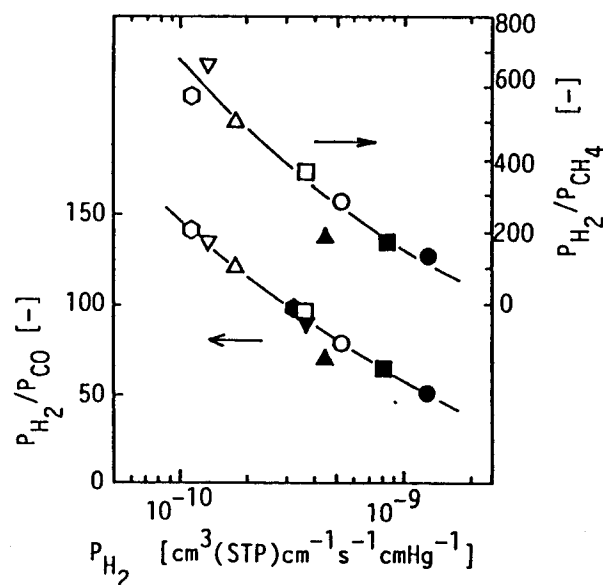


Fig. 12 Plots of the ideal separation factors for the H_2/CO and H_2/CH_4 systems *versus* the permeability coefficients for H_2 in PBDA-ODA polyimide films at 50 and 100°C. $\circ$ and $\bullet$, BO-1; $\square$ and $\blacksquare$, BO-A1; $\triangle$ and $\blacktriangle$, Upilex-R; ∇ and $\blacktriangledown$, BO-A2; $\diamond$ and $\blacklozenge$, BO-3. The open and closed keys are at 50 and 100°C, respectively.

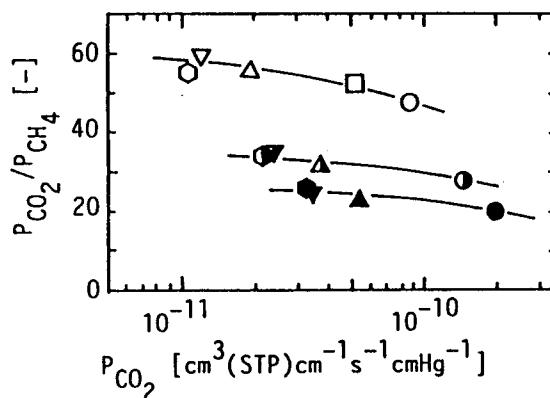


Fig. 13 Plots of the ideal separation factors for the CO_2/CH_4 system *versus* the permeability coefficients for CO_2 in BPDA-ODA polyimide films at 50, 80, and 100°C. $\circ$, $\circ$, and $\bullet$, BO-1; $\square$, BO-A1; $\triangle$, ∇ , and $\blacktriangle$, Upilex-R; ∇ , Δ , and $\blacktriangledown$, BO-A2; $\circ$, $\circ$, and $\bullet$, BO-3. The open, semi-open, and closed keys are at 50, 80, and 100°C, respectively.

Table 13 Permeability, diffusion and solubility coefficients for H₂, and the ratios of each coefficient for H₂/CO and H₂/CH₄ in BPDA-ODA polyimide films at 50 °C^{a)}

Sample	P _{H₂}	D _{H₂}	S _{H₂}	P _{H₂} /P _{CO}	D _{H₂} /D _{CO}	S _{H₂} /S _{CO}	P _{H₂} /P _{CH₄}	D _{H₂} /D _{CH₄}	S _{H₂} /S _{CH₄}
BO-1	52.0	5.9	8.8	79	280	0.28	284	2300	0.13
BO-A1	36.2	-	-	96	-	-	368	-	-
Upilex-R	17.6	3.4	5.2	121	510	0.24	506	5000	0.10
BO-A2	13.4	-	-	135	-	-	663	-	-
BO-3	11.2	-	-	142	-	-	574	-	-

a) P is in 10⁻¹¹ cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹, D is in 10⁻⁷ cm² s⁻¹, and S is in 10⁻⁴ cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

Table 14 Permeability, diffusion and solubility coefficients and the ratios of each coefficient for CO₂/CH₄ in BPDA-ODA polyimide films at 50 °C^{a)}

Sample	P _{CO₂}	D _{CO₂}	S _{CO₂}	P _{CO₂} /P _{CH₄}	D _{CO₂} /D _{CH₄}	S _{CO₂} /S _{CH₄}
BO-1	8.69	2.65	3.3	47.5	10.5	4.5
BO-A1	5.11	1.72	3.0	52.0	10.1	5.1
Upilex-R	1.92	0.84	2.3	55.2	12.3	4.4
BO-A2	1.20	0.70	1.7	59.4	11.4	5.2
BO-3	1.07	0.64	1.6	54.9	12.0	4.4

a) P is in 10⁻¹¹ cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹, D is in 10⁻⁹ cm² s⁻¹, and S is in 10⁻² cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

Table 15 Activation energies of the permeability and diffusion coefficients and sorption enthalpies for H₂, CO₂ and CH₄ in BPDA-ODA polyimide films^{a)}

Sample	H ₂			CO ₂			CH ₄		
	ΔE _p	ΔE _D	ΔH	ΔE _p	ΔE _D	ΔH	ΔE _p	ΔE _D	ΔH
BO-1	18	25	-7.4	16	34	-18	33	49	-15
Upilex-R	19	27	-8.3	21	39	-19	38	53	-15
BO-A2	-	-	-	21	38	-17	39	53	-15
BO-3	-	-	-	22	40	-17	38	53	-16
BO-4	21	27	-6.2	-	-	-	-	-	-
BO-5	21	26	-6.3	-	-	-	-	-	-

a) ΔE_p, ΔE_D, and ΔH are in kJ mol⁻¹.

して作製したため、ポリイミド溶液をキャストして作製したBO-1~5に比べて不均質であると予想された。イミド化は脱水閉環反応で高分子鎖の形態変化を伴う。高分子鎖セグメントの運動性は固体状態では低いため、脱水反応の際、高分子鎖がより安定でより好ましい構造になりにくいかもしれない。もしそうなら、ポリアミド酸製膜した膜とポリイミド製膜した膜の気体透過性に差が見られるはずである。Figs. 9~11において、BO-A1及びBO-A2のデータはBO-1~5において得られた相関線上にあり、製膜手順の相違に帰される透過物性の差はないことがわかる。熱処理に由来する比容積の差以外には、ポリイミド製膜した膜（BO-1~5）とポリアミド酸製膜した膜（BO-A1及びBO-A2）との間に高次構造上の差はないと考えられる。

2. 1節での取り扱いと同様に、溶解度係数と拡散係数に対するBPDA-ODAポリイミドの秩序構造の影響を2相構造モデルに基づいて検討する。無定形相の体積分率が ϕ_a の時、見かけ上、SとDは(1)及び(2)式と同じ形で表される。(1)式は凝縮性が低くLangmuir収着の寄与が小さいHeやH₂に対してよい近似であると考えられる。³⁾BO-1は完全に無定形であるとして(1)式に従いH₂のS値の変化量から ϕ_a を求め、Table 16に示す。この ϕ_a 値は2. 1節で k_D の変化量から求めた ϕ_a 値とほぼ同じ大きさであった。

Table 16 Amorphous phase fraction and chain immobilization factor for BPDA-ODA polyimide tentatively determined according to the two phase model.

Sample	ϕ_a	β			
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
BO-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
BO-A1	0.91	-	1.4	1.6	1.3
Upilex-R	0.67	1.0	2.1	2.2	2.5
BO-A2	0.62	-	2.4	2.1	2.5
BO-3	0.55	-	2.3	2.4	2.6
BO-4	0.66	1.1	-	-	-
BO-5	0.63	1.1	-	-	-

この場合、秩序相の密度は 1.46 g cm^{-3} と見積られ、 $BO-1$ の値に比べて 6.9% 大きな値であった。この密度の差は PET の無定形相と結晶相の密度の差²⁹⁾ の $1/2$ である。 $\tau = 1/\phi_a$ を仮定し、(2) 式から β 値を算出し、Table 16 に示す。 CO 、 CO_2 、及び CH_4 に対する β 値は 1 よりかなり大きく、PET の場合 ($\beta \simeq 1$)³⁾ と著しく異なる。 β は高分子鎖不動化の効果とされているが、2.1 節でも述べたように、ガラス状高分子の主鎖の運動はもともと凍結されているので、秩序相が生成しても高分子鎖の運動性への影響は小さいはずである。拡散係数の減少量が気体の吸着・透過が起こる無定形相の体積分率の減少量よりも大きいのは、秩序相の生成と同時に無定形相の高分子鎖の充填が熱処理により若干緻密化しているためと考えられる。

典型的な結晶性高分子 PET のガラス状態では、結晶の生成により気体透過性は減少し選択性はほとんど変化しない³⁾ が、BPDA-ODA ポリイミドにおいては、熱処理による秩序構造の生成は、気体分子のサイズの差の大きな H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系の選択性を大きく向上させた。しかし、透過係数の大きな減少を伴った。3.1 節で示すが、BPDA-DDS ポリイミドのパラ配向フェニレン環をメタ配向のものに変えると、 P_{H_2} は $1/4$ に減少し、 P_{H_2}/P_{CO} は 4.1 倍増加する。これは、BPDA-ODA ポリイミドにおける秩序構造の生成による変化よりも効果的である。秩序構造の生成は気体分離性能を向上させる手段としては有利ではなく、ある程度の大きな透過性を得るためには無定形の膜を用いる必要があると言える。

2.2.4 結言

BPDA-ODA ポリイミドを用いて、気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響を調べた。

(1) BPDA-ODA ポリイミドを T_g 以上で熱処理すると秩序構造が生成し、 50°C における P_{H_2} は $1/5$ にまで減少し、 P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} は、それぞれ、1.8 倍及び 2.2 倍にまで増加することがわかった。一方、 P_{CO_2} は $1/8$ にまで減少し、 P_{CO_2}/P_{CH_4} の増加はわずかであった。これらの P 及び P 比の変化は、主に、 D 及び D 比の変化による。このような選択性の増加は PET においては見られない。

(2) この熱処理による高次構造の変化は、分子径の差の大きな H_2/CO 及び H_2/CH_4 系の選択性をいくらか向上させたが、透過係数の大きな減少を伴うため気体分離性能を向上させる手段としては有利ではないことがわかった。分子径の差の大きな系に対しても、無定形構造のポリイミド膜の一次構造を変える方が効果的である。

(3) BPDA-ODAポリイミドを熱処理して高次構造を変化させた場合、無定形相の体積分率の減少が小さいにもかかわらず拡散係数の減少は大きく、拡散選択性はかなり増加した。このことは、このポリイミドを T_g 以上で熱処理すると、秩序相が生成すると同時に無定形相の高分子鎖の充填が緻密化するという2.1節で述べた考えを支持する。

(4) ポリイミド製膜とポリアミド酸製膜により作製した膜の間に、製膜手順の相違による透過性及び選択性の差はないことがわかった。

結論

第2章では、ポリイミド膜において、高次構造が気体透過性・選択性及び CO_2 の収着・透過に及ぼす影響を調べた。

この研究において、BPDA-ODAポリイミド膜は T_g (270℃) 以上で熱処理すると秩序構造を生成することがわかった。ODAのエーテル基の代わりにスルホン基を持つBPDA-DDSポリイミドは、 T_g 以上で熱処理しても秩序構造を生成しなかった。この種の秩序構造の生成には、高分子鎖のコンホメーション変化がある程度可能である若干の柔軟性が必要である。

PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドの秩序構造が CO_2 の収着・透過に及ぼす影響は、典型的な結晶性高分子PETのガラス状態における場合とは異なることを見出した。すなわち、秩序構造の生成による C'_H 、 D_D 及び D_H の減少の割合が k_D の減少に比べてかなり大きかった。2相構造モデルに基づいて検討した結果、この拡散係数の減少は無定形相の体積分率の減少以上に大きいことがわかった。拡散係数を減少させるもう一つの要因として、結晶性のゴム状高分子の場合には、一般に、結晶相の存在による無定形相中の高分子鎖の不動化効果が考えられるが、ガラス状高分子では高分子鎖のセグメント運動はもともと凍結されているので、この効果は大きくないはずである。このことから、PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドの高温イミド化あるいは熱処理による拡散係数の大きな減少は、秩序相の生成と同時に無定形相の高分子鎖の充填がある程度緻密化するためと考えられる。

T_g 以上での熱処理による秩序構造の生成に伴い、BPDA-ODAポリイミドの P_{H_2} は1/5にまで減少し、 P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} は、それぞれ、1.8倍及び2.2倍増加することがわかった。このような選択性の増加はPETにおいては見られない。BPDA-ODAポリイミドでは、秩序構造の生成と同時に無定形相が緻密化し、分子ふるい的な効果が向上したと考えられる。しかし、 P_{H_2} の減少がかなり大きく気体分離性能を向上させる手段としては有利ではないことがわかった。分離膜素材としてはある程度透過性が大きい無定形構造のものをを用いる必要がある。

ポリアミド酸膜を熱イミド化して得られるポリイミド膜と、ポリイミド溶液から製膜して得られるポリイミド膜において、製膜法の違いに由来する気体透過性及び選択性の差はなかった。

参考文献

- 1) A. S. Michaels and R. B. Parker Jr., J. Polym. Sci., 41, 53 (1959).
- 2) A. S. Michaels and H. J. Bixler, J. Polym. Sci., 50, 393, 413 (1961).
- 3) A. S. Michaels, W. R. Vieth, and J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 14 (1963).
- 4) R. M. Barrer, J. A. Barrie, and J. Slater, J. Polym. Sci., 27, 177 (1958).
- 5) D. R. Paul and W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 675 (1976).
- 6) W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1947 (1978).
- 7) W. J. Koros and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 2171 (1978).
- 8) K. Toi, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 1829 (1973).
- 9) S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, and H. Kambe, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 19, 1293 (1981); M. Kochi and H. Kambe, Polym. Eng. Rev., 3, 355 (1983).
- 10) M. Kochi, H. Shimada, and H. Kambe, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1979 (1984).
- 11) T. P. Russell, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1105 (1984).
- 12) K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, Polym. Eng. Sci., 27, 211 (1987).
- 13) K. Okamoto, K. Tanaka, O. Yokoshi, H. Kita, and A. Nakamura, The 1987 International Congress on Membranes and Membrane Processes (Tokyo), 1987, p.542.
- 14) T. Kaneda, T. Katura, K. Nakagawa, M. Makino, and M. Horio, J. Appl. Polym. Sci., 32, 3133 (1986).
- 15) 中村明日丸, 小野悟, 二宮康平, 化学工学, 51, 695 (1987).
- 16) S. Isoda, M. Kochi, and H. Kambe, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 20, 837 (1982).
- 17) S. Osaki, Polymer J., 19, 821 (1987).
- 18) T. P. Russell, Polym. Eng. Sci., 24, 345 (1984).

- 19) T. P. Russel, H. Guger, and J. D. Swalen, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 21, 1745 (1983).
- 20) N. Takahashi, D. Y. Yoon, and W. Parrish, Macromolecules, 17, 2583, (1984).
- 21) P. M. Hegenrother, N. T. Wakelyn, and S. J. Havens, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 1093 (1987).
- 22) T. L. St. Clair, H. B. Burks, N. T. Wakelyn, and T. H. Hou, Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Polym. Prepr., 28, 90 (1987).
- 23) H. Fujita, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 1 (1961).
- 24) A. Bondi, J. Phys. Chem., 68, 441 (1964).; "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases", John Wiley & Sons, New York, 1968, p.450.
- 25) D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976, p.65.
- 26) R. N. Haward, J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C4, 191 (1970).
- 27) H. Kita, M. Muraoka, K. Tanaka, and K. Okamoto, Polymer J., 20, 485 (1988).
- 28) A. H. Chan and D. R. Paul, Polym. Eng. Sci., 20, 87 (1980).
- 29) Ref. 25, p.60.

第3章

気体透過性及び選択性に及ぼす一次構造の影響

序

気体分離膜素材には次の性能が要求される。①高透過成分気体の透過速度（透過性）が大きいこと。②低透過成分気体に対する透過速度比（選択性）が高いこと。③十分な機械的強度と耐久性を持つこと。④熱的及び化学的に安定であること。⑤中空糸などへの製膜加工性に優れていること。一般にポリイミドは③と④の条件を満たす。最近では⑤の条件を満たすポリイミドが数多く知られている。例えばBPDAから得られるポリイミドはp-クロロフェノールに可溶で、非対称中空糸膜へ加工されている。¹⁾ TCDA-ODAポリイミドは限外濾過用の中空糸膜への加工が可能である。²⁾ また、6FDAから得られるポリイミドも有機溶媒に可溶である。ポリイミドが①と②の条件をも満たす可能性のある素材であることは、比較的早くから知られていた。1972年に、当時商業的に入手可能な種々のガラス状高分子の H_2/CO 透過分離性能が比較され、ポリイミド（Kapton-H）は高い選択性を示し、気体分離膜素材として可能性がありそうであることが指摘された。³⁾ また、Du Pontの特許で、6FDA系ポリイミドが大きな気体透過性を示すことが示された。⁴⁾ 最近では、BPDA系ポリイミドが H_2 分離膜として実用化されている。⁵⁾ 条件①と②を同時に満足する優れた性能のポリイミド膜素材を得るためには、ポリイミドの一次及び高次構造が気体透過性及び選択性にどのような影響を及ぼすかを知ることが重要である。

第2章で、PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドにおける秩序構造の影響を調べた。これらのポリイミドでは、PETなどの典型的な結晶性高分子と異なり、秩序構造の生成に伴い、分子サイズの差の大きな H_2/CO 及び H_2/CH_4 系の選択性が増加することがわかった。しかし、これに伴う H_2 の透過性の減少が大きいため、秩序構造の生成は気体透過分離性能の向上に対してあまり有効ではないことがわかった。ある程度大きな透過性を得るためには、無定形のポリイミドを用いる必要があり、その一次構造を変えることにより透過性及び選択性の向上を図る方が良いと考えられる。

本研究を始めた頃、ポリイミドの一次構造と気体透過性及び選択性との関係に関する研究には、つぎのようなものがあつた。Hoehnら⁶⁾は、気体分離膜用の芳香族高分子素材に関する特許を出願している。これらの素材は、主鎖に剛直なユニットを持ち、そのユニット間の結合がコリニア（colinear）でな

い分子構造を持つことが要件とされている。Sykesら⁶⁾は、多くのポリイミドの O_2 、 CO_2 、及び水蒸気の透過性を調べ、メタ配向性の高分子鎖を持つポリイミドが、パラのものに比べて低い透過性を示すことを指摘したが、その理由は明らかにされていない。近年、いくつかの研究グループがポリイミドの一次構造と気体透過性及び選択性について報告している。⁷⁻¹²⁾ 一次構造が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を理解するには、溶解度係数と溶解度選択性及び拡散係数と拡散選択性に対する影響を調べる必要がある。しかし、これらの研究の多くは、透過係数だけで検討しており、分子設計の指針を得るには不十分である。

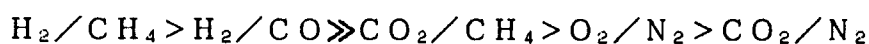
第3章では、系統的に一次構造が異なる広範囲のポリイミド膜の、各種気体の透過係数、拡散係数、及び溶解度係数を比較し、ポリイミドの一次構造（主鎖の連結基の種類、主鎖中のフェニレン環のパラ及びメタ配向の相違、フェニレン環上へのメチル基導入、光架橋など）が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を検討する。実用上重要な性質である有機溶媒可溶性を有するポリイミドを主として調べる。

3. 1節においては、ジアミンの構造が系統的に異なるBPDA系ポリイミドの気体透過性及び選択性を比較検討し、主鎖の剛直さ、かさ高さ及びジアミンのメタ配向とパラ配向の相違がそれらに及ぼす効果について明らかにする。3. 2節においては、4種類の酸無水物と7種類のジアミンから得られる含フッ素及び非含フッ素ポリイミドの気体透過性及び選択性を調べ、溶解度係数と拡散係数及び溶解度選択性と拡散選択性と高分子の諸物性値との相関を検討することにより、それらの大きさに影響を及ぼす因子を明らかにする。そして、フッ素導入、主鎖の連結基の種類、酸無水物の種類が透過物性にどのような影響を与えるかを検討する。また、各気体分離系に最適な一次構造の設計指針を考察する。3. 3節においては、メチル基の数及び置換位置が系統的に異なるメチル置換フェニレンジアミンから得られるポリイミドを用いて、フェニレン環上へのメチル基の導入が、気体透過性及び選択性を大きく変化させることを示す。3. 4節においては、ベンゾフェノン基とメチル基の両方を有するポリイミド膜に紫外線を照射し高分子鎖間を架橋させると、分子サイズの差の大きな気体分離系の選択性を著しく向上させることができることを示す。3. 5節においては、本研究で調べた種々のポリイミド膜の性能を既存の膜素材と比較し、その優れた点と問題点を示し、各気体分離系に対する膜素材の設計指針を述べる。

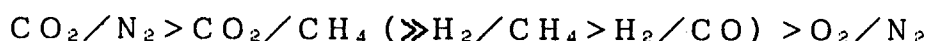
第1章で明らかにしたように、ポリイミドにおける CO_2 の収着・透過は圧力に依存するため、厳密には2元収着・移動モデルで解析して得た各収着パラメータおよび透過パラメータを用いて検討する必要がある。他の気体についても同様である。しかし、全てのポリイミドの種々の気体の収着・透過に対して、完全な収

着等温線及び透過係数の圧力依存性を測定することは困難である。第3章の目的は一次構造が気体透過性及び選択性に与える影響を明かにすることである。そこで、未緩和体積の影響が小さくなる比較的高い圧力(10 atm)における各気体の透過係数、拡散係数、及び溶解度係数を求め、検討する。

透過性を調べた気体は、 H_2 、 CO_2 、 CO 、 O_2 、 N_2 、及び CH_4 である。各気体分子のLennard-Jonesの衝突直径 d_{LJ} 及び力定数 ϵ/k をTable 1に示す。¹³⁾ 3. 2節で示すが、多くのポリイミドにおいて、 d_{LJ} に対する $\log D$ のプロットは CO_2 を除いて直線関係を示す。この関係に基づくと、ポリイミド膜中での CO_2 の拡散における有効分子直径はおよそ0.35 nmと見積られる。検討する気体分離系は、 H_2/CH_4 系、 H_2/CO 系、 CO_2/CH_4 系、 O_2/N_2 系及び CO_2/N_2 系(高透過成分/低透過成分の形で示す)である。各系を、拡散選択性を考えるとき重要である分子サイズの差が大きな順に並べると次のようになる:



また、溶解度選択性を考えるとき重要な凝縮性の差が大きな順に並べると次のようになる:



H_2 分離系(H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系)は低透過成分の方が凝縮性が高いので末尾に置いた。各気体の測定圧力は O_2 以外の気体では10 atmとした。空気分離膜は通常低い圧力で操作され、また、高い圧力での O_2 の取り扱いは注意を要するので、 O_2/N_2 系については2 atmで測定した。

Table 1 Lennard-Jonesの
衝突直径 d_{LJ} 及び力定数 ϵ/k

Gas	d_{LJ} [nm]	ϵ/k [K]
H_2	0.292	38
O_2	0.343	113
CO_2	0.400 (0.35)	190
CO	0.359	100
N_2	0.368	92
CH_4	0.382	137

3. 1 節 B P D A系ポリイミド膜の気体透過性及び選択性に及ぼす ジアミン構造の影響

3. 1. 1 緒言

B P D A系ポリイミドはp-クロロフェノールに可溶で、非対称膜に成形可能であり、¹⁾すでに、H₂分離膜として実用化され、⁵⁾CO₂あるいは水蒸気分離膜としての利用も検討されている。¹⁴⁾しかし、B P D A系ポリイミドの一次構造と気体透過性及び選択性との関係は明らかにされていない。また、メタ配向フェニレン環を主鎖に有するポリイミドが、パラ配向のものに比べて低い透過性を示すことが指摘されている^{6, 12)}が、拡散係数と溶解度係数に分けた検討はなされていない。

3. 1 節では、ジアミンの一次構造を系統的に変えたB P D A系ポリイミドにおける気体透過性及び選択性を比較し、主鎖の連結基の種類、剛直さ、フェニレン環のメタ及びパラ配向の相違が気体透過性及び選択性に及ぼす影響を検討した。

3. 1. 2 実験

用いたジアミンは4, 4'-オキシジアニリン (ODA)、4, 4'-メチレンジアニリン (MDA)、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン (mDDS)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (pDDS)、及びジメチル-3, 7-ジアミノジフェニルチオフェン-5, 5-ジオキサイド (DDBT) である。得られるB P D A系ポリイミド

Structure

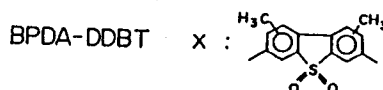
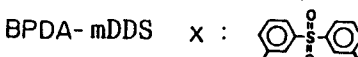
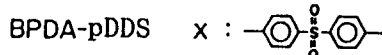
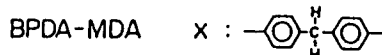
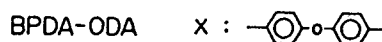
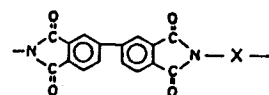


Fig. 1 Chemical structure of polyimides

の一次構造をFig. 1に示す。DDSについては、mDDSとpDDSとの混合物 (pDDS/mDDS = 7/3及び5/5) も用いた。用いたポリイミド膜は、BPDAと各芳香族ジアミンとから2. 1節で述べたBPDA系ポリイミドの合成及び製膜方法により作成した。いずれの膜もキャスト製膜後エタノールに浸漬し、その後、170℃、20時間真空乾燥したものを用いた。膜厚は10~25 μmである。H₂の拡散係数の測定には50~80 μmのものをを用いた。

膜のキャラクタリゼーションは2. 1節と同じ装置と方法で行った。透過実験は1. 1節で述べた真空法透過装置と同じ装置を用いて、H₂、CO₂、CO、及

びCH₄について、上流圧力10atmで、温度25～110℃において行った。すべてのデータは、2あるいは3回の測定の平均値である。見かけの拡散係数Dを拡散タイムラグ θ から次式により求めた。

$$D = l^2 / (6\theta) \quad (1)$$

ここで、 l は膜厚である。見かけの溶解度係数Sは、透過係数PとDから、 $S = P/D$ として求めた。

3. 1. 3 結果と考察

ODA、MDA、pDDS、及びDDBTの比較

ジアミンがODA、MDA、pDDS、及びDDBTからなるBPDA系ポリイミドの諸物性値をTable 2に示す。平均高分子鎖間距離 d_{sp} はWAXD曲線のピーク角度及びBraggの式により算出した。いずれの膜も、WAXD曲線はブロードで目だった特徴がなく無定形であった。ジアミンの違いによるTg及び密度の差は大きかったが、溶解度パラメータ δ 、フリースペース分率 V_F 、及び d_{sp} の差はあまり大きくなかった。

H₂、CO₂、CO、及びCH₄の50℃、10atmにおける透過係数P、拡散係数D、及び溶解度係数Sの各値をTable 3に示す。H₂のD (D_{H_2})はBPDA-ODAポリイミドにおいてのみ測定できた。他のポリイミド膜では、測定に必要な150 μ mの膜の作製が困難であったので、次のようにして推算した。ゴム状高分子における気体の溶解度係数の対数と気体のレナードジョンス力定数 ϵ/k との間に直線的な相関関係があることが知られている。¹⁵⁾この相関関係はポリエチレンテレフタレート(PET)においても観測されている。¹⁶⁾ガラス状高分子における気体の2元収着モデルパラメータは ϵ/k の大きな気体ほど大きい^{17,18)}ので、ガラス状高分子においても $\ln S$ と ϵ/k との直線関係は期待できる。Fig. 2に、ポリカーボネートにおける気体の溶解度係数の文献値(35℃、10atm)¹⁷⁾を ϵ/k に対してプロットした。BPDA系ポリイミドにおける50℃での $\ln S$ もFig. 2にプロットした。ここで、水の ϵ/k 値は(臨界温度)/1.3から計算し、¹⁵⁾S値は1atm以下の圧力で重量法により測定した値である。¹⁹⁾ $\ln S$ と ϵ/k との直線的な相関関係がポリカーボネートと同様BPDA系ポリイミドにおいても得られた。この相関関係からBPDA-pDDSとBPDA-DDBTポリイミドの S_{H_2} 値を、そして P_{H_2}/S_{H_2} として D_{H_2} を求め、Table 3の()内に示した。これらの精度は10～20%程度である。

BPDA系ポリイミドのP、D、及びSの大きさは次の順(ジアミンの略号で示す)であった。 $P; DDBT > pDDS \geq MDA > ODA$ 。 $D; DDBT >$

MDA > pDDS > ODA。S ; DDBT > pDDS > MDA > ODA。ジアミンをODAからDDBTに変えることによりPは、H₂で6倍、CO₂で9.4倍

Table 2 Characterization of BPDA-based polyimide films^{a)}

Polyimide	T _g [°C]	Density [g cm ⁻³]	δ [(J cm ⁻³) ^{1/2}]	V _F [-]	d _{sp} [nm]
BPDA-ODA	270	1.366	32.3	0.121	0.51
BPDA-MDA	300	1.320	31.4	0.121	0.54
BPDA-pDDS	350	1.410	32.7	0.118	0.52
BPDA-DDBT	>490	1.372	34.1	0.125	0.56

a) δ : solubility parameter, V_F : fraction of free space
d_{sp} : interchain spacing distance

Table 3 Permeability, diffusion, and solubility coefficients for H₂, CO₂, CO, and CH₄ in BPDA-based polyimide films at 50 °C and 10 atm.^{a)}

Gas		BPDA-ODA	BPDA-MDA	BPDA-pDDS	BPDA-DDBT
H ₂	P	5.2	9.1	11.3	31.2
	D	590	-	(730)	(820)
	S	0.088	-	(0.15)	(0.38)
CO ₂	P	0.87	2.17	2.57	8.2
	D	2.65	5.5	4.7	8.3
	S	3.28	4.0	5.5	9.9
CO	P	0.066	0.168	0.186	0.57
	D	2.10	3.9	3.02	4.2
	S	0.31	0.43	0.62	1.36
CH ₄	P	0.018	0.063	0.059	0.18
	D	0.25	0.65	0.46	0.66
	S	0.73	0.97	1.28	2.7

a) P is in 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹, D is in 10⁻⁹ cm² s⁻¹, and S is in 10⁻² cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

The values in parentheses are the estimated ones (see text).

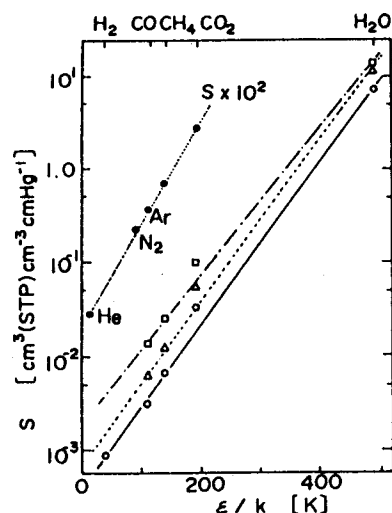


Fig. 2 Relation between $\ln S$ and ϵ/k for BPDA-based polyimides and polycarbonate. BPDA-ODA ($\circ$), BPDA-pDDS (Δ), and BPDA-DDBT ($\square$) at 50°C and 10 atm. Polycarbonate ($\bullet$)¹⁷ at 35°C and 10 atm.

増加した。Dは、 H_2 で1.4倍、 CO_2 で3.2倍増加した。 H_2 のP及びDの増加の割合は他の気体に比べて小さかった。Sは3.7倍増加した。Sは気体の種類によらず、3~4倍増加した。

BPDA系ポリイミドの50°Cにおける P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} の P_{H_2} に対するプロットをFig. 3に示す。高い P_{H_2} 値を示すポリイミドほど低いP比を示す傾向があるが、ジアミンをpDDSからDDBTに変えたとき、P比はほとんど減少せずに P_{H_2} は3倍増加した。

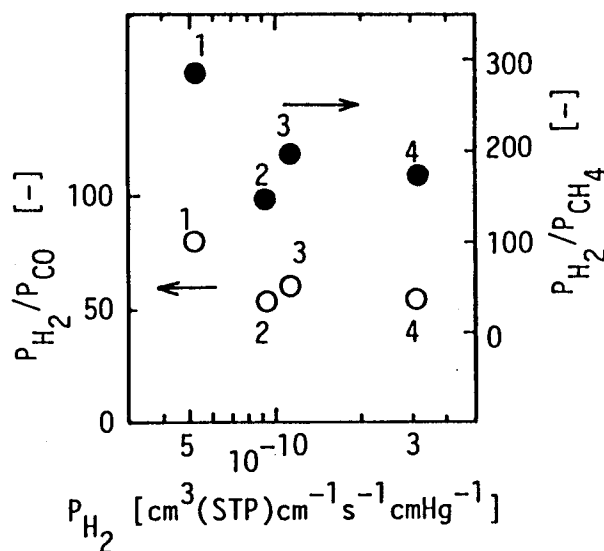


Fig. 3 Plots of P_{H_2}/P_{CO} and P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} in BPDA-based polyimide films at 50°C and 10 atm. 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA, 3. BPDA-pDDS, 4. BPDA-DDBT. The open and closed symbols are for the H_2/CO and H_2/CH_4 systems, respectively.

BPDA系ポリイミドの50℃におけるCO₂/CH₄系のP比のP_{CO₂}に対するプロットをFig. 4に示し、その透過選択特性値をTable 4に示す。ジアミンを変えることによるP_{CO₂}の変化は最高10倍と大きいにもかかわらず、P比、D比、及びS比の変化は小さかった。

BPDA系ポリイミドにおける各気体のP及びDの活性化エネルギーΔE_p及びΔE_D、そして収着エンタルピーΔHをTable 5において比較した。ΔE_p及びΔE_Dの大きさはジアミンにより大きく異なり、ODA>pDDS>DDBTの順であった。一方、ΔHのジアミンの種類による差は小さかった。

BPDA-ODA、BPDA-MDA、及びBPDA-pDDSの3種類のポリイミドの分子構造は、ジアミンの2つのフェニル環の結合基が、-O-、-CH₂-, 及び-SO₂-と異なっているだけである。BPDA-DDBTは

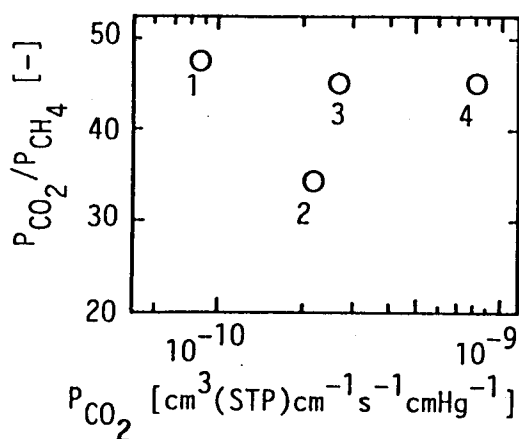


Fig. 4 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} in BPDA-based polyimide films at 50°C and 10 atm. 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA, 3. BPDA-pDDS, 4. BPDA-DDBT.

Table 4 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficient for the CO₂/CH₄ system in BPDA-based polyimide films at 50 °C and 10 atm^a).

Polyimide	P_{CO_2}	D_{CO_2}	S_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	D_{CO_2}/D_{CH_4}	S_{CO_2}/S_{CH_4}
BPDA-ODA	0.87	2.7	3.3	48	10.5	4.5
BPDA-MDA	2.17	5.5	4.0	34	8.4	4.1
BPDA-pDDS	2.57	4.7	5.5	44	10.3	4.3
BPDA-DDBT	8.2	8.3	9.9	48	10.5	4.5

a) P is in 10^{-10} cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹, D is in 10^{-9} cm² s⁻¹, and S is in 10^{-2} cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

Table 5 Activation energies of the permeability and diffusion coefficients and sorption enthalpies for H_2 , CO_2 , and CH_4 in BPDA-based polyimide films^{a)}.

Gas		BPDA-ODA	BPDA-pDDS	BPDA-DDBT
H_2	ΔE_p	18	15	12
	ΔE_D	25	-	-
	ΔH	-7.4	-	-
CO_2	ΔE_p	16	12	6.7
	ΔE_D	34	29	23
	ΔH	-18	-17	-16
CH_4	ΔE_p	33	29	20
	ΔE_D	49	46	34
	ΔH	-15	-17	-14

a) ΔE_p , ΔE_D , and ΔH are in $kJ\ mol^{-1}$.

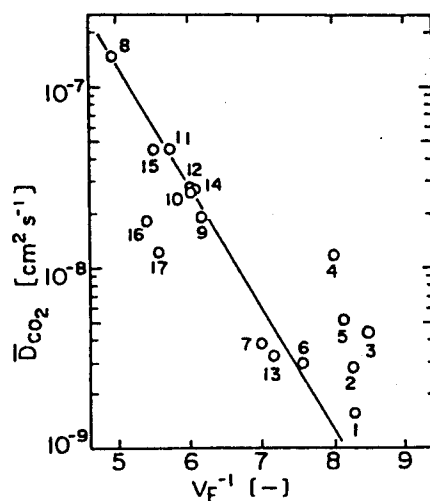


Fig. 5 Relation between $\bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm and V_F calculated from the method of Bondi for glassy aromatic polymers in the amorphous state. 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA[25], 3. BPDA-pDDS, 4. BPDA-DDBT, 5. PMDA-ODA, 6. TCDA-ODA, 7. PEI, 8. PPO [26], 9. PSF[26], 10. PC[17], 11. PS[27], 12. PAr [28], 13. PH[18], 14. PPha[28], 15. TMPC[22], 16. TCPC[22], 17. TBPC[22].

ジアミンが縮合環となっている。Tg値の差から高分子鎖の剛直さは次の順である；DDBT > pDDS > MDA > ODA。V_Fは次の順である。DDBT > MDA ≈ ODA ≥ pDDS。

Table 3からわかるように、ODAをMDAあるいはpDDSに変えたとき、P値は2～3倍増加した。これは、MDAの場合おもにDの増加に、pDDSの場合はDとSの両方の増加に帰される。BPDA-pDDSポリイミドのΔE_pはBPDA-ODAポリイミドに比べて、CO₂で約20%低かった。また、pDDSからDDBTに変えることによりPはおよそ3倍増加した。これはDが1.5倍増加し、Sが2倍増加したことによる。ΔE_pはかなり減少した。これはΔE_Dの減少による。

1. 3節及び文献^{18, 20, 21)}において示されているように、ガラス状高分子における気体の拡散係数と一次構造との関係は、拡散の自由体積モデル²²⁾の式(第1章(18)式)に基づいて、フリースペース分率V_Fの大きさの差で説明ができる。多くの無定形ガラス状高分子について報告されている、35℃、10 atmでのCO₂の濃度平均拡散係数 $\bar{D}_{CO_2}$ 値^{17, 18, 20, 23-26)}を用いて、 $\log \bar{D}_{CO_2}$ のV_F⁻¹に対するプロットをFig. 5に示す。BPDA-ODA、BPDA-pDDS、及びBPDA-DDBTの $\bar{D}$ は第1及び2章で得られた値を用いた。広範なV_Fにおいて、 $\bar{D}_{CO_2}$ とV_F⁻¹との間に直線関係が成り立っていて、BPDA-ODAの $\bar{D}_{CO_2}$ はその相関からの予測値とほぼ同じである。しかし、BPDA-pDDS及びBPDA-DDBTポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}$ は予測値よりもかなり大きい。そして、今回の4種類のBPDA系ポリイミドのDの相違はV_Fの差では説明できない。

膜中の高分子鎖間隙(空隙、フリースペースホール)のサイズには分布が存在するはずで、気体の分子サイズより大きなものが気体の拡散に寄与できると考えられる。BPDA-DDBTポリイミドは非常に剛直な高分子鎖をもち、また、側鎖メチル基の位置が異なる3種類の異性体からなる共重合体である。剛直な高分子鎖及びかさ高く不規則に結合したメチル基の存在は高分子鎖の効率的な充填を阻害するため、BPDA-DDBTポリイミドはV_Fが同じである他の高分子に比べて気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの割合が大きく、その結果 大きな拡散係数と示すと考えられる。

BPDA-DDBTポリイミドは高い拡散選択性も示した。スチュアート型分子模型による観察からジアミンのメチル基が2あるいは4位及び6あるいは8位に存在すると、ジアミンとイミド環の間の結合回りの内部回転が抑制されることがわかる。また、ジアミン部分は1つの縮合環となっている。このため、他のジアミンからのポリイミドよりも高分子鎖の局所運動性が低い。セグメント運動が

凍結されているガラス状態では、高分子鎖の局所運動がフリースペースホールのサイズを変動させ、小さな間隙を一時的に大きなペネトラント分子が通過できるようなサイズにすると考えられる。局所運動性が低い高分子では、一時的に大きなサイズのフリースペースホールが生成する頻度が抑制され、拡散選択性は高いであろう。このために他のジアミンからのBPDA系ポリイミドに比べてBPDA-DDBTポリイミドの拡散選択性が高いと考えられる。

Sも高分子鎖が剛直なポリイミドほど大きかった。これは、1.3節でCO₂の収着に対して明らかにしたように、T_gが高いと未緩和体積が大きく、ガラス状高分子における気体の収着において大きな割合を占めるLangmuir型モードでの収着量が多いことによる。

CO₂の分極率はCH₄より大きいので、極性相互作用のために、-CO-あるいは-SO₂-基の含有濃度が増加するとCH₄に対するCO₂の溶解度選択性が増加するという報告がある。²⁷⁾しかし、BPDA系ポリイミドにおいて、エーテル基の代わりにスルホニル基を導入したとき、いずれの気体のSも同じ程度増加し、CO₂/CH₄のS比はほとんど変わらなかった。

BPDA-DDSポリイミドにおけるメタ及びパラ配向の影響

BPDA-pDDS、BPDA-mDDS、及びそれらの共重合体ポリイミドの諸物性値をTable 6に示す。い

ずれの膜も無定形であった。mDDSから得られたポリイミドの方がpDDSからのものよりもT_gが70℃低かった。一般にメタ配向の高分子の方がパラ配向のものよりもT_gが低い。その理由は、パラ配向に比べメタ配向の高分子の方が高分子鎖のコンホメーションの自由度が大きく、より大きい配座エントロピー

を持つからである。²⁸⁾Leeは、平均すると、メタ配向ジアミンから得られるポリイミドのT_gの絶対温度がパラ配向ジアミンからのものの93.1±3.1%であることを報告した。²⁹⁾BPDA-DDS系ポリイミドの場合のT_gの差はこれよりもいくらか大きかった。BPDA-DDS共重合体ポリイミドのT_gは加成性からの予測値よりも低かった。

mDDSからのポリイミドの密度はpDDSからのものより1.1%大きかった。同様の傾向は、ポリ(フェノールフタレインフタレート)³⁰⁾やポリ(エチレンテレフタレート)³¹⁾において報告されている。BPDA-DDS系ポリイミド

Table 6 Characterization of BPDA-DDS polyimide films*

<i>p</i> -DDS/ <i>m</i> -DDS	<i>T_g</i>	Density	<i>V₁</i>
	K	g cm ⁻³	(-)
10/0	603	1.407	0.119
7/3	561	1.414	0.115
5/5	551	1.416	0.114
0/10	533	1.422	0.110

* For as cast films.

における密度の差はそれらポリエステル類における差に比べて約2倍であった。Sternら¹²⁾が最近報告した含フッ素ポリイミドの4組のうち、2組はメタ配向ポリイミドの方がパラ配向のものよりも若干大きい密度を有していたが、別の2組は逆であった。密度データが十分でないので、メタ配向の高分子鎖の方が密度が大きいという傾向が一般的かどうかは明確でないが、メタ配向の高分子鎖のコンホーメーションの自由度が大きいことが膜形成時の高分子鎖の効率的な充填を可能にしていると考えられる。

BPDA-DDS系ポリイミドの50℃、10 atmにおける透過係数 P のm DDS成分の分率に対する依存性をFig. 6に示す。BPDA-m DDSからBPDA-p DDSへ変わるに従い P_{H_2} が4倍、 P_{CO_2} が15倍、 P_{CO} が18倍、 P_{CH_4} が27倍増加した。これらの P の変化はおもに D の変化によるもので、各気体の S は1.5~2倍の増加であった。 $\log P$ とm DDS成分の分率との間のおよその直線関係は、拡散の自由体積モデル²²⁾に基づいて V_F の加成性により説明される。^{32, 33)}

m DDS成分の組成変化によるBPDA-DDS系ポリイミドの V_F の変化と拡散係数の変化との関係をFig. 7に示す。比較のために、Fig. 5で示した種々のガラス状高分子のデータもあわせて示す。BPDA-DDS系ポリイミドの拡散係数は見かけの拡散係数 D で、他の高分子のデータは濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ である。BPDA-p DDSポリイミドにおいて、 $\bar{D}_{CO_2}$ は D_{CO_2} に比べて1.3倍大きい。BPDA-DDS系ポリイミドの $\log \bar{D}_{CO_2}$ と V_F^{-1} との間の直線関係が観測され、m DDS成分の増加に伴う D の減少は V_F の減少で説明できる。しかし、この直線の傾きは、他のガラス状高分子において得られている

$\log \bar{D}_{CO_2}$ と V_F^{-1} との間の直線関係に比べて大きかった。図に示すように、メタ及びパラ配向成分の組成の変化に伴う同様の変化がポリ(フェノールフタレインフタレート)³⁰⁾においてもみられる。

この理由は次のように考えられる。高分子中の気体分子の拡散に対しては、 V_F だけでなく、フリースペースホールの

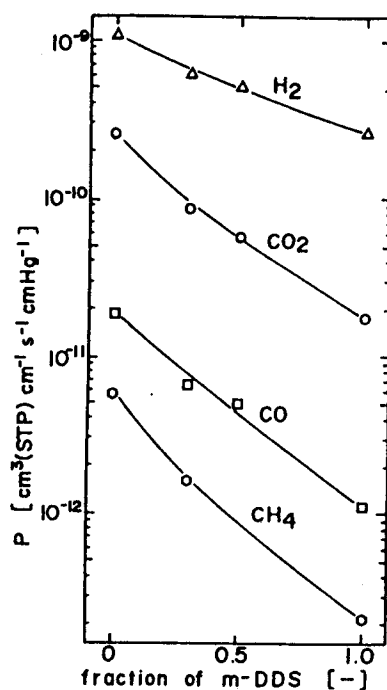


Fig. 6 Dependence of permeability coefficients at 323 K and 10 atm in BPDA-DDS polyimide films on the fraction of m-DDS. The solid lines represent smooth lines of the experimental points.

サイズの分布と高分子鎖の局所運動性の
 ような他の因子が影響している。前項で
 述べたように、剛直な高分子鎖を持つ
 BPDA-p DDS及びBPDA-DD
 BTポリイミドは $\bar{D}_{CO_2}$ と V_F^{-1} との相関
 関係から上方に偏倚した。これはベネト
 ラント分子が通過するのに十分なサイズ
 のフリースペースホールの割合が他の高
 分子よりも大きいものと推測された。
 BPDA-DDS系ポリイミドの相関線
 の傾きが大きいことも同様に説明できる。
 考えられるもう一つの理由はセグメント
 の局所運動性の差である。Pavlov
 aら³⁴⁾は環の結合軸と環の実際の中心軸
 とが同一直線上にないとき、その軸回り

の内部回転が禁止されることを指摘している。これに従い、最近Sternら¹²⁾
 は、メタ配向ジアミンから得られる含フッ素ポリイミドの透過係数が、パラ配向
 ジアミンからのものより低いのは局所運動性が低いためとしている。4, 4'-
 オキシジアニリン (pp'-ODA) のフェニレン環は内部回転可能であるが、
 3, 3'-オキシジアニリン (mm'-ODA) ではそのような内部回転が許さ
 れず、pp'-ODAから得られるポリイミドに比べてmm'-ODAからのポ
 リイミドは高分子鎖の局所運動性が低いために、より小さな拡散係数を示すと考
 えた。BPDA-DDS系ポリイミドについても、m DDS成分の導入は、 V_F を
 減少させると同時に、高分子鎖の局所運動性を低下させているために、Fig.
 7のように、 V_F の減少が小さいわりに拡散係数の減少が大きかったと考えられる。
 フリースペースのサイズの分布の差と局所運動性の差のどちらの寄与が大きいか
 は明らかではない。

BPDA-DDS系ポリイミドのP及びDの活性化エネルギー ΔE_p 及び ΔE_D 、
 そして収着エンタルピー ΔH の値をTable 7に示す。m DDS成分の分率
 の増加に伴う ΔE_p の増加は ΔE_D の増加によるもので、 ΔH はほとんど変化して
 いない。 ΔE_D の増加はm DDS成分の増加に伴う V_F の減少とフリースペースホ
 ールの分布の変化、及び局所運動性の低下によると考えられる。

BPDA-p DDSとBPDA-m DDSポリイミドのPの差は、ポリエステル^{30, 31)}において観測されているメタとパラ配向の差に比べて大きい。これは繰
 り返し単位当りメタ配向結合が前者では2つあり、後者では1つであるからと考

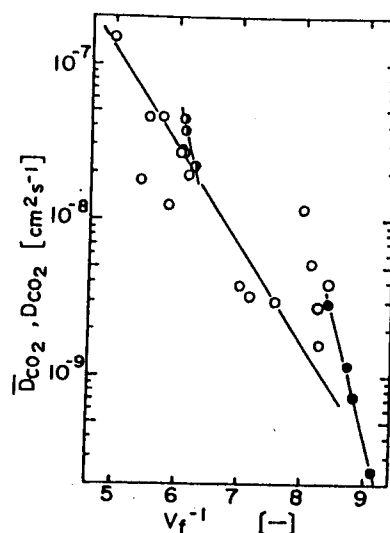


Fig. 7 Plots of diffusion coefficients (D_{CO_2} and $\bar{D}_{CO_2}$) at 308 K and 10 atm vs. reciprocal free-volume fractions for amorphous glassy polymers. ●, D_{CO_2} for BPDA-DDS polyimides; ◐, $\bar{D}_{CO_2}$ for poly(phenolphthalein phthalate); ○, $\bar{D}_{CO_2}$ for other polymers.

えられる。ポリイミドの間で比較すると、 P_{CO_2} のメタ配向高分子に対するパラ配向のものの比は、BPDA-DDS系ポリイミドでは17、6FDA-ODA系¹²⁾では10、BTDA-ODA系⁶⁾では9.5、そしてPMDA-ODA系では2.3であった。BPDA-DDS系ポリイミドにおけるPの差は他のポリイミドよりも大きかった。

Fig. 8に、50℃における P_{H_2} に対する P_{H_2}/P_{CO} のプロットと、 P_{CO_2} に対する P_{CO_2}/P_{CH_4} のプロットを示す。m DDS成分の増加に伴い P_{H_2}/P_{CO} は4.1倍増加し、 P_{H_2} は1/4に減少した。一方、 P_{CO_2}/P_{CH_4} は1.8倍増加し、 P_{CO_2} は1/15に減少した。BPDA-m DDSポリイミドは、 H_2/CO 系のような分

Table 7 Activation energies of permeability and diffusion coefficients (ΔE_p and ΔE_D) and sorption enthalpies (ΔH) for H_2 , CO_2 , CO , and CH_4 in BPDA-DDS polyimide films^a

Gas		BPDA-DDS (p)	BPDA-DDS (7/3)	BPDA-DDS (m)
H_2	ΔE_p	15	16	19
	ΔE_D			
	ΔH			
CO_2	ΔE_p	12	15	19
	ΔE_D	29	32	38
	ΔH	-17	-17	-18
CO	ΔE_p	20	24	30
	ΔE_D	36	40	44
	ΔH	-16	-16	-15
CH_4	ΔE_p	29	32	38
	ΔE_D	46	48	54
	ΔH	-17	-16	-16

^a ΔE_p , ΔE_D , and ΔH are at 10 atm and in kJ mol^{-1} .

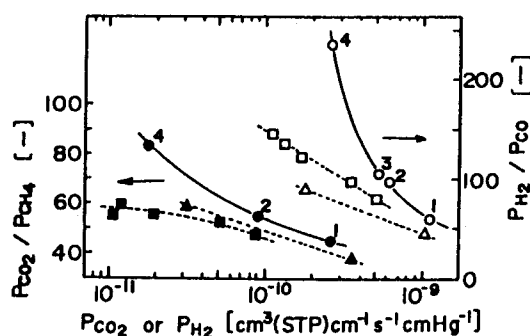


Fig. 8 Plots of P_{H_2}/P_{CO} versus P_{H_2} (open keys) and P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} (closed keys) in BPDA-DDS (O, ●) and BPDA-ODA⁴ (□, ■) polyimide films at 323 K and 10 atm, and PMDA-ODA (Δ, ▲) polyimide films at 308 K. 1, BPDA-DDS (p); 2, BPDA-DDS (7/3); 3, BPDA-DDS (5/5); 4, BPDA-DDS (m).

Table 8 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratio of each coefficient for the CO_2/CH_4 system in BPDA-DDS polyimide films at 323 K and 10 atm^{a)}

p-DDS/m-DDS	P_{CO_2}	D_{CO_2}	S_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	D_{CO_2}/D_{CH_4}	S_{CO_2}/D_{CH_4}
10 / 0	2.57	4.7	5.5	44	10.3	4.3
7 / 3	0.90	2.1	4.3	55	12.8	4.3
5 / 5	0.58	1.3	4.4	—	—	—
0 / 10	0.18	0.50	3.6	83	18.8	4.4

a) P is in $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, D is in $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and S is in $10^{-2} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$.

子サイズの差の大きな気体分離系において優れた性能を示すことがわかった。一方、BPDA-pDDSポリイミドはCO₂/CH₄系のように分子サイズの差の比較的小さな気体分離系に適していた。Table 8にCO₂/CH₄系の選択透過特性値を示す。P_{CO2}/P_{CH4}の増加は拡散選択性の増加に帰される。溶解度選択性はほとんど変わらなかった。mDDS成分の増加に伴い、V_Fが減少し、さらに高分子鎖の局所運動性が低下する。分子径の大きな気体分子ほどそれらの減少による影響を強く受け、拡散係数の減少の割合が大きいため、拡散選択性が大きく増加したと考えられる。

2. 2節で報告したように、BPDA-ODA及びPMDA-ODAポリイミドは熱処理により無定形状態からある種の秩序構造を持つ状態に変化する。比較のために、この高次構造の変化に伴う気体透過性及び選択性の変化もFig. 8に示す。熱処理による高次構造の変化よりも、パラ配向の高分子鎖にメタ配向を導入する方が、選択性の増加に伴う透過性の減少が小さいので、分離膜の性能向上に対して有利である。

3. 1. 4 結言

ジアミンの異なるBPDA系ポリイミドの気体透過性及び選択性を調べ、一次構造と気体の透過性及び選択性との関係を検討した。

(1) ジアミンの2つのフェニレン環の連結基を-O-基(pp'ODA)から-CH₂-基、-SO₂-基に、さらにジアミンをDDBTに変えると、CO₂/CH₄系において、選択性はほとんど低下せずに透過性が著しく増加することが分かった。DDBTは剛直で、かつ、不規則に結合したメチル基を有し、高分子鎖の充填と局所運動性を同時に阻害するため、CO₂/CH₄系の拡散選択性の大きな低下を伴わずに拡散係数が増加すると考察した。

(2) スルホン基の導入は溶解度係数を増加させるが、溶解度選択性にはほとんど影響を与えなかった。

(3) BPDA-mDDSはBPDA-pDDSに比べて低い透過性と高い選択性を示した。メタ配向の高分子鎖の方がコンホーメーションの自由度が大きいため密に充填しやすく、さらに、局所運動性が低いため、拡散係数が小さく拡散選択性がかなり高いと考察した。

(4) BPDA-DDS系の共重合体ポリイミドは、mDDS成分の増加に伴い透過性が減少し、選択性は増加した。この透過係数の変化は拡散の自由体積モデルに基づいてV_Fの加成性により説明できた。

(5) BPDA-pDDSポリイミドはCO₂/CH₄系のように分子サイズの差の比較的小さな系に適していた。BPDA-mDDSポリイミドはH₂分離系にお

いて優れた性能を示すことがわかった。2. 2節で述べたように、熱処理による秩序構造の生成により H_2 分離系の選択性が増加するが、これに比べて、無定形構造をとるポリイミドの高分子鎖にメタ配向成分を導入する方が選択性の増加が大きく、かつ、透過性の減少が比較的小さくて有利であった。

3. 2 節 含フッ素ポリイミド膜の気体透過性及び選択性に及ぼす 一次構造の影響

3. 2. 1 緒言

2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)や含フッ素ジアミンから得られるポリイミドは、高い透過性と高い選択性を示すことが知られている。^{9, 11, 12)}しかし、系統的に一次構造の異なる含フッ素ポリイミドの気体透過性を調べた報告はない。

3. 2 節では、4種類の酸無水物と6種類のジアミンから得られる一連の含フッ素及び非含フッ素ポリイミドの気体透過性及び選択性を比較し、それらを支配する因子について考察することにより一次構造(主鎖の連結基の種類、酸無水物の種類)の影響を検討する。また、主鎖にアミノ結合をもち、側鎖にかさ高なフェニル基を有する4, 4'-ジアミノトリフェニルアミン(DATPA)から得られるポリイミドの気体透過性を調べ、他のポリイミドと比較して、それらの効果を検討する。これらの結果に基づいて、各気体分離系の分離膜素材の設計指針について考察する。

3. 2. 2 実験

試料

酸無水物として、ピロメリット酸無水物(PMDA)、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物(BTDA)、そして6FDAを用いた。ジアミンは、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF)、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAPHF)、2, 2-ビス(4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(BATPHF)、4, 4'-オキシジアニリン(pp'-ODA)、3, 4'-

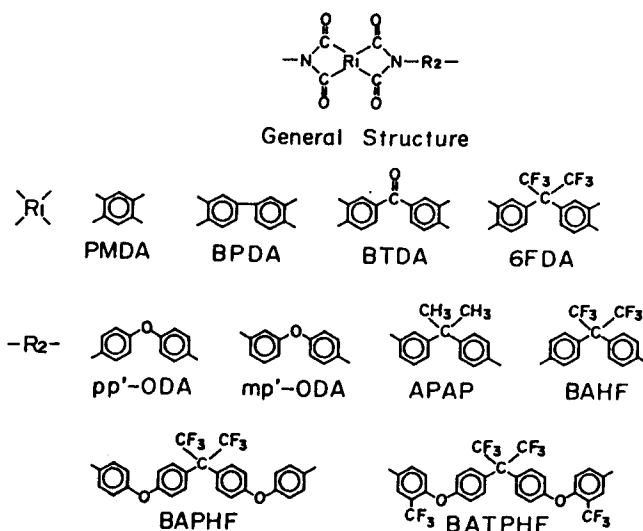


Fig. 9 Chemical structures of polyimides used in this study

オキシジアニリン (mp' ODA)、そして2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン (APAP)を用いた。Fig. 9に、酸無水物部分とジアミン部分に分けて、ポリイミドの一次構造を示す。

また、DATPA系ポリイミド^{35, 36)}には、酸無水物として上記の4種類に加え、4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) 及び3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホン酸無水物 (DSDA)を用いた。その一次構造をFig. 10に示す。

窒素雰囲気下、室温で、ジアミンを溶解したN, N-ジメチルアセトアミド

(DMAc)溶液に、ジアミンと等モルの酸無水物を攪拌しながらゆつくりと加え、3~12時間攪拌し、15~20wt%のポリアミド酸溶液を調製した。6FDA系ポリイミドの場合、5wt%にまで希釈したポリアミド酸溶液に、攪拌しながら、無水酢酸とトリエチルアミンを、繰り返し単位の4倍モル量加えて化学イミド化した。

この反応液を、室温で1時間、次に50℃

で1時間攪拌した後、メタノールに注いだ。沈澱したポリイミドをメタノールで数回洗浄し、乾燥した。このポリイミドの15wt% DMAc溶液を調製し、濾過後、80℃において、ドクターナイフを用いてガラス板上にキャストし、2時間乾燥した。得られたポリイミド膜は、水中でガラス板から剥し、65℃で2時間真空乾燥後、200℃で20時間真空乾燥した。一方、PMDA、BPDA、及びBTDA系ポリイミドの場合、上記ポリアミド酸溶液を濾過後、80℃においてガラス板上にキャストし、2時間乾燥した。このポリアミド酸膜は、水中でガラス板から剥し、65℃で2時間真空乾燥後、200℃で20時間真空中で熱イミド化し、ポリイミド膜にした。

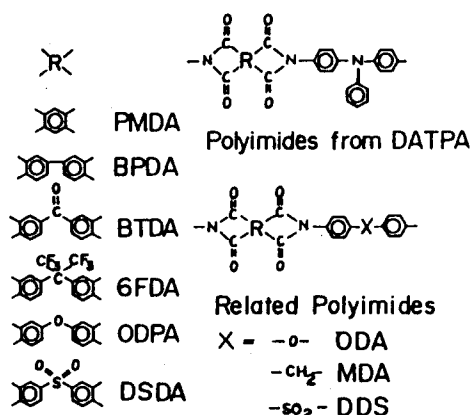


Fig. 10 Chemical structure of polyimides.

キャラクタリゼーション及び気体の収着・透過測定

膜のキャラクタリゼーションは2.1節と同じ方法により行った。透過係数Pは真空法透過装置を用いて測定した。溶解度係数SはDual Volume型の定容法による収着実験装置を用いて測定した。PとSは、H₂、CO₂、CO、N₂、CH₄について35℃、10atmで、O₂とN₂について35℃、2atmで、測定した。PとSから濃度平均拡散係数D̄を計算した。S_{H₂} (H₂のS)の誤差は±30%程度あり、S_{H₂}とD̄_{H₂} (H₂のD̄)についての詳細な考察はできな

った。

3. 2. 3 結果と考察

キャラクタリゼーション

イミド化の程度を赤外吸収スペクトル法により監視した。BTDA-BAPHF ポリアミド酸膜と、この膜を200℃で10時間及び20時間熱処理した膜、さらに300℃で1時間熱処理した膜を作製した。ポリアミド酸膜に存在した 3200 cm^{-1} (O-H伸縮) と 3350 cm^{-1} (N-H伸縮) の強い吸収バンドはいずれの熱処理膜でも消失した。 1780 cm^{-1} (対称C=O伸縮) と 1380 cm^{-1} (C-N伸縮) 付近にあるイミド基による吸収の強度を、 1500 cm^{-1} 付近の芳香環による吸収で規格化した値 (D_{1780}/D_{1500} 及び D_{1380}/D_{1500}) が、イミド化の程度を決めるために用いられている。³⁷⁾ 200℃で20時間加熱することにより D_{1780}/D_{1500} は0.015から0.20へと増加した。同様に、 D_{1380}/D_{1500} は0.06から0.50へと増加した。3種類の熱処理膜の間で、これらの値の差があまりないことから、200℃で20時間の加熱処理でほぼ完全にイミド化されることがわかった。他のポリイミド膜では、 3200 cm^{-1} 及び 3350 cm^{-1} の吸収バンドの消失によりイミド化の完了を確かめた。

各ポリイミド膜のキャラクタリゼーション結果をTable 9に示す。フッ素、カルボニル基、及びエーテル基の濃度も示す。DATPA系ポリイミドの結果については後で示す。

WAXD曲線から判断して、いずれの膜も無定形であった。 δ 値の減少からもわかるように、フッ素濃度[F]が高くなるほど高分子鎖間力が減少する。Fig. 11に示すように、[F]の増加に伴い V_F が増加する傾向があった。フッ素は CF_3 基として導入されている。[F]の増加に伴う V_F の増加は、高分子鎖間力の減少と、 CF_3 基の立体障害が高分子鎖の充填を阻害するためと考えられる。 mp' ODAからのポリイミドの V_F は、 pp' ODAからのものよりも若干小さく、また、BPDA系及びBTDA系ポリイミドの V_F は、PMDA系ポリイミドよりも若干小さかった。これらは、メタ配向フェニレン、単結合及びカルボニル結合のような、高分子鎖のコンホメーションの自由度を大きくする部分の存在が、高分子鎖の充填をより密にすることを示す。

T_g は酸無水物の種類に依存した： $\text{PMDA} \gg 6\text{FDA} > \text{BPDA} \geq \text{BTDA}$ 。酸無水物部分が剛直なPMDA系ポリイミドは、かなり高い T_g を示す。6FDA系ポリイミドの T_g は、BPDA系及びBTDA系ポリイミドに比べて若干高く、単結合あるいはカルボニル結合よりも $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合の方が、

Table 9 Characterization of polyimide films.^{a)}

Polyimide	Code No.	[η] [dl g ⁻¹]	T _g [°C]	density [g cm ⁻³]	V _f [-]	δ	[F] [10 ⁻³ mol cm ⁻³]	[-CO-] [mol cm ⁻³]	[-O-]
PMDA-pm'ODA	1F	1.21	-	1.406	0.122	34.6	0	14.7	3.7
PMDA-pp'ODA	1D	2.63	(420)	1.395	0.129	34.6	0	14.6	3.6
PMDA-BAPHF	1A	0.99	302	1.408	0.165	26.9	12	8.0	4.0
PMDA-BATPHF	10	0.48	253	1.474	0.182	24.7	21	7.0	3.5
PMDA-BAHF	1B	0.74	(380)	1.478	0.158	27.7	17	11.4	0
BPDA-pp'ODA	2D	-	270	1.366	0.121	32.3	0	11.9	3.0
BPDA-BAPHF	2A	1.79	244	1.387	0.158	26.6	11	7.1	3.6
BPDA-BATPHF	20	0.53	223	1.443	0.177	24.7	19	6.3	3.2
BPDA-BAHF	2B	0.77	329	1.424	0.157	27.2	14	9.6	0
BTDA-pp'ODA	3D	1.77	266	1.374	0.124	32.7	0	14.1	2.8
BTDA-BAPHF	3A	1.54	232	1.384	0.163	27.0	10	8.6	3.4
BTDA-BATPHF	30	0.73	220	1.457	0.170	25.2	19	7.7	3.1
BTDA-BAHF	3B	0.59	298	1.437	0.153	27.7	14	11.6	0
6FDA-pm'ODA	4F	0.46	260	1.438	0.162	27.2	14	9.5	2.4
6FDA-APAP	4G	0.70	260	1.361	0.163	25.8	13	8.6	2.1
6FDA-pp'ODA	4D	2.04	299	1.432	0.165	27.2	14	9.4	2.4
6FDA-BAPHF	4A	0.54	243	1.429	0.181	24.3	19	6.2	3.1
6FDA-BATPHF	40	0.71	234	1.484	0.190	23.0	25	5.6	2.8
6FDA-BAHF	4B	0.95	305	1.480	0.182	24.1	24	8.0	0

a) [η] is inherent viscosity at 0.5 wt% and 35 °C of polyimides for 6FDA-based polyimides and of polyamic acids for other polyimides in DMAc solution.

δ is in (J cm⁻³)^{1/2}.

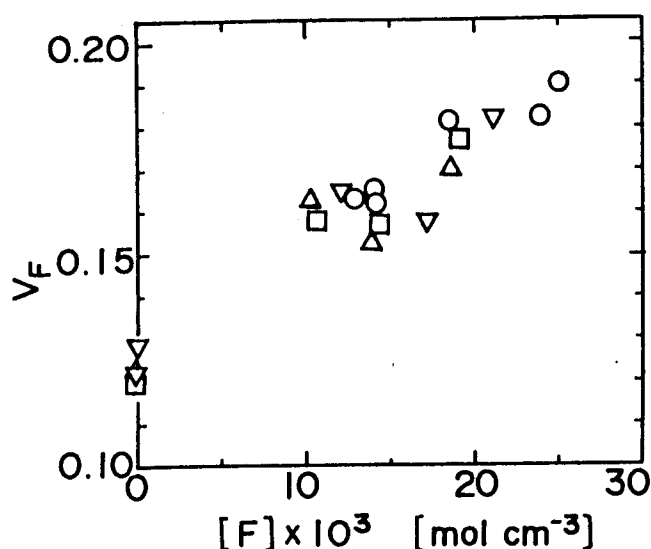


Fig. 11 Relation between fraction of free space and concentration of fluorine: (▽) PMDA-based polyimides; (□) BPDA-based polyimides; (△) BTDA-based polyimides; (○) 6FDA-based polyimides

高分子鎖をより剛直にすることがわかる。T_gはジアミンの種類にも依存した；BAHF > pp' ODA > mp' ODA ≈ APAP > BAPHF > BATPHF。ジアミン部分に-C(CF₃)₂-結合をもつポリイミドは高いT_gを示した。エーテル結合の含有濃度が高いBAPHF及びBATPHFからのポリイミドは、比較的低いT_gを示した。pp' ODAよりもmp' ODAからのポリイミドの方が低いT_gを示した。パラ配向のフェニレン環に比べてメタ配向のものは、コンホーメーションの自由度が大きく、配座エントロピーが大きいため低いT_gを示す。BAPHFをBATPHFに変えると、T_gは少し低下した。フェニレン環上の非対称な位置へのCF₃基の導入によるコンホーメーションの自由度の増加が、立体障害による主鎖の運動の抑制効果よりも優勢であった。

透過性と選択性

Fig. 12 (a) ~ (d) に、H₂/CH₄、H₂/CO、CO₂/CH₄、及びO₂/N₂系における高透過成分のPに対するP比のプロットを示す。PMDA-BAHFポリイミドはもろく、10 atmの透過実験ができず、透過データは得られなかった。6FDA-pp' ODA、6FDA-BAPHF、そしてPMDA-BAPHFポリイミドのH₂/CH₄及びCO₂/CH₄系におけるP及びP比は、Sternら¹²⁾が報告しているデータとほぼ一致した。しかし、PMDA-ODAポリイミドのP_{CO₂}は、Sternら¹²⁾の値より3倍大きかった。これは、2.1節で述べたように、熱イミド化条件の相違による高次構造の差によると思われる。Fig. 12のように、いずれの気体分離系においても、高い透過性を示すポリイミドほど低い選択性を示す傾向があった。このPの増加に伴うP比の減少の程度は、分子径の差の大きなH₂/CH₄及びH₂/CO系において大きく、分子径の差の小さなCO₂/CH₄系及びO₂/N₂系では比較的小さかった。O₂/N₂系では、同じP値を示すポリイミドの間で比べた場合、P比の差があまりなかったが、H₂/CH₄系、H₂/CO系及びCO₂/CH₄系では、P比の差は比較的大きかった。

各気体分離系の透過選択特性値をTable 10 ~ 12に示す。いずれの気体においても、ポリイミドの化学構造の違いによるSの差は小さく、Pの差は主にP₂の差による。例えば、P_{CO₂}の差は4.5倍あり、一方S_{CO₂}の差は2倍であった。またCO₂/CH₄系及びO₂/N₂系のS比の差は小さく、P比の差は主にP₂比の差による。V_Fの増加に伴いP₂は増加しP₂比は減少する傾向がある。大きなPを持つポリイミドほど低いP比を持つトレードオフの関係は、主にこの拡散係数におけるトレードオフの関係に帰される。H₂/CO系及びH₂/CH₄系についても同様であると考えられる。以下の項で溶解度係数と溶解度選択性及び拡散係数と拡

散選択性を決める因子について考察する。

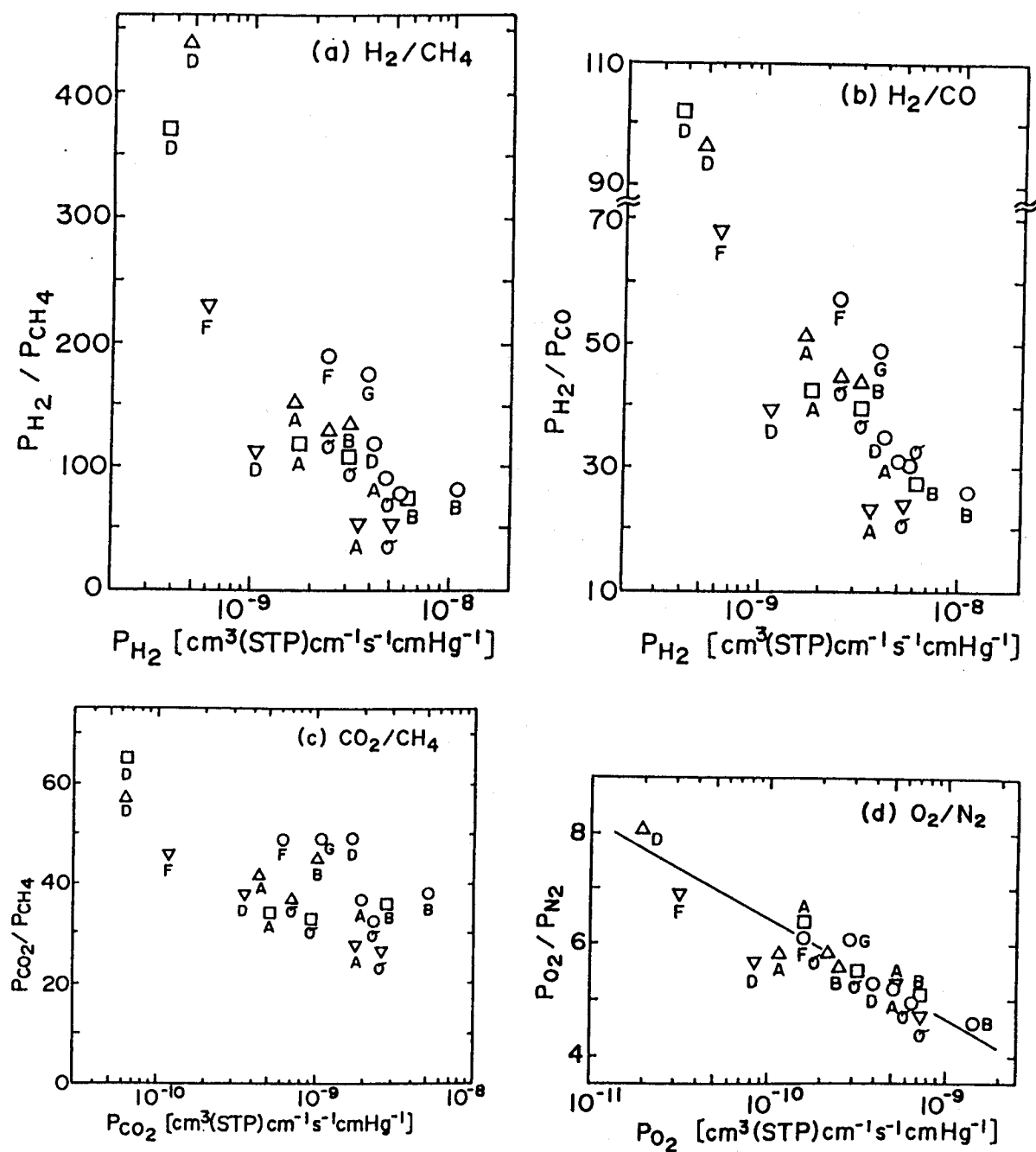


Fig. 12 Plots of P ratios versus P of permeative gas at 35°C and 10 atm for H_2/CH_4 , H_2/CO and CO_2/CH_4 systems and at 2 atm for O_2/N_2 system. The symbols are as in Table 9 and Figure 11

Table 10 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and permeability coefficient ratios for H₂/CO and H₂/CH₄ systems in polyimides at 35 C and 10 atm.^{a)}

Polyimide	P _{H2}	$\bar{D}_{H2}$	S _{H2}	P _{CO}	$\bar{D}_{CO}$	S _{CO}	P _{H2} /P _{CO}	P _{H2} /P _{CH4}
PMDA-pm'ODA	5.92	2.7	2.2	0.0866	0.14	6.2	68	229
PMDA-pp'ODA	10.6	7.9	1.4	0.270	0.42	6.5	39	110
PMDA-BAPHF	34.3	22	1.5	1.48	2.4	6.3	23	54
PMDA-BATPHF	50.4	22	2.3	2.10	2.7	7.7	24	54
BPDA-pp'ODA	3.68	-	-	0.036	-	-	100	370
BPDA-BAPHF	17.3	5.8	3.0	0.405	0.59	6.8	43	120
BPDA-BATPHF	30.6	10	3.0	0.768	1.1	7.3	40	110
BPDA-BAHF	59.1	40	1.5	2.16	2.3	9.3	27	76
BTDA-pp'ODA	4.79	3.6	1.3	0.0499	0.11	4.5	96	440
BTDA-BAPHF	16.1	11	1.5	0.313	0.58	5.4	51	150
BTDA-BATPHF	24.6	8.4	2.9	0.549	0.76	7.2	45	130
BTDA-BAHF	30.8	6.7	4.6	0.699	0.58	12	44	140
6FDA-pm'ODA	23.7	15	1.6	0.414	0.55	7.5	57	190
6FDA-APAP	38.2	22	1.7	0.776	0.93	8.4	49	180
6FDA-pp'ODA	40.7	24	1.7	1.16	1.4	8.1	35	120
6FDA-BAPHF	47.4	46	1.0	1.51	2.3	6.5	31	91
6FDA-BATPHF	55.4	12	4.6	1.82	1.9	9.4	30	79
6FDA-BAHF	108	29	3.7	4.14	3.4	12	26	81

a) P is in 10^{-10} cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹. $\bar{D}_{H2}$ is in 10^{-7} cm² s⁻¹ and $\bar{D}_{CO}$ is in 10^{-8} cm² s⁻¹. S is in 10^{-3} cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

Table 11 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficients for CO₂/CH₄ system in polyimides at 35 C and 10 atm.^{a)}

Polyimide	P _{CO2}	$\bar{D}_{CO2}$	S _{CO2}	P _{CH4}	$\bar{D}_{CH4}$	S _{CH4}	P _{CO2} /P _{CH4}	$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$	S _{CO2} /S _{CH4}
PMDA-pm'ODA	1.18	0.28	42	0.0258	0.023	11	46	12	3.8
PMDA-pp'ODA	3.55	0.80	45	0.0937	0.079	12	38	10	3.8
PMDA-BAPHF	17.6	4.1	43	0.638	0.51	13	28	8.1	3.4
PMDA-BATPHF	24.6	5.3	47	0.937	0.69	14	26	7.7	3.4
BPDA-pp'ODA	0.642	0.18	36	0.0099	0.011	9.5	65	16	3.8
BPDA-BAPHF	4.96	1.4	35	0.145	0.12	12	34	12	3.0
BPDA-BATPHF	9.15	2.4	39	0.279	0.23	12	33	10	3.2
BPDA-BAHF	27.7	4.6	60	0.780	0.44	18	36	11	3.4
BTDA-pp'ODA	0.625	0.19	32	0.0109	0.013	8.5	57	15	3.8
BTDA-BAPHF	4.37	1.2	36	0.105	0.10	10	42	12	3.5
BTDA-BATPHF	6.94	1.8	38	0.189	0.16	12	37	12	3.2
BTDA-BAHF	10.1	1.7	59	0.226	0.12	19	45	14	3.1
6FDA-pm'ODA	6.11	1.3	46	0.125	0.092	14	49	14	3.4
6FDA-APAP	10.7	2.2	49	0.217	0.14	16	49	16	3.1
6FDA-pp'ODA	16.7	3.1	54	0.341	0.22	16	49	14	3.4
6FDA-BAPHF	19.1	4.2	45	0.520	0.40	13	37	11	3.4
6FDA-BATPHF	22.8	5.7	40	0.703	0.49	14	32	12	2.8
6FDA-BAHF	51.2	8.1	63	1.34	0.66	20	38	12	3.1

a) P is in 10^{-10} cm³(STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹. $\bar{D}$ is in 10^{-8} cm² s⁻¹. S is in 10^{-3} cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹.

Table 12 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficients for O_2/N_2 system in polyimides at 35 C and 2 atm for O_2 and 10 atm for N_2 .^{a)}

Polyimide	P_{O_2}	$\bar{D}_{O_2}$	S_{O_2}	P_{N_2}	$\bar{D}_{N_2}$	S_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	$\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$	S_{O_2}/S_{N_2} ^{b)}
PMDA-pm'ODA	0.31	0.47	6.6	0.0454	0.097	4.7	6.9	5.5	1.3
PMDA-pp'ODA	0.825	1.0	8.1	0.145	0.32	4.5	5.7	4.4	1.3
PMDA-BAPHF	4.98	6.7	7.4	0.943	2.1	4.6	5.3	3.8	1.4
PMDA-BATPHF	7.06	7.8	9.0	1.50	2.5	6.1	4.7	3.5	1.3
BPDA-BAPHF	1.54	2.0	7.6	0.245	0.44	5.5	6.3	5.0	1.3
BPDA-BATPHF	3.11	4.0	7.7	0.563	0.93	6.0	5.5	4.4	1.3
BPDA-BAHF	7.1	6.6	11	1.39	2.0	6.8	5.1	3.9	1.3
BTDA-pp'ODA	0.191	0.42	4.5	0.0236	0.077	3.1	8.1	5.8	1.4
BTDA-BAPHF	1.14	1.9	6.0	0.195	0.49	3.9	5.9	4.4	1.3
BTDA-BATPHF	2.17	2.7	8.1	0.370	0.63	5.9	5.9	4.6	1.3
BTDA-BAHF	2.50	1.9	13	0.45	0.47	9.6	5.6	4.6	1.2
6FDA-pm'ODA	1.57	1.9	8.4	0.259	0.45	5.8	6.1	4.7	1.3
6FDA-APAP	2.89	3.0	9.7	0.473	0.78	6.1	6.1	4.5	1.4
6FDA-pp'ODA	3.88	3.4	12	0.733	1.1	6.6	5.3	4.0	1.3
6FDA-BAPHF	5.13	6.0	8.5	0.981	2.0	4.8	5.2	3.6	1.5
6FDA-BATPHF	6.50	6.1	11	1.30	1.6	8.0	5.0	4.2	1.2
6FDA-BAHF	14.2	10	14	3.11	2.8	9.9	4.6	3.7	1.2

a) P is in $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$. $\bar{D}$ is in $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

S is in $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$.

b) S_{O_2}/S_{N_2} is at 10 atm.

溶解度係数と溶解度選択性

各ポリイミドの S は、より凝縮性の気体ほど大きかった。

Fig. 13に、例として、6FDA-pp'ODAポリイミドにおける各気体の $\log S$ を、気体の凝縮性の尺度となるLennard-Jonesの力定数 ϵ/k に対してプロットした。有機液体やゴム状高分子の場合^{15, 38)}と同様に、 $\log S$ は ϵ/k の増加とともにほぼ直線的に増加した。他のポリイミドにおいても同様であった。

1. 3節で明らかにしたように、10 atmにおける CO_2 の S は高い T_g をもつポリイミドほど大きいという傾向がある。

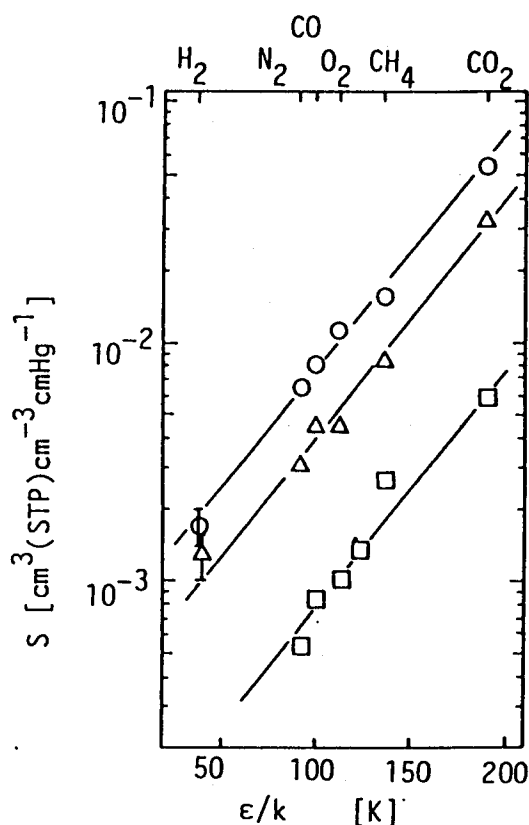


Fig. 13 Relation between $\log S$ at 35°C and Lennard-Jones force constant ϵ/k for 6FDA-pp'ODA($\circ$), BTDA-pp'ODA(Δ), and polyethylene($\square$, at 25°C).⁹⁾

これは、10 atmにおける収着量の大半を占めるLangmuir収着の収着容量 C'_H が未緩和体積に依存し、これが T_g と比例関係にあるからである。他の気体の S も同様に高い T_g をもつポリイミドほど大きいという傾向があった。また、 V_F の大きなポリイミドほど大きな S 値を示す傾向もあった。

Fig. 14に CO_2/CH_4 系及び O_2/N_2 系の S 比をカルボニル基濃度に対してプロットした。 CO_2/CH_4 系の溶解度選択性はカルボニル基濃度の増加とともに若干増加する傾向があったが、その変化量は35%以下で、Koros²⁷⁾により報告されている他の高分子における $S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$ の変化に比べてかなり小さかった。1.3節で明らかにしたように、カルボニル基やスルホニル基のような CO_2 収着に対する官能基の導は、 CO_2 のLangmuir和力定数 b 及びHenry則溶解度定数 k_D を増加させる。しかし、10 atm付近におけるLangmuir型モードでの収着量は、飽和に近いので、 b にあまり依存せず、また、Henry型モードでの収着量の全体の収着量に対する寄与は比較的小さい。このため、 CO_2/CH_4 系の溶解度選択性に対する官能基濃度の影響が小さいと考えられる。 O_2/N_2 系の溶解度選択性はポリイミドの種類によらず1.3~1.5でほぼ一定であった。

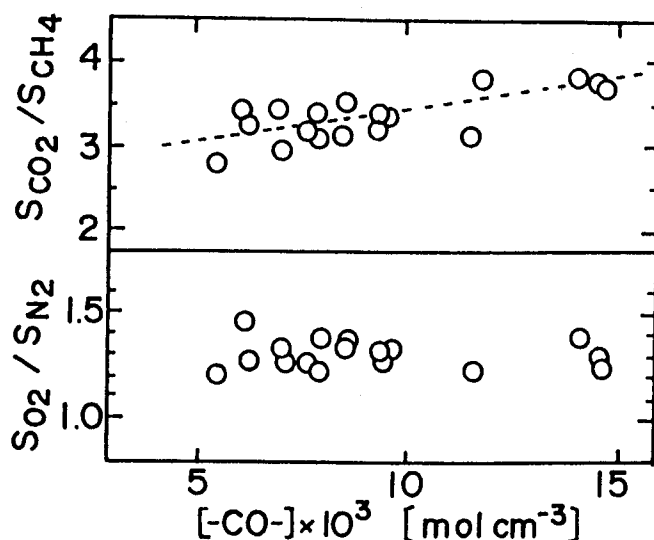


Fig. 14 Plots of S ratios for O_2/N_2 and CO_2/CH_4 systems at 35°C versus concentration of carbonyl groups

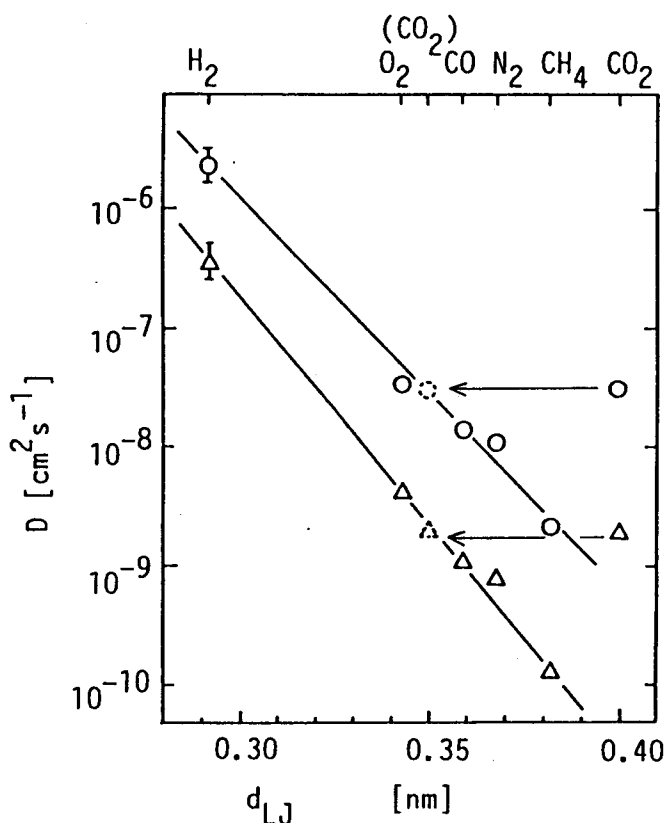


Fig. 15 Relation between $\log D$ at 35°C and Lennard-Jones collision diameter d_{LJ} for 6FDA-pp'ODA (O) and BTDA-pp'ODA (Δ).

拡散係数と拡散選択性

Fig. 15に、例として、6FDA-pp'ODAポリイミドにおける各気体の $\log \bar{D}$ をLennard-Jonesの衝突直径 $d_{LJ}^{(13)}$ に対してプロットした。 $\log \bar{D}$ と d_{LJ} とは、CO₂を除いて、ほぼ直線関係にあった。CO₂を除くデータの直線関係から、ポリイミドでのCO₂の拡散における有効分子径は0.35 nmと見積られる。この値は、モレキュラーシーブへの吸着から求められる分子径0.33 nm⁽¹⁰⁾と衝突直径との中間的な値である。他のポリイミドにおいても同様であった。気体間の $\bar{D}$ の差は気体分子のサイズ及び形状の差によることがわかる。

Fig. 16に $\log \bar{D}_{CO_2}$ 対 V_F^{-1} のプロットを示す。大きな V_F を持つ高分子ほど高い $\bar{D}_{CO_2}$ を示す傾向があり、いくつか例外があるものの、ポリイミドを含むガラス状高分子においても $\bar{D}_{CO_2}$ と V_F との間に次式のような相関関係が成り立つ。

$$\bar{D} = A_d R T \exp(-B_d / V_F) \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 A_d 及び B_d は拡散する分子のサイズと形に依存するパラメータである。他の気体における V_F と $\bar{D}$ との関係もCO₂の場合と同様であった。pp'ODAをmp'ODAに変えたときの $\bar{D}$ の減少は、 $\bar{D}$ と

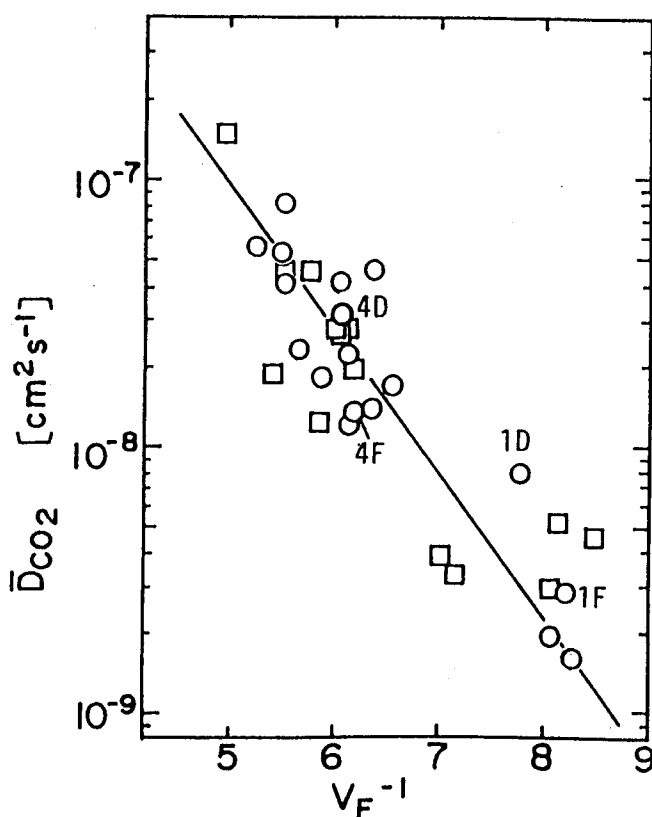


Fig. 16 Plots of $\log \bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm versus V_F^{-1} : (○) polyimides used in this study; (□) data for glassy polymers summarized in Table 12; in Chapter 1.

V_F との相関関係と V_F の減少からの予測よりも大きかった。これはメタ配向のフェニレン環がパラ配向のフェニレン環よりも局所運動性が低いためと考えられる。同じ程度の充填密度の高分子を比べた場合、より低い局所運動性を持つほうが、気体分子が通ることができるサイズのホールを生成する頻度が小さいと考えられる。このため、 V_F の減少から予測される以上に $\bar{D}$ が小さくなる。

Fig. 17に CO_2/CH_4 及び O_2/N_2 系の V_F^{-1} に対する $\bar{D}$ 比のプロットを示す。 CO_2/CH_4 系では、 $\bar{D}$ 比は V_F の増加に伴い減少する傾向があった。しかし、 $\bar{D}$ 比と V_F との相関関係は酸無水物の種類に強く依存していた。同じ V_F において比べた場合、 $\bar{D}$ 比は、 $6\text{FDA} > \text{BPDA} \approx \text{BTDA} > \text{PMDA}$ であった。 PMDA 部分は非常に堅く、かつ平面的な構造をしており、高分子鎖の均質な充填が起こりにくい。このため、 PMDA 系ポリイミドは、大きなサイズの気体分子が通過できる大きなサイズのフリースペースホールが存在するため、同じ V_F の

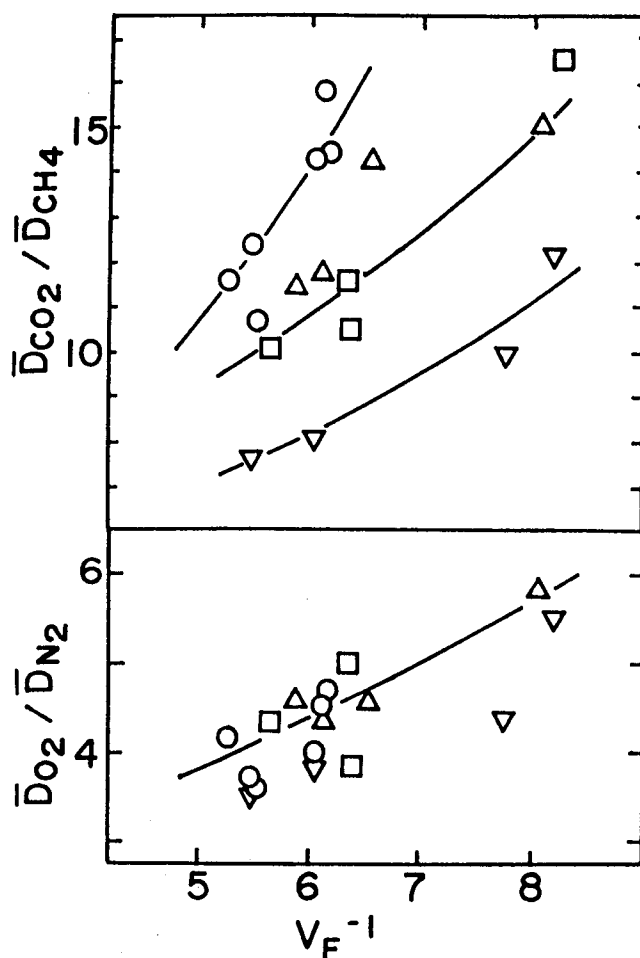


Fig. 17 Plots of $\bar{D}$ ratios for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 at 35°C versus V_F^{-1} . The symbols are as in Figure 11

他のポリイミドに比べて低い $\bar{D}$ 比を示すと推測される。同じ V_F における6FDA系ポリイミドとBPDA系及びBTDA系ポリイミドの差は、主鎖の局所運動性の差によると考えられる。Stuart型分子模型を使った観察から明かなように、 $-C(CF_3)_2-$ 結合と隣接するフェニル環との間の結合の内部回転はかさ高い CF_3 基のため抑制され、³⁹⁾そのフェニル環の局所運動性は低い。⁹⁾逆に、エーテル結合に隣接するフェニル環の運動性は比較的高い。⁹⁾6FDA系ポリイミドの方が、酸無水物部分の局所運動性が低く、局所運動性の高いエーテル結合濃度が比較的低い。局所運動性が低い方が、より大きな気体分子が通ることができるサイズのホールを生成する頻度が小さいため、拡散選択性が高いと考えられる。 O_2/N_2 系でも、 V_F の増加に伴い $\bar{D}$ 比は減少する傾向があった。しかし、同じ V_F において比べた場合、6FDA系ポリイミドとBPDA系及びBTDA系ポリイミドの $\bar{D}$ 比の差は小さかった。 O_2 と N_2 分子はサイズと形がよく似ているため、局所運動性の変化は両方の気体の $\bar{D}$ に対して同じように影響するからである。PMDA系ポリイミドの $\bar{D}$ 比は他のポリイミドより若干低かった。

CO_2/CH_4 系の分離

Fig. 12(c)から明らかなように、BPDAまたはBTDAを6FDAに、あるいはpp'ODDをBAHFに変え、フェニレン環の間の単結合や $-CO-$ 結合あるいは $-O-$ 結合を $-C(CF_3)_2-$ 結合に変えると、選択性はあまり低下せず透過性は大きく増加した。 CF_3 基の導入により V_F が増加し、拡散係数が増加することにより透過性が増加した。しかし、高分子鎖の局所運動性の低下が拡散選択性の増加に寄与し、 V_F の増加による $\bar{D}$ 比の低下を補償するため、選択性の大きな低下を伴わないものと考えられる。6FDA-BAHFポリイミドは、繰り返し単位当たり2個の $-C(CF_3)_2-$ 結合を持ち、比較的高い選択性を保ちながら、最も大きな P_{CO_2} 値を示した。高分子鎖への $-C(CF_3)_2-$ 結合の導入は CO_2/CH_4 系の透過性と選択性の向上に対して非常に有効である。

BPDAまたはBTDAをPMDAに変えると、透過性は増加するが選択性が大きく減少することがわかった。これは、Fig. 17から明らかなように、PMDA系ポリイミドが著しく低い $\bar{D}$ 比を示すからである。PMDA系ポリイミドは、同じ透過性を示す他の酸無水物からのポリイミドに比べて低い選択性を示す。拡散選択性を利用した気体分離膜には、PMDA系ポリイミドは適さないことがわかった。

BAHFをBAPHFに変え、繰り返し単位当たり $-O-$ 基を2個導入すると、透過性は減少し選択性も若干減少した。易動性の屈曲部位が多いと高分子鎖が密に充填しやすい。今の場合、 V_F はほとんど減少しないが、拡散に寄与できる大き

なサイズのフリースペースホールの割合が減少するため、 $\bar{V}$ が減少すると考えられる。また、 $-O-$ 結合は高分子鎖の局所運動性を高くするので $\bar{V}$ 比が減少したと考えられる。

p p' ODAからm p' ODAに変え、パラ配向フェニレン環をメタ配向のものにすると、 P_{CO_2} は減少し、 P_{CO_2}/P_{CH_4} はほぼ同じかわずかに増加した。パラ配向のフェニレン環をメタ配向のものに変えると、 V_F が減少し、局所運動性が低下するが、 CO_2/CH_4 系では $\bar{V}_{CO_2}$ の減少量のわりに $\bar{V}_{CO_2}/\bar{V}_{CH_4}$ の増加が小さく、有利ではない。

BAPHFからBATPHFへ変え、主鎖のフェニレン環上に CF_3 基を導入すると、 P_{CO_2} は増加し P_{CO_2}/P_{CH_4} は減少するが、その変化量はかなり小さかった。すでに $-C(CF_3)_2-$ 結合を有しフッ素含有濃度が高いポリイミドに、さらに CF_3 基を導入しても V_F の変化は小さく、透過性への影響は小さかった。分子モデルの観察から、側鎖の CF_3 基はフェニル環のねじれ運動をある程度抑制することがわかる。しかし、この立体効果は $\bar{V}$ 比を向上させる因子としては作用しなかった。

H_2/CH_4 及び H_2/CO 系の分離

Fig. 12 (a) と (b) から明らかなように、 P_{H_2} の増加に伴う P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} の減少は、 CO_2/CH_4 系に比べて急速である。フッ素導入による P_{H_2} の増加量は P_{CO_2} よりも少なく、 P_{H_2}/P_{CO} 及び P_{H_2}/P_{CH_4} の減少量は P_{CO_2}/P_{CH_4} よりも大きかった。分子径の差の大きな H_2 系の場合、拡散選択性は V_F の増加に伴い大きく減少するため、 V_F の大きなポリイミドでは、局所運動性の低下の寄与は大きくない。従って、 $-C(CF_3)_2-$ 結合あるいは CF_3 基の導入は、拡散選択性とP比を著しく低下させるので、これらの気体分離系にはあまり有効ではない。6FDA-APAPあるいは6FDA-m p' ODAポリイミドのように適度に大きな V_F を有し、かつ、高分子鎖の局所運動性の低いポリイミドが有利である。

O_2/N_2 系の分離

Fig. 12 (d) から明かなように、他の気体分離系と異なり、 P_{O_2} に対する P_{O_2}/P_{N_2} のプロットはほぼ同一直線状にあった。これは、 O_2 と N_2 の分子サイズと形状が似ているため、局所運動性の差が両方の気体の $\bar{V}$ に同じように影響するためである。 P_{O_2} の増加に伴う P_{O_2}/P_{N_2} の減少は比較的小さいので、 $-C(CF_3)_2-$ 結合あるいは CF_3 基の導入は O_2/N_2 分離系に対して有効である。

DATPA系ポリイミドの気体透過性及び選択性

DATPA系ポリイミドのキャラクタリゼーション結果をTable 13に示す。比較のために、ODA、MDA、DDSから得られるポリイミドの値も示す。いずれの膜もWAXD曲線から判断して無定形であった。対応する酸無水物とODA、MDA、DDSからのポリイミドと比べると、 $-O-$ 結合、 $-CH_2-$ 結合、あるいは $-SO_2-$ 結合を $-N(C_6H_5)-$ 結合に変えることにより V_F が増加することがわかった。これは、かさ高な側鎖フェニル基が高分子鎖の充填を阻害していることを示す。6FDA-DATPAと6FDA-ODAポリイミドとの間の V_F の差は小さかった。6FDA系ポリイミドでは、酸無水物部分の CF_3 基が大きな V_F に寄与しているため、ジアミン部分の側鎖フェニル基の効果が小さいためと考えられる。

Table 13 Characterization of polyimide prepared from DATPA

Code No.	Polyimides	$l/\mu m$	$T_g/^\circ C$	Density/ $g\ cm^{-3}$	V_F [—]	$\delta/(J\ cm^{-3})^{1/2}$
1	PMDA-DATPA	25	—	1.306	0.144	31.9
2	BPDA-DATPA	21	330	1.300	0.132	30.5
3	BTDA-DATPA	22	292	1.311	0.133	31.0
4	6FDA-DATPA	38	307	1.365	0.170	26.6
5	DSDA-DATPA	25	320	1.351	0.136	31.0
6	ODPA-DATPA	22	288	1.311	0.141	30.5
1D	PMDA-ODA	21	420	1.404	0.123	34.6
	BPDA-MDA	13	300	1.320	0.121	31.4
2DDS	BPDA-DDS	32	350	1.410	0.118	32.7
2D	BPDA-ODA	16	270	1.366	0.121	32.3
3D	BTDA-ODA	17	266	1.374	0.124	32.7
4D	6FDA-ODA	42	299	1.432	0.165	27.2

* l is typical film thickness.

DATPA系ポリイミドの透過選択特性値をTable 14に示す。比較のために、類似の一次構造をもつ他のポリイミドのデータも示す。PMDA-DATPA及びDSDA-DATPAポリイミドは、キャスト溶液がガラス板上ではじきやすく、ピンホール（欠陥）のない膜を得ることができなかった。BPDA系ポリイミドにおいて、透過係数 P の大きさは次の順であった； $DATPA > DDS > MDA > ODA$ 。BPDA-DATPAポリイミドの P_{H_2} 及び P_{CO_2} はBPDA-ODAポリイミドに比べて4.0倍及び7.3倍大きい。BTDA系ポリイミドにおいても同様であった。6FDA系ポリイミドにおいては、それは1.3～1.5倍であった。

Table 14 Gas permeation and separation properties in polyimides prepared from DATPA

(a) Permeability, diffusion, and solubility coefficients and permeability coefficient ratios for H₂/CO and H₂/CH₄ systems in polyimides at 35°C and 10 atm*

Polyimide	P_{H_2}	P_{CO}	$\bar{D}_{CO}$	S_{CO}	P_{H_2}/P_{CO}	P_{H_2}/P_{CH_4}
BPDA-DATPA	14.7	0.38	(0.50)	(7.5)	39	89
BPDA-ODA	3.7	0.036	—	—	100	370
BPDA-DDS	8.8	0.134	(0.17)	(8.2)	65	250
BPDA-MDA	6.5	0.10	—	—	65	170
BTDA-DATPA	12.7	0.279	0.56	5.0	46	140
BEDA-ODA	4.8	0.050	0.11	4.5	96	440
6FDA-DATPA	54	1.86	2.4	7.9	29	80
6FDA-ODA	41	1.16	1.4	8.1	35	120
ODPA-DATPA	11.6	0.221	(0.37)	(6.0)	53	140

(b) Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficient for CO₂/CH₄ system in polyimides at 35°C and 10 atm*

Polyimide	P_{CO_2}	$\bar{D}_{CO_2}$	S_{CO_2}	P_{CH_4}	$\bar{D}_{CH_4}$	S_{CH_4}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	$\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$	S_{CO_2}/S_{CH_4}
BPDA-DATPA	4.7	(0.76)	(61)	0.165	(0.10)	(17)	28	(7.6)	(3.7)
BPDA-ODA	0.64	0.18	36	0.0099	0.011	9.5	65	16	3.8
BPDA-DDS	2.13	(0.30)	(72)	0.035	(0.020)	(18)	61	(15)	(4.1)
BPDA-MDA	1.6	(0.29)	(55)	0.039	(0.030)	(13)	41	(9.7)	(4.2)
BTDA-DATPA	3.30	0.80	41	0.093	0.089	11	35	9.0	3.9
BTDA-ODA	0.63	0.19	32	0.0109	0.013	8.5	57	15	3.8
6FDA-DATPA	23.0	4.3	54	0.68	0.41	16	34	10	3.3
6FDA-ODA	16.7	3.1	54	0.34	0.22	16	49	14	3.4
ODPA-DATPA	2.88	(0.55)	(53)	0.085	(0.066)	(13)	34	(8.3)	(4.1)

(c) Permeability and the ratios of permeability, diffusion and solubility coefficients for CO₂/N₂ system in polyimides at 35°C and 10 atm*

Polyimide	P_{CO_2}	P_{N_2}	P_{CO_2}/P_{N_2}	$\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{N_2}$	S_{CO_2}/S_{N_2}
BPDA-DATPA	4.7	0.201	23	(1.9)	(12)
BPDA-ODA	0.64	0.0228	28	(2.0)	(14)
BPDA-DDS	2.13	0.065	31	(2.4)	(13)
BTDA-DATPA	3.30	0.129	26	2.7	9.5
BTDA-ODA	0.63	0.0236	27	2.5	11
6FDA-DATPA	23.0	1.12	20	2.3	8.8
6FDA-ODA	16.7	0.73	23	2.8	8.2
ODPA-DATPA	2.88	0.112	26	(1.9)	(13)

(d) Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficients for O₂/N₂ system in polyimides at 35°C and 2 atm for O₂ and 2 atm for N₂*

Polyimide	P_{O_2}	$\bar{D}_{O_2}$	S_{O_2}	P_{N_2}	$\bar{D}_{N_2}$	S_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	$\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$	S_{O_2}/S_{N_2}
BPDA-DATPA	1.19	(1.5)	(8.0)	0.196	(0.36)	(5.5)	6.1	(4.2)	(1.4)
BPDA-ODA	0.188	(0.36)	(5.2)	0.0228	(0.073)	(3.2)	8.3	(5.0)	(1.7)
BPDA-DDS	0.50	(0.58)	(8.7)	0.069	(0.13)	(5.5)	7.3	(4.6)	(1.6)
BTDA-DATPA	0.86	1.3	6.5	0.144	0.31	4.6	6.0	4.2	1.4
BTDA-ODA	0.191	0.42	4.5	0.0236	0.077	3.1	8.1	5.8	1.5
6FDA-DATPA	6.0	6.8	8.8	1.24	2.0	6.2	4.8	3.4	1.4
6FDA-ODA	3.9	3.4	12	0.73	1.1	6.6	5.3	4.0	1.3
ODPA-DATPA	0.76	(1.2)	(6.5)	0.117	(0.26)	(4.5)	6.5	(4.5)	(1.5)

* P , $\bar{D}$, and S are in $10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$, respectively. The figures in parenthesis refer to the values of $\bar{D}$ and S determined by the time-lag method ($\bar{D} = l^2/6\theta$ and $S = P/\bar{D}$, while l is film thickness and θ is time-lag).

BTDA-DATPAポリイミドはBTDA-ODAポリイミドよりも約1.3倍大きな溶解度係数 S を示した。6FDA-DATPAと6FDA-ODAポリイミドの間の S の差はほとんどなかった。これらの S の差は T_g 及び V_F の差に帰される(1.3節参照)。しかし、いずれにしても、 S の差は $\bar{D}$ の差に比べて小さく、ODAからのポリイミドに比べてDATPAからのポリイミドの P が大きいのは、主に $\bar{D}$ が大きいことに帰される。

Fig. 18に $\log \bar{D}_{CO_2}$ 対 V_F^{-1} のプロットを示す。6FDA-DATPAポリイミドのデータ点は他の高分子において得られている $\log \bar{D}_{CO_2}$ と V_F^{-1} との相関線上に位置した。BTDA-DATPAポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}$ はその相関に従い V_F 値から予測した値よりも2倍大きかった。Stuart型分子模型を用いた観察から、 $-N(C_6H_5)-$ 結合のフェニル基は $C-N$ 結合回りの回転が可能であることがわかる。かさ高な側鎖は膜形成の際、その運動に必要な空間を確保し、この空間がガラス状態においても存続しているらしい。⁴⁰⁾このフェニル基の局所運動性のため、BTDA-DATPAポリイミドは相関からの予測値より若干大きな $\bar{D}_{CO_2}$ を示したと考えられる。 CF_3 結合を有し V_F が大きな6FDA-DATPAポリイミドではその効果が小さかった。

H_2/CH_4 系及び CO_2/CH_4 系において、DATPAからのポリイミド

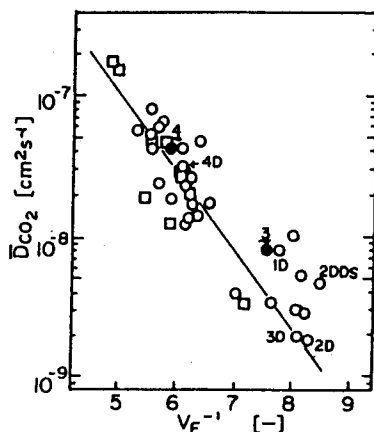
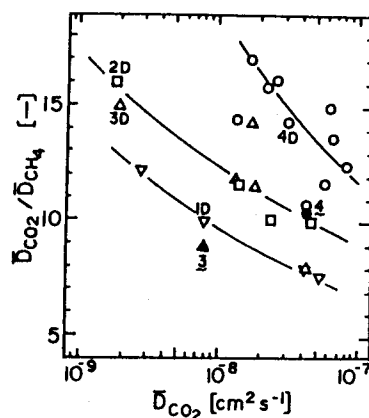
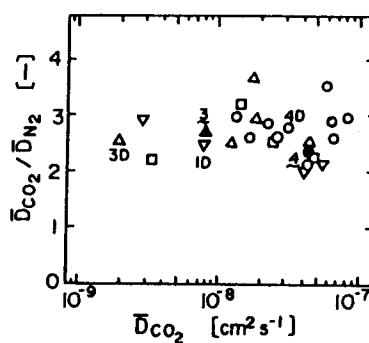


Fig. 18 Plots of $\log \bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm versus V_F^{-1} . ●, polyimides from DATPA; ○, other polyimides; □, other glassy polymers.



(a)



(b)

Fig. 19 Plots of $\bar{D}$ ratios versus $\bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm for (a) CO_2/CH_4 and (b) CO_2/N_2 systems. The filled symbols are for polyimides from DATPA. The open symbols are for other polyimides. ▽, PMDA-based polyimides; □, BPDA-based polyimides; ▲, △, BTDA-based polyimides; ●, ○, 6FDA-based polyimides.

はODA及びDDSからのポリイミドに比べてかなり小さいP比を示した。このP比は、同じ程度の P_{H_2} 及び P_{CO_2} を持つ他のポリイミドに比べても小さかった。一方、 CO_2/N_2 系では、DATPAからのポリイミドは、 P_{CO_2} が大きいにもかかわらずODAからのポリイミドと同じ程度のP比を示した。 O_2/N_2 系では、DATPAポリイミドのP比は、同じ程度の P_{O_2} を持つ他のポリイミドとおよそ同じであった。

DATPA及びODAからのポリイミドの間で、溶解度選択性の差はほとんどなかった。DATPA中のトリフェニルアミノ結合は酸-塩基相互作用のために、 CO_2 収着の官能基として作用すると考えられるが、他の気体に対する CO_2 の溶解度選択性の向上は観測されなかった。また、テトラアミノベンジジンから得られるポリイミドは、繰り返し単位あたり2個のアミノ基を有するが、 P_{CO_2}/P_{CH_4} 比は他のポリイミドと同じくらいで、アミノ基の CO_2 収着に対する効果は見られていない。⁴¹⁾吉川ら⁴²⁾はポリ(4-ビニルピリジン-アクリロニトリル)共重合体膜の CO_2 の溶解度がピリジン環の導入により高められ、その結果、水蒸気の存在なしで CO_2/N_2 の選択性が高められたことを報告している。ピリジンの pK_b は8.78、一方、ジフェニルアミンの pK_b は13.2である。従って、トリフェニルアミンの塩基性が弱いため、 CO_2 収着の官能基となり得なかったと考えられる。ODAからのポリイミドとDATPAからのポリイミドのP比の差は拡散選択性の差に帰される。

Fig. 19 (a) に、 $\bar{D}_{CO_2}$ に対する CO_2/CH_4 系の $\bar{D}$ 比のプロットを示す。 $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ と $\bar{D}_{CO_2}$ の間には粗いトレードオフの関係があり、酸無水物の種類に依存している。BTDA-DATPA及び6FDA-DATPAポリイミドのデータ点は、それぞれ、他のBTDA系及び6FDA系ポリイミドのトレードオフの相関線よりも下方にあった。かさ高な側鎖の局所運動性が高いためにより大きなサイズの気体分子の拡散係数がより大きく増加するため、拡散選択性が低いものと考えられる。 V_F が比較的小さなBTDA-DATPAポリイミドでは、このような側鎖の局所運動による選択性の低下は、分子サイズの差のより大きな H_2/CH_4 系においてより大きいようである。一方、フッ素を含有し V_F が大きな6FDA-DATPAポリイミドでは、 H_2/CH_4 系の選択性に対する局所運動の影響が比較的小さい。

Fig. 17で示したように、 $\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$ と $\bar{D}_{O_2}$ との関係は酸無水物の種類に依存せず、一つのトレードオフの関係がみられた。DATPAからのポリイミドの $\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$ はそのトレードオフの相関線より若干低かった。

Fig. 19 (b) からわかるように、 $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{N_2}$ と $\bar{D}_{CO_2}$ の間にははっきりしたトレードオフの関係はみられない。ほとんどのポリイミドにおいて、

$\bar{D}_{CO_2}$ の大きさによらず $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{N_2}$ は2~3である。DATPAからのポリイミドは他のポリイミドとほぼ同じ大きさの $\bar{D}$ 比を示し、他のポリイミドに比べて低い $\bar{D}$ 比を示した CO_2/CH_4 系の場合と異なっていた。側鎖の局所運動性の変化は、拡散の有効直径の差が非常に小さな気体分離系では、両方の気体の拡散係数に同じ程度に影響するため、拡散選択性への効果が小さくなる。このため、DATPAから得られるポリイミドの CO_2/N_2 系及び O_2/N_2 系に対する拡散選択性が他のポリイミドと同じレベルに保たれていたと考えられる。 CO_2/N_2 系の場合、選択性に対するS比の寄与が比較的大きく、溶解度選択性の向上を計る方が有利であると思われる。

3. 2. 4 結言

酸無水物とジアミンの種類を系統的に変えた含フッ素及び非含フッ素ポリイミド膜の気体透過性及び選択性を調べ、ポリイミドの一次構造との関係を検討した。

(1) ここで調べたポリイミドの一次構造の違いによる透過係数P及びP比の差は、主に、拡散係数 $\bar{D}$ 及び $\bar{D}$ 比の差によるもので、溶解度係数S及びS比の差の寄与は比較的小さかった。

(2) Sは、 T_g の高いポリイミドほど大きいという傾向があった。 S_{CO_2}/S_{CH_4} はカルボニル基濃度の増加に伴いわずかに増加する傾向を示した。 S_{O_2}/S_{N_2} は、一次構造によらずほぼ1.3~1.5であった。

(3) $\bar{D}$ は、大きな V_F を持つポリイミドほど大きいという傾向があった。ポリイミドにおける $\bar{D}$ と V_F との相関関係は、他のガラス状高分子における関係とほぼ一致した。 CO_2/CH_4 系では、大きな V_F を持つポリイミドほど低い $\bar{D}$ 比を示す傾向があるが、 $\bar{D}$ 比と V_F との相関関係は、酸無水物の種類に強く依存した。同じ V_F 値で比べた場合、 $6FDA > BPDA \approx BTDA > PMDA$ の順であった。 $6FDA$ 系ポリイミドの高い $\bar{D}$ 比は、酸無水物部分の低い局所運動性とジアミン部の局所運動性の高いエーテル結合濃度が低くなることによる。 O_2/N_2 系でも V_F の増加に伴い $\bar{D}$ 比は減少したが、同じ V_F での酸無水物の違いによる $\bar{D}$ 比の差は小さかった。

(4) CO_2/CH_4 系において、 $-C(CF_3)_2-$ 結合の導入は、高分子鎖の充填と局所運動性を同時に抑制するため、選択性の低下を抑えながら透過性を増加させることがわかった。酸無水物にPMDAを用いると、透過性は比較的高くなるが、選択性が著しく低下することがわかった。 $-O-$ 結合を高濃度(繰り返し単位当たり2個)に導入すると透過性と選択性は共に低下することがわかった。 $-N(C_6H_5)-$ 結合の導入は、透過性を増加させるが、側鎖のフェニル基の局所運動性が高いため、選択性を著しく低下させることがわかった。

(5) O_2/N_2 系では、透過性の増加に伴う選択性の低下が小さいので、
-C(CF₃)₂-結合の導入は有利であった。しかし、H₂分離系では、透過性の
増加に伴う選択性の低下が大きいので、この結合の導入は必ずしも有利であると
は言えないことがわかった。この系では、適度に大きなV_Fをもち、かつ、高分子
鎖の局所運動性が低いポリイミドが適している。CO₂/N₂系では、透過性の増
加に伴う選択性の低下が小さいので、-N(C₆H₅)-結合をもつポリイミドも、
他のポリイミドと同じ程度の選択性を示すことがわかった。この系では、溶解度
選択性の向上を目指すべきであると考えられる。

3. 3 節 メチル置換フェニレンジアミンから得られるポリイミド膜の 気体透過性及び選択性に及ぼすメチル基の効果

3. 3. 1 緒言

2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン (pTeMPD) あるいは2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン (mTrMPD) から得られるポリイミドは非常に高い透過性を示すことが報告されている。⁴³⁾ 6FDAと4-メチル-1, 3-フェニレンジアミンから得られるポリイミド⁴⁴⁾ 及びBTDAとメチル置換ベンジジンから得られるポリイミド⁴⁵⁾の透過性及び選択性が調べられている。しかし、これらの研究では、メチル置換が気体の拡散係数及び溶解度係数にどのような影響を及ぼすのか明らかにされていない。

3. 3 節では、このメチル置換の効果を明らかにすることを目的として、メチル基の数と置換位置が系統的に異なるメチル置換フェニレンジアミンから得られるポリイミドを合成し、このポリイミド膜の気体透過性及び選択性を調べ、溶解度係数と拡散係数とに分けて比較検討する。

3. 3. 2 実験

用いたジアミンは、1, 3-フェニレンジアミン (mPD)、1, 4-フェニレンジアミン (pPD)、2-メチル-1, 3-フェニレンジアミン (mMPD)、2, 5-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン (pDiMPD)、mTrMPD、及びpTeMPDの6種類である。これらと6FDAとからポリイミドを合成した。mTrMPDとBTDAあるいはBPDAとからもポリイミドを合成した。いずれも3. 2 節で述べた6FDA系ポリイミドと同じ手順で合成及び製膜した。すなわちポリアミド酸を化学イミド化し、ポリイミド溶液をガラス板上にキャストして膜を得た。最終的に、200℃、20時間の真空乾燥をした。

Fig. 20に各ポリイミドの一次構造を示す。6FDA-mMPD及び6FDA-pDiMPDポリイミドは、ジアミンのフェニレン環上の、両方のイミド環に対して片側のオルソ位にメチル基が置換されている。6FDA-mTrMPD及び-pTeMPDポリイミドは、両方のイミド環の両側のオルソ位にメチル基が置換されている。

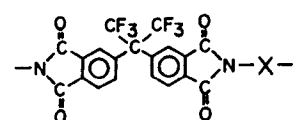
キャラクタリゼーション、透過実験及び収着実験は3. 2 節と同じ装置と方法により行った。35~80℃において10 atm (または2 atm) の透過係数P及び溶解度係数Sを測定し、PとSより濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ を求めた。

3. 3. 3 結果

ポリイミドの諸物性値をTable 15に示す。WAXD観察から、いずれのポリイミド膜も無定形であることを確かめた。

フェニレン環へのメチル置換はポリイミドの V_F を増加させた。6FDA-mPD、-mMPD、及び-mTrMPDポリイミドは、それぞれ、6FDA-pPD、-pDiMPD、及び-pTeMPDポリイミドとほぼ同じ大きさの V_F 値を示した。mTrMPD及びpTeMPDから得られるポリイミドは、同じフッ素濃度の他のポリイミドに比べて大きな V_F 値を示した。メチル置換は T_g を著しく高くした。

Fig. 21a~dに、それぞれ、 H_2/CH_4 、 H_2/CO 、 CO_2/CH_4 、及び O_2/N_2 系のP比を高透過成分のPに対してプロットした。3. 2節の結果もあわせて示した。各気体分離系の透過選択特性値をTable 16~18に示す。6FDA-pPD、-mPD、mMPDポリイミドのP値は、 P_{H_2} を除いて、Sternら^{12, 44)}のデータとほぼ一致した。6FDA-pPD及びmPDポリイミドの P_{H_2} はSternらのデータよりも高



6FDA-based polyimide



mPD (m0)



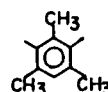
pPD (p0)



mMPD (m1)



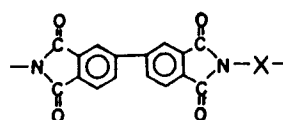
pDiMPD (p2)



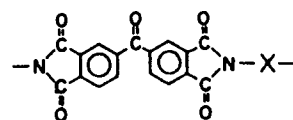
mTrMPD (m3)



pTeMPD (p4)



BPDA based polyimide (2)



BTDA-based polyimide (3)

Fig. 20 Chemical structure of polyimides used in this study.

Table 15 Characterization of polyimide films^{a)}

Code no.	Polyimides	[η]	T_g [°C]	Density [g/cm ³]	V_F [-]	δ	[F]
m0	6FDA-mPD	0.74	298	1.474	0.160	27.7	17
m1	6FDA-mMPD	0.51	335	1.416	0.176	27.2	16
m3	6FDA-mTrMPD	0.46	377	1.352	0.182	26.4	15
p0	6FDA-pPD	1.81	351	1.473	0.161	27.7	17
p2	6FDA-pDiMPD	0.56	355	1.390	0.175	26.8	15
p4	6FDA-pTeMPD	0.99	420	1.330	0.182	26.1	14
2m3	BPDA-mTrMPD	1.28	385	1.241	0.155	31.6	0
3m3	BTDA-mTrMPD	0.66	397	1.293	0.131	32.1	0

(a) V_F is the fraction of free space (see text).

δ is the solubility parameter, in [J/cm³]. [η] is the inherent viscosity at 0.5 wt% and 35°C. [F] is the fluorine content, in [10⁻³ mol cm⁻³].

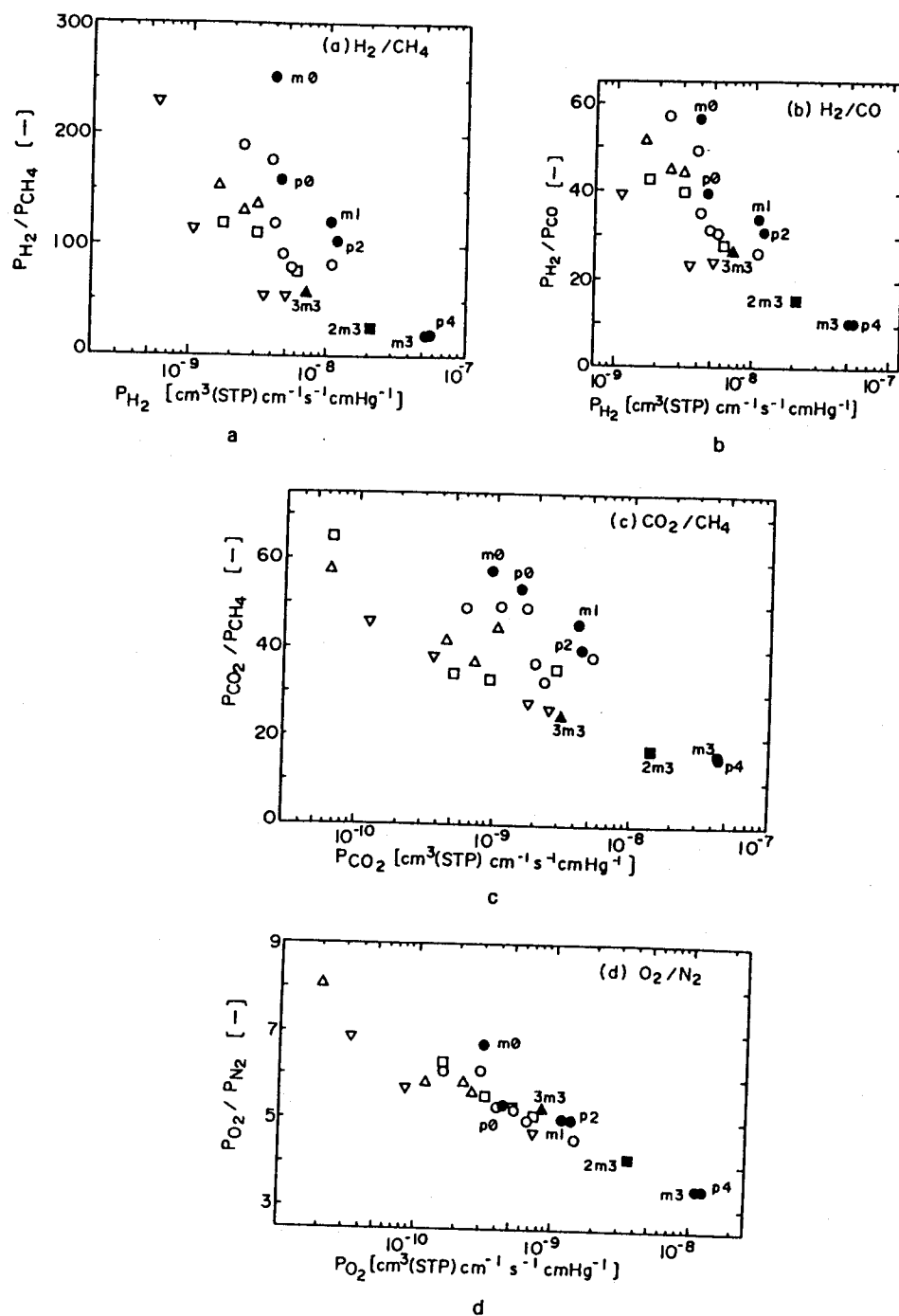


Fig. 21. Plots of P ratios vs. P for highly permeable gases at 35°C and 10 atm; (a) H_2/CH_4 , (b) H_2/CO , and (c) CO_2/CH_4 systems, and (d) O_2/N_2 system (at 2 atm). Filled symbols are for polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines. Open symbols are for the other polyimides. Δ PMDA-based polyimides; $\square$ BPDA-based polyimides; ∇ BTDA-based polyimides; $\bullet$ 6FDA-based polyimides.

Table 16 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and permeability ratios for the systems H_2/CO and H_2/CH_4 in polyimides at 35°C and 10 atm. a)

Code	P_{H_2}	$\bar{D}_{H_2}$	S_{H_2}	P_{CO}	$\bar{D}_{CO}$	S_{CO}	P_{H_2}/P_{CO}	P_{H_2}/P_{CH_4}
m0	40.2	2.7	1.5	0.711	0.75	9.5	56.6	252
m1	106	4.1	2.6	3.14	2.5	13	33.8	121
m3	516	17	3.2	48.3	32	15	10.7	19.8
p0	45.5	2.2	2.1	1.15	1.2	10	39.6	159
p2	119	4.6	2.6	3.71	2.8	13	32.1	111
p4	549	24	2.3	51.9	32	16	10.6	19.4
2m3	202	6.1	3.3	13.0	8.18	16	15.5	25.0
3m3	70.0	3.8	1.9	2.65	1.92	14	26.4	56.0

a) P is in $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, $\bar{D}_{H_2}$ is in $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\bar{D}_{CO}$ is in $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and S is in $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$.

Table 17 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and ratios of coefficient for the system CO_2/CH_4 in polyimides at 35°C and 10 atm. a)

Code	P_{CO_2}	$\bar{D}_{CO_2}$	S_{CO_2}	P_{CH_4}	$\bar{D}_{CH_4}$	S_{CH_4}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	$\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$	S_{CO_2}/S_{CH_4}
m0	9.20	1.7	55	0.160	0.099	16	57.6	17	3.4
m1	40.1	6.2	65	0.877	0.42	21	45.7	15	3.1
m3	431	54	80	26.0	9.9	26	16.6	5.5	3.0
p0	15.3	2.6	59	0.286	0.16	18	53.5	16	3.3
p2	42.7	6.5	66	1.07	0.48	23	39.9	14	2.9
p4	440	48	92	28.2	9.6	29	15.6	5.0	3.1
2m3	137	16.4	84	8.08	2.7	30	17.0	6.2	2.8
3m3	30.9	4.2	74	1.25	0.52	24	24.7	8.0	3.1

a) P is in $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, $\bar{D}$ is in $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and S is in $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$.

Table 18 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and ratios of each coefficient for the system O_2/N_2 in polyimides at 35°C and 2 atm. a)

Code	P_{O_2}	$\bar{D}_{O_2}$	S_{O_2}	P_{N_2}	$\bar{D}_{N_2}$	S_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	$\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$	S_{O_2}/S_{N_2} b)
m0	3.01	2.6	12	0.447	0.52	8.6	6.7	5.0	1.3
m1	11.3	7.5	15	2.24	1.9	12	5.0	3.9	1.3
m3	109	67	16	31.6	25	13	3.5	2.7	1.3
p0	4.22	3.5	12	0.799	0.81	9.9	5.3	4.3	1.2
p2	13.4	8.6	16	2.67	2.1	13	5.0	4.1	1.2
p4	122	66	19	35.6	23	15	3.4	2.8	1.2
2m3	34.7	21	17	8.42	6.0	14	4.1	3.5	1.2
3m3	8.16	5.6	15	1.55	1.3	12	5.3	4.3	1.2

a) P is in $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$, $\bar{D}$ is in $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, and S is in $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}^{-3} \text{ cmHg}^{-1}$.

かった。6FDA-mTrMPD及び-pTeMPDの P_{CO_2} はHayes⁴³⁾のデータと同じ程度であったが、 P_{CO_2}/P_{CH_4} 値はいくらか低かった。

フェニレン環へのメチル置換によりPは大きく増加したが、それに伴いP比は減少した。6FDA-mPD、-mMPD、及び-mTrMPDポリイミドは、それぞれ、6FDA-pPD、-pDiMPD、及び-pTeMPDポリイミドとほぼ同じ大きさのP値を示した。6FDA-mMPD及び6FDA-pDiMPDポリイミドは高い P_{CO_2} と比較的高い P_{CO_2}/P_{CH_4} を示し、3.2節で述べた6FDA-BAHFと同じかそれ以上に優れた CO_2/CH_4 性能を示すことがわかった。6FDA-mPDは H_2 分離系において優れた性能を示した。BPDA-mTrMPDは非含フッ素ポリイミドのなかで最も高い透過性を示した。 H_2/CH_4 、 H_2/CO 、及び CO_2/CH_4 系において、BPDA-及びBTDA-TrMPDポリイミドは同じP値の他のポリイミドに比べて低い選択性を示した。 O_2/N_2 系ではそのような差はなかった。片側のオルソ位にメチル置換したポリイミド及び置換していないポリイミドでは、パラ配向よりもメタ配向のジアミンからのポリイミドのほうが高い選択性を示した。両側にメチル置換したポリイミドではパラ配向とメタ配向の選択透過特性の差は小さかった。

メチル置換により $\bar{D}$ とSの両方が増加した。 $\bar{D}_{CO_2}$ と $\bar{D}_{O_2}$ はおおよそ30倍増加し、 S_{CO_2} と S_{O_2} は50%増加した。6FDA-mPD、-mMPD、及び-mTrMPDポリイミドは、それぞれ、6FDA-pPD、-pDiMPD、及び-pTeMPDポリイミドとほぼ同じ大きさの $\bar{D}$ 及びS値を示した。 $\bar{D}$ 比は、メチル置換により減少したが、S比はほとんど変わらず、 CO_2/CH_4 系で平均3.1、 O_2/N_2 系で1.3であった。この値は3.2節で調べた他の含フッ素ポリイミドとほぼ同じ値であった。

H_2 、 CO_2 、及び CH_4 に対する透過と拡散の活性化エネルギー ΔE_p 及び

ΔE_D 、収着エンタルピー ΔH を

Table 19に示す。 ΔE_p の大きさは $CH_4 > H_2 > CO_2$ であった。メチル置換により ΔE_p は減少した。これは ΔE_D の減少によるもので、 ΔH はほとんど変化しなかった。6FDA-mTrMPD及びpTeMPDポリイミドでは ΔE_D が非常に小さいため、 P_{CO_2} は温度の増加に伴い若干減少した。

Table 19 Activation Energies for Permeation and Diffusion, ΔE_p and ΔE_D , and Enthalpies of Solution, ΔH , for H_2 , CO_2 , and CH_4 in 6FDA-Based Polyimides at 10 atm*

Code No.	ΔE_p			ΔE_D		ΔH	
	H_2	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CH_4
m0	9.4	5.4	21	18	33	-13	-12
m1	7.3	2.3	15	14	27	-12	-12
m3	5.2	-1.7	7.8	12	20	-14	-13
p0	11	6.4	22	19	35	-13	-13
p2	7.4	2.8	15	15	27	-12	-12
p4	4.3	-1.3	8.3	12	21	-13	-13

* ΔE_p , ΔE_D , and ΔH in $kJ\ mol^{-1}$.

3.3.4 考察

メチル置換による V_F の増加の理由として次の2つの因子が考えられる。一つは高分子鎖のコンホーメーションの自由度の減少である。Stuart型分子模型を用いた観察から、イミド環のオルソ位のメチル基はカルボニル基との立体障害によりイミド環とフェニレン環の間の結合回りの内部回転を阻害することがわかる。この因子は T_g の増加の理由でもある。第2章で議論したように、コンホーメーションの自由度の減少は高分子鎖の充填をより疎なものにする。もう一つは高分子鎖間の立体障害の効果である。メチル基とカルボニル基との立体障害によりフェニレン環とイミド環の面は交差する。mTrMPD及びpTeMPDからのポリイミドでは、イミド環の両側のオルソ位にあるメチル基のため、フェニレン環とイミド環はほとんど直交している。この非平面的な構造とかさ高なメチル基の存在は、高分子鎖の充填に対する立体障害となる。

Fig. 22に V_F の逆数に対して $\bar{D}_{CO_2}$ の対数をプロットした。多くのガラス状高分子において、 $\log \bar{D}_{CO_2}$ と V_F^{-1} の間には粗い直線的な相関関係がある。片側のオルソ位へのメチル置換による $\bar{D}_{CO_2}$ の増加は V_F の増加で説明できる。しかし、両側のオルソ位へのメチル置換による $\bar{D}_{CO_2}$ の増加は V_F の増加からの予測よりもかなり大きかった。mTrMPD及びpTeMPDからのポリイミドは同じ V_F 値を持つ他のポリイミドに比べて大きな $\bar{D}_{CO_2}$ 値を示した。他の気体についても同じような関係が得られた。

Fig. 23a及びbに CO_2/CH_4 系及び O_2/N_2 系の $\bar{D}$ 比と V_F との関係を示す。各々の酸無水物からのポリイミドにおいて、 $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ は

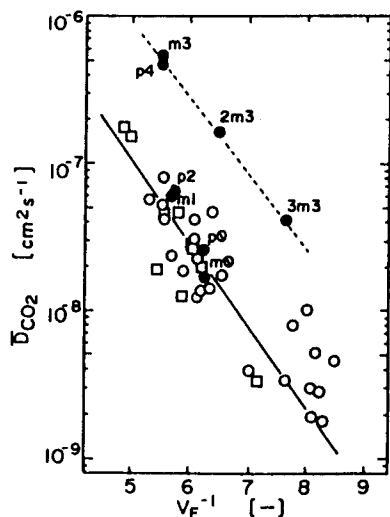


Fig. 22. Plots of $\log \bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm versus V_F^{-1} : ● polyimides used in this study; ○ other polyimides; □ other glassy polymers.

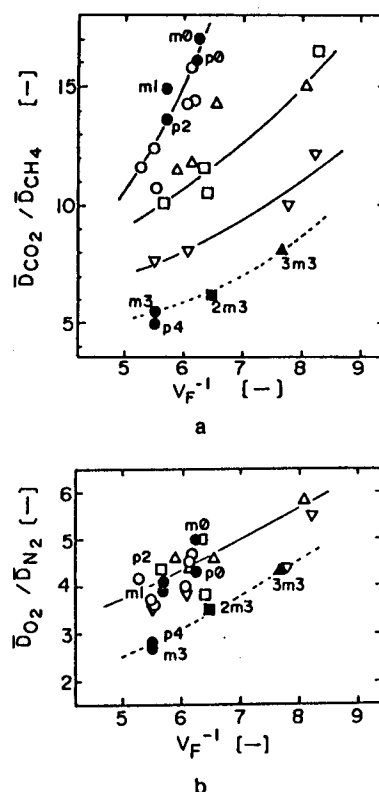


Fig. 23 Plots of $\bar{D}$ ratios for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 at 35°C vs. V_F^{-1} . Symbols are as in Fig. 21.

V_F の増加に伴い減少している。片側のオルソ位にメチル基を置換した場合の $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ は、6FDA系ポリイミドの相関曲線に沿って V_F の増加に伴い減少した。しかし、両側のオルソ位にメチル基を置換した場合、 $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ はその曲線からの予測値よりもかなり大きく減少した。同様に、BPDA-及びBTDA-mTrMPDポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ は、他のBPDA及びBTDA系ポリイミドに比べてかなり低かった。Fig. 23aにおいて破線で示すように、mTrMPD及びpTeMPDからのポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ 対 V_F^{-1} のプロットは、酸無水物によらず同一曲線上にあった。 O_2/N_2 系においては、イミド環の片側のオルソ位と両側のオルソ位へのメチル置換の相違による差は小さかった。

Fig. 24に $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ 及び $\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$ を、それぞれ、 $\bar{D}_{CO_2}$ 及び $\bar{D}_{O_2}$ に対してプロットした。 $\bar{D}_{CO_2}$ 及び $\bar{D}_{O_2}$ の増加に伴い、 $\bar{D}$ 比が減少するというトレードオフの関係がみられる。 CO_2/CH_4 系の場合、トレードオフの関係は、おもに酸無水物の種類に依存していた。一方、 O_2/N_2 系では、酸無水物の種類にあまり依存せず共通のトレードオフの関係が得られ、mTrMPDとpTeMPDからのポリイミドのプロットは他のポリイミドとほぼ同じ相関線上にあった。

ガラス状高分子における気体の拡散係数と拡散係数比を支配する因子として、高分子鎖の充填密度と局所運動性が考えられる。前者は、平均的な充填密度の尺度 V_F^{-1} とフリースペースホールのサイズの分布の2つの因子が考えられる。サイズの大きなフリースペースホールの分率が大きいと、大きな気体分子の拡散係数が大きい。mTrMPD及びpTeMPDからのポリイミドの高分子鎖は、非常に剛直でかさ高く、非平面的な構造であるので、高分子鎖の密な充填が起こりにくい。従って、これらのポリイミドでは大きなフリースペースホールの割合が大きい

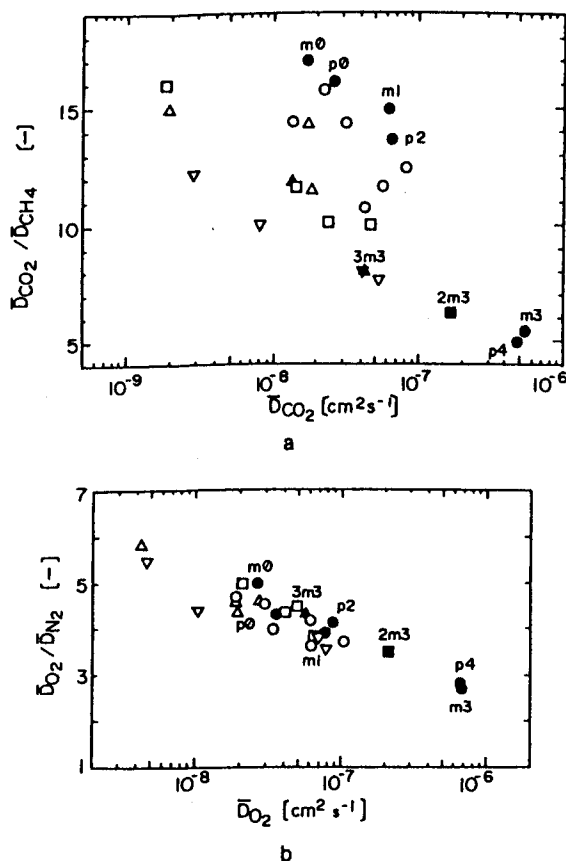


Fig. 24 Plots of $\bar{D}$ ratios versus $\bar{D}$ for highly permeable gas at 35°C for (a) CO_2/CH_4 (at 10 atm) and (b) O_2/N_2 (at 2 atm).

と考えられる。このため、これらのポリイミドは同じ程度の V_F を持つ他のポリイミドよりも大きな $\bar{D}_{CO_2}$ と小さい $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ を示すと考えられる。 H_2/CH_4 、 H_2/CO 系における大きな P_{H_2} と小さな P 比も同様と考えられる。 O_2/N_2 系は分子のサイズと形状の差が小さいので、そのような分率の増加は両方の分子の拡散係数を同じ程度に増加させるため拡散選択性の減少が急激でない。このため、 P_{O_2}/P_{N_2} と P_{O_2} のトレードオフの関係は酸無水物とジアミンの種類にあまり依存しないのであろう。

拡散係数の増加に比べると小さいが、溶解度係数の増加も比較的大きかった。

1. 3節で述べたように、 CO_2 の溶解度係数は T_g と相関がある。他の気体の場合も同様に T_g と相関があると考えられる。メチル置換により高分子鎖が剛直になり T_g が著しく高くなったため溶解度係数が増加したのと考えられる。

3. 3. 5 結言

メチル基の数と置換位置が系統的に異なるメチル置換フェニレンジアミンから得られるポリイミドの気体透過性及び選択性を比較し、メチル置換の効果を調べた。

(1) ジアミンのフェニレン環上の、イミド環に対してオルソ位にメチル基を置換すると、透過性は増加した。この透過性の増加は主に拡散係数の増加による。オルソ位にメチル基を導入すると高分子鎖のコンホーメーションの自由度が減少し高分子鎖を剛直にする。この効果と、メチル基のかさ高さ及び高分子鎖の非平面的な構造が、高分子鎖の充填を阻害するため拡散係数が増加すると思われる。溶解度係数も比較的大きく増加した。これは T_g の増加による。選択性は減少した。これは拡散選択性の減少によるもので、溶解度選択性は変わらなかった。

(2) 片側のオルソ位にメチル置換した場合の拡散係数の増加及び拡散選択性の減少は、 V_F の増加により説明できた。両側のオルソ位へのメチル置換の場合の拡散係数の著しい増加と拡散選択性の著しい減少は V_F の増加だけでは説明できず、他の因子が関与していることを明らかにした。イミド環の両側のオルソ位にメチル置換すると高分子鎖の充填が著しく阻害されるので、 V_F が同じ他のポリイミドに比べて気体の拡散に寄与できる大きなサイズのフリースペースホールの割合が大きいためと推測される。

(3) 6FDA-mMPD及び6FDA-pDiMPDポリイミドが CO_2/CH_4 系において、6FDA-mPDポリイミドが H_2 分離系において、それぞれ、優れた性能を示すことがわかった。

3. 4 節 ベンゾフェノン基含有ポリイミド膜の気体透過性及び選択性に及ぼす光架橋の効果

3. 4. 1 緒言

3. 3 節に述べたように、m T r M P D から得られるポリイミドが非常に大きな透過係数を示す。B T D A とメチル置換芳香族ジアミンから得られるポリイミドは、紫外線 (U V) 照射によりベンゾフェノン基とメチル基との間で架橋することが報告されている。⁴⁶⁾ 特許⁴³⁾ において、m T r M P D あるいは p T e M P D をジアミン成分とする B T D A 系ポリイミドの U V 光照射膜の気体透過性が報告されている。しかし、気体透過性及び選択性に及ぼす架橋度の効果については報告されていない。

3. 4 節では、メチル置換フェニレンジアミンから得られる B T D A 系ポリイミド膜を異なる条件で U V 光照射し、それらの膜の気体透過性及び選択性を調べ、光架橋の効果及び架橋度の影響を明らかにする。

3. 4. 2 実験

試料

実験に用いたポリイミドは、ジアミンとして m T r M P D を用い、酸無水物として、B T D A あるいは B T D A / 6 F D A = 1 : 1 及び 1 : 3 の混合物を用いて、3. 2 節で述べた 6 F D A 系ポリイミドと同じ方法で重合及び製膜した。すなわち、N-メチルピロリドン (NMP) 中で m T r M P D と等モル量の酸無水物とを付加重合させた後、化学イミド化した。得られたポリイミドを精製後、NMP に溶解しキャストして、200℃で20時間真空乾燥した。膜厚は約 15 μ m である。

U V 光照射による架橋

空气中あるいは真空中において、500W 超高压水銀灯を用いて、膜の両面を U V 光照射した。ランプと膜の距離は 10 cm である。架橋度は NMP 不溶分の量を測定し、ゲル分率として評価した。

気体透過実験

透過実験を 3. 1 節と同じ方法と条件 (35℃、10 atm (O_2 のみ 2 atm)) により行った。拡散係数 D は拡散タイムラグ θ から $l^2 / (6\theta)$ として求め、溶解度係数 S は透過係数 P / D として算出した。

3. 4. 3 結果と考察

B T D A とアルキル置換芳香族ジアミンとから得られるポリイミドは U V 光照

射することにより架橋することが報告されている。⁴⁶⁾ベンゾフェノン基がジアミンのアルキル水素を引き抜き架橋すると考えられる。

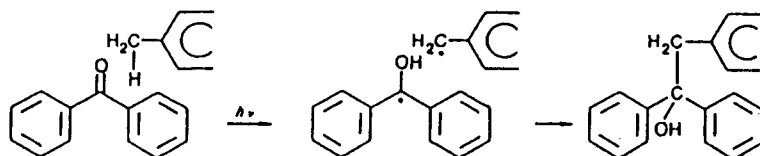


Fig. 25に、UV光照射膜のゲル分率の照射時間依存性を示す。BTDA-mTrMPDポリイミド膜は5分の照射で98%以上がゲル化した。一方、未照射膜は完全にNMPに溶解した。

6FDAと共重合することで、ベンゾフェノン基の含有量が減少し、架橋効率が若干低下した。

Fig. 26に、BTDA-mTrMPDポリイミド膜の各気体のPのUV光照射による変化を未照射膜のP(P_0)で規格化(P/P_0)して示す。 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、及び CH_4 のPは照射の初期段階で急速に減少し、30分で一定になり始めた。一方、 H_2 のPは、他の気体に比べてゆるやかに減少した。Pの減少の割合も、分子径の大きなものほど大きく、30分照射により、 CH_4 のPは $1/250$ に減少したのに対して、 H_2 のPは $1/5$ に減少した。6FDAとの共重合体膜は、BTDA-mTrMPDポリイミドの場合よりもPの減少量が小さいが、同様に、分子サイズの大きい気体ほど減少の割合が大きかった。

Fig. 27~30に、 H_2/CH_4 系、 O_2/N_2 系、 CO_2/CH_4 系、及び CO_2/N_2 系における高透過成分のPに対するP比のプロットを示す。いずれの系においても、架橋度の増加に伴いPは減少しP比は増加した。P比

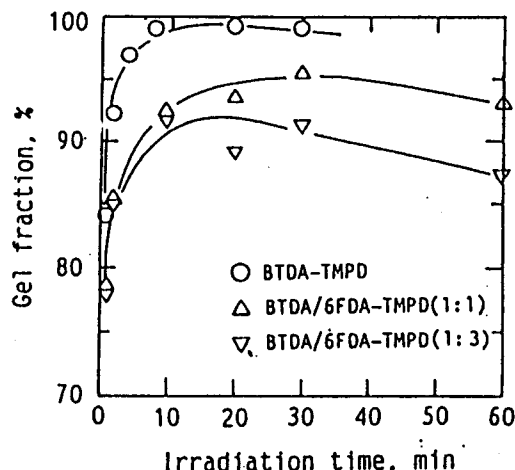


Fig. 25 Change in gel fraction on photocrosslinking of BTDA-TMPD; NMP was used as a solvent.

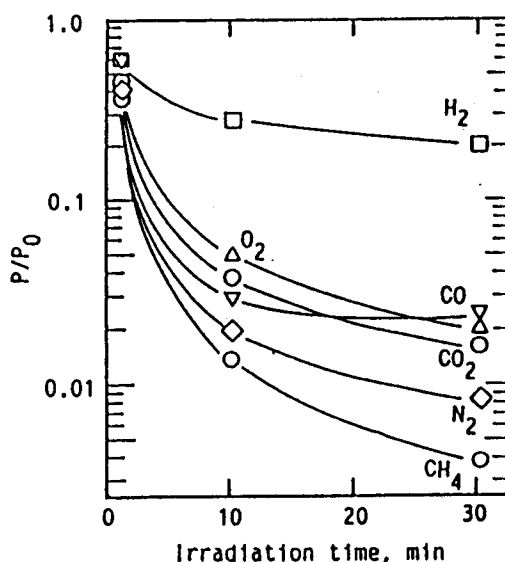


Fig. 26 Effect of UV irradiation on relative permeability P/P_0 at 35°C

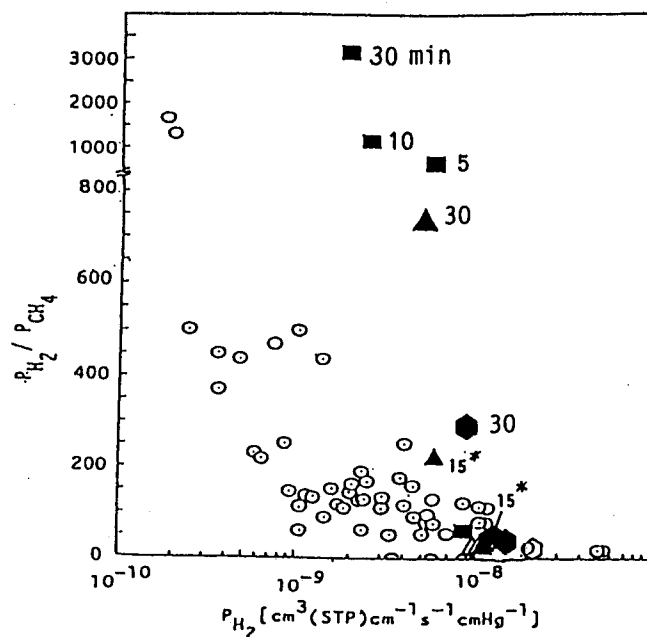


Fig. 27 Plots of P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ● BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides; * cited from ref. 43

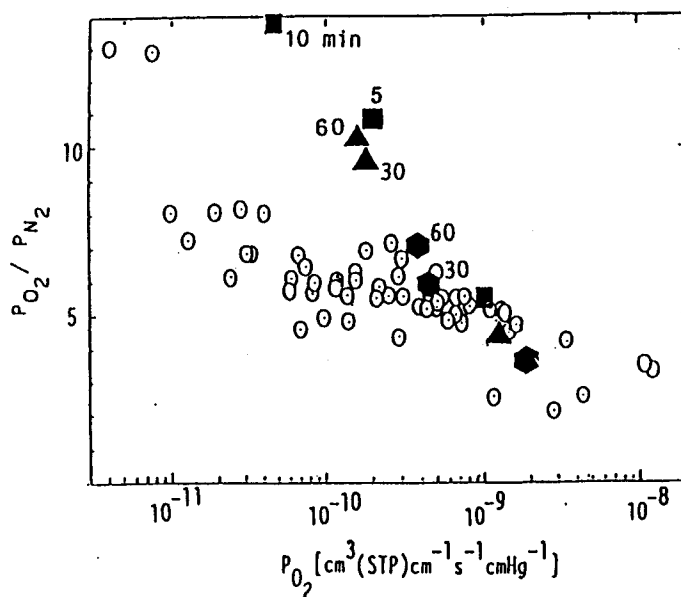


Fig. 28 Plots of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35 °C and 2 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ● BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides

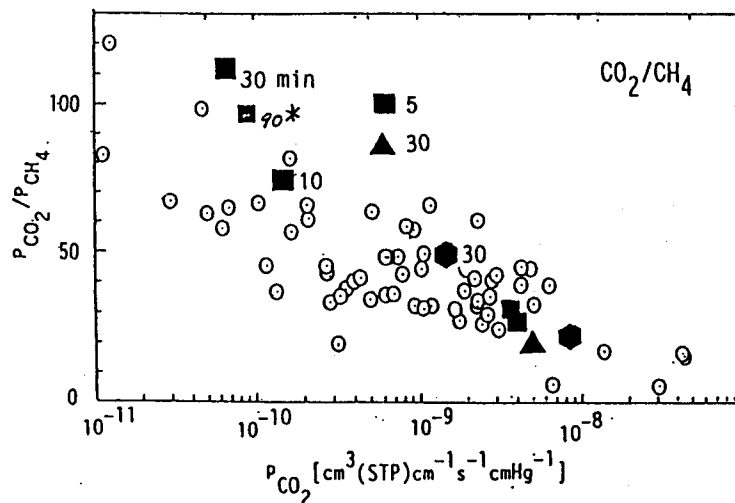


Fig. 29 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ● BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides; * cited from ref. 43

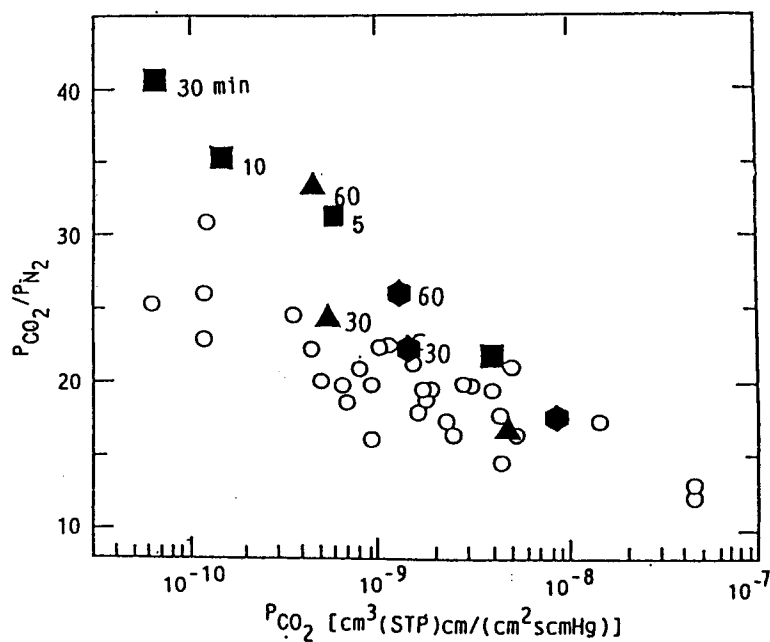


Fig. 30 Plots of P_{CO_2}/P_{N_2} versus P_{CO_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ● BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides;

の増加は、分子サイズの差の大きな系ほど大きかった。

Fig. 31に、BTDA-mTrMPDポリイミドの各照射膜におけるPとDとの関係を、それぞれ未照射膜のP値及びD値で規格化して示す。架橋に伴うPの減少は、Dの減少によることがわかる。Sも照射時間の増加に伴い若干減少する傾向がみられたが、その変化量は小さかった。Dは分子サイズの大きなものほど小さい。Dの減少量は、Dの小さな気体ほど大きく、架橋に伴うO₂/N₂系、CO₂/CH₄系及びCO₂/N₂系のP比の増加はD比の増加によることがわかる。これらの

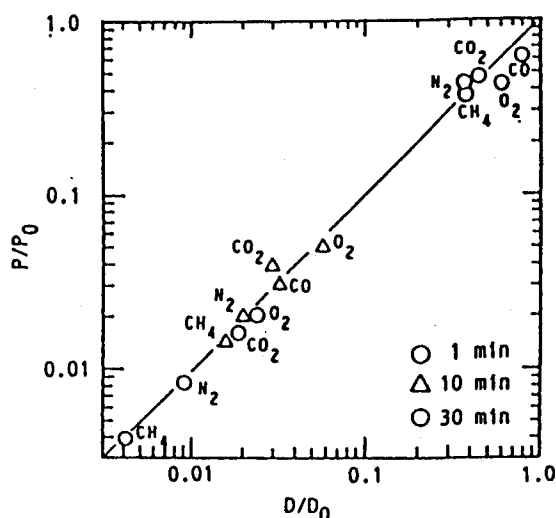


Fig. 31 Relationship between relative permeability (P/P_0) and relative diffusivity (D/D_0) at 35 °C and 10 atm

系のS比の変化はほとんどなかった。H₂/CH₄系においても同様と考えられる。

3. 3節で明らかにしたように、mTrMPDから得られるポリイミドは、 V_F が同じ他のポリイミドよりも $\bar{V}$ が数倍大きく、 $\bar{V}$ 比はかなり低かった。これは、このポリイミドが非常に剛直で、かつ、非平面的な主鎖を持ち、また、かさ高なメチル基を有し、高分子鎖が密に充填しにくい一次構造であるため、大きなサイズのフリースペースホールの割合が大きいためと考えられた。固体状態であるので、UV光照射による架橋反応は高分子鎖がより疎な充填状態にある所のベンゾフェノン基とメチル基の間で起こり易いので、大きなフリースペースホールが光架橋反応により優先的に消失すると考えられる。この場合、気体分子の拡散係数の減少はCH₄など分子サイズの大きなものほど大きく、分子サイズの小さなH₂の拡散係数は影響を受けにくい。この結果、特に分子サイズの差の大きな系の拡散選択性が著しく増加したと考えられる。

Fig. 27から明らかなように、H₂/CH₄系では、UV光照射時間の増加に伴い、BTDA-mTrMPD系ポリイミドのP比は最高50倍増加し、このとき P_{H_2} は1/5に減少した。他のポリイミドにおいて得られている P_{H_2} と P_{H_2}/P_{CH_4} のトレードオフの関係と比べて、 P_{H_2} の減少に伴うP比の増加の割合が大きい。分子径の差の大きなH₂/CH₄系では、UV光架橋が非常に有効な膜改質法であることがわかる。各ポリイミドの30分照射膜及びBTDA-mTrMPDポリイミドの10分照射膜は、同じ大きさの P_{H_2} を示す他のポリイミドに比べてかなり高い P_{H_2}/P_{CH_4} を示した。この気体分離系では、架橋効率の高いBTD

A-mTrMPDポリイミドのUV光照射膜が非常に優れた選択性を示した。 H_2/CO 系についても同様であった。

Fig. 28から明らかなように、 O_2/N_2 系では、UV光照射による P_{O_2} の減少に対するP比の増加の割合が、他のポリイミドのトレードオフの関係に比べて大きかった。分子のサイズ及び形状が似ている O_2/N_2 系では、架橋に伴う P_{O_2} の減少も大きい。しかし、10以上の非常に高い選択性を達成できることがわかった。膜の表面付近のみを架橋させるような非対称な光架橋を行い、透過速度の低下を軽減すれば、高純度(99%以上) N_2 の製造用の膜素材として利用できると思われる。

Fig. 29に示すように、 CO_2/CH_4 系においても、架橋度の高い膜は、同じ P_{CO_2} を示す他のポリイミドに比べて大きなP比を示した。しかし、光架橋による P_{CO_2} の減少は大きく、透過係数があまり大きく減少しない程度に光架橋を行う必要がある。例えば、BTDA-mTrMPDポリイミドの場合、今の条件では、5分程度の光照射が適当である。

Fig. 30に示すように CO_2/N_2 系では、光架橋に伴うP比の増加は比較的小さい。 CO_2 と N_2 は分子サイズが非常に似ているので、光架橋により大きなサイズのフリースペースホールが消失しても CO_2 と N_2 の拡散係数の減少の割合の差が小さいためである。しかし、光架橋膜は、他のポリイミドよりも高い P_{CO_2}/P_{N_2} を示し、 CO_2/CH_4 系と同様、軽度光架橋した膜は優れた性能を示した。

6FDAとの共重合体膜は、BTDA-mTrMPDポリイミドに比べて、本来大きな透過係数を有するので、光架橋による透過係数の減少の大きな気体分離系(O_2/N_2 系、 CO_2/CH_4 系、及び CO_2/N_2 系)に適すると考えられた。しかし、共重合体膜では、P比の顕著な増加が生ずるのに長時間(30~60分)のUV光照射が必要であり、同じ効果は、BTDA-mTrMPDで短時間(5分)のUV光照射で達成できるので、軽度光架橋した単独重合体膜の方がむしろ優れている。

3.4.4 結言

ベンゾフェノン基とメチル基を有するポリイミドの気体透過性及び選択性に及ぼす光架橋の影響を調べた。

(1) UV光照射時間の増加に伴い架橋度が増加し、BTDA-mTrMPDポリイミドでは、5分の照射で98%以上ゲル化することがわかった。6FDAとの共重合体化は架橋効率を減少させた。

(2) 架橋に伴う透過係数の減少は分子サイズの大きな気体ほど大きかった。各

気体分離系の選択性はかなり増加した。この透過係数の減少及び選択性の増加は、主に、拡散係数の減少及び拡散選択性の増加に帰された。

(3) 架橋反応は高分子鎖がより疎な充填状態にある所で起こり易い。このため、大きなサイズのフリースペースホールが優先的に消失し、分子サイズの大きな気体ほど拡散係数の低下が大きく、その結果、拡散選択性が著しく増加すると考えられる。

(4) UV光架橋は、分子径の差の大きな H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系において非常に有効であることがわかった。 O_2/N_2 系、 CO_2/CH_4 系及び CO_2/N_2 系では、高透過成分の透過係数の減少が大きいのので、軽度に光架橋したBTDA-mTrMPD膜が優れた性能を示した。

3.5節 ポリイミド膜と他の高分子膜との気体透過分離性能の比較

3.5.1 緒言

第3章では、高い性能の気体分離膜素材の設計指針を得るために、種々の一次構造を持つポリイミド膜の気体透過性及び選択性を調べた。3.5節では、これらポリイミド膜と、これまでに実用化された、あるいは実用化が検討された気体分離膜素材との、気体透過性及び選択性の比較を行い、これらポリイミド膜の気体分離膜素材としての位置づけ及び各気体分離系に適した膜素材の設計指針について考察する。

気体分離膜素材は、製膜加工性にも優れている必要がある。本研究では、BPDA系、含フッ素及びDATPA系ポリイミドのように、有機溶媒に可溶なポリイミドを中心に、気体透過性を調べた。市販のポリイミド膜のなかには、優れた熱的、化学的及び機械的特性をあまり損なうことなく、有機溶媒可溶性や熱可塑性などの成形加工性を改善したものがある。^{2,47)}そこで、Fig. 32に示した3種類の市販ポリイミド(TCDA-ODA(日本合成ゴム㈱)、BTDA-M/T(三菱化成㈱、商品名PI-2080)、及びBTDA-DABP(三井東圧化学㈱、商品名LARC-TPI))膜の気体透過性及び選択性を調べ、そのデータも比較に用いた。

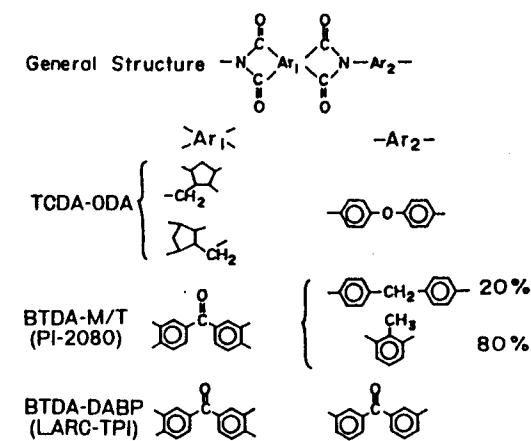


Fig. 32 Chemical structure of polyimides used.

3.5.2 考察

5つの気体分離系(H_2/CH_4 , H_2/CO , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 , 及び CO_2/N_2 系)において、本研究で調べた種々のポリイミド膜の気体透過性及び選択性(35℃)と、文献^{3,10,48-57)}より引用した種々の高分子膜のデータ(25~35℃)を比較する。

H_2 分離に対する各膜素材の性能を比較するため、 H_2 の透過係数 P_{H_2} に対する $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}$ 及び $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$ を、それぞれ、Figs. 33及び34にプロットした。図において、より右に、そしてより上方に位置する膜素材が分離膜として優れている。一般に、透過性と選択性とは逆相関の関係にあり、大きな透過性を示す膜素材は低い選択性を示す傾向がある。図のように H_2 分離系では、 P_{H_2} の増加に伴うP比の低下が大きい。これまでに H_2 分離膜として実用化された、または実

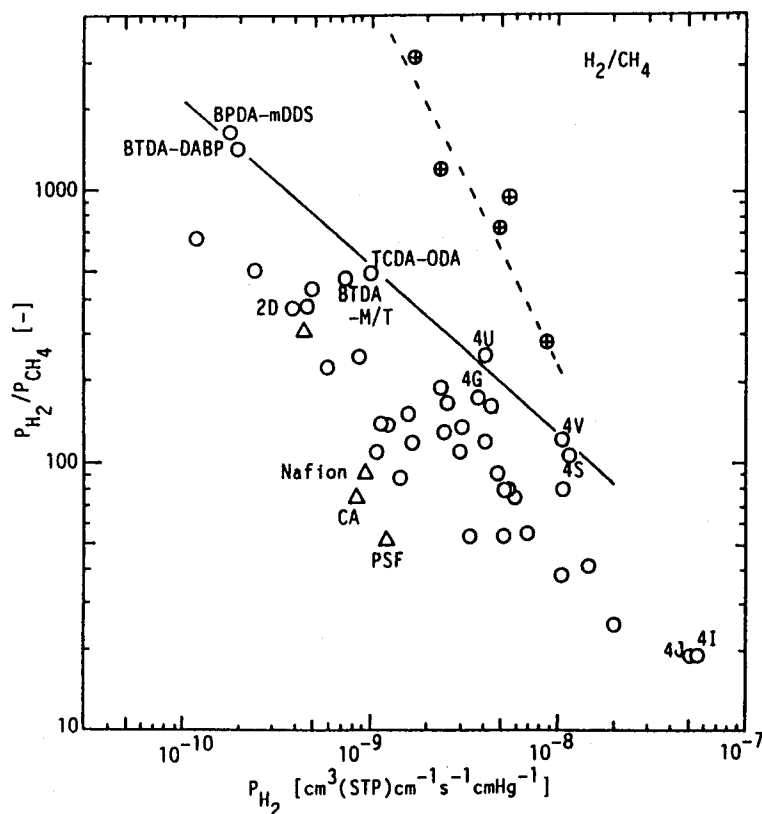


Fig. 33 Plots of P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone

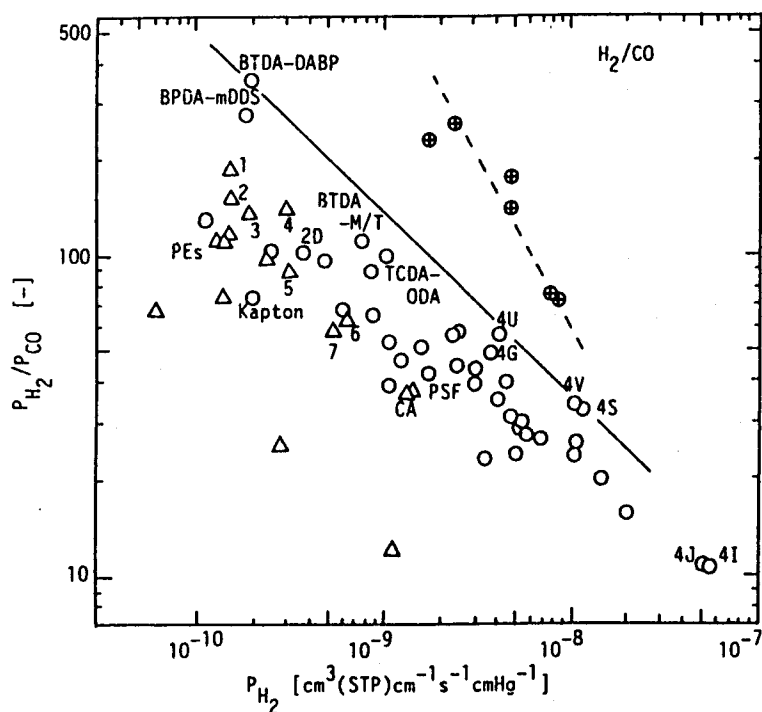


Fig. 34 Plots of P_{H_2}/P_{CO} versus P_{H_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PEs : polyester, 1-7:poly(sulfone amide) copolymers.

用化が検討されているセルロースアセテート (CA)、ポリスルホン (PSF)、及びポリスルホンアミド (PSA) のデータも示す。また、BPDA-ODA (2D、無定形構造) ポリイミドは、 H_2 分離膜としてすでに実用化されているポリイミド膜の主成分である。CA及びPSFは、比較的大きな P_{H_2} を示すがP比が低く、一方、PSA及び2Dポリイミドは、P比は高いが P_{H_2} は小さいという特徴を持つ。

Figs. 33及び34に示すように、ポリイミドの一次構造を変えることにより、その透過性及び選択性が広範囲に変わる。本研究で調べたポリイミドにおいて、 P_{H_2} は約500倍、P比は H_2/CH_4 系で約150倍、 H_2/CO 系で約30倍変化した。そのポリイミドのほとんどが、CA、PSF、PSA、及び2Dポリイミドよりも右側、あるいは上方に位置し、優れた H_2 分離性能を示した。

ポリイミドの中でも、より右上に位置する図中の実線付近のポリイミドは特に優れた H_2 分離膜素材である。BPDA-mDDS及びBTDA-DABPポリイミドは、屈曲構造を有するため高分子鎖の充填が密で、かつ、局所運動性の低いメタ配向フェニレンを主鎖に有するので、 P_{H_2} は小さいが非常に高い選択性を示す。これらのポリイミドは、既存の膜素材の中で比較的高いP比に比べて、P比は約2倍以上大きく、 P_{H_2} はほぼ同じ程度であった。TCDA-ODA及びBTDA-M/Tポリイミドは、耐熱性を損なわずに有機溶媒可溶性を付与するため、主鎖の剛直さを保ちながら、共重合体化により高分子鎖の対称性を崩し、高分子鎖の充填が疎となるように分子設計されている。これらのポリイミドは、2Dポリイミドと同程度のP比を持ち、 P_{H_2} は約2倍大きい。また、CA及びPSFに近い P_{H_2} 値を持ち、P比は、 H_2/CH_4 系で約7倍、 H_2/CO 系で約3倍大きかった。主鎖に $-C(CF_3)_2-$ 結合を持ち V_F が適度に大きく、かつ、局所運動性が低い6FDA-mPD(4U)及び6FDA-APAP(4G)ポリイミドは、CA及びPSFよりも P_{H_2} が約3倍大きく、P比も H_2/CH_4 系で約4倍、 H_2/CO 系で約1.5倍大きかった。メチル置換により、4U及び4Gより若干大きな V_F を有し、局所運動性がさらに抑制された6FDA-mMPD(4V)及び6FDA-pDiMPD(4S)ポリイミドは、CA及びPSFとほぼ同じP比を持ちながら、1桁大きな P_{H_2} を示した。目的により最適な膜素材は異なるが、高分子鎖の充填が密で、かつ、局所運動性が低いポリイミド (例えば、BPDA-mDDSやTCDA-ODAなど)、あるいは、適度に V_F が大きく、局所運動性が十分に抑制されたポリイミド (例えば4Uや4Vなど) が、 H_2 分離用の膜素材として適していると考えられる。

ベンゾフェノン基とメチル置換基を含んだポリイミドの光架橋膜のプロットは、実線よりもさらに右上に位置する。光架橋により H_2 の選択性をかなり向上させる

ことができることがわかる。架橋する元の膜素材としてより大きな透過性を示すものが得られれば、さらに右上に位置する性能のものが得られる可能性がある。

最近Robeson⁵⁸⁾は、文献から得られる多くの種類の高分子膜における気体透過性のデータを用いて、種々の気体分離系の透過係数比を高透過成分の透過係数に対してプロットし、最も右上にあるデータを結んだ。彼は、この右下がりの線は現時点でそれより右上に位置するデータがないという上限線であるとした。 H_2/CH_4 系において得られている彼の上限線は、Fig. 33に示した実線よりもやや左側にあり、4U、4G、4V、及び4S、さらに光架橋膜は彼の上限線よりも右上に位置しており、これらのポリイミドはこれまでに文献に報告されている高分子の中で最も高い性能を有する H_2 分離膜素材であるといえる。

CO_2/CH_4 系に対する各膜素材の性能を比較するために、 CO_2 の透過係数 P_{CO_2} に対する P_{CO_2}/P_{CH_4} のプロットをFig. 35に示す。透過性の増加に伴い選択性が減少する傾向があるが、 H_2 分離系に比べて選択性の減少の割合は小さい。本研究で調べたポリイミドにおいて、一次構造を変えることにより、 P_{CO_2} は約4000倍変化し、この時、 P_{CO_2}/P_{CH_4} の変化は約6倍であった。調べたポリイミドのほとんどが、 CO_2 分離膜として実用化されているCAや他のガラス状高分子に比べて高い選択性を示した。Fig. 36に、 CO_2 の拡散係数 $\bar{D}_{CO_2}$ に対する $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ のプロットを示す。ポリイミドは、PSFやPCなどポリイミド以外のガラス状高分子に比べて高い拡散選択性を示すことがわかる。3.2節(Fig. 15)に示したように、ポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}$ と高分子鎖の平均的な充填密度の尺度 V_F^{-1} との関係は、他のガラス状高分子において得られている相関とほぼ一致する。従って、この拡散選択性の差は局所運動性の差によると考えられる。ポリイミドは主鎖に縮合環を有するため、他のガラス状高分子よりも局所運動性が低く、その結果 $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ が高いと考えられる。PPOは比較的高い $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ を示すが、 S_{CO_2}/S_{CH_4} が小さいため選択性が低い。これは、 CO_2 に対する官能基であるカルボニル基を全く持たないためと考えられている。²⁷⁾

4Vポリイミドは、CAに比べて約1桁大きな P_{CO_2} と、約1.5倍大きな P_{CO_2}/P_{CH_4} を示し、ポリイミドの中でも特に優れた CO_2/CH_4 分離性能を示す。 CH_4 に対する CO_2 分離膜としては、4Vポリイミドのように、高分子鎖の充填と局所運動性が同時に阻害されている構造のものが適している。 H_2 分離膜として優れていた4U、BPDA-mDDS及びTCDA-ODAポリイミドは、同じ P_{CO_2} を持つ高分子と比べて高い選択性を示したが、 P_{CO_2} が小さく、実用膜としては適当でないと思われる。5分間紫外線照射した3Jポリイミド膜は、

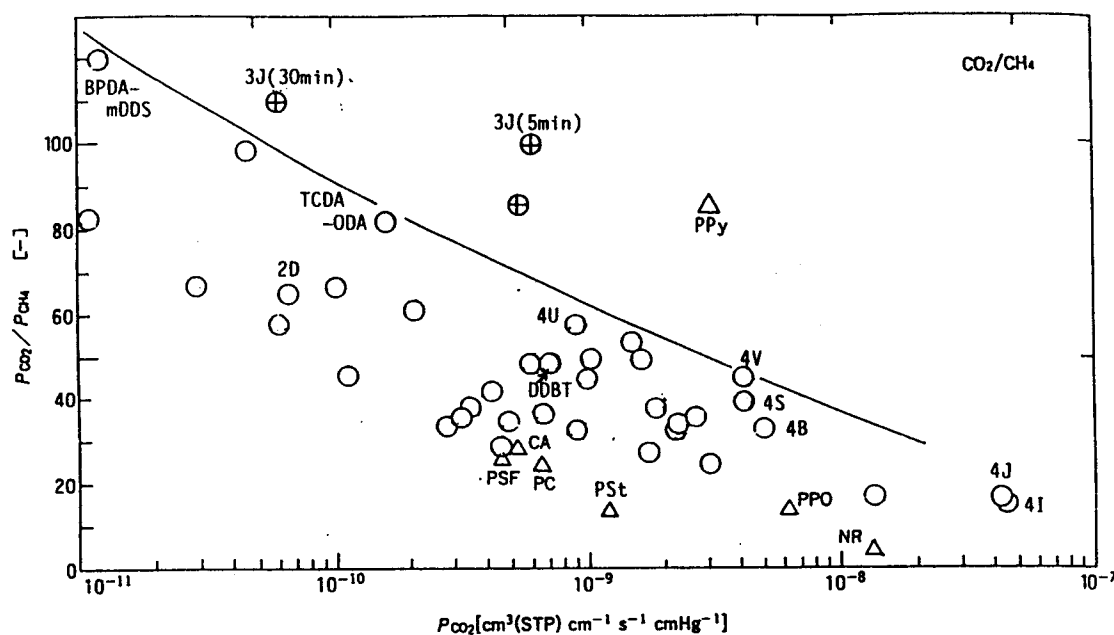


Fig. 35 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PSt:polystyrene, PPO:poly(2,6-dimethyl phenylene oxide), NR:natural rubber, PPy:polypyrrolone.

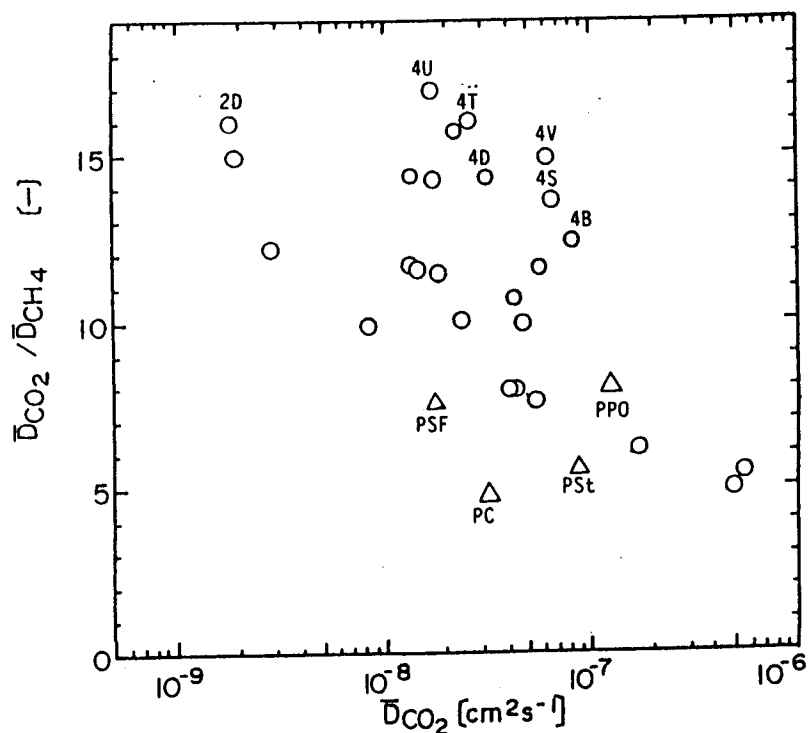
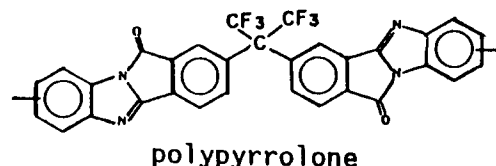


Fig. 36 Plots of $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ versus $\bar{D}_{CO_2}$ at 35 °C. ○ polyimides, △ other glassy polymers. PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PSt:polystyrene, PPO:poly(2,6-dimethyl phenylene oxide).

CA、PSF、及び4Uポリイミドと同程度の P_{CO_2} を持ち、2~4倍大きな P_{CO_2}/P_{CH_4} を示した。30分間照射するとさらにP比が増加したが P_{CO_2} の低下も大きかった。透過係数があまり大きく低下しない程度の軽度の光架橋は、 CO_2/CH_4 系において、高い性能を持つ膜を得る有効な方法である。最近、次のような構造を持つポリピロロン (PPy) が、Fig. 35の実線よりも右上に位置する高い性能を示すことが報告されている。⁴⁴⁾



ポリピロロンは、一連のポリイミドよりも剛直なラダー構造を持つため、ポリイミドよりも高分子鎖の充填と局所運動性の両方をさらに抑制しているためと考えられる。Robeson⁵⁸⁾により得られている CO_2/CH_4 系の上限線はFig. 35に示した実線とほぼ同じ位置にあり、やはりポリイミドがその上限線を構成している。光架橋膜及びPPyはその上限線より右上に位置し、現在報告されている高分子の中で最も優れた CO_2/CH_4 分離性能を示す膜素材であるといえる。

O_2/N_2 系に対する各膜素材の性能を比較するため、 O_2 の透過係数 P_{O_2} に対する P_{O_2}/P_{N_2} のプロットをFig. 37に示す。 O_2 分離膜として実用化されている種々の膜素材のデータを示すため、透過係数の高い範囲まで示す。透過性の増加に伴い選択性は減少するが、選択性の減少の割合は CO_2/CH_4 系よりもさらに緩やかである。BTDA-ODA (3D) から6FDA-pTEMPD (4I) ポリイミドへと一次構造を変えた場合、 P_{O_2} は500倍変化するが P_{O_2}/P_{N_2} は2.3倍しか変化していない。ポリイミドにおける P_{O_2} と P_{O_2}/P_{N_2} とのトレードオフ関係は、ほぼ一つの直線で表せ、PSFやPCなど他のガラス状高分子よりも若干右上に位置し、実用化されているポリ(4-メチルペンテン-1) (P4MP)、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 系膜、及びポリ[1-(トリメチルシリル)-1-プロピン]系膜とともに O_2/N_2 系の選択性の限界線を形成する。

O_2 濃度が30%程度の燃焼用 O_2 富化空気を製造するための膜素材には、 P_{O_2}/P_{N_2} が2程度でもよく、 P_{O_2} が大きなPDMS系の膜及びポリアセチレン系の膜が実用化されている。また、 O_2 濃度が40%程度の医療用 O_2 富化空気を製造するための膜素材には、 P_{O_2}/P_{N_2} が2.6以上必要であるため、P4MPが膜素材として用いられている。しかし、近年、関心の高い不活性 N_2 は、97%以上の N_2 濃度が要求され、また、 O_2 富化空気よりも高い圧力で操作される。このた

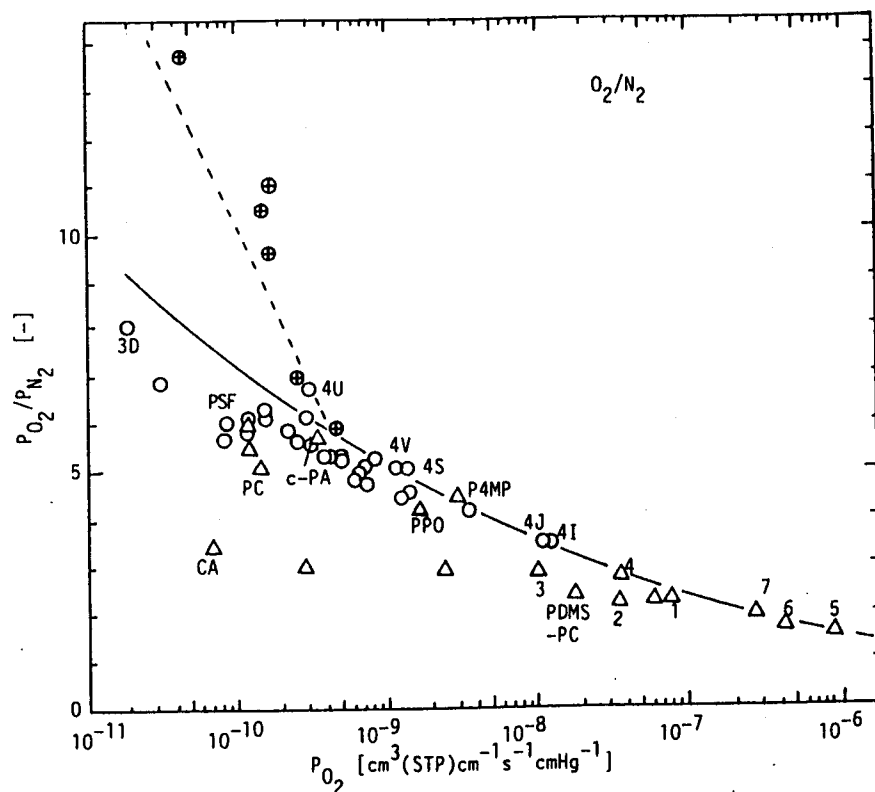
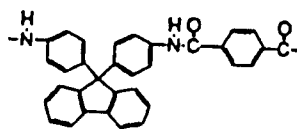


Fig. 37 Plots of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35 °C. ○ polyimides,

⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other polymers.
 CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PDMS-PC:
 Poly(dimethyl siloxane)(PDMS)-polycarbonate block copolymer, P4MP:
 poly(4-methylpentene-1), 1-4:PDMS and related polymers,
 5-7:poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and related polymers.
 PPO:poly(2,6-dimethyl phenylene oxide), c-PA : CARDO-type polyamide

め不活性 N_2 の製造用膜素材は、高い P_{O_2}/P_{N_2} (少なくとも4以上) を持ち、耐圧性に優れている必要がある。本研究で調べたポリイミドは、比較的高い P_{O_2}/P_{N_2} を示し、機械的強度にも優れている。4V及び4Sポリイミドは、 P_{O_2}/P_{N_2} の値が5程度で、同じ程度の選択性を示すポリカーボネート(PC)よりも P_{O_2} が1桁近く大きく、不活性 N_2 製造用の膜素材として適している。最近、次のような構造のカルド型(主鎖にループ状のかさ高い構造を有するポリマー)ポリアミド⁵⁹⁾が開発されている。



CARDO-type polyamide

このかさ高な主鎖構造を有するポリアミド膜は一連のポリイミド膜と同程度の性

能を示している。光架橋膜は、 P_{O_2} が小さいが、 P_{O_2}/P_{N_2} が10以上のかなり高い選択性を達成している。Robeson⁵⁸⁾の上限線はFig. 37の実線とほぼ同じであり、これに比べても光架橋膜はかなり高い選択性を有している。膜の表面付近のみを架橋するような非対称な光架橋を行えば P_{O_2} の低下を小さくすることができ、光架橋膜は高純度(99%以上) N_2 の製造が可能な膜素材であるといえる。

CO_2/N_2 系に対する各膜素材の性能を比較するために、 CO_2 の透過係数 P_{CO_2} に対する P_{CO_2}/P_{N_2} のプロットをFig. 38に示す。本研究で調べたポリイミドの一次構造を変えたとき、 P_{CO_2} は4000倍変化しているが、 P_{CO_2}/P_{N_2} は3倍しか変化していない。ポリイミドは、 CO_2/CH_4 系では、他の高分子よりも優れた選択性を示したが、 P_{CO_2}/P_{N_2} は、同じ程度の P_{CO_2} を持つ他の高分子とほとんど同じであった。ポリイミドの $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{N_2}$ 値は2~3で、PSF及びPCの値(それぞれ2.6及び1.8)とほぼ同程度である。 CO_2 と N_2 は気体の分子サイズが非常に似ているので、 $\bar{D}$ 比は小さく、また、局所運動性の差は $\bar{D}$ 比にあまり影響しない。このため、 CO_2/N_2 系におけるポリイミドの選択性は、他の高分子に比べて特に優れたものではなかったと考えられる。光架橋膜は、いずれの条件の膜も、同じ P_{CO_2} を示す一連のポリイミド及びその他

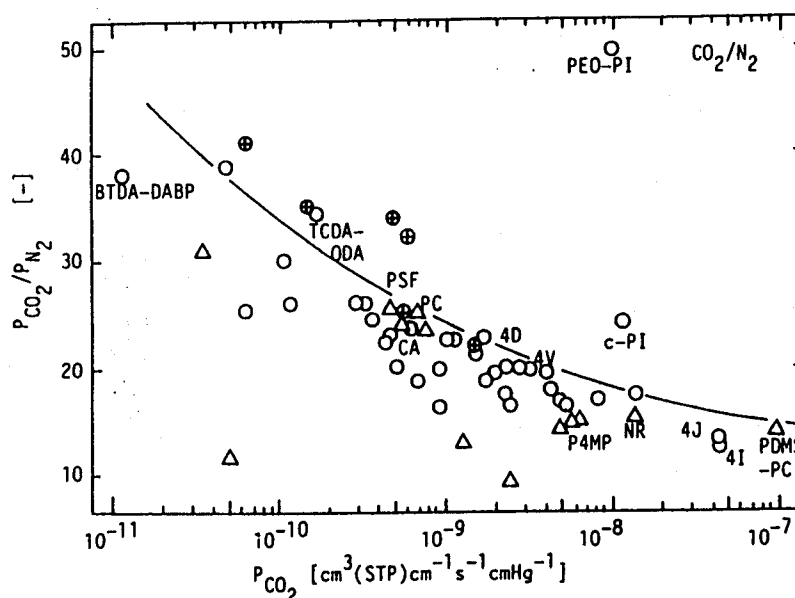


Fig. 38 Plots of P_{CO_2}/P_{N_2} versus P_{N_2} at 35 °C. ○ polyimides,

⊗ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other polymers.
CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PDMS-PC:
poly(dimethyl siloxane)-polycarbonate block copolymer,
NR:natural rubber, P4MP:poly(4-methylpentene-1), PEO-PI:
polyethyleneoxide-containing polyimide,
c-PI: CARDO-type polyimide

の高分子よりいくらか大きな P_{CO_2}/P_{N_2} を示す。従って、 P_{CO_2} があまり低下しない程度の軽度の光架橋は、 CO_2/N_2 系においても有効である。最近、前述のカルド型ポリアミドと同じ非常にかさ高なジアミンから得られるカルド型ポリイミドが、Fig. 38 のように、 CO_2/N_2 系において比較的高い性能を示すことが報告されている。⁶⁰⁾ 同じ P_{CO_2} を示す他の高分子よりも P_{CO_2}/P_{N_2} は約 2 倍高い。またこのポリイミドは、 P_{H_2} よりも P_{CO_2} の方が大きいという点でも他のポリイミドと異なる気体透過特性を示す。このポリイミドの一次構造には CO_2 の官能基となるような特別な構造はなく、なぜ高い P_{CO_2}/P_{N_2} と大きな P_{CO_2} を示すのか興味を持たれる。

本研究で調べたポリイミドの一次構造の変化では、高分子鎖の充填性と局所運動性が変わり、分子のサイズと形状が異なる気体分離系の拡散選択性が大きく変化した。しかし、分子のサイズがよく似ている O_2/N_2 及び CO_2/N_2 系の拡散選択性にはあまり大きな影響を与えなかった。これらの系では、拡散選択性の向上よりも、高透過成分の気体とかなり強い相互作用を有する基を導入して、溶解度選択性を向上させる方が有利なようである。高分子に酸素を選択的に吸着する錯体をブレンドして、 O_2 透過性のみの向上が試みられた。⁶¹⁾ この膜の O_2/N_2 系における性能は、上流圧力 5 mmHg において、 $P_{O_2} = 23 \times 10^{-10}$

$[cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}]$ 、 $P_{O_2}/P_{N_2} = 12$ で、他の高分子に対して得られている選択性の限界線よりも右上にある。優れた性能を示し、注目されるが、高い圧力では、錯体の特異的な O_2 吸着が飽和に近付くため、通常の高分子マトリックスへの溶解の方の寄与が大きくなり、 O_2 選択性が下がるという欠点もある。また、最近、ポリエチレングリコール (PEG) 鎖を含んだポリイミドが高い P_{CO_2}/P_{N_2} を示すことが報告されている。⁶²⁾ この膜素材は、極性の PEG 鎖を導入し、 CO_2 の溶解度係数を選択的に増加させており、Fig. 38 に示すように、優れた性能を示す。 CO_2/N_2 系は、他の気体分離系と異なり、拡散選択性よりも溶解度選択性の方が支配的であり、PEG 鎖含有ポリイミドのように、溶解度選択性の向上による分離性能の向上は効果的と考えられる。

最後に残留溶媒の影響について述べる。BTDA-M/T の 150℃、2.5 時間乾燥した膜 (sample 1) の気体選択透過特性を Table 20 に示し、この試料を 200℃ で 20 時間真空乾燥した膜 (sample 2) のそれと比較した。200℃での真空乾燥により、 P_{H_2} はほとんど変化していないが、 H_2/CO 及び H_2/CH_4 の選択性は、それぞれ 40% 及び 50% 増加した。両試料の密度の差は観測されなかった。しかし、200℃乾燥前の試料の DSC 曲線において 240~350℃に観測された残留溶媒の蒸発によるとみられる吸熱ピークは、乾燥後の試料では観測されなかった。熱重量分析から sample 1

の残留溶媒の量は2 wt %と見積られた。残留溶媒による可塑化効果は、セグメントの運動性を増し、より大きな分子径を持つ気体分子に対して、より大きな透過係数の増加をもたらし、選択性が小さくなると考えられる。Table 20の分離特性の変化は、sample 1で生じていた残留溶媒による可塑化効果がsample 2では消滅したためと考えられる。このように、溶媒の除去に伴い高透過成分のPが不変あるいは増加し、選択性が増加するという変化は、他のポリイミドにおいても観測されている。⁶³⁾ また、ポリスルホンアミド⁵³⁾においても熱処理に伴う溶媒除去によって、P比が増加することが報告されているが、これは溶媒除去に伴う試料の密度の増加により説明されている。これらのことは、高分子膜の本来の分離性能を損なわないようにするためには、溶媒の完全な除去が重要であることを示す。

Table 20 Effects of residual DMAc solvent on permeability coefficients and permeability ratios for H_2/CO and H_2/CH_4 gas pairs in BTDA-M/T films at 100°C and 10 atm

Sample ^{a)}	Density (g cm ⁻³)	P_{H_2} ^{b)}	P_{H_2}/P_{CO}	P_{H_2}/P_{CH_4}
Sample 1	1.355	20.6	57	119
Sample 2	1.355	19.9	71	173

^{a)} Sample 1 was dried at 150°C for 2.5 h in atmosphere, and contained 2% DMAc solvent. Sample 2 was further dried at 200°C for 20 h in a vacuum and did not contain appreciable solvent.

^{b)} P_{H_2} in 10^{-10} cm³ (STP) cm⁻¹ s⁻¹ cmHg⁻¹.

3. 5. 3 結言

本研究で調べたポリイミドの気体透過性及び選択性を、すでに実用化されている素材を含む他の高分子のものと比較した。ポリイミドの気体分離膜素材としての位置づけと、各気体分離系に適した素材の設計指針についてまとめると以下のようになる。

H_2/CH_4 、 H_2/CO 、そして CO_2/CH_4 系において、本研究で調べたポリイミドはこれまでに気体分離膜素材として開発及び実用化されているCAやPSFなど他のガラス状高分子に比べて優れた性能を示す。ポリイミドの高分子鎖の局所運動性が低いため、より高い拡散選択性を有するためである。

H_2/CH_4 及び H_2/CO 系においては、ポリイミドの中でも V_F が適度に大きく高分子鎖の局所運動性がより低い4U及び4Gポリイミドが、大きな透過性と高い選択性を示す。より高純度の H_2 分離に対しては、BPDA-mDDS及びBTDA-DABPが適している。また、より大きな透過速度が必要な場合には、4V及び4Sポリイミドが適している。耐熱性を保持しながら成形加工性が改善された市販のポリイミドの中にも、 H_2 分離膜として優れた性能を示すものがあった(BTDA-M/T及びTCDA-ODAポリイミド)。ベンゾフェノン基と

アルキル置換基を有するポリイミドの光架橋膜は、現時点で知られている高分子の中で最も高い H_2 選択性を示す優れた H_2 分離膜素材である。

CO_2/CH_4 系では、 V_F が大きく、かつ、高分子鎖の局所運動が抑制されている4V及び4Sポリイミドが適している。この系においても、光架橋膜は一連のポリイミドよりも高いP比を示し、 P_{CO_2} があまり大きく低下しないように軽度光架橋したBTDA-mTrMPD膜は優れた CO_2/CH_4 分離膜素材である。

O_2/N_2 系において、これまで燃焼用あるいは医療用の O_2 富化空気の製造に用いられていた透過性の良い膜素材に比べると、ポリイミドは透過性は小さいが選択性は高く、また、同じ程度の選択性を持つ他のガラス状高分子に比べると大きな透過性を示す。ポリイミドは最近関心の高まっている不活性 N_2 の製造に適した膜素材である。特に、光架橋膜は P_{O_2}/P_{N_2} が10以上の高い選択性を達成しており、非対称な架橋構造により P_{O_2} の低下を抑えることで、高純度(99%以上) N_2 の製造への応用が可能であると考えられる。

CO_2/N_2 系では、 CO_2/CH_4 系と異なり、ポリイミドの選択性は他の高分子に比べて特に優れてはいない。この系は分子のサイズの差が小さいため、高分子鎖の充填性や局所運動性の変化による拡散選択性の変化が小さいためである。

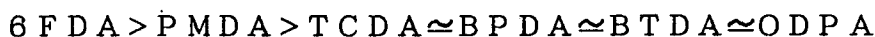
結論

第3章では、一次構造が系統的に異なる種々のポリイミドにおける気体の透過係数、拡散係数及び溶解度係数を比較し、一次構造と気体透過性及び選択性との関係を検討した。気体透過性及び選択性に対する一次構造の影響とそれらを支配する因子について、以下のような結果を得た。

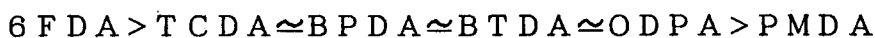
1. 一次構造の影響

(1) 酸無水物の種類

同じジアミンで比較した場合、透過性が大きな順に並べると次のようになる。



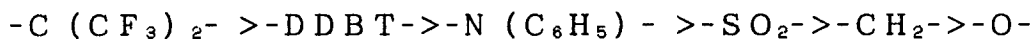
同じ透過性のもので比較すると、選択性は次の順になる。



6FDA系ポリイミドは溶媒可溶性でもあることから、酸無水物として6FDAが適当である。一般にPMDAは避けた方が良く考えられる。

(2) 主鎖の連結基の種類 ($-C_6H_5-X-C_6H_5-$ のXとして)

透過性は次の順になる ($\{DDBT\}$ は縮合環 (Fig. 1 参照))。



$-C(CF_3)_2-$ 結合の導入は、 CO_2/CH_4 系の選択性をあまり低下させずに透過性を増加させる。 H_2 分離系では、選択性の低下が大きいため必ずしも有利であるとは限らない。

$-O-$ 結合を $-SO_2-$ 結合に変えると透過性は増加するが、 CO_2/CH_4 系の選択性は低下しない。ODA ($-O-$ 結合) を縮合環であるDDBTに変えると、選択性の低下を伴わずに透過性がさらに増加する。

$-O-$ 結合を高濃度に (繰り返し単位当り2個) 導入すると、透過性は減少し、選択性も若干低下するので好ましくない。

$-N(C_6H_5)-$ 結合の導入は透過性を増加させるが、 H_2 分離系及び CO_2/CH_4 系では選択性の低下が大きく好ましくない。 O_2/N_2 系及び CO_2/N_2 系では、選択性の低下はあまりない。

(3) パラ・メタ配向性

パラ配向フェニレン環をメタ配向フェニレン環に変えると、透過性は減少する。このとき、 H_2 分離系の選択性は著しく増加するが、 CO_2/CH_4 系の選択性の増加はあまり大きくない。

(4) フェニレン環上のメチル基

フェニレンジアミンのイミド環に対してオルト位にメチル基を導入すると、透過性は増加し、選択性は減少する。両側のオルト位に導入したジアミンから得ら

れるポリイミドは、著しく大きな透過性と低い選択性を示す。

(5) 光架橋

両側のオルト位にメチル基を有するジアミンとBTDAから得られるポリイミド膜にUV光を照射し、メチル基とカルボニル基とを架橋させると、透過性は減少するが選択性は著しく増加する。

2. 透過性及び選択性を支配する因子

(1) 拡散係数及び拡散選択性を支配する因子は、高分子鎖の充填密度と高分子鎖の局所運動性である。前者は、高分子鎖の平均的な充填密度（フリースペース分率の逆数 V_F^{-1} が尺度となる）と、フリースペースホールのサイズの分布に分けて考えられる。一次構造の違いによる拡散係数及び拡散選択性の差は、この3つの因子の違いに帰される。

(イ) V_F が大きいポリイミドは高い拡散係数と低い拡散選択性を示す。同じ V_F のものでも、大きなサイズのフリースペースホールの分率が大きいほど、拡散係数は大きく、拡散選択性は低い。また、高分子鎖の局所運動性が低いポリイミドは、より小さい拡散係数とより高い拡散選択性を示す。

(ロ) 各因子において、拡散係数と拡散選択性は相反する関係にある。すなわち、拡散係数が大きいポリイミドは小さな拡散選択性を示す傾向がある。一般的にみられる透過係数及び選択性のトレードオフの関係は、この拡散係数と拡散選択性の相反する関係に基づく。

(ハ) V_F は、高分子鎖間力、高分子鎖の剛直さ、そして側鎖のかさ高さに依存する。フッ素の導入は高分子鎖間力を低下させ、 V_F を増加させる。芳香族ポリイミドは一般に剛直であるが、構成するフェニル環及び縮合環がスルホニル結合や $-C(CF_3)_2-$ で結合されている高分子鎖を持つものは、大きい V_F を持つ傾向がある。一部が脂環式構造でも同じである。エーテル結合、カルボニル結合、及びメタ配向フェニレンのような屈曲部位の導入は、 V_F を減少させる。これは高分子鎖のコンホメーションの自由度の増加が、高分子鎖の密な充填を可能にするためである。側鎖フェニル基、 CF_3 基、及びメチル基は高分子鎖の充填を阻害し、 V_F を増加させる。高分子鎖の非平面構造も V_F の増加に寄与する。共重合体化は、高分子鎖の規則性を乱し、充填を阻害する効果がある。

(ニ) 非常に剛直な高分子鎖、及び剛直でかさ高な高分子鎖は、均質な充填が起こりにくく、サイズのより大きなフリースペースホールの分率が大きい分布をとりやすい。たとえば、BPDA-DDBTポリイミド、mTrMPD及びpTeMPDから得られるポリイミドである。メチル置換基とベンゾフェノン基を有するポリイミドのUV光架橋は、よりサイズの大きなフリースペースホールを優先的に消失させると考えられる。

(ホ) パラ配向フェニレンに比べてメタ配向フェニレンの局所運動性は低い。結合軸回りの内部回転が、隣接するセグメントの協調運動を必要とするからである。また、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合は CF_3 基の立体障害のため隣接するフェニル環の局所運動性を制限する。一方、側鎖フェニル基の局所運動性は比較的高い。

(ヘ) 分子サイズの差の大きな H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系では、拡散選択性は高分子鎖の平均的な充填密度及びフリースペースホールの分布に強く依存する。局所運動性の効果も比較的大きいが、 V_F の非常に大きなポリイミドでは局所運動性の効果はあまり大きくない。UV光架橋は、大きな拡散係数を示すポリイミド膜の高分子鎖を架橋して、サイズの大きなフリースペースホールを優先的に消失させることで高い拡散選択性を示すと考えられる。

(ト) CO_2/CH_4 系は、拡散選択性に対する局所運動性とフリースペースホールの分布の寄与が相対的に高い。従って、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合やDDBTのように、高分子鎖の充填を適度に障害し V_F を増加させると同時に局所運動性を障害するような一次構造を導入すると、拡散選択性をあまり低下させずに CO_2 の拡散係数を増加させることができる。

(チ) 分子サイズと形状が似ている O_2/N_2 系では、拡散選択性の V_F 依存性は比較的小さく、他の因子の影響もかなり小さい。拡散選択性と拡散係数のトレードオフ関係は、一次構造によらずほぼ1つの相関線で表せ、 $\bar{D}_{\text{O}_2}$ の増加に伴う $\bar{D}$ 比の減少は小さい。分子サイズの差が小さな CO_2/N_2 系では、拡散選択性に対する影響はいずれの因子も小さい。拡散選択性よりも溶解度選択性の方が大きく、溶解度選択性の向上を目指すことでさらに性能の良い膜素材が得られる可能性がある。

(2) 溶解度及び溶解度選択性に対する一次構造の影響は、次のようである。

(イ) 10 atm付近の比較的高い圧力における溶解度は、 T_g の高いポリイミドほど、また大きな V_F を持つポリイミドほど、大きい傾向がある。

(ロ) 溶解度選択性に対する一次構造の影響は小さい。調べたポリイミドにおいて、 CO_2 に対する官能基であるカルボニル基及びスルホニル基濃度が大きく異なっても($5 \sim 15 \text{ mol cm}^{-3}$)、 CO_2/CH_4 系の溶解度選択性の差は約35%以下と小さかった。フェニルアミノ基は CO_2 の収着に対する官能基とはならない。 O_2/N_2 系の溶解度選択性は、いずれのポリイミドにおいても、1.3~1.5でほぼ一定であった。

参考文献

- 1) T. Kaneda, T. Katura, K. Nakagawa, M. Makino, and M. Horio, J. Appl. Polym. Sci., 32, 3133 (1986).
- 2) 柳下 宏, 中根 堯, 山本 芳美, 吉留 浩, 後藤幸平, 池田 弘治, 高分子論文集, 43, 795 (1986).
- 3) F. P. McCandless, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 470 (1972).
- 4) H. H. Hoehn, U. S. Patent 3,822,202 (1974); H. H. Hoehn, ACS Symp. Ser., 269, 81 (1985).
- 5) 中村明日丸, 高分子, 35, 1078 (1986).
- 6) G. F. Sykes and A. K. St. Clair, J. Appl. Polym. Sci., 32, 3725 (1986).
- 7) K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. P. Husk, J. Membr. Sci., 35, 217 (1987).
- 8) K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. P. Husk, Polym. Eng. Sci., 27, 211 (1987).
- 9) T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O'Brien, J. Membr. Sci., 37, 45 (1988).
- 10) W. J. Koros, G. K. Husk, S. M. Jordon, T. H. Kim, and H. H. Hoehn, Prog., Polym. Sci., 13, 339 (1988).
- 11) T. H. Kim, W. J. Koros, and G. R. Husk, Sep. Sci. Technol. 23, 1611 (1988).
- 12) S. A. Stern, Y. Mi, and H. Yamamoto, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 1887 (1989).
- 13) R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960, p.744.
- 14) A. Nakamura, Y. Kusuki, T. Harada, K. Nakagawa, and M. Kinouchi, The 1987 International Congress on Membranes and Membrane Process, Tokyo, 1987, p.560.
- 15) A. S. Michaels and H. J. Bixler, J. Polym. Sci., 50, 393, 413 (1961).
- 16) A. S. Michaels, W. R. Vieth, and J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 14 (1963).
- 17) W. J. Koros, A. H. Chan, and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 2, 165 (1977).

- 18) T. A. Barbari, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 26, 709, 729 (1988).
- 19) K. Okamoto, N. Tanihara, H. Watanabe, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, Y. Kusuki, and K. Nakagawa, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 30, 1223 (1992).
- 20) N. Muruganandam, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 1999 (1987).
- 21) Y. Maeda and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 1005 (1987).
- 22) H. Fujita, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 1 (1961).
- 23) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and T. kusuki, Polym. Prepr. Jpn., 37, 791 (1988).
- 24) Y. Maeda and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25, 957, 981 (1987).
- 25) G. Morel and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 10, 273 (1982).
- 26) F. R. Shue, R. T. Chern, V. T. Stannett, and H. B. Hopfenberg, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 26, 883 (1988).
- 27) W. J. Koros, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 23, 1611 (1985).
- 28) 野瀬、"高分子物性と分子構造"、長沢、山下編集、化学同人、京都、1973, p.74.
- 29) C. J. Lee, 20th International SAMPE Technical Conference 1988, p.13.
- 30) F. R. Sheu and R. T. Chern, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 1121 (1989).
- 31) R. R. Light and R. W. Seymour, Polym. Eng. Sci., 22, 857 (1982).
- 32) W. M. Lee, Polym. Eng. Sci., 20, 65 (1980).
- 33) D. R. Paul, J. Membr. Sci., 18, 75 (1984).
- 34) S. S. A. Pavlova, G. I. Timofeeva, and I. A. Ronova, J. Polym.
- 35) Y. Oishi, M. Ishida, M. Kakimoto, Y. Imai, and T. Kurosaki, Polym., Prepr. Jpn., 39, 797 (1990).
- 36) Y. Oishi, H. Takado, M. Yoneyama, M. Kakimoto, and Y. Imai, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28, 1763 (1990).
Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1175 (1980).
- 37) F. W. Harris, "Polyimides"(Eds. D. Wilson, H. D. Stenzenberger and P. M. Hergenrother), Chapman and Hall, New York, 1990, p.16.
- 38) J. E. Jolley and J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 80, 1050 (1958).

- 39) M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 46, 93 (1989).
- 40) A. F. Yee and S. A. Smith, Macromolecules, 14, 54 (1981).
- 41) H. Kita, Y. Yashiki, K. Tanaka, and K. Okamoto, Polym. Prepr. Jpn.,
- 42) M. Yoshikawa, T. Ezaki, K. Sanui, and N. Ogata, J. Appl. Polym. Sci., 35, 145 (1988).
- 43) R. A. Hayes, EP0 0241937 (1987); R. A. Hayes, U. S. Patent 4,717,393 (1988).
- 44) H. Yamamoto, Y. Mi, S. A. Stern, and A. K. St. Clair, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28, 2291 (1990)
- 45) Y. Kobayashi and T. Kasai, Proceeding of the 1990 International Congress on Membranes and Membrane Process, Chicago, 1990, p.1407. 41, 644 (1992).
- 46) A. A. Lin, V. R. Sastri, G. Tesoro, and A. Reiser, Macromolecules, 21, 1165 (1988).
- 47) V. L. Bell, B. L. Stump, and H. Gagar, J. Polym. Sci., 14, 2275 (1976).
- 48) 岡本健一、喜多英敏, 高分子加工, 41, 16 (1992).
- 49) 岡本健一, 繊維機械学会誌, 43, 501 (1990).
- 50) 坂口、川田、加藤, 高分子論文集, 43, 755 (1986).
- 51) Y. Sakaguchi, M. Tokai, H. Kawada, and Y. Kato, Polymer J., 20, 365 (1988).
- 52) Y. Sakaguchi, H. Kawada, and Y. Kato, Polymer J., 20, 785 (1988).
- 53) J. S. Chiou and D. R. Paul, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 2161 (1988).
- 54) A. J. Erb and D. R. Paul, J. Membr. Sci., 8, 11 (1981).
- 55) J. S. Machattie, W. J. Koros, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 29, 731 (1991).
- 56) A. C. Puleo, N. Muruganandam, and D. R. Paul, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 2385 (1989).
- 57) R. T. Chern, F. R. Sheu, L. Jia, V. T. Stannett, and H. B. Hopfenberg, J. Membr. Sci., 35, 103 (1987).
- 58) L. M. Robeson, J. Membr. Sci., 62, 165 (1991).
- 59) 風間伸吾、金田勉、坂下雅雄、化学工学協会第21回秋季大会講演要旨集、p.541 (1988).

- 60) 風間伸吾、住山芳行、松崎祐志、岡部和弘、真野弘、化学工学協会第25回
秋季大会講演要旨集、 p.96 (1992).
- 61) H. Nishide, M. Oyanagi, O. Okada, and E. Tsuchida, *Macromolecules*,
19, 494 (1986).
- 62) K. Okamoto, N. Umeo, S. Okamoto, K. Tanaka, and H. Kita, *Chem.*
Lett., in press.
- 63) M. Moe, W. J. Koros, H. H. Hoehn, and G. R. Husk, *J. Appl. Polym.*
Sci., 36, 1833 (1988).

第4章

陽電子消滅法により評価したポリイミド膜の 自由体積と気体透過性との相関

序

物質中に入射された陽電子は、物質中の構成原子と衝突を繰り返しながら熱エネルギーにまで減速した後、物質中の電子と対消滅し、 γ 線となる。このとき、直接電子と対消滅（自由消滅）するものの他に、一部の陽電子は電子1個と結合して中性粒子ポジトロニウム（ P_s ）を形成したのち対消滅する。¹⁾ ポジトロニウムは結合した陽電子と電子のスピンの向きが反対のパラーポジトロニウム（ $p-P_s$ ）と同じ向きのオルソーポジトロニウム（ $o-P_s$ ）に分けられる。 $p-P_s$ 及び $o-P_s$ の真空中での固有の寿命は、それぞれ、 0.125 ns 及び 140 ns である。 $p-P_s$ の固有の寿命は、陽電子の自由消滅よりも短いのので、物質中においてもほとんど固有の寿命で消滅する。 $o-P_s$ は物質中で周囲の電子の中から、陽電子と反対スピンを持つ電子を拾い出し対消滅（ピックオフ消滅）するために、物質中での寿命は固有の寿命よりも著しく短い。 $o-P_s$ は、その周囲の電子密度が小さいほど消滅速度が小さい（寿命が長い）ので、物質中の電子密度の低い部分、すなわち、空孔に存在する確率が高く、空孔に捕捉され、その空孔が大きいほど寿命が長い。従って、ピックオフ消滅の寿命は物質中の空孔の大きさの尺度になる。また、入射した陽電子のうち、 $o-P_s$ を形成後ピックオフ消滅するものの割合（ $o-P_s$ の強度）は、 $o-P_s$ がピックオフ消滅する空孔の濃度の尺度となる可能性がある。

近年、高分子の微細構造の研究に陽電子消滅法が応用され始めている。¹⁻⁶⁾ Jeanら¹⁾はエポキシ樹脂におけるピックオフ消滅の寿命及び強度の温度依存性及び圧力依存性を測定し、寿命からゴム状高分子マトリックス中の高分子鎖間隙、つまり、いわゆる“自由体積”孔の平均サイズを求め、強度がその濃度に比例するとして、体積膨張係数と圧縮係数から計算されるWLF式に基づく自由体積分率との相関を検討した。Hillら⁵⁾は、ポリカーボネートの等温緩和をピックオフ消滅の寿命と強度の変化により調べた。

ガラス状高分子で $o-P_s$ をプローブとして探る空孔は、本章4.1節で述べるように、凍結した高分子鎖間にあらかじめ存在する空隙、すなわち、フリースペースホールである。ガラス状高分子膜での気体の拡散はこのフリースペースホールの分率及び大きさ（サイズ）に強く依存している。従って、高分子膜の気体

透過物性と陽電子消滅法により評価される高分子のフリースペースとの関係は興味深い。Volkov⁷⁾らは種々の高分子中での気体の拡散係数と陽電子消滅法から得られる寿命パラメータとの相関を検討したが、定量的な結果は得られていない。第3章で述べたように、ポリイミドを含むガラス状高分子における気体分子の拡散係数はフリースペース分率 V_F と相関できるが、同時に、 V_F が同じでありながら拡散係数が大きく異なるものもあり、フリースペースホールのサイズの分布が異なるためと考えた。ピックオフ消滅の寿命と強度はフリースペースホールのサイズと濃度に関する情報を与えることが期待され、拡散係数との相関が注目される。

第4章では、種々のポリイミドにおける陽電子消滅寿命を測定した。4.1節では、6FDA系ポリイミドにおけるo-Psの寿命及び強度と拡散係数との相関を検討し、拡散係数が寿命から求めたフリースペースホールの平均体積とよく相関できることを示す。4.2節においては、PMDA及びBTDA系ポリイミドの場合、長寿命成分(o-Psのピックオフ消滅成分)が観測されないことを報告する。これらのポリイミドでは、PMDA及びBTDA部分の電子親和力が強いためo-Psの生成が阻害されることを、低分子モデル化合物を用いた実験の結果を用いて、スパー反応モデル^{8,9)}に基づいて説明する。

4. 1 節 陽電子消滅法により評価した自由体積と気体の拡散係数との相関

4. 1. 1 緒言

第3章において述べたように、ポリイミド膜における気体の拡散係数 $\bar{D}$ とフリースペース分率 V_F との間に次の関係がほぼ成立する。

$$\bar{D} = A_d R T \exp(-B_d/V_F) \quad (1)$$

しかし、 V_F が同じでありながら $\bar{D}$ が7倍も異なるポリイミドがある。これは、拡散係数が V_F だけでなくフリースペースホールのサイズとその分布にも依存するためと考えた。しかし、これは実験的には確かめられていない。

陽電子消滅(PA)法により得られる σ -P sの寿命及び強度(PA特性値)は、ガラス状高分子のフリースペースホールのサイズ及び分布に関する情報を与えると期待される。PA特性値とガラス状高分子中での気体の拡散係数との関係は興味深い。これまでに、このことに関する報告がわずかにあるが^{7,10)}、定量的な結果は得られていない。本研究ではポリイミドにおけるその相関について報告する。

Table 1. Physical Properties of Polymers Used in This Study

Code No.	Polymer	T_g °C	Density g cm ⁻³	V_F [-]	$\bar{D}_{CO_2}$ 10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹	$\bar{D}_{CH_4}$ 10 ⁻⁸ cm ² s ⁻¹
4B	6FDA-BAHF	305	1.480	0.182	8.1	0.66
4D	-pp'ODA	299	1.432	0.165	3.1	0.22
4F	-mp'ODA	260	1.438	0.162	1.3	0.092
4G	-APAP	260	1.361	0.163	2.2	0.14
4H	-DAN	383	1.422	0.178	7.7	0.52
4I	-pTeMPD	420	1.330	0.182	48	9.6
4J	-mTrMPD	377	1.352	0.182	54	9.9
4O	-BATPHF	234	1.484	0.190	5.7	0.49
4S	-pDiMPD	355	1.390	0.175	6.5	0.48
4T	-pPD	351	1.473	0.161	2.6	0.16
4U	-mPD	298	1.474	0.160	1.7	0.099
4V	-mMPD	335	1.416	0.176	6.2	0.42
4IU(75) ^{a)}		386	1.355	0.180	22	3.0
4IU(50) ^{a)}		355	1.395	0.172	10	1.1
4IU(25) ^{a)}		323	1.433	0.166	3.9	0.34
PBMA		34	1.051	0.164		
PSI		104	1.045	0.180		
PC		149	1.200	0.166		

a) Copolyimides from 6FDA with pTeMPD and mPD. The number in parentheses refers to feed ratio (mol%) of pTeMPD.

4. 1. 2 実験

試料

第3章で述べた6FDA系ポリイミド膜を用いた。第3章で得られた各ポリイミド膜における CO_2 と CH_4 の $\bar{D}$ 値を諸物性値とともにTable 1に示す。

PA寿命測定¹¹⁾

陽電子の寿命測定装置のブロック線図をFig. 1に示す。 γ 線を検出する2つのシンチレーターの間に、線源を挟んだ試料を置く。線源として用いた $^{22}\text{NaCl}$ は、陽電子の放出とほぼ同時に1.28 MeVの γ 線を放出する。これをスタート信号とし、対消滅により生じる0.51 MeVの消滅 γ 線をストップ信号として用いる。2つの信号の時間差を時間波高変換器と多重波高分析器の組合せにより分析し積算する。得られる寿命スペクトルの説明図をFig. 2に例示する。横軸のチャンネル数は時間 t [ns]に相当する。スペクトルは通常2~3個の指数関数とバックグラウンド(B. G.)の和で表せる。

$$P(t) = \sum_{i=1}^{2\sim 3} \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t) + \text{B. G.} \quad (2)$$

すなわち2~3個の消滅機構に分けられる。パラメータ λ_i は消滅速度であり、その逆数が寿命 τ_i [ns]である。 I_i は i 成分の強度(入射した陽電子のうち i 成分の機構で消滅するものの割合) [%]である。得られるスペクトルは分解能曲線が畳み込まれている。Fig. 2の場合、破線のように3つの寿命成分に分けることができる。寿命の短い方から、 p -PSの固有の消滅(τ_1 , I_1)、陽電子の自由消滅(τ_2 , I_2)、及び o -PSのピックオフ消滅(τ_3 , I_3)に対応する。

全てのPA寿命測定は日本原子力研究所の大学開放研究室において行った。線源は $25\mu\text{Ci}$ の $^{22}\text{NaCl}$ を薄いニッケル箔(2.8mgcm^{-2} の厚み、 $0.5\times 0.5\text{cm}^2$)にはさんだものを用いた。 $20\sim 100\mu\text{m}$ の厚みで $1\times 1\text{cm}^2$ の膜を、厚みが1mm以上になるように束ねて、2つの束で線源をはさみ、ガラス管に入れた。そのサンプル管を減圧にし、室温(297 K)においてPAの寿命を測定した。全カウント数が100万以上になるまで測定した。得られたスペクトルを解析プログラム「PATFIT」¹²⁾を用いて、3成分に分けて解析した。

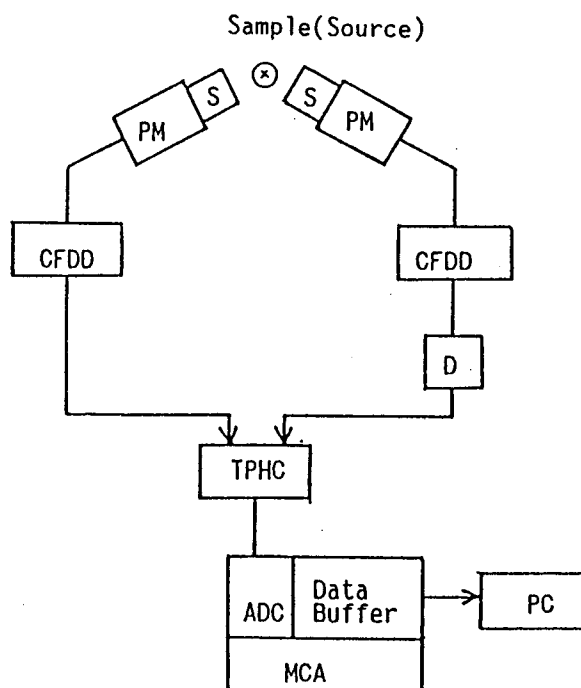


Fig.1 Block diagram of positron annihilation lifetime spectrometer.

S: Scintillator, PM: Photomultiplier, CFDD: Constant fraction differential discriminator, D: Delay, TPHC: Time-to-pulse height converter, MCA: Multi-channel analyzer, PC: Personal computer.

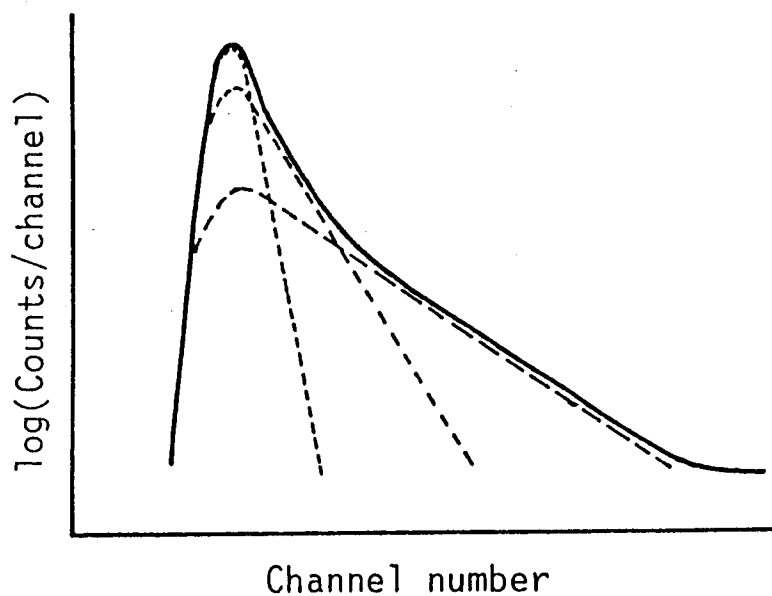


Fig.2 Illustration of positron annihilation lifetime spectra.

4. 1. 3 結果と考察

典型的なPAの寿命スペクトルをFig. 3に示す。本研究で調べたポリイミドでは、寿命の短い方の2つの成分は、 $\tau_1 = 0.1 \sim 0.2$ ns、 $I_1 = 19 \sim 32\%$ 、 $\tau_2 = 0.43 \sim 0.49$ ns、 $I_2 = 53 \sim 62\%$ であった。それぞれ、p-Psの固有の消滅と陽電子の自由消滅に帰属される。長寿命成分のデータ

(τ_3 及び I_3)をTable 2に示す。

PA法は表面特性の解析に用いられることもある。¹³⁾ 膜の表面が陽電子とPsのトラップサイトとして作用する場合がある。表面の影響を避けるために、できるだけ厚い膜を用いた方がよいが、本研究では収着及び透過実験に用いたものと同じ条件の試料を測定するために比較的薄い膜(20~100 μ m)を用いた。Table 3に5種類の高分子の τ_3 及び I_3 に対する膜厚の影響を示す。ポリ(n-ブチルメタクリレート)(PBMA)、ポリスチレン(PSt)、及びビスフェノールAポリカーボネート(PC)において、100 μ m以下の膜厚の膜と2~3 mmの膜^{5, 6, 14)}の間で、 τ_3 及び I_3 値の実質的な差はなかった。ポリイミドにおいて、

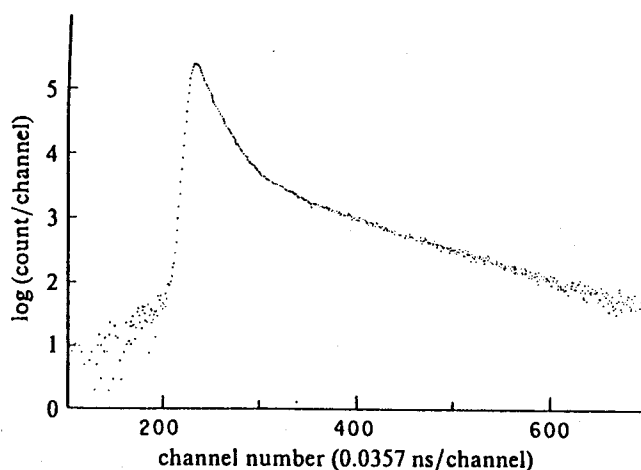


Fig. 3. Typical PA lifetime spectrum for 6FDA-pPD polyimide (after background subtraction).

Table 2. PA Properties of Polymers Used in This Study

Polymers	τ_3 ns	I_3 %	R nm	$v_{h,Ps}$ nm ³	$v_{h,Ps}I_3$ nm ³ %
4B	2.98	17.1	0.362	0.198	3.39
4D	2.40	9.37	0.319	0.136	1.27
4F	2.40	7.72	0.319	0.136	1.05
4G	2.47	12.7	0.325	0.143	1.82
4H	2.84	9.62	0.352	0.183	1.76
4I	3.94	17.6	0.420	0.310	5.46
4J	3.63	15.9	0.403	0.273	4.33
4O	2.68	16.5	0.340	0.165	2.72
4S	3.15	14.3	0.373	0.217	3.10
4T	2.72	10.9	0.343	0.169	1.84
4U	2.57	7.88	0.332	0.153	1.21
4V	2.80	11.3	0.349	0.178	2.01
4IU(75)	3.32	15.5	0.384	0.236	3.66
4IU(50)	3.15	15.2	0.373	0.217	3.29
4IU(25)	2.71	11.1	0.343	0.168	1.86
PBMA	2.34	29.1	0.314	0.130	3.79
PSt	2.10	35.1	0.294	0.106	3.72
PC	2.07	29.0	0.291	0.103	2.99

Table 3. Effect of Sample Thickness on PA Properties

Polymers	Thickness μ m	τ_3 ns	I_3 %	$\tau_3 I_3$ ns %
4H	60	2.87	8.83	25.3
	25	2.81	9.74	27.4
	25	2.86	9.49	27.1
4J	133	3.61	13.8	49.8
	30	3.62	15.8	57.2
	30	3.64	15.9	57.9
PBMA	2000	2.16	28	60
	100	2.34	29.1	68.1
PSt	3200	2.05	33.0	67.7
	36	2.10	35.1	73.7
PC	3000	2.12	29.0	61.5
	55	2.07	29.0	60.0

τ_3 は厚い膜と薄い膜の間で、実験誤差の範囲内で同じであったが、 I_3 は薄い膜の方が少し大きかった。もしo-Psの生成に対する表面相の効果があるとすれば、 I_3 だけでなく τ_3 も影響を受け、 τ_3 はかなり大きくなるはずである。しかし、Table 3の結果はそうではなかった。 I_3 の若干の差は膜の微細構造のわずかな差によるのかもしれない。本研究で得られたPAデータは膜のバルクの物性を反映していると結論できる。

Fig. 4に6FDA系ポリイミドでの τ_3 対 I_3 のプロットを示す。大きな τ_3 を持つ

ポリイミドは大きな I_3 を持つ傾向があった。6FDA系ポリイミドは他のガラス状高分子^{5,6,14})に比べて大きな τ_3 と小さな I_3 を示した。

ΔR の厚みの電子層をもつ半径 R_0 の球形の無限ポテンシャル井戸の中にポジトロニウムが存在するような量子力学モデルを仮定することにより、 τ_3 [ns]と空孔の平均半径 $R (=R_0 - \Delta R)$ [nm]との間に次のような相関式が得られている。^{15,16)}

$$\tau_3^{-1} = 2 \left[1 - (R/R_0) + \{1/(2\pi)\} \sin(2\pi R/R_0) \right],$$

$$R_0 = R + \Delta R, \Delta R = 0.166 \text{ nm} \quad (3)$$

o-Psにより探る空孔の平均体積、 $v_{h,ps} = (4/3)\pi R^3$ を τ_3 値から(3)式により計算し、Table 2に示す。調べた6FDA系ポリイミドの R は4Dの0.319 nm ($v_{h,ps} = 0.136 \text{ nm}^3$)から4Iの0.420 nm ($v_{h,ps} = 0.310 \text{ nm}^3$)まで変化した。これらは、PBMA (0.314 nm)、PS (0.294 nm)、及びPC (0.291 nm)などポリイミド以外のガラス状高分子の値に比べてかなり大きかった。

o-Psで探る空孔が凍結した高分子鎖間にあらかじめ存在する空隙であるのか、それともPsのまわりに形成されるバブルであるのかという問題がある。小林ら¹⁷⁾は最近、Psバブルがガラス状高分子においても液体中と同じように存在

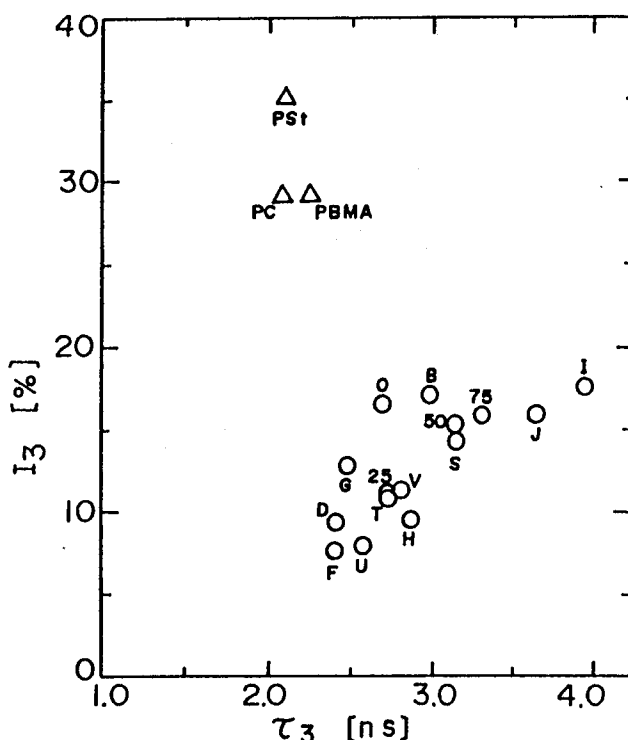


Fig. 4. Plots of I_3 versus τ_3 for 6FDA-based polyimides and three glassy non-imide polymers. The symbols are the same as in Table 1.

すると報告した。一方、伊藤、岡本ら¹⁸⁾はゴム状高分子ポリエチレンでは、ベンゼンなどの蒸気収着により τ_3 と I_3 が増加するのに対して、ガラス状高分子 6FDA-mTrMPD ポリイミドでは、蒸気収着に伴い τ_3 と I_3 が減少する事実から、o-Psで探る空孔は前者の場合であると報告している。かなり高いTgを持つポリイミドの方が、より低いTgを持つ他のガラス状高分子よりも大きな τ_3 を示すという事実も、Psバブルではないことを支持する。o-Psで探る空孔はあらかじめ存在する高分子鎖間隙であると考えられるので、以後o-Psで探るフリースペースホールと呼ぶことにする。

Fig. 5 (a) 及び (b) に、 V_F に対する $v_{h,Ps}$ 及び $v_{h,Ps} I_3$ のプロットを示す。大きな V_F を持つポリイミドほど大きな $v_{h,Ps}$ 及び $v_{h,Ps} I_3$ を有するというおおまかな傾向はあるが、データ点はかなりばらついている。

Fig. 6 及び 7 に、それぞれ、 $v_{h,Ps}$ 及び I_3 に対する CO_2 と CH_4 の $\log \bar{D}$ のプロットを示す。 $\log \bar{D}$ と $v_{h,Ps}$ との間にはっきりした相関がみられる。 $\log \bar{D}$ と I_3 との間にも粗い相関がある。

3. 3節で述べたように、6FDA-pTeMPD (4I) 及び -mTrMPD ポリイミド (4J) は V_F が同じ 6FDA-BAHF ポリイミド (4B) に比べて、6~7 倍大きな $\bar{D}_{CO_2}$ 及び 15 倍大きな $\bar{D}_{CH_4}$ を示す。4I 及び 4J の $v_{h,Ps}$ は、4B に比べて、それぞれ 57% 及び 38% 大きかった。これらのポリイミドの間で I_3 の差はむしろ小さかった。4I 及び 4J の大きな拡散係数は大きな $v_{h,Ps}$ のためである。これは Fig. 8 に示すようなフリースペースホールのサイズの分布を考えることにより説明できる。同じ V_F を持ち、異なる分布を持つ2つの高分子を考える。Fig. 8 では、フリースペースホールの平均体積が Polymer-1 の方が Polymer-2 よりも大きい場合を示す。分布曲線の下面積は V_F を表す。気体分子が通過できる大きさのフリースペースホールのみがその分子の拡散に寄与できる。 CO_2 と CH_4 の拡散の有効直径は、各々、0.35 nm 及び 0.38 nm である。従って、 $v_h = 0.029 \text{ nm}^3$ よりも大きなフリースペースホールがこれらの気体の拡散に寄与できる。そのようなフリースペースホールの体積分率 ($V_{F,dif}$) は、分布曲線の下面積の臨界体積よりも大きな部分の面積で表される。Polymer-1 は Polymer-2 よりも大きな $V_{F,dif}$ を持つので、 $\bar{D}$ は大きいはずである。o-Ps は、 $v_h = 0.033 \text{ nm}^3$ ($R = 0.2 \text{ nm}$) よりも大きなフリースペースホールにトラップされ消滅するので $v_{h,Ps}$ も Polymer-1 の方がより大きい。従って、 V_F の差が小さい場合、 $v_{h,Ps}$ は気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの体積分率と相関があると考えられる。このため、 $v_{h,Ps}$ と拡散係数との間に相関が見られたと考えられる。Fig. 6 から、4J 及び 4I は 4B に比べ

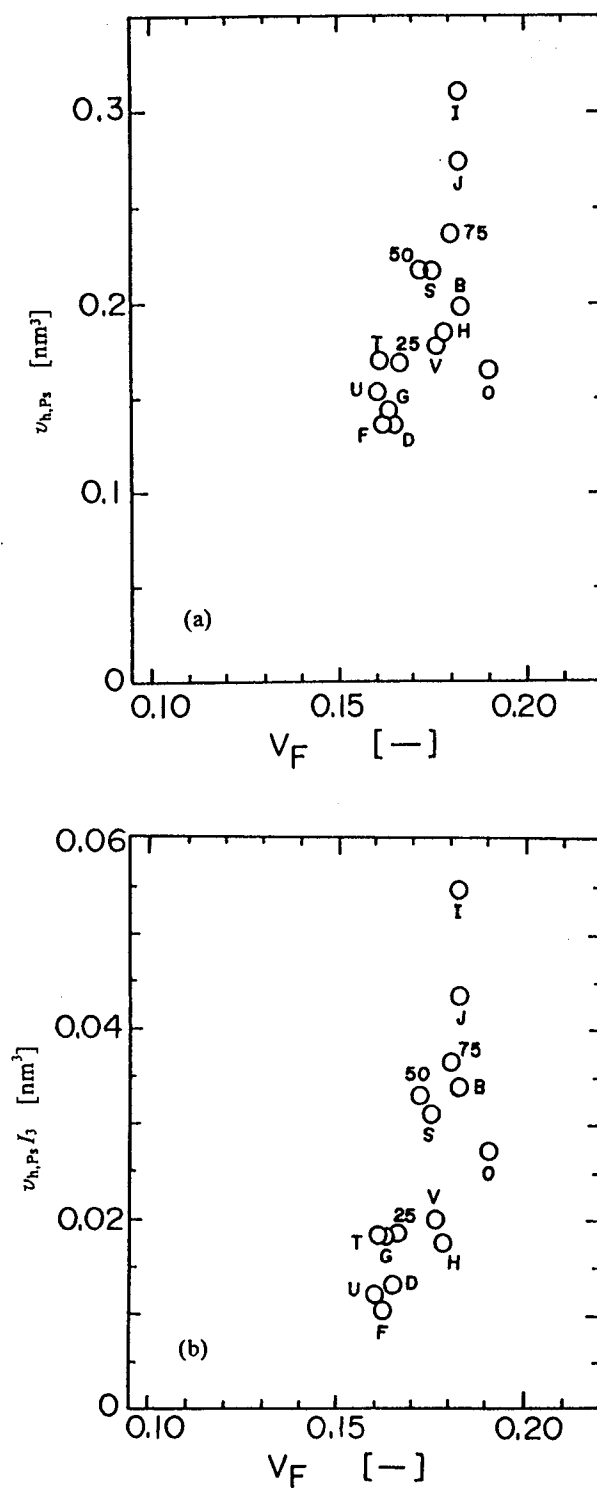


Fig. 5. Plots of $v_{h,Ps}$ (a) and $v_{h,Ps} I_3$ (b) versus V_F for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table I.

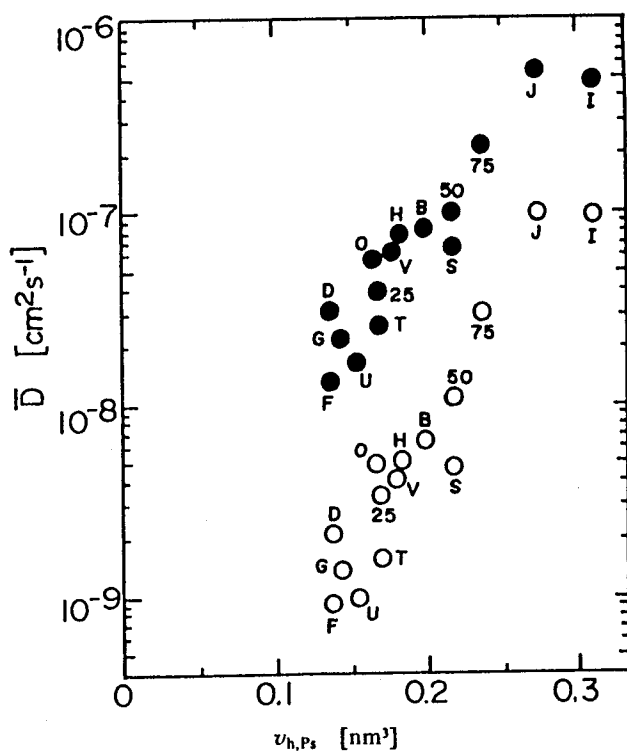


Fig. 6. Plots of $\log \bar{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (○) versus v_{h, P_s} for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

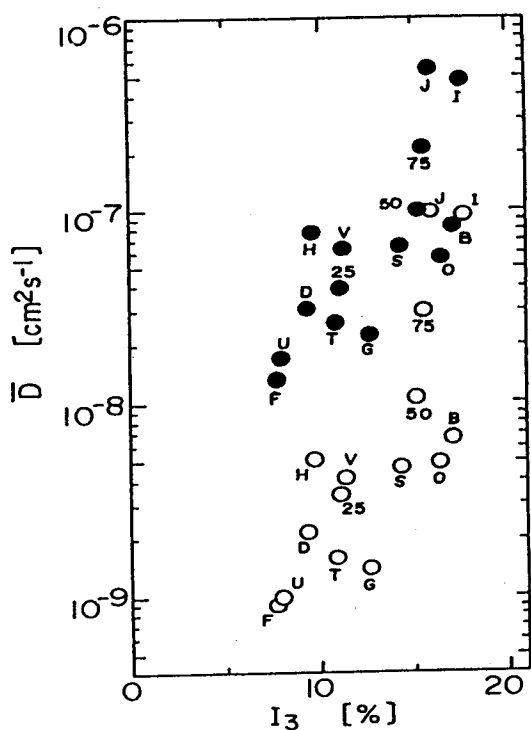


Fig. 7. Plots of $\log \bar{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (○) versus T_g for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

て気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの体積分率が大きいために大きな拡散係数を示すと言える。

Volkovら^{7,19)}はいくつかのガラス状高分子に対して $\log D$ と τ_3^{-1} との間に相関があるが、 $\log D$ と $(\tau_3 I_3)^{-1}$ の間には相関はないことを報告した。小林ら¹⁷⁾も D と τ_3 の相関を報告した。6FDA系ポリイミドにおいて観測された $\log \bar{D}$ と $v_{h,Ps}$ との明確な相関はBPDA系ポリイミドのもの²⁰⁾と同じであった。弱い高分子鎖間力、かさ高な置換基、そしてねじれた構造など高分子鎖の化学構造が高分子鎖のルーズな充填を生じがちであり、その結果大きなフリースペースホールが生ずる。従って、大きな $v_{h,Ps}$ をもつ高分子がより大きな $\bar{D}$ を持つことは当然である。しかし、 $\log \bar{D}$ が V_F よりも $v_{h,Ps}$ とより良く相関付けられるという事実は、 $v_{h,Ps}$ と $\bar{D}$ とのより直接的な、そしてより本質的な関係が存在していることを示唆しているかもしれない。

o-Psで探るフリースペースホールの体積分率 $V_{F,Ps}$ は、 $v_{h,Ps}$ とo-Psを収容できるフリースペースホールの数、 $C_{h,Ps}$ 、の積で与えられる。いくつかの高分子において、 I_3 が $C_{h,Ps}$ に比例していると考えられている。¹⁻³⁾ 6FDA系ポリイミドでは

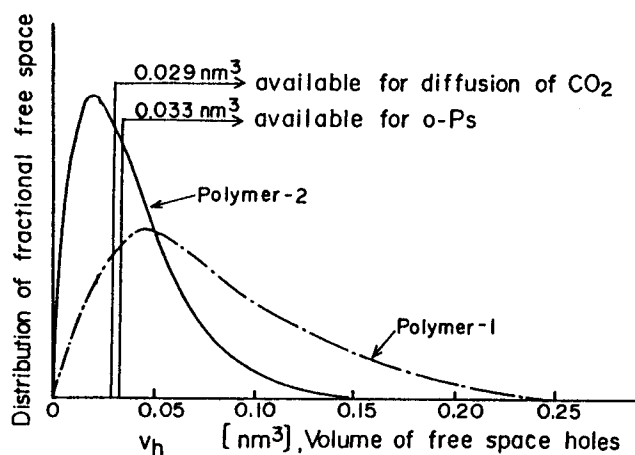


Fig. 8. Model of distribution of free space holes and relation between the free space holes available for penetrants and o-Ps.

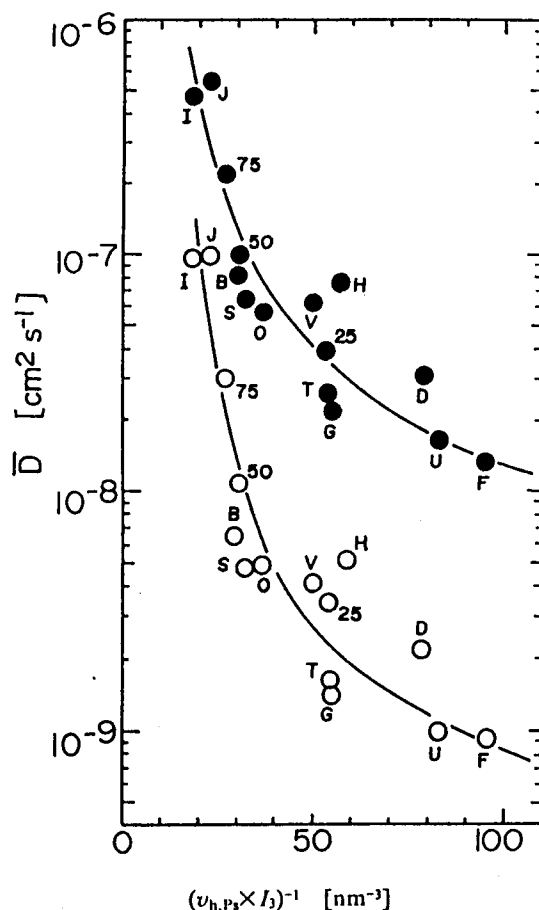


Fig. 9. Plots of $\log \bar{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (○) versus $(v_{h,Ps} I_3)^{-1}$ for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table I.

I_3 が τ_3 及び $\log \bar{v}$ と粗く相関付けられた。6FDA系ポリイミドにおいて、 I_3 が $C_{h,Ps}$ の尺度になるかどうかは明かでないが、本研究では試験的に、 $v_{h,Ps} I_3$ を $V_{F,Ps}$ の尺度として用いた。Fig. 9において $(v_{h,Ps} I_3)^{-1}$ に対して $\log \bar{v}$ をプロットした。 $\log \bar{v}$ と $(v_{h,Ps} I_3)^{-1}$ との間にかなり良い相関がみられる。これは、少なくとも似たような化学構造の一連の高分子においては、 I_3 が $C_{h,Ps}$ の尺度として用いることができることを意味する。 $\bar{v}$ が V_F よりも $v_{h,Ps} I_3$ すなわち $V_{F,Ps}$ と相関できたことは、Fig. 8からわかるように、 $V_{F,dif}$ が V_F よりも $V_{F,Ps}$ に近いということから理解できる。上述したように V_F と $v_{h,Ps}$ 及び $v_{h,Ps} I_3$ との相関があまり良くない。これはフリースペースホールのサイズの分布が高分子によって違うためである。

4. 1. 4 結言

6FDA系ポリイミドにおけるPA寿命を測定し、 τ_3 及び I_3 と気体の拡散係数との相関を検討した。

(1) 6FDA系ポリイミドにおいてo-Psで探る空孔はPsバブルではなく、あらかじめ存在している高分子鎖間隙(フリースペースホール)と考えられる。

(2) 気体の拡散には、その気体分子のサイズよりも大きなサイズのフリースペースホールが寄与すると考えられる。o-Psで探るフリースペースホールの平均体積 $v_{h,Ps}$ と拡散係数との間に明確な相関があった。これは、 V_F の大きさにあまり差がない場合、 $v_{h,Ps}$ と気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの体積分率との間に相関があるためと考えられる。

(3) 6FDA-pTEMPD及び6FDA-mTrMPDポリイミドは、 V_F が同じ6FDA-BAHFポリイミドよりも $\bar{v}$ が数倍大きい、これは $v_{h,Ps}$ の差が示すように、気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの体積分率が後者の方が大きいからであると説明することができた。

4. 2 節 ポリイミド膜におけるポジトロニウムの生成

4. 2. 1 緒言

物質中に入射された陽電子のポジトロニウム形成はスパー反応モデルで説明されている。^{2, 3)} スパーとは高エネルギー荷電粒子が物質中を通過するとき、その飛跡に沿ってつくられるイオン化や励起された領域をいう。陽電子源として用いられる²²NaCl から放出される陽電子は、0. 545 MeV のエネルギーを持ち、物質中に入射されると、スパーを形成しながら熱エネルギーまで減速し、自らがつくった最終スパー内で停止する。この中にはイオン化でたたき出された電子があり、陽電子はこの電子と結合してポジトロニウムを形成すると考えられている。



(4) 式の反応はスパー内で起こる種々の過程と競合する。電子と親イオンとの再結合 ((5) 式)、電子のスパー内からの逃散 ((6) 式) は全ての物質に共通の競合過程である。



上付^{*}は励起状態を表す。物質によっては、電子捕獲反応も考えられる。



(5) ~ (7) はポジトロニウムの生成 ((4) 式) を阻害する。

種々のポリイミドの陽電子消滅 (PA) 寿命を測定したところ、長寿命成分 (o-Ps の消滅に帰属される) を持つものと持たないものに分けられた。4. 2 節ではその理由をスパー反応モデルに基づいて説明する。

4. 2. 2 実験

用いたポリイミド膜は第2章及び第3章で述べた方法により合成及び製膜した。膜厚は20~200 μ mである。モデル化合物の低分子イミドを、PMDA、BPDA、BTDA及び6FDAの各酸無水物とn-ブチルアミンから合成した (それぞれ、PMDA-BA、BPDA-BA、BTDA-BA、及び6FDA-BAと表す)。ジメチルホルムアミドに酸無水物を溶かし、攪拌しながら等モル量のn-ブチルアミンを加え、120℃で1時間攪拌した後、3倍モル量の無水酢酸を加え2時間攪拌した。反応溶液を蒸留水に投入し、析出した低分子イミドを回収し、リグロインあるいはn-ヘキサンで再結晶した。赤外吸収スペクトル法及び元素分析により生成物が目的の化合物であることを確認した。化学構造をFig. 10に示す。

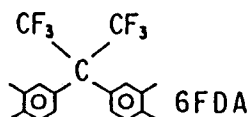
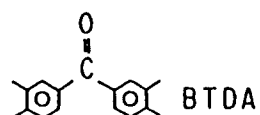
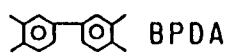
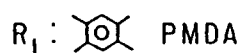
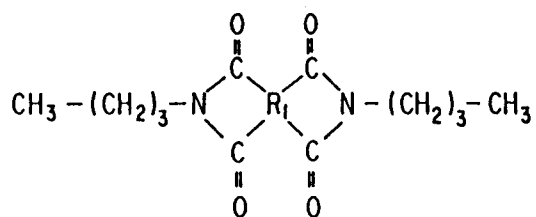


Fig. 10 Chemical structure of monomeric imide compounds.

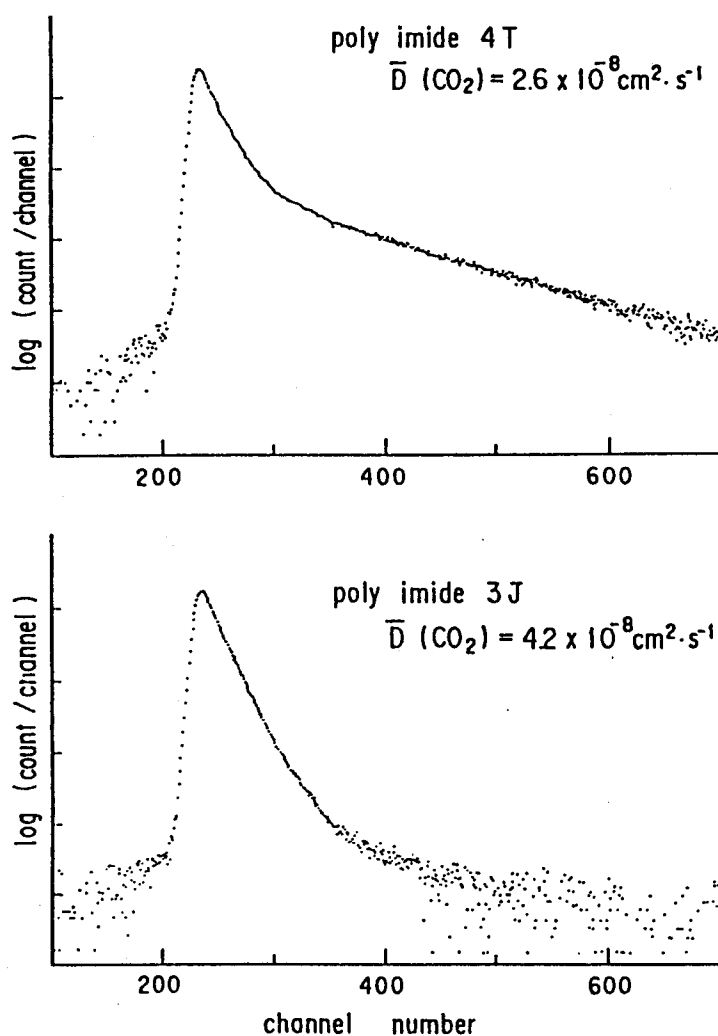


Fig. 11 An example of PA spectra for 6FDA-pPD(4T) and BTDA-mTrMPD(3J) polyimides.

ポリイミド膜におけるPA寿命測定は、4.1節で述べた装置と方法により行った。

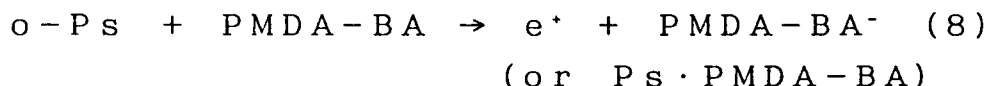
モデル化合物のPA特性値に及ぼす効果をベンゼン溶液を用いて調べた。所定の濃度のモデル化合物を溶解したベンゼン溶液をガラス管に入れ、密封した線源を溶液中に入れ、2つのシンチレーターの間に置き、PA寿命測定を行った。酸無水物及びモデル化合物の還元電位を0.1Mのテトラエチルアンモニウム テトラフルオロボレート (TEABF₄) を含むDMF溶液において測定した。

4.2.3 結果

例として、6FDA-pPDポリイミド(4T)とBTDA-mTrMPDポリイミド(3J)の寿命スペクトルをFig. 11に示す。4Tは長寿命成分を持っていたが、3Jの長寿命成分は非常に小さかった。4Tと3JにおけるCO₂の拡散係数は、それぞれ、 2.6×10^{-8} と $4.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、3Jが長寿命成分を持たないのはPsを収容できるフリースペース・ホールを持たないためとは考えられない。

Table 4にポリイミドのo-Ps成分の寿命パラメータ(寿命 τ_3 及び強度 I_3)値を示す。明かに、BPDA系及び6FDA系ポリイミドは長寿命成分を有するが、PMDA系及びBTDA系ポリイミドはそれを持たないか、あるいは I_3 が非常に小さかった。さらに、長寿命成分が観測されたPMDA系及びBTDA系ポリイミドの τ_3 は6FDA系及びBPDA系ポリイミドよりも小さかった。この分類はジアミンの種類にはほとんど依存しない。

Fig. 12に、ベンゼン溶液中での寿命パラメータのモデル化合物濃度に対する依存性を示す。 λ_3 は τ_3 の逆数で、o-Psの消滅速度を表す。Fig. 12(b)から明らかなように、PMDA-BAとBTDA-BAはPsの生成を強く抑制した。その効果はPs生成の抑制剤としてよく知られているCCl₄に匹敵する。^{2,21)} CCl₄は寿命を縮める効果(クエンチング効果)は示さないが、Fig. 12(a)のように、PMDA-BA及びBTDA-BAはクエンチング効果を示した。直線の傾きは次のクエンチング反応の反応速度定数 k_q に相当する。



$$\lambda_3 = \lambda_p + k_q [Q] \quad (9)$$

ここで、 λ_p はピックアップ消滅速度、 $[Q]$ はクエンチング剤濃度を表す。

PMDA-BA及びBTDA-BAに対する k_q は、それぞれ、 14.5 及び $4.0 \text{ M}^{-1} \text{ ns}^{-1}$ であった。これらの値は、他の強いPs受容体のベンゼン中

Table 4 Results of PA lifetime measurements for various polyimides.

Code No.	Polyimides	V_F [-]	τ_3 [ns]	I_3 [%]
1A	PMDA-BAPHF	0.165	1	0.5
1D	PMDA-pp'ODA	0.129	-	-
1F	PMDA-mp'ODA	0.122	-	-
1O	PMDA-BATPHF	0.182	-	-
2A	BPDA-BAPHF	0.158	2.09	3
2B	BPDA-BAHF	0.157	2.67	11.7
2D	BPDA-pp'ODA	0.121	2.52	0.5
2G	BPDA-APAP	0.131	1.79	2.3
2J	BPDA-mTrMPD	0.155	3.16	10.0
2O	BPDA-BATPHF	0.177	2.34	6.3
3A	BTDA-BAPHF	0.163	-	-
3B	BTDA-BAHF	0.153	1.75	0.8
3D	BTDA-pp'ODA	0.124	-	-
3J	BTDA-mTrMPD	0.131	1.98	1
3O	BTDA-BATPHF	0.170	1.53	0.5
4B	6FDA-BAPHF	0.182	2.98	17.1
4D	6FDA-pp'ODA	0.165	2.40	9.4
4F	6FDA-mp'ODA	0.162	2.40	7.7
4G	6FDA-APAP	0.163	2.47	12.7
4I	6FDA-pTeMPD	0.182	3.94	17.6
4J	6FDA-mTrMPD	0.182	3.63	15.9
4O	6FDA-BATPHF	0.190	2.68	16.5
4S	6FDA-pDiMPD	0.175	3.15	14.3
4T	6FDA-PPD	0.161	2.72	10.9
4U	6FDA-mPD	0.160	2.57	7.9
4V	6FDA-mMPD	0.176	2.80	11.3

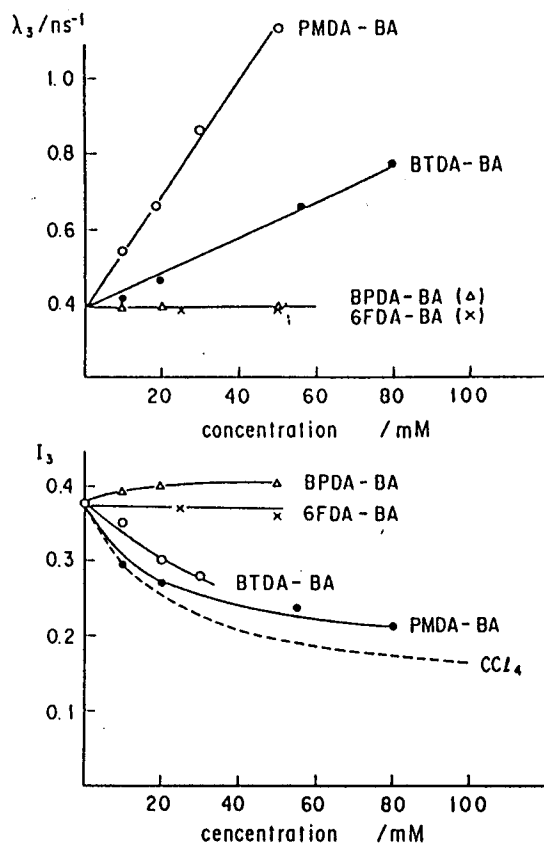


Fig. 12 Results of PA lifetime measurement in benzene solutions of monomeric imido compounds.

での値と同じくらいであった：テトラシアノエチレンは3.9、ニトロベンゼンは2.7、²²⁾ニトロアントラセンは9.2²³⁾。PMDA-BA及びBTDA-BAは強いP s受容体であることがわかる。

BPDA-BA及び6FDA-BAは抑制効果もクエンチング効果も示さなかった。BPDA-BAは I_3 を若干増加させる効果を示した。

4. 2. 4 考察

PMDA-ODAポリイミドと同じ化学構造のKapton膜では長寿命成分が観測されないことはよく知られている。しかし、その理由は明かではなかった。

Table 4は、長寿命成分を持つか持たないかが酸無水物の種類に依存していることを示す。酸無水物部分の電子受容性を見積ってみる。酸無水物の電子親和力EAはPMDAが1.90 eV、BPDAが1.38 eV、そしてBTDAが1.55 eVである。²⁴⁾ 6FDAの値は知られていない。各酸無水物の0.1 M TEABF₃/DMF溶液における第1還元電位 E_{01} を測定した。

Fig. 13に示すように、EAが既知の3つの酸無水物において、EAと E_{p1} とは直線関係にあった。その相関と E_{p1} の値から6FDAのEAは1.39 eVと見積られた。酸無水物のEAは次の順であった。

$$\text{PMDA} > \text{BTDA} > \text{BPDA} \approx 6\text{FDA} \quad (10)$$

これはPMDA系及びBTDA系ポリイミドはPsの生成がほとんど観測されず、BPDA系及び6FDA系ポリイミドでは観測されるという事実と一致する。酸無水物部分の電子受容性はPsの生成確率を決める重要な因子のようである。

モデル化合物の E_{p1} もDMF中で測定した。酸無水物において得られたEAと E_{p1} との相関から、

Fig. 13のように、モデル化合物のEAを見積った。その大きさの順序は(10)式と同じであった。

Fig. 12に示すPMDA-BA及びBTDA-BAの濃度の増加に伴う I_3 の減少は、スーパー反応モデル^{2,3)}により説明できる。Ps生成の(4)式は最終スパー内で(5)~(7)式の反応と競合している。

電子親和性の強いPMDA-BA及

びBTDA-BAはPsの前駆体であるはじき出された電子を安定に捕獲する((7)式)ために、Psの生成((4)式)を抑制すると考えられる。

BPDA-BAの I_3 の増加は「反再結合効果」^{2,25,26)}で説明できる。すなわち、BPDA-BAの電子受容性はPMDA-BA及びBTDA-BAよりも小さい。BPDA-BAは浅い電子トラップとして作用してアニオンを形成し、陽電子がアニオンから電子をピックアップしてPsを生成するために、(5)式で表した電子の親イオンとの再結合を抑制し、その結果Psの生成確率が若干増加すると説明できる。しかし、6FDA-BAはBPDA-BAよりもわずかに電子親和力強いが、Psの生成と寿命に影響を与えていない。6FDA-BAの実際の電子親和力は見積った値より小さいのかもしれない。

ポリイミドのPMDA及びBTDA残基も同じように強い電子受容体として作

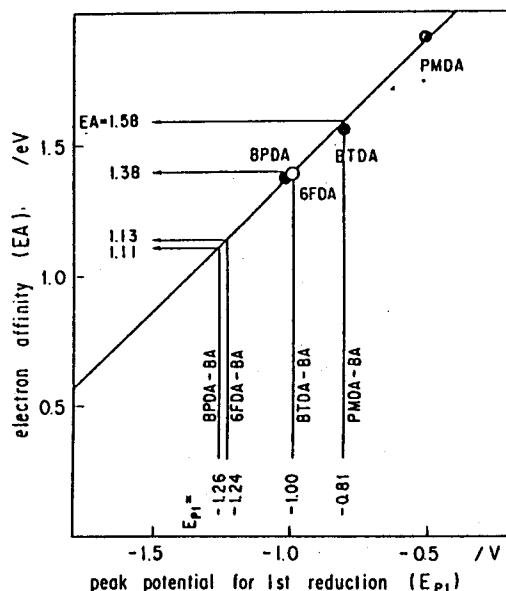


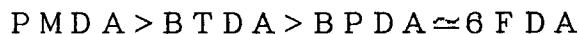
Fig. 13 Plots of electron affinity (EA) versus peak potential for 1st reduction (E_{p1}) in 0.1M TEABF₄/DMF. (●) is the reported values²⁴⁾ for PMDA, BTDA, and BPDA. From the linear relationship, EA for 6FDA is estimated as marked by (○). Using the same relationship, EA of model compounds is estimated from the measured E_{p1} value as written in the figure.

用するものと考えられる。従って、ポリイミドにおけるP sの生成は酸無水物の電子受容性に依存していると考えられる。PMDA-BA及びBTDA-BAは、(5)式のようなP sのクエンチング効果も示した。ポリイミドにおいては酸無水物部分の濃度が非常に高いので、P s生成の抑制効果とクエンチング効果に分けることはできない。しかし、少量のP s生成を示すPMDA系及びBTDA系ポリイミドの τ_3 は小さかった。ポリイミドにおいても両方の効果が起きていると考えられる。

4. 2. 5 結言

(1) ポリイミドにおけるPA寿命測定において、酸無水物がPMDAとBTDA系ポリイミドにおいては、o-P sのピックアップ消滅に由来する長寿命成分がほとんど見られないことを見出した。一方、BPDA及び6FDA系ポリイミドは I_3 が20%程度までの値となる長寿命成分を示す。

(2) 酸無水物及び低分子イミドの電子親和力は次の順であった。



(3) 低分子イミドのうちPMDA-BA及びBTDA-BAは、その大きな電子親和力のためスパー内の電子を強く捕獲し、P sの生成を抑制することがわかった。BPDA-BA及び6FDA-BAは抑制効果を示さなかった。

(4) PMDA-BA及びBTDA-BAは、o-P sに対し強いクエンチング効果も示すことがわかった。

(5) PMDA系及びBTDA系ポリイミド膜においてP sの生成がほとんど観測されないのは、電子親和力が大きなPMDA及びBTDA部分がスパー内の電子を強く捕獲することによりo-P sの生成を妨げるからであることを明らかにした。

結論

6FDA系ポリイミドにおいてPA寿命測定を行い、o-Psの寿命 τ_3 及びその強度 I_3 とCO₂及びCH₄の濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ との相関を検討した。

ガラス状高分子膜では、o-Psで探る空孔はあらかじめ存在する高分子鎖間隙（フリースペースホール）であり、 τ_3 から算出される平均体積 $v_{h,ps}$ はフリースペースホールの平均サイズの尺度になると考えられる。 I_3 がo-Psをトラップするフリースペースホールの濃度に比例すると考えれば、 $v_{h,ps}$ と I_3 との積はo-Psをトラップするフリースペースホールの体積分率 $V_{F,ps}$ の尺度となる。一方、Bondiの方法により求めたフリースペース分率 V_F は、全てのサイズのフリースペースホールの体積分率を表す。 $\bar{D}$ と $(v_{h,ps} I_3)^{-1}$ との相関は $\bar{D}$ と V_F^{-1} との相関よりも良かった。これは、気体分子の拡散には全てのサイズのフリースペースホールが利用されるのではなく、気体分子のサイズよりも大きなサイズのものが利用されるはずであり、その体積分率 $V_{F,dif}$ が V_F よりも $V_{F,ps}$ に近いためである。同じ V_F 値を持つ6FDA-mTrMPD及び6FDA-pTeMPDポリイミドと6FDA-BAHFポリイミドの大きな $\bar{D}$ の差は、 $v_{h,ps}$ の差で説明できる。すなわち、 $v_{h,ps}$ の値が大きな前者のポリイミドの方が後者のポリイミドに比べて、フリースペースホールの分布がより大きなサイズの方に広がっていることを示唆し、後者の方が気体の拡散に寄与できるサイズのフリースペースホールの割合が大きいためであると考えられる。これらのことは、 $\bar{D}$ が平均的な充填密度だけでなく、フリースペースホールのサイズの分布にも依存することを実証している。また、 $\bar{D}$ と $v_{h,ps}$ との相関は、 $\bar{D}$ と $v_{h,ps} I_3$ との相関よりも良い。このことは、 $v_{h,ps}$ と $\bar{D}$ とのより本質的な関係を示唆していると思われる。

PMDA系及びBTDA系ポリイミドにおいては、Psの生成が抑制される。PMDA及びBTDA部分の電子受容性が大きいので、陽電子の最終スパー内の電子を強く捕獲するためと考えられる。それらは、o-Psに対するクエンチング効果も示す。これらのことは、一次構造の異なるものでは、PA特性値、特に I_3 の解釈に注意を要することを示す。

参考文献

- 1) Y. C. Jean, "Positron and Positronium Chemistry", ed. by Y. C. Jean, World Scientific, New Jersey, 1990, p.1.
- 2) H. Nakanishi, Y. C. Jean, E. G. Smith, and T. C. Sandreczki, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 1419 (1989).
- 3) Y. Y. Wang, H. Nakanishi, and Y. C. Jean, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 28, 1431 (1990).
- 4) Q. Peng, C. S. Sunder, and Y. C. Jean, J. Phys. Chem., 96, 492 (1992).
- 5) A. J. Hill, P. J. Jones, J. H. Lind, and G. W. Pearsall, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 1541 (1988).
- 6) A. D. Kasbecker and P. L. Jones, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 27, 1373 (1989).
- 7) V. V. Volkov, Polymer J., 23, 457 (1991).
- 8) Y. Ito, "Positron and Positronium Chemistry", ed. by D. M. Scharader and Y. C. Jean, Elsevier, 1988, p.120.
- 9) O. E. Mogensen, J. Chem. Phys., 60, 998 (1974).
- 10) J. Y. Dolveck, P. Moser, M. Pineri, M. Escoubes, R. Avrillon, and J. C. Milleo, Proceedings of the 1990 International Congress on the Membranes and Membrane Process, Chicago, p.1422 (1990).
- 11) 伊藤泰男, "核現象と分析化学"「化学総説vol.29」、化学同人、京都、1980, p.99.
- 12) P. Kirkegaard, N. J. Pedersen, and M. Eldrup, PATFIT-88, Riso-M-2740.
- 13) K. L. Cheng, Y. C. Jean, and X. H. Luo, Anal. Chem., 21, 209 (1989).
- 14) B. D. Malhotra and R. A. Pethrick, Macromolecules, 16, 1175 (1983).
- 15) S. T. Tao, J. Chem. Phys., 56, 5499 (1972).
- 16) M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, Chem. Phys., 63, 51 (1981).
- 17) Y. Kobayashi, K. Haraya, Y. Kamiya, and S. Hattori, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 160 (1992).
- 18) Y. Ito, V. Sanchez, R. Lopez, L. A. Fucugauchi, K. Tanaka, and K. Okamoto, J. Phys. Chem., in press.
- 19) V. V. Volkov, A. V. Gol'danskii, S. G. Durgar'yan, V. A. Onishuk, V. P. Shantorovich, and Yu. P. Yanpol'skii, Polym. Sci. USSR, 29, 217 (1987).

- 20) K. Tanaka, M. Katsube, H. Kita, K. Okamoto, O. Sueoka, and Y. Ito, Polym. Prepr. Jpn., 40, 3407, 3411 (1991).
- 21) G. Wikander and O. E. Mogensen, Chem. Phys., 72, 407 (1982).
- 22) Y. C. Jean and H. J. Ache, J. Phys. Chem., 80, 1693 (1976).
- 23) M. Kimoto, T. Nakayama, K. Hamanoue, and Y. Ito, J. Phys. Chem., 89, 1682 (1985).
- 24) V. M. Svethichnyi, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 237, 612 (1977).
- 25) B. Levey and O. E. Mogensen, J. Phys. Chem., 81, 373 (1977).
- 26) Y. Ito, Y. Katsumura, T. Azuma, and Y. Tabata, J. Phys. Chem., 88, 1921 (1984).

総括

本研究では、高性能な気体分離膜素材の設計指針を得ることを目的として、ポリイミドの一次構造並びに高次構造と気体の透過性・選択性との関係について検討した。得られた主な結果を要約すると以下の通りである。

第1章においては、気体透過性と一次構造との関係を2元収着・移動モデルに基づいて検討した。気体として CO_2 を用いた。その結果、 CO_2 の溶解度係数は CO_2 と高分子鎖との親和性だけでなく、一次構造の差に起因するガラス転移温度 T_g 及びフリースペース分率 V_F の増加と共に増加する傾向があることを明らかにした。拡散係数の差は主に V_F の差によることがわかった。

また、剛直な高分子鎖をもつポリイミドにおいても、収着・透過に対する収着 CO_2 の可塑化効果が観測されるものがあることがわかった。

PMDA-pp'ODAは高温でのイミド化により秩序構造を生成する。BPDA-pp'ODAポリイミドは T_g 以上での熱処理により秩序構造を生成することがわかった。そこで第2章においては、気体透過性及び選択性に及ぼす高次構造の影響を調べた。熱処理による密度の増加は小さいのに、拡散係数の減少は著しく大きかった。このことから、秩序構造の生成と同時に無定形相も緻密化していると考えられる。秩序構造の生成により選択性は増加するが、透過性の減少が著しいので、気体分離膜としては無定形構造のものが必要である。また、製膜法（ポリアミド酸製膜とポリイミド製膜）の違いによる透過性及び選択性の相違はないことがわかった。

第3章においては、酸無水物及びジアミンの一次構造が系統的に異なる無定形ポリイミド膜を用いて、気体透過性・選択性に及ぼす一次構造の影響を検討し、次のような結果を得た。

- ①一次構造による透過性の差は主に拡散係数の差に帰され、溶解度係数の差は比較的小さかった。また、選択性の差は拡散選択性の差に帰され、溶解度選択性の差はあまりなかった。
- ②ジアミンの2つのフェニレン環の連結基を-O-基（pp'ODA）から-CH₂-基、-SO₂-基に、さらにジアミンをDDBTに変えると、 CO_2/CH_4 系において、選択性はほとんど低下せずに透過性が著しく増加した。DDBTは剛直で、かつ、不規則に結合したメチル基を有し、高分子鎖の充填と局所運動性を同時に阻害するからである。パラ配向フェニレン環をメタ配向に変えると、透過性は減少し、選択性は著しく増加した。これは V_F が小さくなると同時に局所運動性が低下するためである。

③ CF_3 基の導入は V_F を増加させ、透過性を増加させた。6FDA系ポリイミドの CO_2/CH_4 系の拡散選択性は、 V_F 値が同じ他のポリイミドに比べて高かった。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合を導入すると、 CO_2/CH_4 系において、選択性はあまり低下せずに透過性が増加した。これは、 V_F の増加と同時に局所運動性が抑制されるためである。 O_2/N_2 系では、透過性の増加に伴う選択性の低下が小さく、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合の導入は有利であるが、 H_2/CH_4 系では、選択性の低下が大きいため、この結合の導入は必ずしも有利ではなかった。

④ フェニレンジアミンの、イミド環に対して両方のオルト位をメチル置換すると、透過性は大きく増加し選択性は大きく低下した。これは、オルト位のメチル基が高分子鎖の充填を著しく阻害し、サイズの大きなフリースペースホールの割合が増え、 V_F が増加するためである。このメチル置換フェニレンジアミンと、BTDAから得られるポリイミドのUV照射膜は、 H_2 分離系において、同じ透過性を示す他のポリイミドに比べて非常に高い選択性を示した。これは、メチル基とベンゾフェノン基との光架橋により、サイズの大きなフリースペースホールが優先して消失したためと考えられる。分子サイズの大きな CO_2/CH_4 系では透過性の減少が大きい、軽度の光架橋膜は優れた性能を示した。

第4章においては、6FDA及びBPDA系ポリイミドにおいて、陽電子消滅の長寿命成分から評価されるフリースペースホールの平均サイズ($v_{h,ps}$)が大きいほど気体の拡散係数が大きいことが明らかとなった。これは、 $v_{h,ps}$ と気体の拡散に寄与できるフリースペースホールの体積分率との間に相関があるためと考えられる。PMDA及びBTDA系ポリイミドでは長寿命成分が観測されないことを見出し、長寿命成分の有無は酸無水物部分の電子親和性と関係があることを明らかにした。

最後に、本研究で得られた上記のような結果を基に、気体透過性及び選択性を支配する因子、その因子とポリイミドの一次構造及び高次構造との関係、そして、気体分離膜素材の設計指針についてまとめた。

1. 気体透過性及び選択性を支配する因子

(1) 溶解度係数及び溶解度選択性

T_g の高いポリイミドほど大きな溶解度係数を示す傾向がある。また、 V_F と溶解度係数との間にも相関が見られる。溶解度選択性はほとんど差がない。すなわち、気体による溶解度係数の差は、主に、気体の凝縮性の差によるもので、例えば CO_2 と親和性のある官能基(カルボニル基及びスルホニル基)の含有濃度を高くしても、 CO_2/CH_4 系及び CO_2/N_2 系での溶解度選択性の増加はわずかで

ある。また、 O_2/N_2 系の溶解度選択性に影響を与える官能基はなかった。

(2) 拡散係数及び拡散選択性

拡散係数は高分子鎖の充填性と高分子鎖の局所運動性に支配される。高分子鎖の充填性は、平均的な充填密度 (V_F^{-1} がその尺度となる) と高分子鎖間隙 (フリースペースホール) のサイズの分布に分けて考える必要がある。拡散係数は、 V_F が大きいほど大きい。しかし、 V_F は全てのサイズのフリースペースホールの体積分率であり、気体の拡散に利用されるのは、気体の分子サイズより大きなフリースペースホールであるから、 V_F が同じくらいでもサイズの大きなフリースペースホールの割合が大きいほど拡散係数は大きい。また、局所運動性が低いほど、気体分子が通ることのできるサイズのフリースペースホールが一時的に生成する頻度が小さいため、拡散係数は小さい。

拡散係数を大きくする因子は、より小さな拡散係数を示す気体の拡散係数をより大きくするので、拡散選択性と3つの因子との関係は、拡散係数の場合と相反する関係にある。すなわち、拡散選択性は、 V_F が大きいほど、そして、 V_F が同じくらいでもサイズの大きなフリースペースホールの割合が大きいほど低く、また、局所運動性が低いほど高い。このため、大きな拡散係数を示すポリイミドほど拡散選択性が低いというトレードオフ関係が見られる。各気体の拡散係数及び拡散選択性に対する3つの因子の寄与の大きさは気体分離系により異なる。

① H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系：各因子の H_2 の拡散係数に対する影響は小さく、 CO 及び CH_4 の拡散係数に対しては大きい。これらの系の拡散選択性は V_F 及びフリースペースホールのサイズの分布の両方に強く依存する。局所運動性の効果も比較的大きい。しかし、 V_F の非常に大きなポリイミドでは、局所運動性の効果は小さくなる。

② CO_2/CH_4 系：分子のサイズが若干異なり、形状が異なり、有効分子直径の差は H_2/CO 系よりは小さいが O_2/N_2 系よりは大きい。この系の拡散選択性に対しては、局所運動性とフリースペースホールの分布の寄与が相対的に高く、同じ V_F を持っていて、 $\bar{V}$ 比がかなり異なるものがある。

③ O_2/N_2 系：分子サイズと形状が似ているので、その拡散選択性の V_F 依存性は比較的小さく、他の因子の影響もかなり小さい。拡散選択性と拡散係数のトレードオフ関係は一次構造にあまり依存せず、ほぼ1つの相関線で表せる。

④ CO_2/N_2 系： O_2/N_2 系よりも分子サイズの差がさらに小さいため、いずれの因子の影響も小さく、調べたポリイミドにおいては、拡散係数の大きさにかかわらず拡散選択性は2～3である。拡散選択性と拡散係数との間の明確なトレードオフの関係がみられなかった。

2. 各因子と高次構造及び一次構造との関係

(1) 主鎖構造の影響

(イ) フリースペース分率 V_F に対して

高分子鎖が剛直なほど（環構造部分の割合が大きく、かつ、高分子鎖のコンホーメーションの自由度が小さい）、構造がかさ高いほど、そして、高分子鎖間力が弱いほど、 V_F は大きくなる。スルホニル結合、 $-C(CF_3)_2-$ 結合、フェニレンジアミンのイミド結合からみてオルト位のメチル基、DDBT（かさ高な側鎖をもつ縮合環）など、非平面的な構造、及び共重合体化は V_F を増加させる。また、側鎖フェニル基、 CF_3 基、及び側鎖メチル基も V_F の増加に寄与する。一方、メタ配向フェニレン環、カルボニル結合、及びエーテル結合は V_F を減少させる。

(ロ) フリースペースホールのサイズの分布に対して

非常に剛直で、さらに、かさ高な構造を有し、充填に対して不利な高分子鎖は、サイズの大きなフリースペースホールの割合を大きくする。トリ及びテトラメチル置換フェニレンジアミンからのポリイミドの非常に大きな拡散係数は、気体の拡散に利用できるフリースペースホールの割合が大きいためである。

(ハ) 局所運動性に対して

内部回転が抑制されているメタ配向フェニレン環、 $-C(CF_3)_2-$ 結合、イミド環に対してオルト位のメチル基を有するフェニレンジアミン（mMPD）、DDBTの局所運動性は低い。これに対して、パラ配向フェニレン環あるいはフェニルアミノ基のようにかさ高な側鎖と主鎖との結合軸回りの内部回転が抑制されていない場合、局所運動性は高い。

(2) 光架橋

カルボニル基とメチル基の両方を有するポリイミドにUV光を照射し光架橋すると、膜は緻密化する。この際、サイズの大きなフリースペースホールが優先的に消失すると考えられる。

(3) 秩序構造

PMDA-ODA及びBPDA-ODAポリイミドは、それぞれ、高温イミド化及び T_g 以上での熱処理により、気体の溶解・拡散が起こらない秩序相を生成し、同時に、無定形相もわずかに緻密化すると考えられる。

3. 各気体分離系の分離膜素材の設計指針

いずれの系においても、本研究で調べた範囲では、一次構造及び高次構造を変えたときの透過係数及び選択性の変化は、主に、拡散係数及び拡散選択性の変化による。溶解度選択性はほとんど変わらない。従って、大きな拡散係数及び高い拡散選択性を持つポリイミド膜を得ることが目標となる。

(1) H_2 分離系 (H_2/CH_4 系及び H_2/CO 系)

CF_3 基の導入による V_F の増加は拡散選択性を大きく減少させるので必ずしも有利ではない。6FDA-mPDや6FDA-APAPポリイミドのように、適度に大きな V_F を有し、かつ局所運動性の低いポリイミドが優れた性能を示す。また、BPDA-mDDSポリイミドのように、高分子鎖の充填に有利な屈曲構造を持つポリイミドは、 H_2 の拡散係数がある程度小さいが、かなり大きな拡散選択性を持つので、この系の分離には適している。BTDA-mTrMPDのように、透過係数がかなり大きいポリイミド膜の光架橋膜は、非常に優れた性能を示し、特に H_2 分離において大きな効果が期待される。

(2) CO_2/CH_4 系

高分子鎖の充填を適度に阻害し V_F を増加させると同時に、局所運動性を阻害するように一次構造を設計すると、拡散選択性をあまり低下させずに CO_2 の拡散係数を増加させることができる。例えば、 $-C(CF_3)_2-$ 結合やmMPD、DDBTの導入は効果がある。イミド環の両側のオルト位にメチル基があると(mTrMPD及びpTeMPD)、高分子鎖の充填を著しく阻害しサイズの大きなフリースペースホールの割合を多くするため、拡散選択性の減少が著しく適当ではないが、BTDA系では、軽度の光架橋により膜性能を飛躍的に向上させることができる。

(3) O_2/N_2 系

この系では、拡散選択性と拡散係数のトレードオフ関係を越えて、より大きな拡散係数とより高い拡散選択性を持つものは得難く、また、拡散係数の増加に伴う拡散選択性の減少が小さい。従って、大きな V_F を有する含フッ素ポリイミドが有利である。また、他の系では拡散選択性がかなり低く問題のあるmTrMPD及びpTeMPDから得られるポリイミドも、 O_2/N_2 系では他のポリイミドにおける拡散係数と拡散選択性とのトレードオフ関係の延長線上にあり、これらのジアミンの導入も高透過性が必要な場合には効果的である。また、高選択性を重視する場合は光架橋が有効である。

(4) CO_2/N_2 系

拡散係数を大きくしても拡散選択性はあまり変わらないので、大きな拡散係数を持つものが優れた性能を示す。フッ素の導入だけでなく、フェニルアミノ基のように局所運動性の高いかさ高な基の導入も、この系では拡散選択性の低下を伴わないので有利である。この系は拡散選択性の向上が期待できないので、 CO_2 とより強い相互作用が期待される官能基の導入などで、溶解度選択性の向上を目指すほうが良いと思われる。

(5) その他

熱処理による秩序構造の生成は選択性を比較的大きく増加させるが、透過性の減少も大きく、ある程度の透過性を得るためには無定形構造のポリイミド膜を用いる必要がある。エーテル結合の含有濃度が高いポリイミドは、透過性と選択性の両方を低下させるので好ましくない。また、残存溶媒はその可塑化効果により選択性を低下させるので、膜素材の本来の分離性能を損なわないために溶媒の完全な除去が重要である。

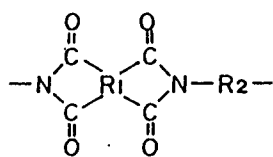
論文リスト

- 1) ポリイミド膜における二酸化炭素の収着・透過挙動
田中一宏, 余越修, 喜多英敏, 岡本健一
山口大学工学部研究報告, 38, 277 (1988).
- 2) The Effect of Morphology on Sorption and Transport of Carbon Dioxide in Poly(4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide)
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Osamu Yokoshi, and Hidetoshi Kita
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 643 (1989).
- 3) The Effect of Morphology on Gas Permeability and Permselectivity in Polyimide Based on 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and 4,4'-Oxydianiline
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
Polymer J., 21, 127 (1989).
- 4) The Effect of Morphology on Sorption and Transport of Carbon Dioxide in a Polyimide from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and 4,4'-Oxydianiline
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 1221 (1989).
- 5) Gas Permeability and Permselectivity in Polyimides Based on 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
J. Membr. Sci., 47, 203 (1989).

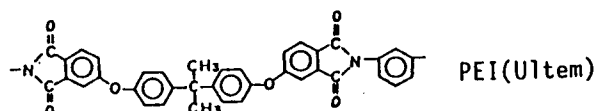
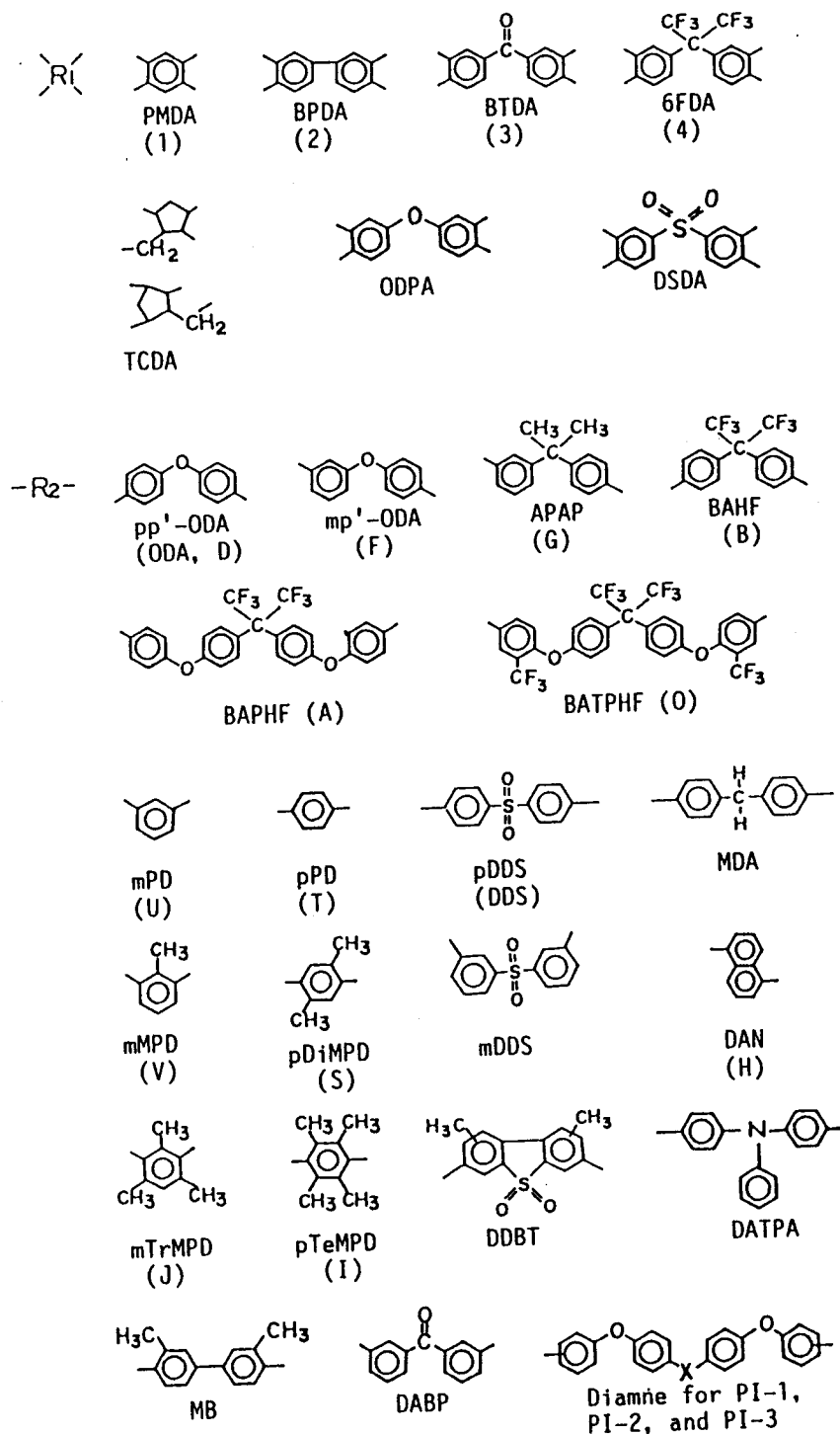
- 6) Sorption and Transport of Carbon Dioxide in a Polyimide from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and 4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 27, 2621 (1989).
- 7) Sorption and Transport of Carbon Dioxide in a Polyimide from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and Dimethyl-3,7-Diaminodibenzothiophene-5,5-Dioxide
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Toshihiro Shigematsu, Hidetoshi Kita, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
Polymer, 31, 673 (1990).
- 8) Gas Permeability and Permselectivity in Homo- and Copolyimides from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride and 3,3'- and 4,4'-Diaminodiphenylsulfones
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto, Asumaru Nakamura, and Yoshihiro Kusuki
Polymer J., 22, 381 (1990).
- 9) ポリイミド膜の気体選択透過性
田中一宏, 喜多英敏, 岡本健一
高分子論文集, 47, 945 (1990).
- 10) フッ素含有ポリイミド膜の気体選択透過性
田中一宏, 喜多英敏, 岡本健一
繊維学会誌, 46, 541 (1990).
- 11) Permeability and Permselectivity of Gases in Fluorinated and Non-fluorinated Polyimides
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Masaaki Okano, and Ken-ichi Okamoto
Polymer, 33, 585 (1992).

- 1 2) Gas Permeability and Permselectivity in Polyimides Prepared from 4,4'-Diaminotriphenylamine
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Mina Ishida, Masaaki Kakimoto, and Yoshio Imai
Polymer J., 24, 451 (1992).
- 1 3) Correlation between Positron Annihilation and Gas Diffusion Properties of a Series of Polyimides
Kazuhiro Tanaka, Mikio Katsube, Ken-ichi Okamoto, Hidetoshi Kita, Osamu Sueoka, and Yasuo Ito
Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1891 (1992).
- 1 4) Effect of Methyl Substituents on Permeability and Permselectivity of Gases in Polyimides Prepared from Methyl-Substituted Phenylenediamines
Kazuhiro Tanaka, Masaaki Okano, Hiroyuki Toshino, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 30, 907 (1992).
- 1 5) Positronium Formation in Various Polyimides
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Mikio Katsube, Osamu Sueoka, and Yasuo Ito
Radiat. Phys. Chem., 41, 497 (1993).
- 1 6) Sorption of Carbon Dioxide in Fluorinated Polyimides
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 31, 1127 (1993).

本研究で用いたポリイミドの一次構造



General Structure



謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇切なる御指導、御教授を賜りました山口大学工学部 岡本健一教授に深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり、御懇篤な御教示と御指導を賜りました大阪大学工学部 城田靖彦教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、温かい御指導と御助言を賜りました山口大学工学部 喜多英敏助教授に深謝致します。

陽電子消滅法による高分子膜の自由体積の評価において、陽電子の寿命測定之机を頂き、また、データの解析及び結果の考察について、丁寧な御指導とお世話を頂いた東京大学原子力研究総合センター 伊藤泰男助教授に、深く御礼を申し上げます。

いくつかの貴重なポリイミド膜試料及びジアミン試料を御提供頂いた宇部興産(株)に御礼申し上げます。また、貴重な含フッ素モノマー試料を御提供頂いたセントラル硝子(株)に御礼申し上げます。さらに、興味深いポリイミド膜試料を御提供頂いた東京工業大学 今井 淑夫教授及び柿本雅明助教授に御礼申し上げます。その他、市販ポリイミド膜を御提供頂いた日本合成ゴム(株)、三井東圧化学(株)、及び三菱化成(株)に御礼申し上げます。

なお、本研究に際しては、山口大学工学部化学工学科 化学工学基礎講座の卒業生の方々に多大なる御協力を頂きました。ここに、改めて御礼申し上げます。