The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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　ＢＰＤＡ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、気体分離やパーベーパレーション（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ス膜が、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、

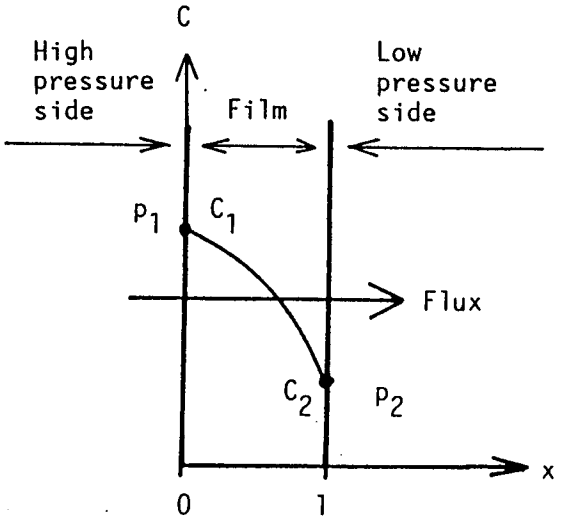


Fig. 1 Schematic illustration of gas permeation through a polymeric film.

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。

$$C_1 = Sp_1 \qquad (1)$$

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、高圧側から低圧側へと透過する。膜中での拡散はFickの第1法則に従う。[1)]

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

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^2s^{-1}］である。この式より次式が得られる。

$$J = \overline{D}C_1/\ell \qquad (3)$$

$$= \overline{D}Sp_1/\ell \qquad (4)$$

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

$$\overline{D} = \int_0^{C_1} D(C)\,dC/C_1 \qquad (5)$$

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Δp（$\simeq p_1$）、透過時間に比例し、膜厚ℓ［cm］に反比例する。

$$Q = JA\,\Delta t = Pp_1(A/\ell)\Delta t \qquad (6)$$

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$\overline{D}$と溶解度係数Sの積で表される。

$$P = \overline{D}S \qquad (7)$$

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（$\overline{D}_A/\overline{D}_B$）の積で表される。

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

（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_{H2}	P_{H2}/P_{CO}
ポリスルホン	１４	３８
セルロースアセテート	１３	３７
ポリイミド("Kapton-H")	２．０	７４
ポリ（スルホン－アミド）	１．５	１８５
ポリエステル("Dacron")	１．３	１１０
ポリイミド("Upilex-R")	１．０	１２５
O_2／N_2系	P_{O2}	P_{O2}/P_{N2}
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_{CO2}	P_{CO2}/P_{CH4}
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℃以上の高温でも使用可能で、特に、高温高圧で操作される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	メーカー
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	
	ＰＤＭＳ－ポリカーボネート共重合体	ＧＥ
	ＰＤＭＳ－ＰＳ－ＰＨＳ共重合体	松下技研
	ポリスルホン／シリコン樹脂複合膜	クラレ
	ＰＳＦ／ポリ－４－メチルペンテン－１	帝人
	ポリオレフィン系	Ｄｏｗ
	セルロースアセテート	東洋紡
	含フッ素アクリル樹脂	ダイキン
	含フッ素オレフィン－シロキサン共重合体	旭硝子
	シロキサン化合物のプラズマ重合膜	豊田中研
	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_{O2}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１ａｔｍ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、実用的に興味が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、ＭｃＣａｎｄｌｅｓｓは当時入手可能な高分子膜のH_2／ＣＯ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、CO_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が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SO_2及びCO_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CO_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CO_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CO_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CO_2ガスの収着・透過に対する収着CO_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CO_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（CF_3）$_2$－結合、－N（C_6H_5）－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塡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

CO_2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Ｔｇ以上においては、その温度に平衡な比容積を示すが、Ｔｇ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随できず、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［cm^3（ＳＴＰ）cm^{-3}］は次式で与えられる。[1]

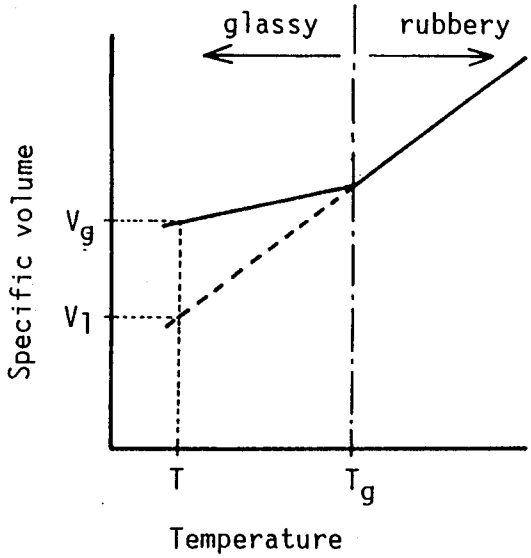


Fig.1 Schematic illustration of temperature dependence of specific volume for an amorphous polymer. V_g:actual glassy volume, V_1:hypothetical equilibrium volume, (V_g-V_1):unrelaxed volume.

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

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［cm^3（ＳＴＰ）cm^{-3} atm^{-1}］、C'_HはＬａｎｇｍｕｉｒ収着容量［cm^3（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

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［cm^3（STP）$cm^{-2}s^{-1}$］は次式で表される。

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

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［cm^2s^{-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［cm^3（STP）$cm^{-1}s^{-1}cmHg^{-1}$］の上流側圧力依存性は次式で与えられる。[2)]

$$P=k_DD_D+C'_HbD_H/(1+bp) \qquad (3)$$

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れて、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。

$$C=k^{\#}_Df+C'^{\#}_Hb^{\#}f/(1+b^{\#}f) \qquad (4)$$

$$P^{\#}=k^{\#}_DD^{\#}_D+C'^{\#}_Hb^{\#}D^{\#}_H/(1+b^{\#}f) \qquad (5)$$

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－μ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－μ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)]

$$P^{*} = k^{*}_{D} D^{*}_{b} + C'^{*}_{H} b^{*} D^{*}_{H} [\ln(1 + b^{*} f) / (b^{*} f)] \quad (6)$$

ここでD^{*}_{b}及びD^{*}_{H}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、Ｂａｒｒｅｒ[13]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）。

$$P = k_{D} D_{DD} + 2 k_{D} D_{DH} [\ln(1 + bp) / (bp)] + (C'_{H} b D_{H} - k_{D} D_{DH}) / (1 + bp) \quad (7)$$

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２０ａｔｍまでの圧力範囲で、[11]また、３５～５５℃の温度範囲において０．８ａｔｍ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、３０～５０ａｔｍの高い圧力下で使用されることになる。このため、実用的な立場からも、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がもたれる。C'_{H}は未緩和体積の量に依存しており、高分子のＴｇ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（Ｔｇ－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、３５～１１０ ℃、１～３０ 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　CO_2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CO_2の収着・透過の圧力及び温度依存性は興味が持たれるが、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CO_2の収着・透過の圧力及び温度依存性を、１～３０ａｔｍ、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

<u>試料</u>

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２５μｍ、Ｕｌｔｅｍが約２５及び５０μｍ、そしてＪＳＲ－ＰＩは約３０μｍであった。

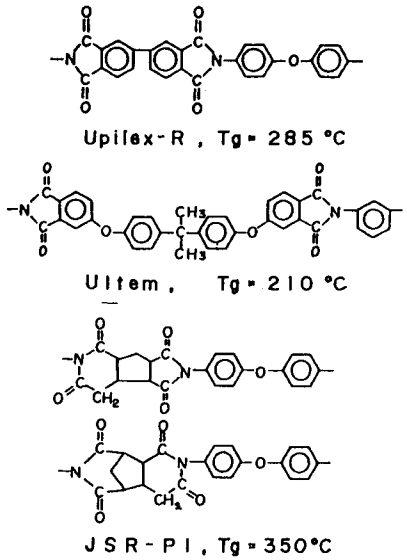


Fig. 2　Chemical structures of polyimides used.

<u>実験装置と方法</u>

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３７ｃｍ^3）及び試料セルＢ（約１６ｃｍ^3，試料約３ｃｍ^3）は、それぞれ

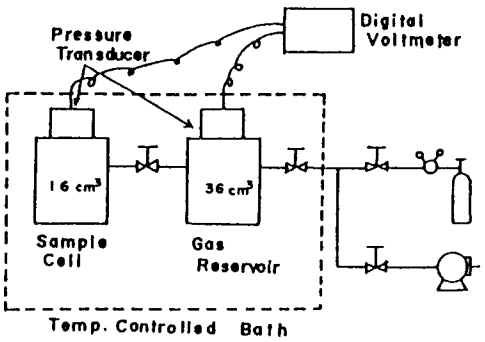


Fig. 3　Schematic diagram of sorption apparatus.

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　Ｈｕｆｆの値を用いた。[20]最大実験誤差は約±０．２cm^3（ＳＴＰ）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２０cm^3／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３０～４０cm^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（２２．１cm^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。

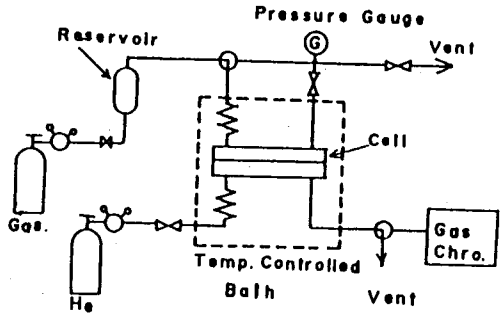


Fig. 4　Schematic diagram of permeation apparatus for gas chromatograph method.

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４００cm^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バラトロンのモデル２２０ＢＡ型を用いて、10^{-3}～１０Ｔｏｒｒの圧力範囲で測定した。透過セルは、セル内への微少な

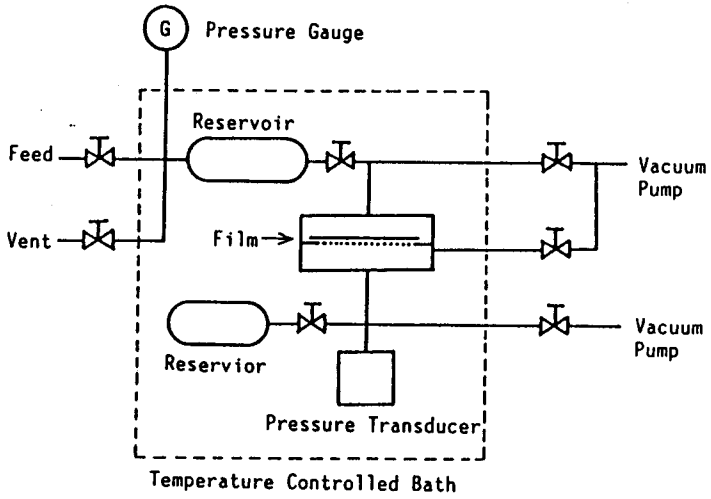


Fig. 5　Schematic diagram of permeation apparatus for vacuum time-lag method.

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る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０．０５Ｔｏｒｒの圧力まで真空排気し続けた。

これらの測定は、３５～１１０℃、１～３０ａｔｍまでの範囲で行った。

１．１．３　結果と考察

<u>収着等温線</u>

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（２５～３０ａｔｍ）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$k^{\#}_D$、$C'^{\#}_H$そして$b^{\#}$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。

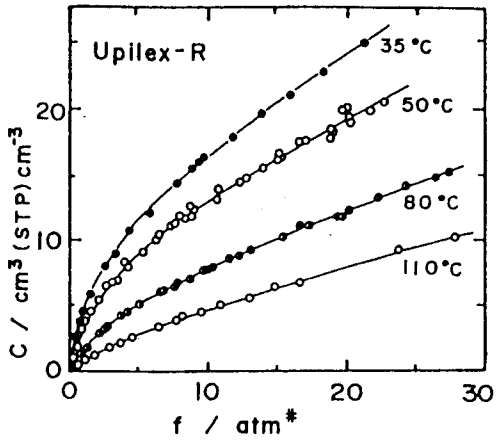


Fig. 6 Sorption isotherms for CO_2 in Upilex-R. The solid lines were calculated from Eq. 4 using the sorption parameters listed in Table 1.

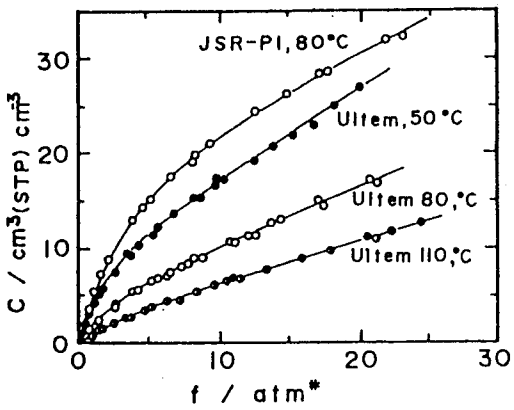


Fig. 7 Sorption isotherms for CO_2 in Ultem and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq. 4 using the sorption parameters listed in Table 1.

Table 1 Dual-Mode Sorption Parameters Based on Fugacity for CO_2 in Upilex-R, Ultem and JSR-PI.

Polyimide	$C(f=20\mathrm{atm}^{\#})$ [cm³(STP)cm⁻³]	$k_D^{\#}$ [a]	$C_H'^{\#}$ [cm³(STP)cm⁻³]	$b^{\#}$ [atm$^{\#-1}$]	$K^{\#}$ [−]	$k^{\#}$ [a]
Upilex-R						
35℃	24.1	0.706	10.9	0.548	8.46	6.68
50℃	19.0	0.538	9.30	0.397	6.86	4.23
80℃	12.1	0.389	5.09	0.299	3.91	1.91
110℃	8.0	0.289	2.79	0.192	1.87	0.82
Ultem						
50℃	26.7	0.881	10.1	0.454	5.22	5.47
80℃	16.4	0.593	5.21	0.338	2.97	2.35
110℃	12.6	0.405	3.19	0.203	1.60	1.05
JSR-PI						
50℃	47.1	1.14	26.5	0.565	13.1	16.1
80℃	30.2	0.644	20.4	0.286	9.07	6.49
110℃	21.0	0.563	12.0	0.213	4.52	3.10

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

定数$k^{\#}_D$、$b^{\#}$、そして$k^{\#}$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。$k^{\#}_D$、$b^{\#}$、そして$k^{\#}$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収着エンタルピー、$\Delta H^{\#}_D$、$\Delta H^{\#}_H$、及び$\Delta H_{C=0}$、の各値をTable 2に示す。Langmuir型収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、$|\Delta H^{\#}_D| < |\Delta H^{\#}_H|$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

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

Polyimide	$\Delta H_D^{\#}$ [kJ/mol]	$\Delta H_H'^{\#}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{C=0}^{\#}$ [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

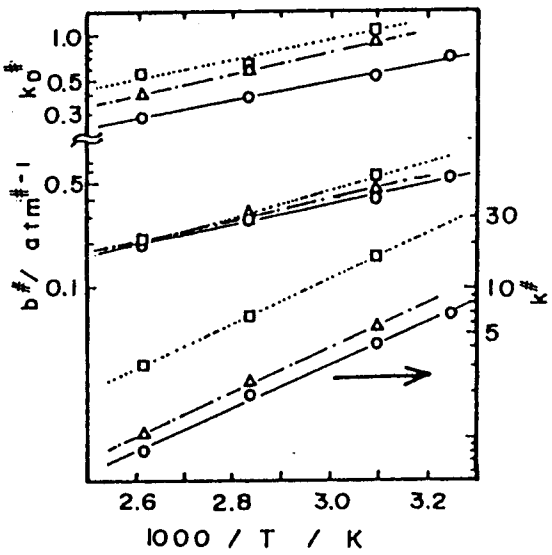


Fig. 8 Temperature dependence of the sorption parameters, $k_D^{\#}$, $b^{\#}$ and $k^{\#}$ for Upilex-R (——○——), Ultem (—・—△—・—) and JSR-PI (……□……). Unit of $k_D^{\#}$ and $k^{\#}$: cm³(STP) cm⁻³ atm⁻¹

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＋ｂｐ）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'_DとD'_H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Ｔａｂｌｅ３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

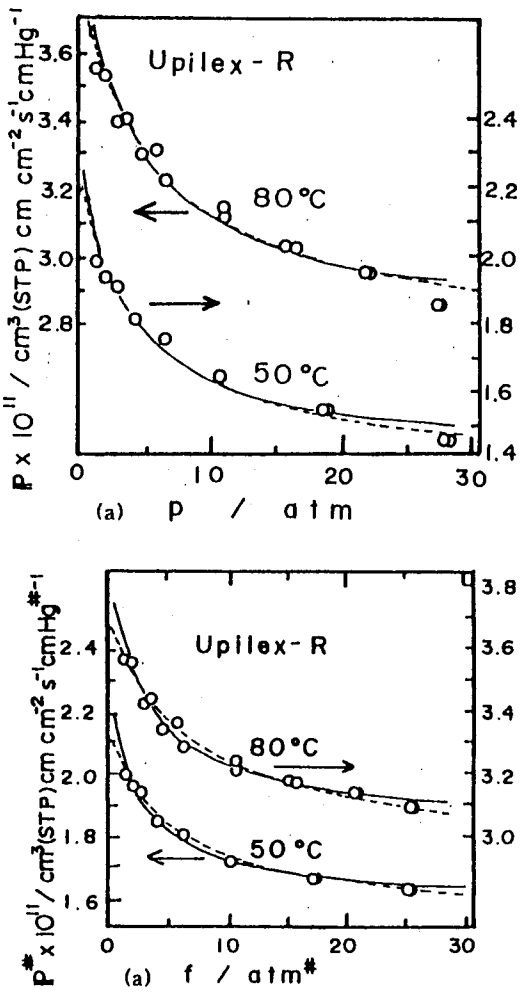


Fig. 9 Activity dependence of CO_2 permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Upilex-R. The solid and dotted lines in Fig. 9(a) were calculated from Eqs. 3 and 7, respectively, using the parameters listed in Table 1 and 3. The solid and dotted lines in Fig. 9(b) were calculated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

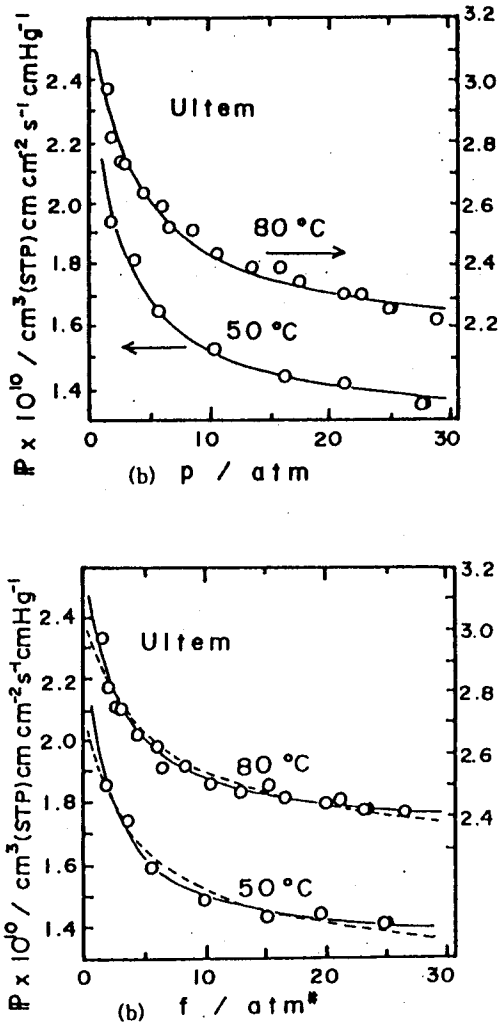


Fig. 10 Activity dependence of CO_2 permeability based on (a) pressure (b) fugacity driving force for Ultem. The solid lines in Fig.10 (a) were calculated form Eq.3. The calculated lines from Eq.7 almost overlapped with the corresponding solid lines. The solid and dotted lines in Fig.10(b) were calculated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

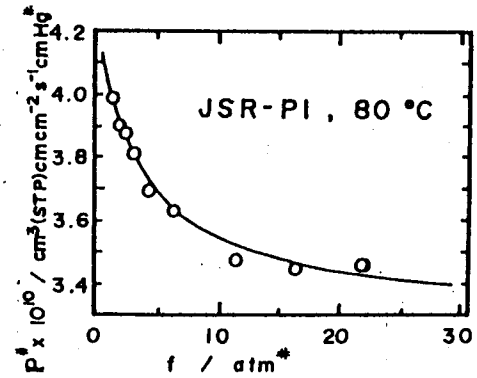


Fig. 11 Activity dependence of CO_2 permeability based on fugacity driving force for JSR-PI. The solid line was calculated from Eq.5

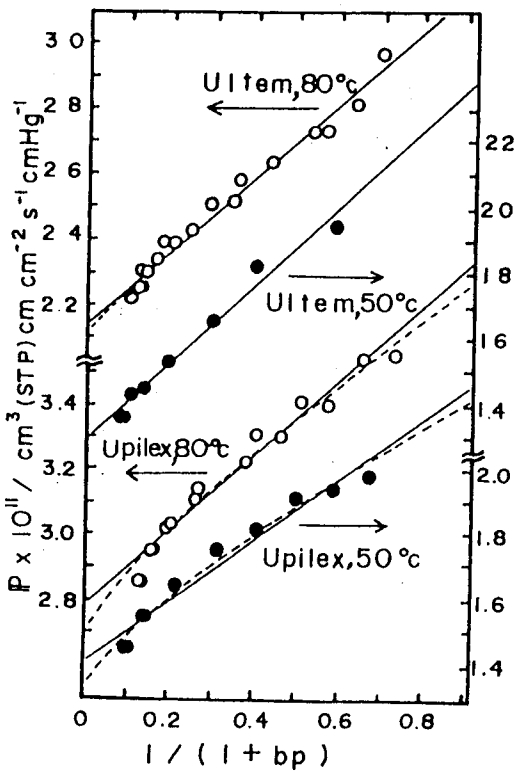


Fig. 12 Plots of CO_2 permeabiltiy based on pressure driving force according to Eq.3. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points. For comparison, the calculated curves from Eq. 7 are also shown by the dotted lines.

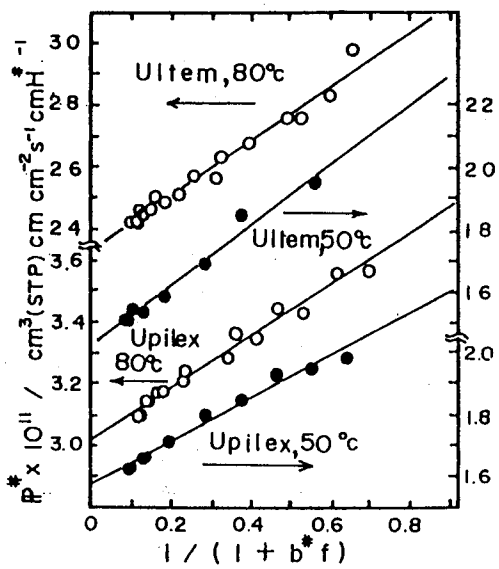


Fig. 13 Plots of CO_2 permeability based on fugacity driving force according to Eq. 5. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

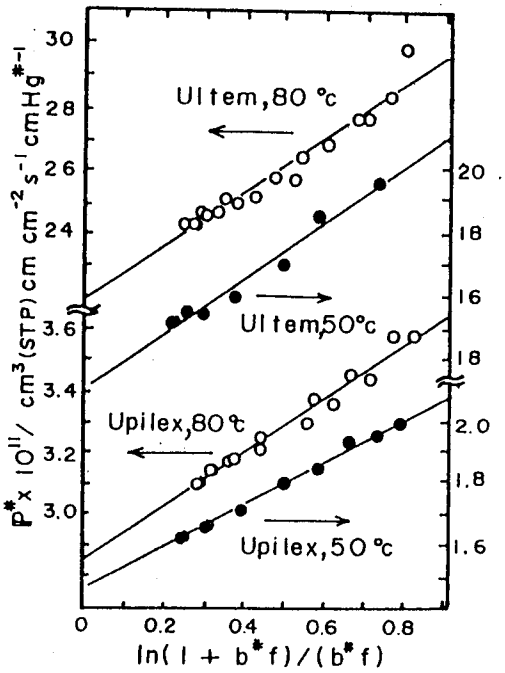


Fig. 14 Plots of CO_2 permeability based on fugacity driving force according to Eq.6. The solid lines were determined by linear least-squares analysis of experimental points.

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

Polyimide & Type of Model		D_D [a]	D_{DH} $10^{-9}cm^2/s$	D_H [a]	σ [b] $\times 10^{13}$
Upilex-R					
35℃	*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℃	*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℃	*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℃	*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℃	*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℃	*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℃	*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℃	*f-C*	15.2		0.316	19.7
80℃	*f-C*	38.9		1.24	26.0
110℃	*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^μ and D_H^μ for *f-μ* type and D_{DD} and D_H for Barrer type ; $10^{-9}cm^2/s$

b) Standard Error σ was calculated from the equation

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

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も、新たに第３の透過パラメータD_{DH}を導入する必要性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^{*}_{D}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－μ型によく合うとしている。一方、Ｋｏｒｏｓ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^{*}_{D}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。

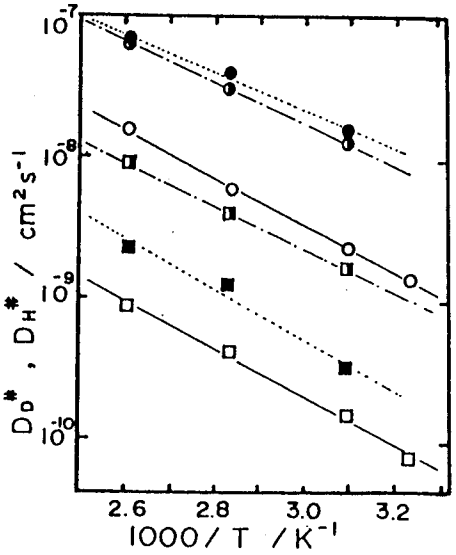


Fig. 15 Temperature dependence of the transport parameters, $D^{\#}_{D}$ and $D^{\#}_{H}$.
$D^{\#}_{D}$: ○, ◑, and ● for Upilex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.
$D^{\#}_{H}$: □, ◨, and ■ for Upilex-R, Ultem, and JSR-PI, respectively.

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

Polyimide	$\Delta E(D^{\#}_{D})$ [kJ/mol]	$\Delta E(D^{\#}_{H})$ [kJ/mol]
Upilex-R	32.2	32.6
Ultem	28.4	29.5
JSR-PI	25.6	34.2

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－μ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Ｔａｂｌｅ４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

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。

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

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。

$$D_{eff} = \left.\frac{d\,(N \cdot \ell)}{dC}\right|_{at\ C=C_1} \qquad (9)$$

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・ℓ対Ｃのプロットを行い、Ｎ・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)]

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

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。

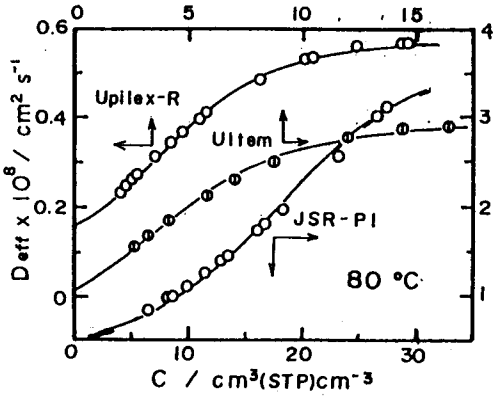


Fig. 16 Concentration dependence of effective diffusivity of CO_2 through Upilex-R, Ultem, and JSR-PI. The solid lines were calculated from Eq.10 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

［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)]

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

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。

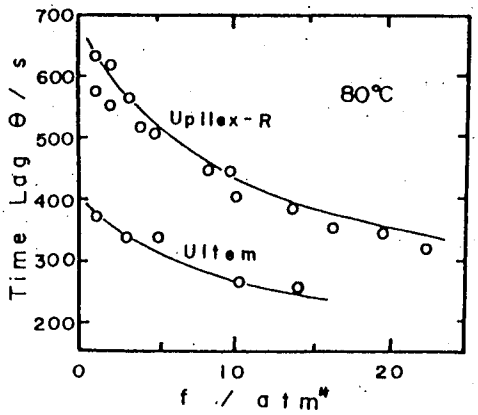


Fig. 17 Fugacity dependence of diffusion time lag of CO_2 through Upilex-R and Ultem. The solid lines were calculated from Eq.11 using the sorption and transport parameters listed in Table 1 and 3.

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、Ｕｌｔｅｍ、及びＪＳＲ－ＰＩのCO_2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CO_2収着・透過において、CO_2コンディショニング効果は観測されなかった。CO_2の収着等温線は、１～３０ａｔｍ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　CO_2ガスの収着・透過に対する収着CO_2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CO_2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CO_2（３０～５０ａｔｍ）に暴露すること（CO_2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CO_2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CO_2の可塑化効果は観測されていない。[11]本研究では、多数のポリイミドのCO_2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、CO_2コンディショニング効果は著しく小さく、CO_2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’－ビ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CO_2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、CO_2ガスの収着・透過に対する収着CO_2の可塑化の影響が観測されることを見い出した。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CO_2による可塑化効果について述べる。

１．２．２　実験

<u>試料</u>

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

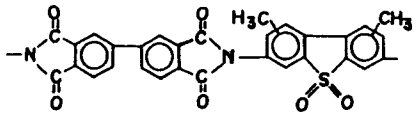


Fig. 18 Chemical structure of BPDA-DDBT polyimide. Two methyl groups are bonded at different positions of the aromatic ring: 63% at 2,8-, 33% at 2,6- and 4% at 4,6-positions

させて得た。撹拌部と窒素ガス導入部を持ったセパラブルフラスコに、２０ｍｍｏｌのＢＰＤＡ、２０ｍｍｏｌのＤＤＢＴ、そして９０ｇ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CO_2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３５ａｔｍのCO_2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’－ベンゾフェノンテ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

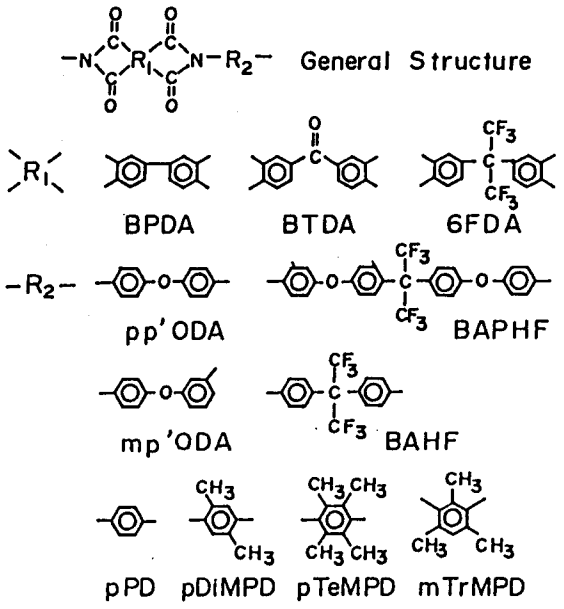


Fig. 19　Chemical structure of polyimides.

CO_2コンディショニングは、室温において、30atmのCO_2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

CO_2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、28atm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CO_2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線ディフラクトメーターを用いて、CuKα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CO_2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。

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

ここで、V_T及びV_0は、それぞれ、室温及びＯＫ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}は高分子鎖の充塡密度の尺度となる）。溶解度パラメータδはｖａｎ　Ｋｒｅｖｅｌｅｎ[30]の原子団寄与法により計算した。分子構造と非常に高いＴｇ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、高分子鎖の充塡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。CF_3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塡を阻害し、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 CO_2 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 cm^3(STP) cm^{-3}, k_D is in cm^3(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CO_2コンディショニング効果

Ｆｉｇ．２０に、ＢＰＤＡ－ＤＤＢＴポリイミドのCO_2収着に対するCO_2コンディショニングの効果を示す。２５ａｔｍでのコンディショニングにより１０ａｔｍ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、CO_2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（CO_2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（３５ａｔｍ）で再びCO_2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。

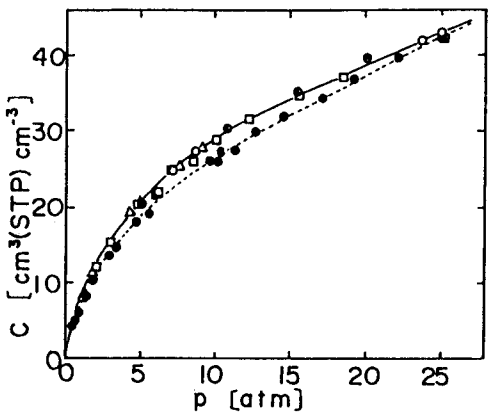


Fig. 20 Effect of CO_2 conditioning on sorption isotherms of CO_2 in BPDA-DDBT polyimide films. Data were measured at equilibrium. As-cast films: ●. Films CO_2 conditioned at 25 atm and 80°C for 40 h: ○, first series; □, second series immediately after first series; △, third series after standing the samples in a vacuum at 80°C for 10 days after the second series; ⊗, fourth series after reconditioning at 35 atm of CO_2 and 80°C for 40 h after the third series

Ｆｉｇ．２１に、このポリイミドにおけるCO_2の透過係数Ｐに対するCO_2コンディショニングの効果を示す。８０℃、３５ａｔｍにおける２０時間のCO_2コンディショニングにより、コンディショニング直後の１０ａｔｍにおけるＰ値は１５％増加した。CO_2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。

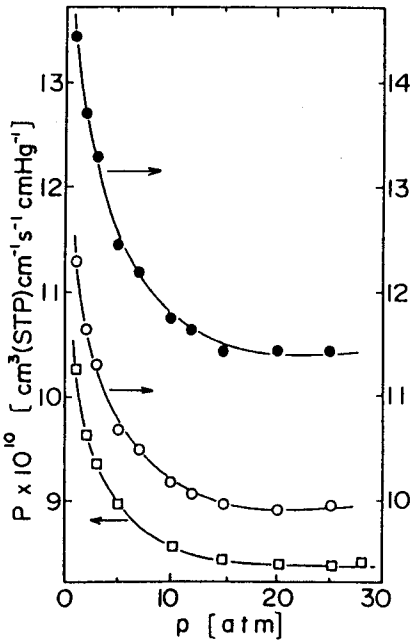


Fig. 21 Effect of CO_2 conditioning on permeability coefficient of CO_2 through a BPDA-DDBT film at 80°C. ○, as-cast; ●, 7 days after CO_2 conditioning at 35 atm and 80°C for 20 h; □, 3 months after CO_2 conditioning

Ｆｉｇ．２２に、８０℃、１０ａｔｍにおけるＰ及び濃度平均拡散係数$\bar{D}$のCO_2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。$\bar{D}$はコンディショニ

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カ月以上の後、新しい安定状態に到達した。高圧CO_2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$\bar{D}$の経時変化は見られなかった。

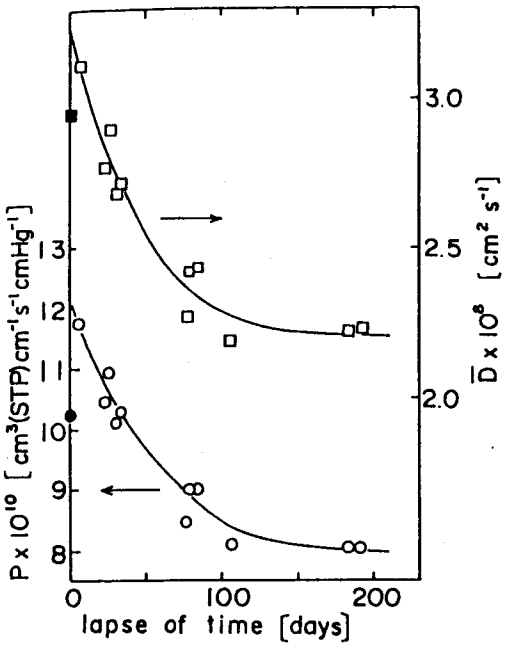


Fig. 22 Variations in permeability and effective diffusion coefficients of CO_2 through a BPDA-DDBT polyimide film at 10 atm and 80°C with the lapse of time after CO_2 conditioning

含フッ素ポリイミド膜のCO_2収着・透過においても、同様のCO_2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CO_2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が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、CO_2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、CO_2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$\bar{D}$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、CO_2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CO_2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ールポリカーボネート[32]では、CO_2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

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、高分子鎖の充塡が疎である。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、高分子鎖の充塡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塡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塡が比較的密である。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塡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。

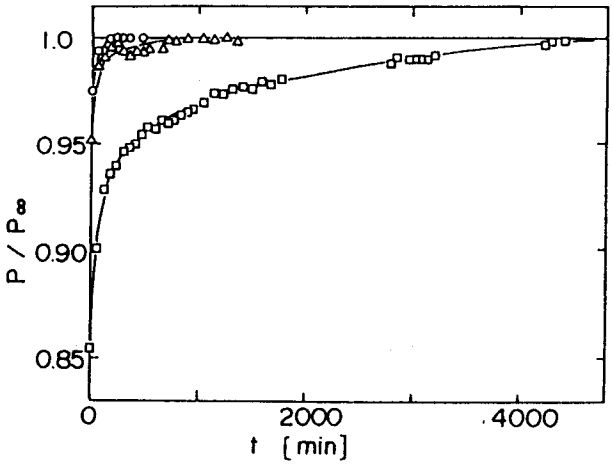


Fig. 23 Variation in permeability coefficient of CO_2 through a BPDA-DDBT polyimide film with time elapsed after introduction of upstream CO_2 at 80°C: ○, 2.0 atm; △, 10.0 atm; □, 25.0 atm

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13μm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。3atm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

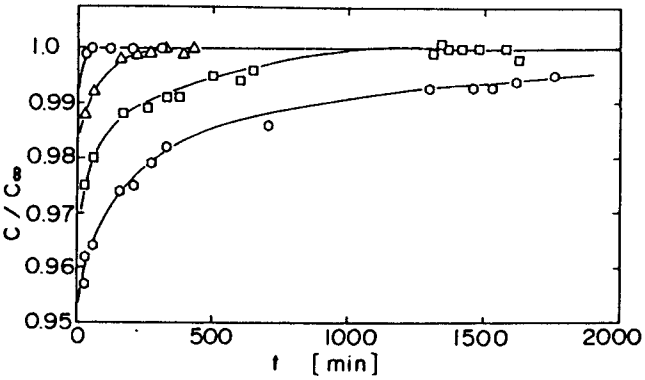


Fig. 24 Variation in sorption amount of CO_2 in BPDA-DDBT polyimide films with time after introduction of CO_2 at 80°C: ○, 1.8 atm; △, 4.8 atm; □, 12.4 atm; ○, 25.0 atm

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。Ｓａｎｄｅｒｓ[33]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。Ｔｇ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

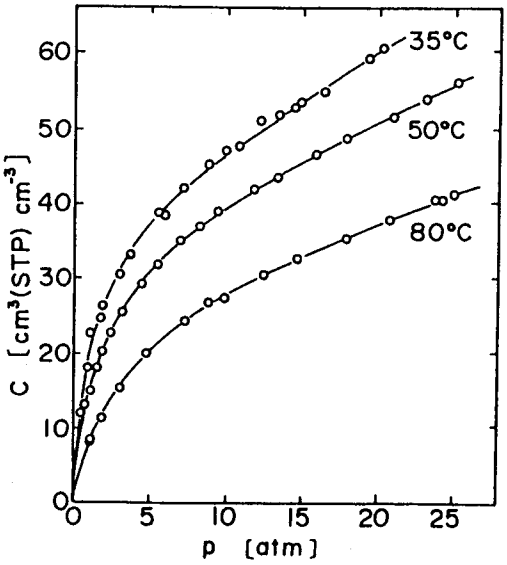


Fig. 25 Sorption isotherms of CO_2 (C_{60}) in BPDA-DDBT polyimide films. The solid lines were calculated from equation 1

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]屈曲点の出現は収着したCO_2による可塑化が引き起こす等温ガラス転移を示す。屈曲点をもつ収着等温線は２元収着モデルの（１）式では表すことはできない。そのような等温線に対し、Ｔｇの濃度依存性を考慮にいれた拡張２元収着モデル[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。Ｍｉ[33]の論文から判断すると、Ｔｇ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Ｔｇは高いために、この圧力領域では、CO_2の可塑化効果はそれほど大きくないと考えてよい。この収着データを２元収着モデルの（１）式で解析し、各収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CO_2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 CO_2 in BPDA-DDBT polyimide film[a]

Temp. (°C)		C^b (cm³ (s.t.p.) cm⁻³)	k_D (cm³ (s.t.p.) cm⁻³ atm⁻¹)	C'_H (cm³ (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CO_2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。先に求めた収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

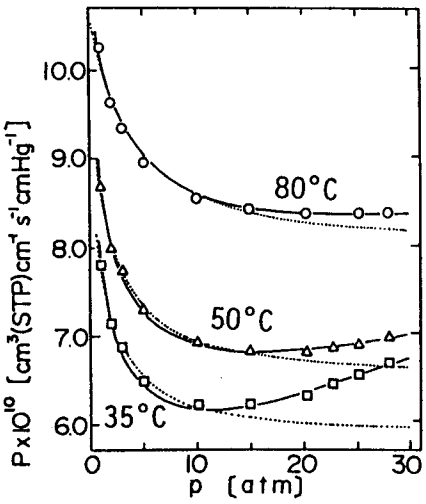


Fig. 26 Pressure dependence of permeability coefficient of CO_2 (P_{60}) through a BPDA-DDBT polyimide film. The dotted and solid lines were calculated from equations 3 and 14, respectively

大きく偏倚した。これはCO_2による高分子鎖の可塑化のためと考えられる。Ｓｔｅｒｎ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]

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

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Ｌａｎｇｍｕｉｒ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。

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

ここでＫは（$C'_H b / k_D$）である。Ｆｉｇ．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、Ｔａｂｌｅ　８に示す。Ｆｉｇ．２６の

Table 8 Transport parameters of CO_2 in BPDA-DDBT polyimide film[a]

Temp. (°C)	$10^{10}P$[b] (cm^3 (s.t.p.) cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$)	$10^8D(0)$ (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。Ｆｉｇ．２７に４Ｉ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、６ＦＤＡ－ｐＤｉＭＰＤポリイミド（４Ｓ）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Ｔａｂｌｅ　９に示す。含フッ素ポリイミドにおけるβ値はＢＰＤＡ－ＤＤＢＴポリイミドと同じかそれ以上であった。

１．１節で示したＦｉｇ．２のポリイミドや、２．１節で示すＰＭＤＡ－ＯＤＡ、ＢＰＤＡ－ＯＤＡ、及びＢＰＤＡ－ＤＤＳポリイミドでは、２５ａｔｍまでの圧力範囲において、CO_2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CO_2の透過係数の増加はＰＭＭＡとその一連の高分子及びセルロースアセテート（ＣＡ）[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。Ｓａｎｄｅｒｓ[33]は、ポリエーテルスルホンが収着したCO_2により可塑化されるが、CO_2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

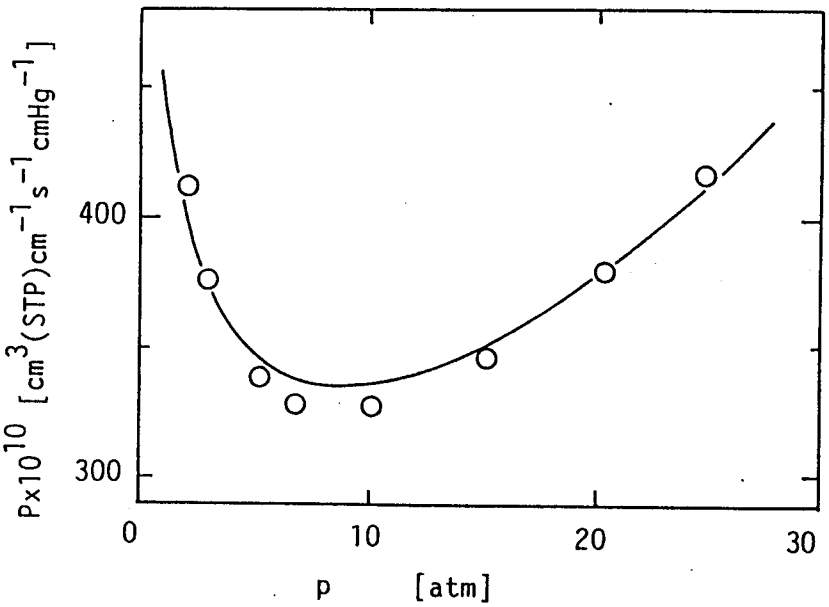


Fig. 27 Pressure dependence of permeability coefficient of CO_2 ($P_{6\theta}$) through 6FDA-pTeMPD polyimide(4I) film. The solid line was calculated from equation 14.

Table 9 Transport parameters in polyimide films for CO_2 at 35 °C.[a)]

Code no.	Polyimides	V_F [-]	P	C	$\overline{D}$	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 $cm^3(STP)\ cm^{-3}$, and P is in $10^{-10}\ cm^3(STP)\ cm^{-1}\ s^{-1}\ cmHg^{-1}$. P, C, and $\overline{D}$ are at 10 atm. $\overline{D}$ and D(0) are in $10^{-8}\ cm^2\ s^{-1}$. β is in $10^{-2}\ cm^3\ cm^{-3}(STP)$.

* 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℃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基がかさ高なため$-C(CF_3)_2-$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ミクロボイドの量を変化させなかった。

Ｆｉｇ．２８に、８０℃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、１０ａｔｍ以上では増加した。Ｔａｂｌｅ ７に示した

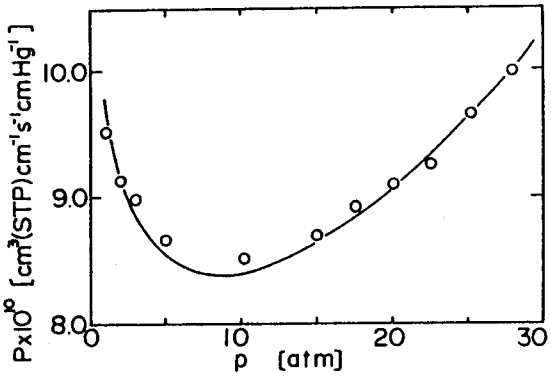


Fig. 28 Pressure dependence of permeability coefficient of CO_2 (P_∞) through a BPDA-DDBT polyimide film. The solid line was calculated from equation 14.

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）＝６．６ｘ１０$^{-8}$ｃｍ^{2}ｓ$^{-1}$、Ｆ＝０．０６３、β＝０．０４１ｃｍ^{3}ｃｍ$^{-3}$（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い出した。

（１）CO_2コンディショニング効果

（ａ）膜を２５～３５ａｔｍ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が持たれる。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Ｔｇ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

<u>諸物性値の比較</u>

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	Tg [°C]	δ	V_F [-]	[FG]	[CP]	P	C	$\overline{D}$	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 $(J\ cm^{-3})^{1/2}$. [FG] is in 10^{-3} mol cm^{-3}. C and C_H' are in cm^3(STP) cm^{-3}, k_D is in cm^3(STP) cm^{-3} atm^{-1}, P is in 10^{-10} cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, $\overline{D}$, D_D, and D_H are in 10^{-9} cm^2 s^{-1}. The superscript # refers to the fugacity-based quantities. P, C and $\overline{D}$ 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	$\overline{D}$	k_D	C'_H	b [atm^{-1}]	D(0)	F·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·D(0) are in 10^{-9} cm^2 s^{-1}. P, C and $\overline{D}$ 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・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CO_2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、Ｔｇ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の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］が大きいものほど大きなV_Fを持つ傾向があった。CF_3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塡を阻害し、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 CO_2 for glassy aromatic polymers at 35 °C and 10 atm.[a)]

No.	Polymer	Tg [°C]	δ	V_F [-]	[FG]	[CP]	P	C	$\overline{D}$	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 $\overline{D}$ 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、１０ａｔｍにおける溶解度係数Ｓ（＝Ｃ／ｐ）が用いられる。Ｆｉｇ．２９に、１０ａｔｍにおけるＣＯ$_2$の収着量Ｃを各ガラス状高分子のＴｇ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Ｔｇ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Ｔｇ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は除く）及びポリイミド以外の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。

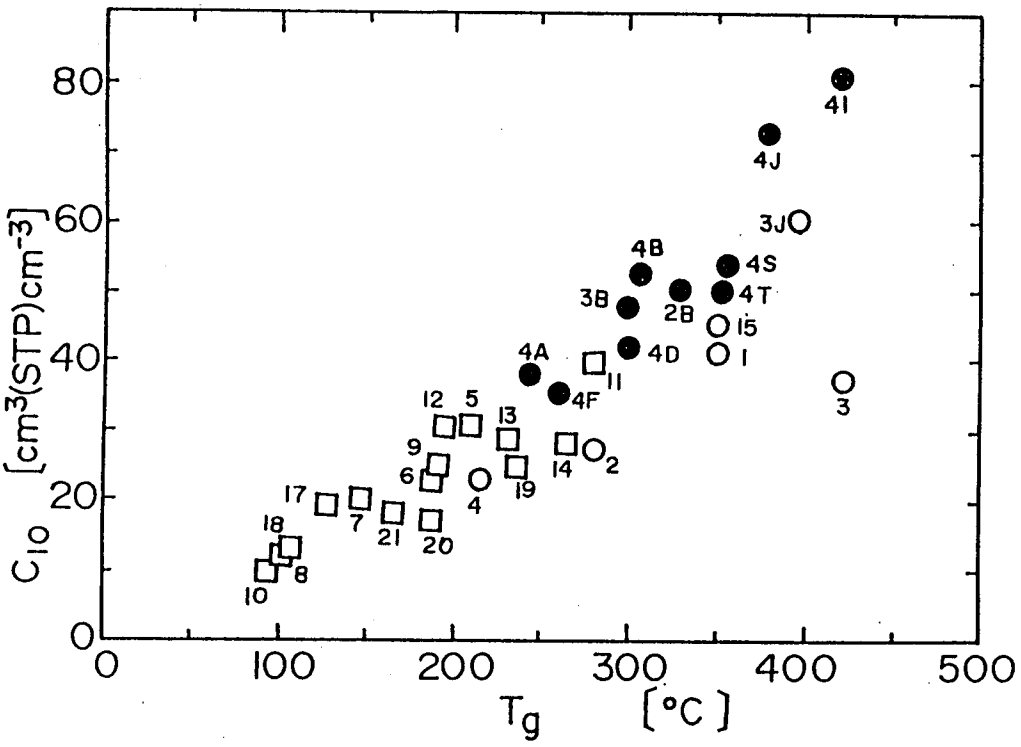


Fig. 29 Amount of CO_2 sorbed at 10 atm and 35°C versus glass transition temperature T_g for fluorinated polyimides(●), unfluorinated polyimides(○), and glassy nonimide polymers(□).

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

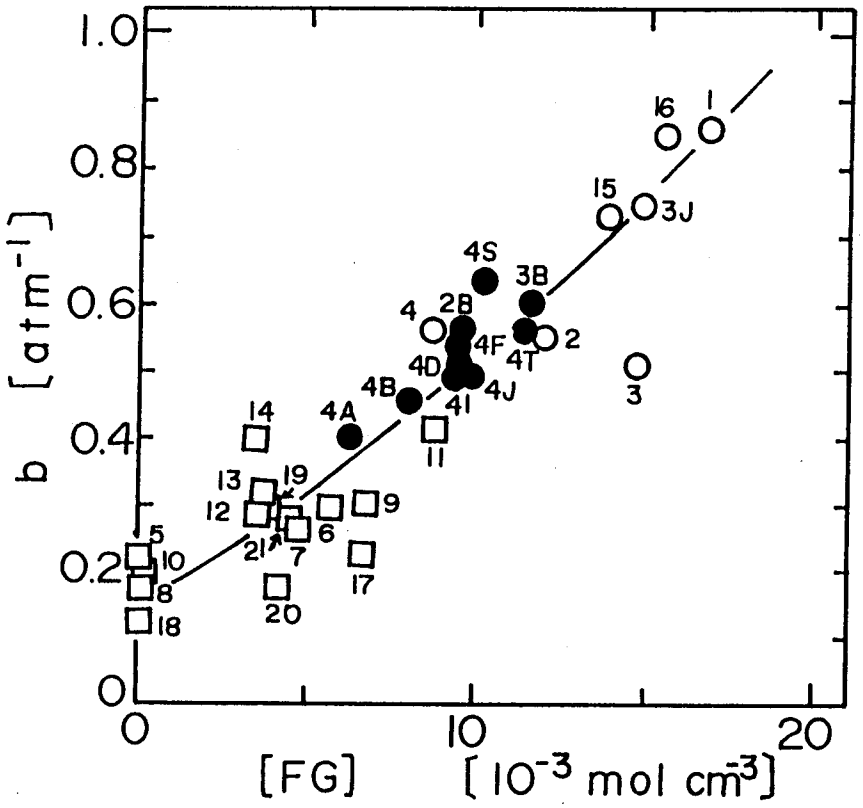


Fig. 30　Relation between Langmuir affinity constant b of CO_2 at 35°C and content of carbonyl and sulfonyl groups [FG] for glassy polymers.　Keys as in Fig. 29.

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、高分子鎖の充塡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。高分子鎖の充塡密度が小さい、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Ｔｇ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はミクロボイド、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]

$$C'_H = 22414\,[(V_a - V_l)/V_a]/V_{CO2} \qquad (16)$$

ここで、V_aは温度Ｔ（Ｔ＜Ｔｇ）におけるガラス状態にある高分子のモル体積である。V_l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_{CO2}は収着したCO_2の

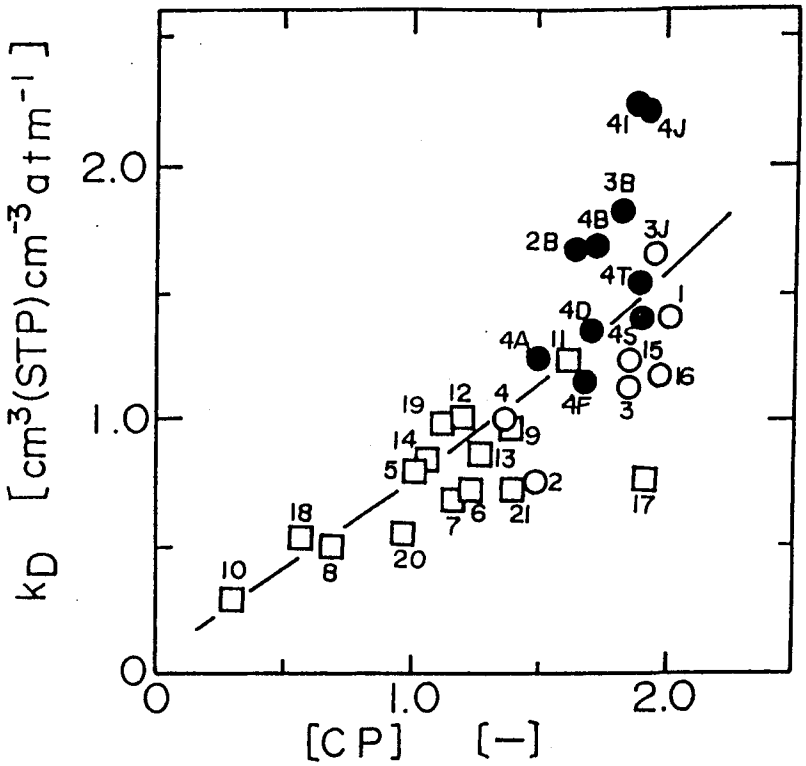


Fig. 31 Relation between Henry's law solubility constant k_D of CO_2 at 35°C and composite parameter [CP] reflecting magnitude of [FG] and V_F for glassy polymers. Keys as in Fig. 29.

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_g及びα_lとすると、（１６）式は次のように書き直すことができる。[5]

$$C'_H = 22414(\alpha_g - \alpha_l)(Tg - T)/V_{CO2} \qquad (17)$$

今回調べた高分子におけるC'_HのＴｇに対するプロットをＦｉｇ．３２に示す。C'_HとＴｇ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（$\alpha_g - \alpha_l$）の平均値は３．４ｘ１０$^{-4}$K^{-1}と見積られている。[43]Ｆｉｇ．３２の実線は、この（$\alpha_g - \alpha_l$）値とV_{CO2}値として液体状態のＣＯ$_2$のモル体積（５５ｃｍ^{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Ｔｇとの間に粗い相関があるが、同じＴｇ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（$\alpha_g - \alpha_l$）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、高分子鎖の充塡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、１０ａｔｍにおける収着量ＣはＴｇと良い相関を示した。全収着量におけるＬａｎｇｍｕｉｒ収着成分

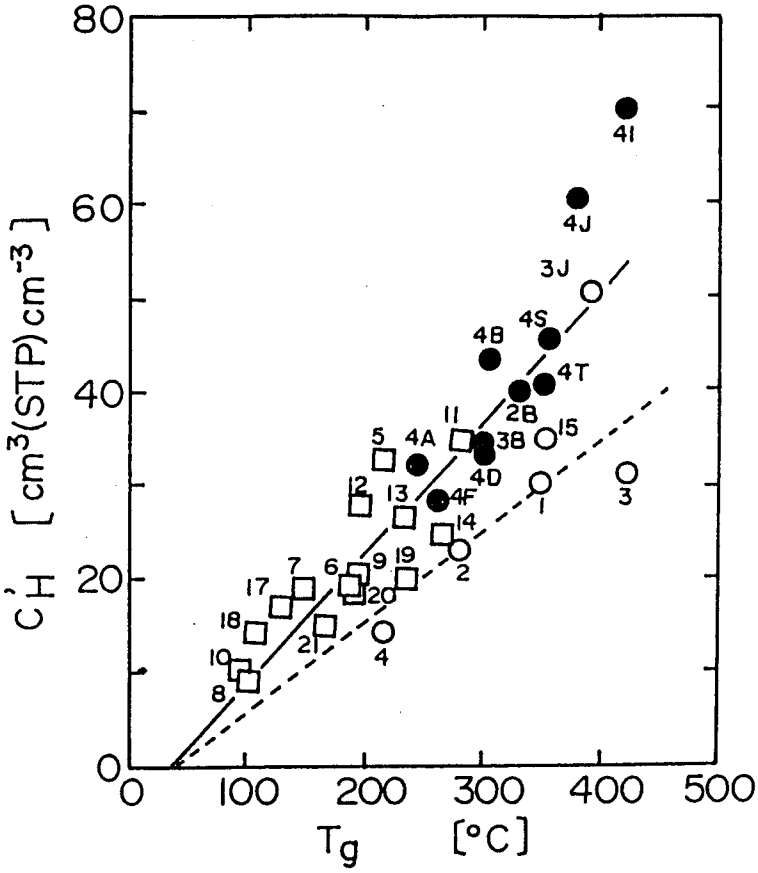


Fig. 32 Relation between Langmuir capacity constant C'_H of CO_2 at 35°C and glass transition temperature Tg for glassy polymers. Keys as in Fig. 29.

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、１０ａｔｍでさえ、６２～７４％がＬａｎｇｍｕｉｒ収着成分であった。また、１０ａｔｍ付近では、Ｌａｎｇｍｕｉｒ収着量が飽和に近づいており（１≪ｂｐ）、ｂの大きさの差はＬａｎｇｍｕｉｒ収着量に対してほとんど影響を与えていない。従って、ＣとＴｇとの相関関係は、主に、C'_HとＴｇとの相関関係に帰される。さらに、［ＦＧ］とＴｇに粗い相関関係があるため、Ｔｇ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Ｔｇ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。

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

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

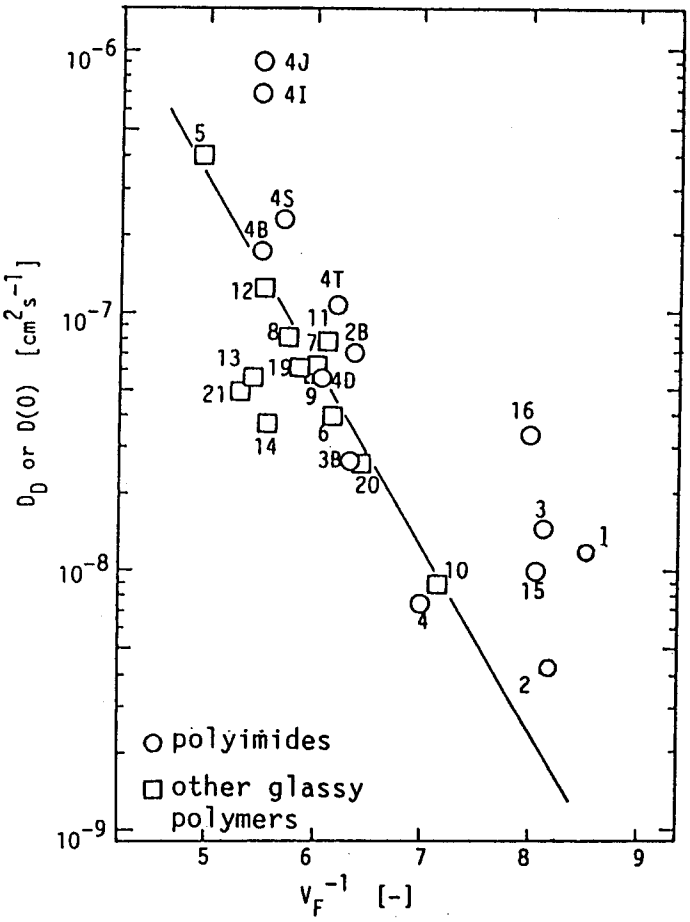


Fig. 33 Relation between log D_D (or log D(0)) of CO_2 at 35 °C and V_F^{-1}.

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_D（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_D（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・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塡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（４Ｉ及び４Ｊ）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塡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塡密度の尺度である。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

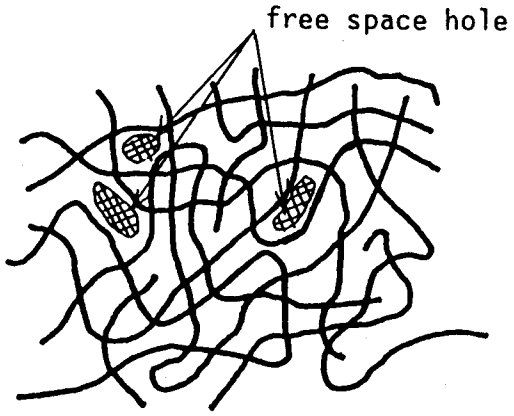


Fig. 34 Scheme of free space hole

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塡密度に加え、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塡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（Ｔｇ－Ｔ）と比例関係にあった。非含フッ素ポリイミドはＴｇが同じ他の高分子よりも小さなC'_Hを示した。

（４）実用的に興味がもたれる１０ａｔｍ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、Ｔｇが高い高分子ほど１０ａｔｍ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塡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Ｔｇ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、１～３０ａｔｍにおけるCO_2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い出した。これは、収着したCO_2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、CO_2コンディショニング効果及び収着CO_2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。

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ために、CO_2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Ｔｇ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、１０ａｔｍ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Ｔｇ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塡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。

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。

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

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

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]

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

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

ミ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ミ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、ビ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、Ｔｇ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い出した。

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がもたれる。Ｏ’Ｂｒｉｅｎｓ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CO_2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CO_2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CO_2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　CO_2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が持たれる。

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H_2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CO_2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Ｔｇ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い出した。

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CO_2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

<u>試料</u>

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（１６ｗｔ％、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

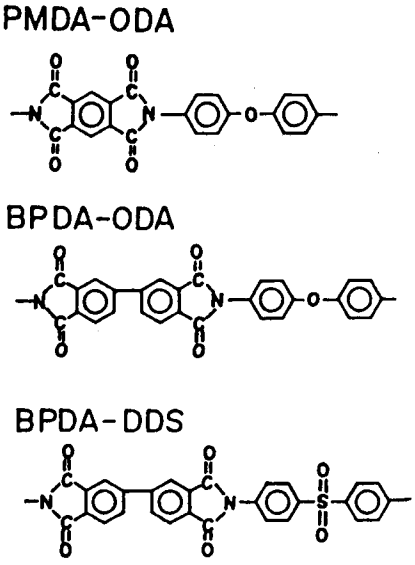


Fig. 1　Molecular structure of polyimides.

無及び赤外吸収スペクトルを用いて３２００ｃｍ$^{-1}$（Ｏ－Ｈ伸縮）と３３５０ｃｍ$^{-1}$（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。撹拌部と窒素ガス導入部を持ったセパラブルフラスコに、２０ｍｍｏｌのＢＰＤＡ、２０ｍｍｏｌのジアミン、そして９０ｇ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。

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℃、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℃、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３６０～３６５℃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℃で、２５ａｔｍ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Ｔｇの測定を、理学電気㈱の熱機械特性分析計（ＴＭＡ）を用いて、室温から４９０℃の温度範囲において、昇温速度１０℃ｍｉｎ$^{-1}$で行った。ＰＭＤＡ－ＯＤＡポリイミドのＴｇは検出できなかったが、４２０℃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、Ｒｕｓｓｅｌ[11]は、擬１相構

Table 1　Characterization of PMDA-ODA polyimide films

Sample	Imidization conditions	Typical thickness (μm)	Density (g/cm³)	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

[a]See the text; the values were measured at 3.98 GHz and normalized for films 30 μm thick.
[b]In vacuum.
[c]In nitrogen.

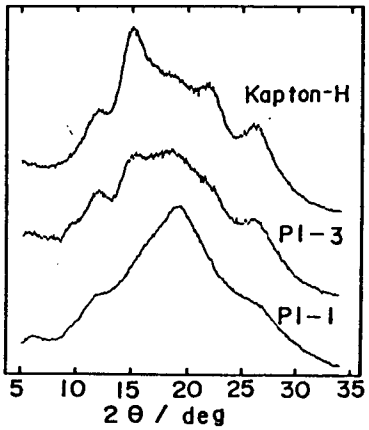


Fig. 2　X-ray diffraction curves of polyimide films. Radiation source: CuK_{α}.

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、イ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ると考えている。しかし、いずれのモデルが適当か明らかでなはい。

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。[10,19]この面内配向は基板上でイミド化した薄膜において著しく、[20]基板から剥してイミド化した膜では見られないと報告されている。[11]ＰＩ－１、ＰＩ－２及びＰＩ－３は基板から剥してイミド化した。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ＰＩ－２及びＰＩ－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られる。ＰＩ－１とＰＩ－２は秩序構造をもたずそして等方性、ＰＩ－３は秩序構造を有し等方性、そしてＫａｐｔｏｎ－Ｈは秩序構造を有しそ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℃に強い発熱ピークが現れた。４００℃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

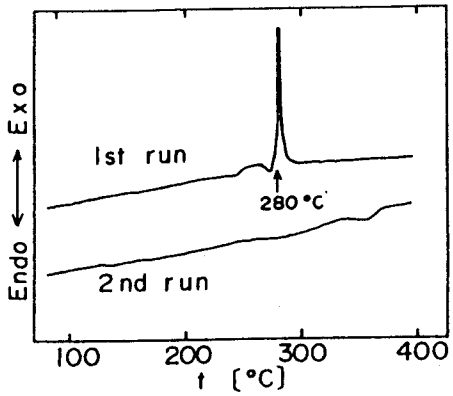


Fig. 3　DSC curves of BO-1 film.

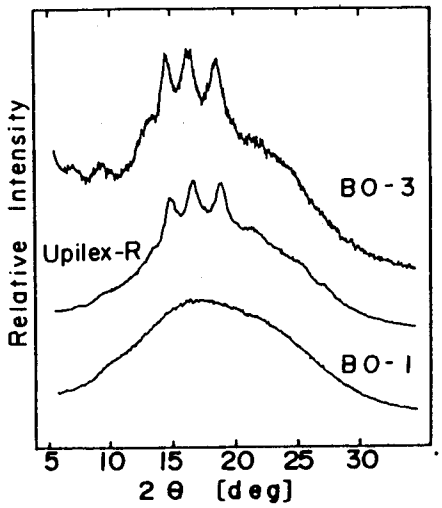


Fig. 4　WAXD curves of BPDA-ODA polyimide films.

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Ｔｇは約２７０℃であった。このＤＳＣの結果は、ａｓ　ｃａｓｔ膜をＴｇ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、この膜が無定形状態であることを示す。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、Ｔｇ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Ｔｇ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。

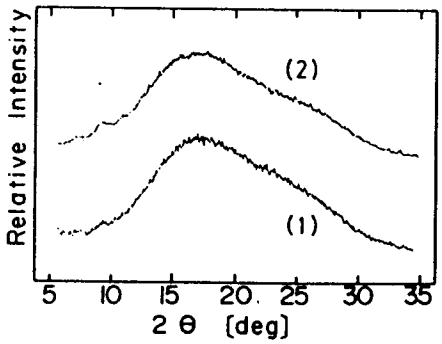


Fig. 5 WAXD curves of BPDA-DDS polyimide films: (1) as-cast film and (2) annealed film.

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％）よりも大きいが、

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。Ｔｇ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ー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塡をもたらすと考えられる。エーテル結合に代えて、スルホニル結合を有するＢＰＤＡ－ＤＤＳポリイミドは、Ｔｇ以上で熱処理しても秩序構造を生成しなかった。スルホニル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ーメーション変化は起こりにくいので、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CO_2収着等温線をＦｉｇ．６に示す。

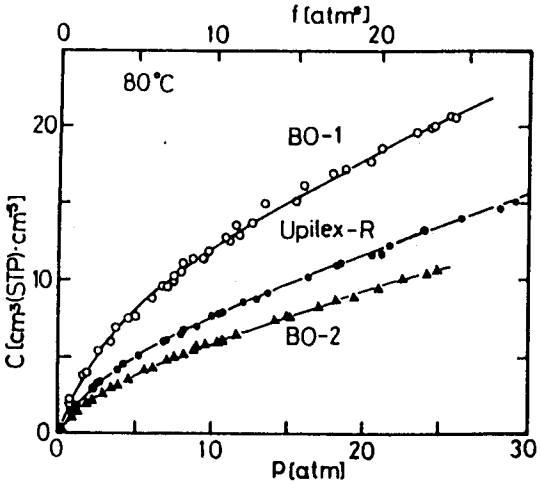


Fig. 6 Sorption isotherms for CO_2 in BPDA-ODA polyimide films at 80°C.

Table 3 Sorption Parameters for CO_2 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 cm^3 (STP) cm^{-3}. k_D and k are in cm^3 (STP) cm^{-3} atm^{-1}. The values in parentheses are for fugacity-based parameters.

[a]At 20 atm.

[b]$k = k_D + C'_H b$.

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）。

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

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。

密度増加にともない収着量は減少し、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Ｕｐｌｉｅｘ－Ｒの間で差はほとんど見られなかった。

Table 4　Sorption Enthalpies for CO_2 in BPDA-ODA Polyimide

Sample	ΔH_C[a]	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
Upilex-R	−14.4	−11.0	−14	3	−27

[a]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）。

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

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

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－

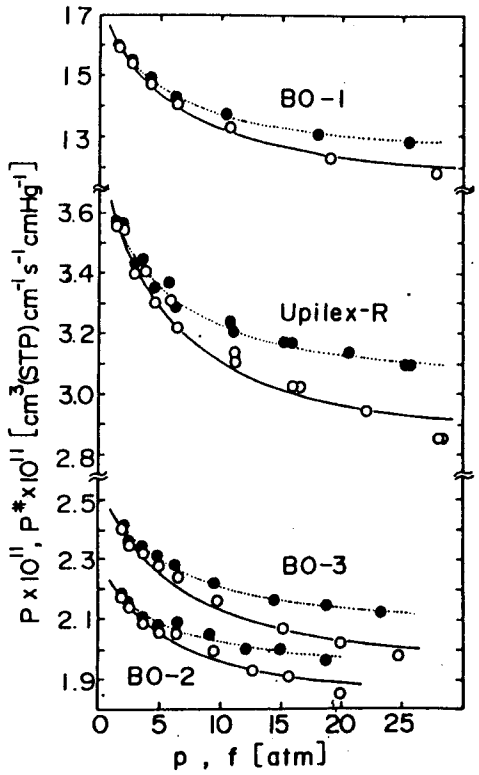


Fig. 7 Upstream-pressure dependence of pressure-based (○) and fugacity-based (●) permeability coefficients for CO_2 at 80°C in BPDA-ODA polyimide films. The solid and dotted lines were calculated from eqs. 6 and 7, respectively.

Table 5 Transport Parameters for CO_2 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	1.7	0.096
				(18.8)	(2.1)	(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	0.42	0.071
				(6.3)	(0.59)	(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} cm^3 (STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}. $\bar{D}$, D_D^*, and D_H^* are in 10^{-9} cm^2 s^{-1}. The values in parentheses are for pressure-based parameters.

[a]At 20 atm.

[b]The 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 CO_2 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.

[a]For 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。２０ａｔｍ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 CO_2 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

[a]The 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.

[b]At 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$^{\ddagger}_D$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 CO_2 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 cm^3 (STP) cm^{-3}. k_D and k are in cm^3 (STP) cm^{-3} atm^{-1}.
[a]At 20 atm.
[b]$k = k_D + C'_H b$.

Table 9 Transport Parameters for CO_2 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} cm^3 (STP) cm cm^{-2} s^{-1} $cmHg^{-1}$. $\bar{D}$, D_D, and D_H are in 10^{-9} cm^2 s^{-1}.
[a]At 20 atm.

Table 10 The Relative Values of Sorption and Transport Parameters for CO_2 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
[a]The densities of PI-3 and Kapton-H were 1.7 and 1.9%, respectively, higher than that of PI-2.
[b]At 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。

CO_2－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、Ｍｉｌａｒ試料において密度が４．１％増加（ϕ_a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_a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CO_2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（$\phi_a=1$）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、$\tau=1/\phi_a$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ϕ_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。$\bar{D}$、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（β＝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、Ｒｕｓｓｅｌ[11]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塡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。

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

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。

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

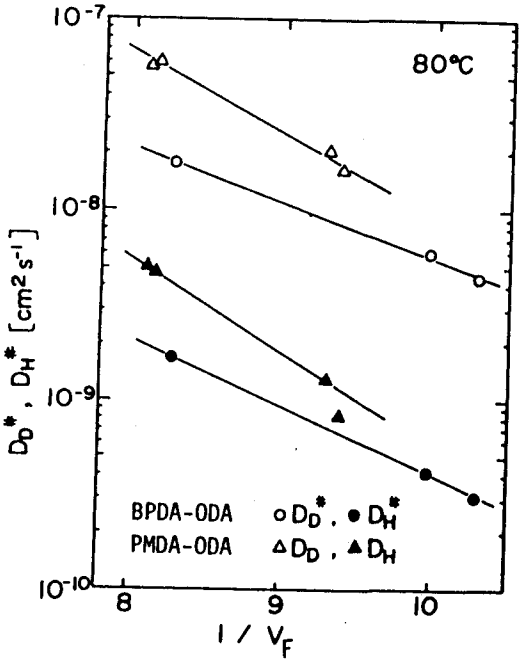


Fig. 8 Correlation of the diffusion coefficients for CO_2 in BPDA-ODA and PMDA-ODA polyimides at 80°C with the fraction of free space.

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、Bondi[24]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塡密度の尺度である。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_D(または$D^{\#}_D$)及びD_H(または$D^{\#}_H$)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}と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Tg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-Tg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塡密度にも依存する。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がかなり大きいが、Tg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塡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Tg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、Ｔｇ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塡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る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Ｔｇ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塡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ａｓｃａｓｔ膜をＴｇ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CO_2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が持たれる。

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

<u>試料</u>

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、H_2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（１０ａｔｍ）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、H_2、ＣＯ、CO_2、及びCH_4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。

$$D = \ell^2 / (6\theta) \qquad (9)$$

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。

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

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≃ＢＯ－５≃ＢＯ－Ａ２＞ＢＯ－４≃Ｕｐｉｌｅｘ－Ｒ≫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_{H2}）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_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}のP_{H2}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_{H2}は減少しＰ比は増加した。ＢＯ－１からＢＯ－３になるとP_{H2}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_{CO2}に対するP_{CO2}/P_{CH4}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_{CO2}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≫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

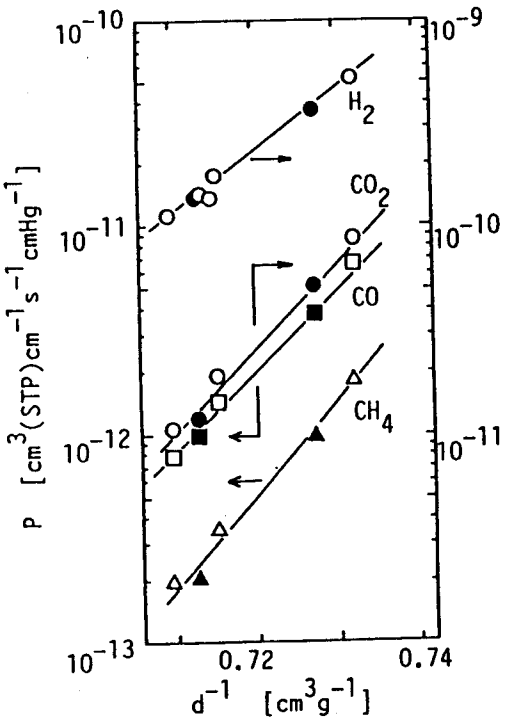


Fig. 9 Relation of the permeability coefficients for H_2, CO, CO_2, and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at 50°C to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

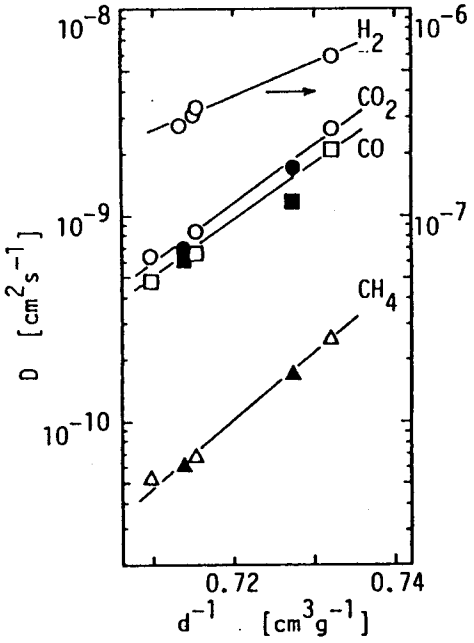


Fig. 10 Relation of the diffusion coefficients for H_2, CO, CO_2, and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at 50°C to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

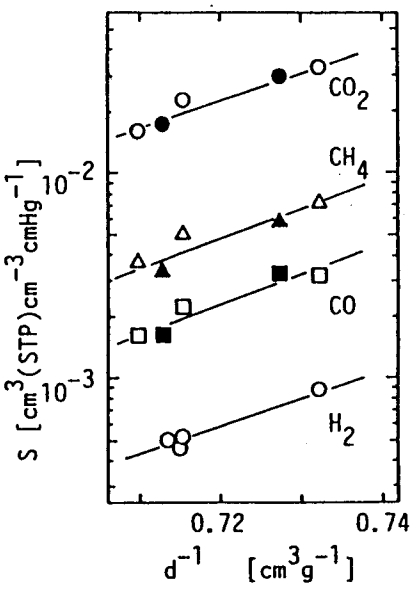


Fig. 11 Relation of the solubility coefficients for H_2, CO, CO_2, and CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at 50°C to the specific volume. The open keys are for BO-1 to BO-5. The closed keys are for BO-A1 and BO-A2.

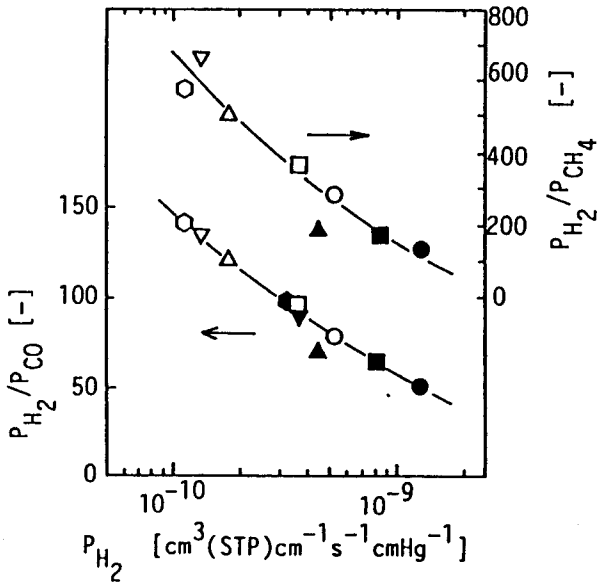


Fig. 12 Plots of the ideal separation factors for the H_2/CO and H_2/CH_4 systems *versus* the permeability coefficients for H_2 in PBDA-ODA polyimide films at 50 and 100°C. ○ and ●, BO-1; □ and ■, BO-A1; △ and ▲, Upilex-R; ▽ and ▼, BO-A2; ○ and ●, BO-3. The open and closed keys are at 50 and 100°C, respectively.

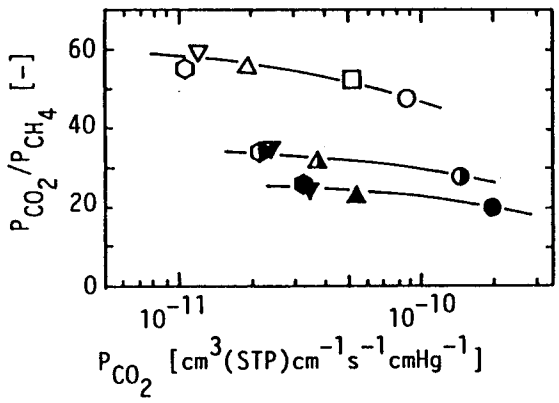


Fig. 13 Plots of the ideal separation factors for the CO_2/CH_4 system *versus* the permeability coefficients for CO_2 in BPDA-ODA polyimide films at 50, 80, and 100°C. ○, ◑, and ●, BO-1; □, BO-A1; △, ▽, and ▲, Upilex-R; ▽, △, and ▼, BO-A2; ○, ◑, and ●, BO-3. The open, semi-open, and closed keys are at 50, 80, and 100°C, respectively.

Table 13 Permeability, diffusion and solubility coefficients for H_2, and the ratios of each coefficient for H_2/CO and H_2/CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at 50 °C[a)]

Sample	P_{H_2}	D_{H_2}	S_{H_2}	P_{H_2}/P_{CO}	D_{H_2}/D_{CO}	S_{H_2}/S_{CO}	P_{H_2}/P_{CH_4}	D_{H_2}/D_{CH_4}	S_{H_2}/S_{CH_4}
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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, D is in 10^{-7} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-4} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

Table 14 Permeability, diffusion and solubility coefficients and the ratios of each coefficient for CO_2/CH_4 in BPDA-ODA polyimide films at 50 °C[a)]

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

Table 15 Activation energies of the permeability and diffusion coefficients and sorption enthalpies for H_2, CO_2 and CH_4 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H_2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H_2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１．４６ｇｃｍ$^{-3}$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収着・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塡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_{H2}は１／４に減少し、P_{H2}/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Ｔｇ以上で熱処理すると秩序構造が生成し、５０℃におけるP_{H2}は１／５にまで減少し、P_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}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_{CO2}は１／８にまで減少し、P_{CO2}/P_{CH4}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Ｔｇ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Ｔｇ（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ニル基を持つＢＰＤＡ－ＤＤＳポリイミドは、Ｔｇ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、高分子鎖のコンホー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い出した。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塡がある程度緻密化するためと考えられる。

Ｔｇ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_{H2}は１／５にまで減少し、P_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}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_{H2}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. Gugger, 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った。Ｈｏｅｈｎら[4]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（１０ａｔｍ）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$\bar{D}$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０．３５ｎｍ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：

$$H_2/CH_4 > H_2/CO \gg CO_2/CH_4 > O_2/N_2 > CO_2/N_2$$

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：

$$CO_2/N_2 > CO_2/CH_4\ (\gg H_2/CH_4 > H_2/CO) > O_2/N_2$$

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１０ａｔｍ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２ａｔｍ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	１９０
	（０．３５）	
CO	０．３５９	１００
N_2	０．３６８	９２
CH_4	０．３８２	１３７

３．１節　ＢＰＤＡ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

ＢＰＤＡ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、H_2分離膜として実用化され、[5]CO_2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、ＢＰＤＡ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ＢＰＤＡ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ＢＰＤＡ系ポリイミドの一次構造を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１０～２５μｍである。H_2の拡散係数の測定には５０～８０μｍのものを用いた。

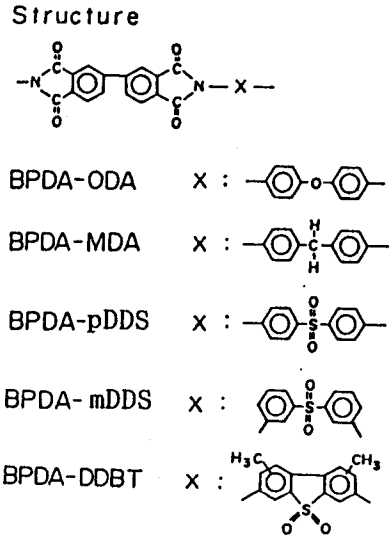


Fig. 1　Chemical structure of polyimides

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、H_2、CO_2、ＣＯ、及

びCH$_4$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。

$$D = \ell^2 / (6\theta) \qquad (1)$$

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。

H_2、CO_2、CO、及びCH$_4$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。H_2のD（D_{H2}）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150μm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ズ力定数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lnS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lnS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]lnS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_{H2}値を、そしてP_{H2}／S_{H2}としてD_{H2}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≧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、H_2で6倍、CO_2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 H_2, CO_2, CO, and CH_4 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} cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}, D is in 10^{-9} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-2} cm^3(STP) cm^{-3} cmHg^{-1}.
The values in parentheses are the estimated ones (see text).

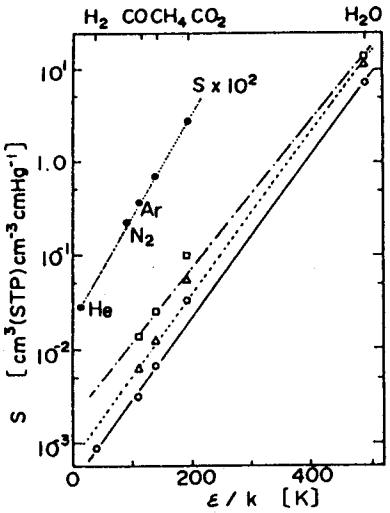


Fig. 2 Relation between ln S and ϵ/k for BPDA-based polyimides and polycarbonate. BPDA-ODA (○), BPDA-pDDS(△), and BPDA-DDBT (□) at 50°C and 10 atm. Polycarbonate (●)[17] at 35°C and 10 atm.

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℃におけるP_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}のP_{H2}に対するプロットをFig．3に示す。高いP_{H2}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_{H2}は3倍増加した。

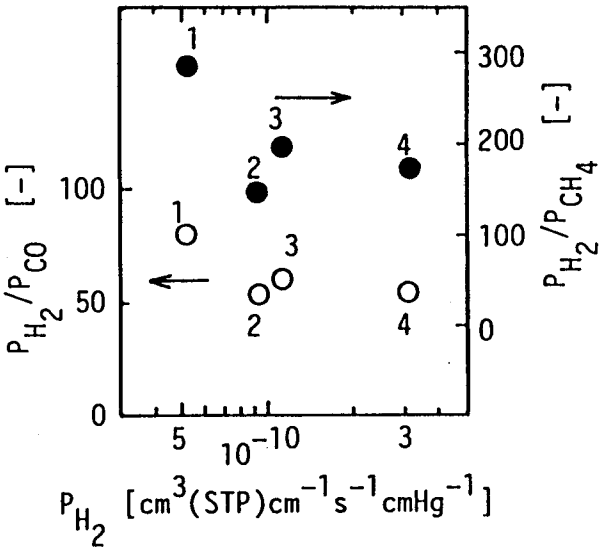


Fig. 3 Plots of P_{H_2}/P_{CO} and P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} in BPDA-based polyimide films at 50°C and 10 atm. 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA, 3. BPDA-pDDS, 4. BPDA-DDBT. The open and closed symbols are for the H_2/CO and H_2/CH_4 systems, respectively.

ＢＰＤＡ系ポリイミドの５０℃におけるCO_2／CH_4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－、－CH_2－、及び－SO_2－と異なっているだけである。ＢＰＤＡ－ＤＤＢＴは

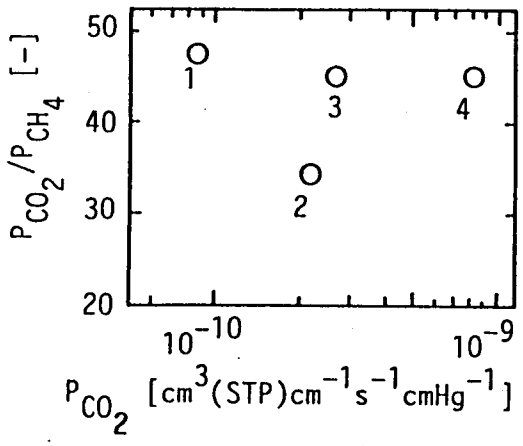


Fig. 4 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} in BPDA-based polyimide films at 50°C and 10 atm. 1. BPDA-ODA, 2. BPDA-MDA, 3. BPDA-pDDS, 4. BPDA-DDBT.

Table 4 Permeability, diffusion, and solubility coefficients and the ratios of each coefficient for the CO_2/CH_4 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} cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, D is in 10^{-9} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-2} cm^3(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}.

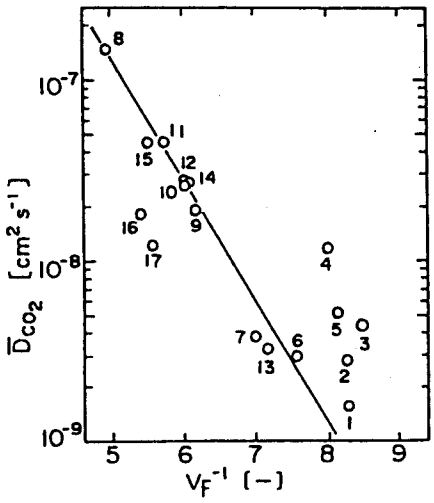


Fig. 5 Relation between $\bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm and V_F calculated from the method of Bondi for glassy aromatic polymers in the amorphous state. 1. BPDA-ODA , 2. BPDA-MDA[25], 3. BPDA-pDDS , 4. BPDA-DDBT , 5. PMDA-ODA , 6. TCDA-ODA , 7. PEI , 8. PPO [26], 9. PSF[26] , 10. PC[17] , 11. PS[27] , 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、CO_2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℃、１０ａｔｍでのCO_2の濃度平均拡散係数$\bar{D}_{CO2}$値[17,18,20,23-26]を用いて、$\log \bar{D}_{CO2}$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、$\bar{D}_{CO2}$とV_F^{-1}との間に直線関係が成り立っていて、ＢＰＤＡ－ＯＤＡの$\bar{D}_{CO2}$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$\bar{D}_{CO2}$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CO_2の収着に対して明らかにしたように、Ｔｇ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大きいことによる。

CO_2の分極率はCH_4より大きいので、極性相互作用のために、－ＣＯ－あるいは－SO_2－基の含有濃度が増加するとCH_4に対するCO_2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、CO_2／CH_4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Ｔｇ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Ｔｇ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ー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Ｔｇ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Ｔｇ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Ｔｇは加成性からの予測値よりも低かった。

Table 6　Characterization of BPDA-DDS polyimide films[a]

p-DDS/*m*-DDS	T_g / K	Density / g cm^{-3}	V_f / (—)
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

[a] For as cast films.

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

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。密度データが十分にないので、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℃、１０ａｔｍ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－ｍＤＤＳからＢＰＤＡ－ｐＤＤＳ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。ｌｏｇＰとｍＤＤＳ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]

ｍＤＤＳ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－ｐＤＤＳ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ｌｏｇD_{CO_2}とV_F^{-1}との間の直線関係が観測され、ｍＤＤＳ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。

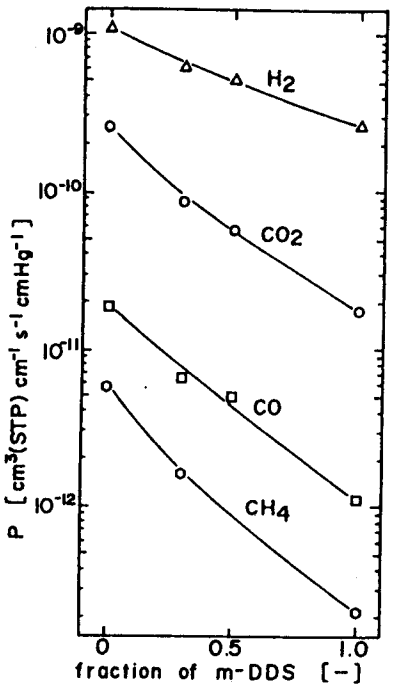


Fig. 6 Dependence of permeability coefficients at 323 K and 10 atm in BPDA-DDS polyimide films on the fraction of *m*-DDS. The solid lines represent smooth lines of the experimental points.

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

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－ｐＤＤＳ及びＢＰＤＡ－ＤＤＢＴポリイミドは$\overline{D}_{CO2}$とV_F^{-1}との相関関係から上方に偏倚した。これはペ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。Ｐａｖｌｏｖａ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、ｍＤＤＳ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。

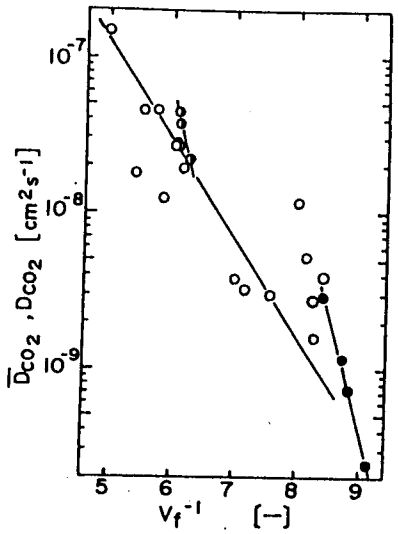


Fig. 7 Plots of diffusion coefficients (D_{CO_2} and $\overline{D}_{CO_2}$) at 308 K and 10 atm *vs.* reciprocal free-volume fractions for amorphous glassy polymers. ●, D_{CO_2} for BPDA-DDS polyimides; ◑, $\overline{D}_{CO_2}$ for poly(phenolphthalein phthalate)s; ○, $\overline{D}_{CO_2}$ for other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

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。ｍＤＤＳ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ｍＤＤＳ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－ｐＤＤＳとＢＰＤＡ－ｍＤＤＳ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

えられる。ポリイミドの間で比較すると、P_{CO2}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_{H2}に対するP_{H2}/P_{CO}のプロットと、P_{CO2}に対するP_{CO2}/P_{CH4}のプロットを示す。mDDS成分の増加に伴いP_{H2}/P_{CO}は4．1倍増加し、P_{H2}は1／4に減少した。一方、P_{CO2}/P_{CH4}は1．8倍増加し、P_{CO2}は1／15に減少した。BPDA−mDDS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
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}.

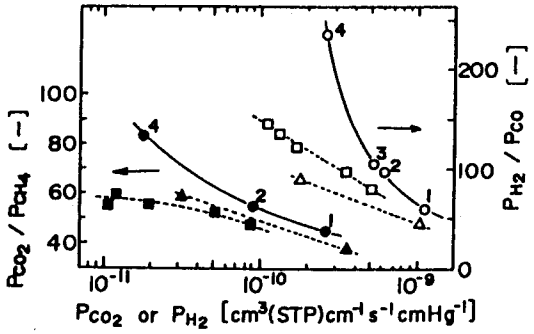


Fig. 8 Plots of P_{H_2}/P_{CO} *versus* P_{H_2} (open keys) and P_{CO_2}/P_{CH_4} *versus* P_{CO_2} (closed keys) in BPDA-DDS (○, ●) and BPDA-ODA[4] (□, ■) polyimide films at 323 K and 10 atm, and PMDA-ODA (△, ▲) polyimide films at 308 K. 1, BPDA-DDS (*p*); 2, BPDA-DDS (7/3); 3, BPDA-DDS (5/5), 4, BPDA-DDS (*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_{CO2}	D_{CO2}	S_{CO2}	P_{CO2}/P_{CH4}	D_{CO2}/D_{CH4}	S_{CO2}/D_{CH4}
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} cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} cmHg^{-1}, D is in 10^{-9} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-2} cm^3(STP) cm^{-3} 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CO_2／CH_4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CO_2／CH_4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に、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－CH_2－基、－SO_2－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、高分子鎖の充塡と局所運動性を同時に阻害するため、CO_2／CH_4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）スルホニル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塡しやすく、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CO_2／CH_4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H_2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

<u>試料</u>

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’－

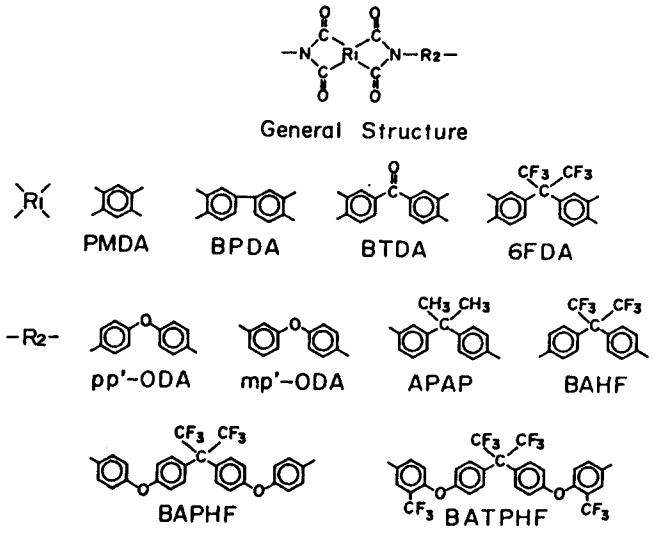


Fig. 9　Chemical structures of polyimides used in this study

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撹拌しながらゆっくりと加え、３～１２時間撹拌し、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、撹拌しながら、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時間撹拌した後、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。

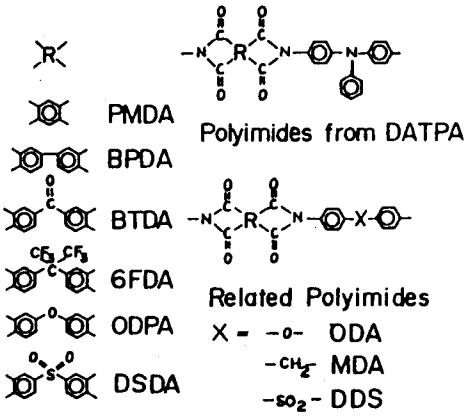


Fig. 10 Chemical structure of polyimides.

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、H_2、CO_2、ＣＯ、N_2、CH_4について３５℃、１０ａｔｍで、O_2とN_2について３５℃、２ａｔｍで、測定した。ＰとＳから濃度平均拡散係数$\overline{D}$を計算した。S_{H2}（H_2のＳ）の誤差は±３０％程度あり、S_{H2}と$\overline{D}_{H2}$（H_2の$\overline{D}$）についての詳細な考察はできなか

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３２００cm^{-1}（Ｏ－Ｈ伸縮）と３３５０cm^{-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。１７８０cm^{-1}（対称Ｃ＝Ｏ伸縮）と１３８０cm^{-1}（Ｃ－Ｎ伸縮）付近にあるイミド基による吸収の強度を、１５００cm^{-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、３２００cm^{-1}及び３３５０cm^{-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塡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、高分子鎖のコンホーメーションの自由度を大きくする部分の存在が、高分子鎖の充塡をより密にすることを示す。

Ｔｇは酸無水物の種類に依存した：ＰＭＤＡ≫６ＦＤＡ＞ＢＰＤＡ≧ＢＴＤＡ。酸無水物部分が剛直なＰＭＤＡ系ポリイミドは、かなり高いＴｇを示す。６ＦＤＡ系ポリイミドのＴｇ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－Ｃ（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-]	[-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	1O	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	2O	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	3O	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	4O	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 $(J\ cm^{-3})^{1/2}$.

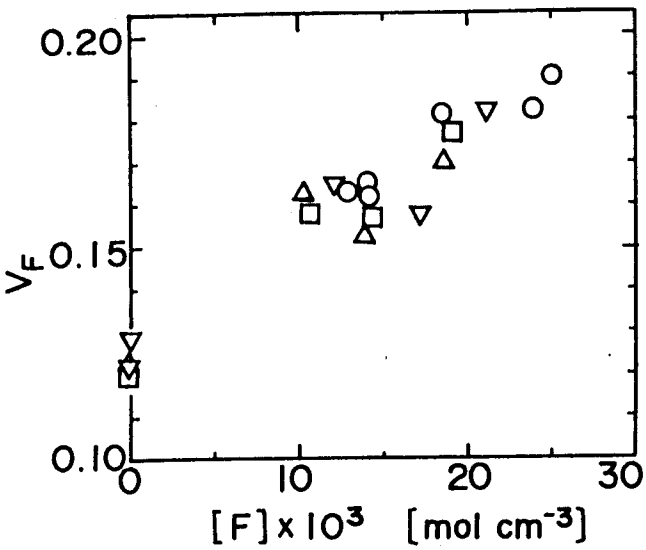


Fig. 11 Relation between fraction of free space and concentration of fluorine: (▽) PMDA-based polyimides; (□) BPDA-based polyimides; (△) BTDA-based polyimides; (○) 6FDA-based polyimides

高分子鎖をより剛直にすることがわかる。Ｔｇ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（CF_3）$_2$－結合をもつポリイミドは高いＴｇ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Ｔｇを示した。ｐｐ’ＯＤＡよりもｍｐ’ＯＤＡからのポリイミドの方が低いＴｇ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Ｔｇを示す。ＢＡＰＨＦをＢＡＴＰＨＦに変えると、Ｔｇは少し低下した。フェニレン環上の非対称な位置へのCF_3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、H_2／CH_4、H_2／ＣＯ、CO_2／CH_4、及びO_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。ＰＭＤＡ－ＢＡＨＦポリイミドはもろく、１０ａｔｍ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H_2／CH_4及びCO_2／CH_4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H_2／CH_4及びH_2／ＣＯ系において大きく、分子径の差の小さなCO_2／CH_4系及びO_2／N_2系では比較的小さかった。O_2／N_2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、H_2／CH_4系、H_2／ＣＯ系及びCO_2／CH_4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Ｔａｂｌｅ１０～１２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$\overline{D}$の差による。例えば、$\overline{D}_{CO2}$の差は４５倍あり、一方S_{CO2}の差は２倍であった。またCO_2／CH_4系及びO_2／N_2系のＳ比の差は小さく、Ｐ比の差は主に$\overline{D}$比の差による。V_Fの増加に伴い$\overline{D}$は増加し$\overline{D}$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。H_2／ＣＯ系及びH_2／CH_4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。

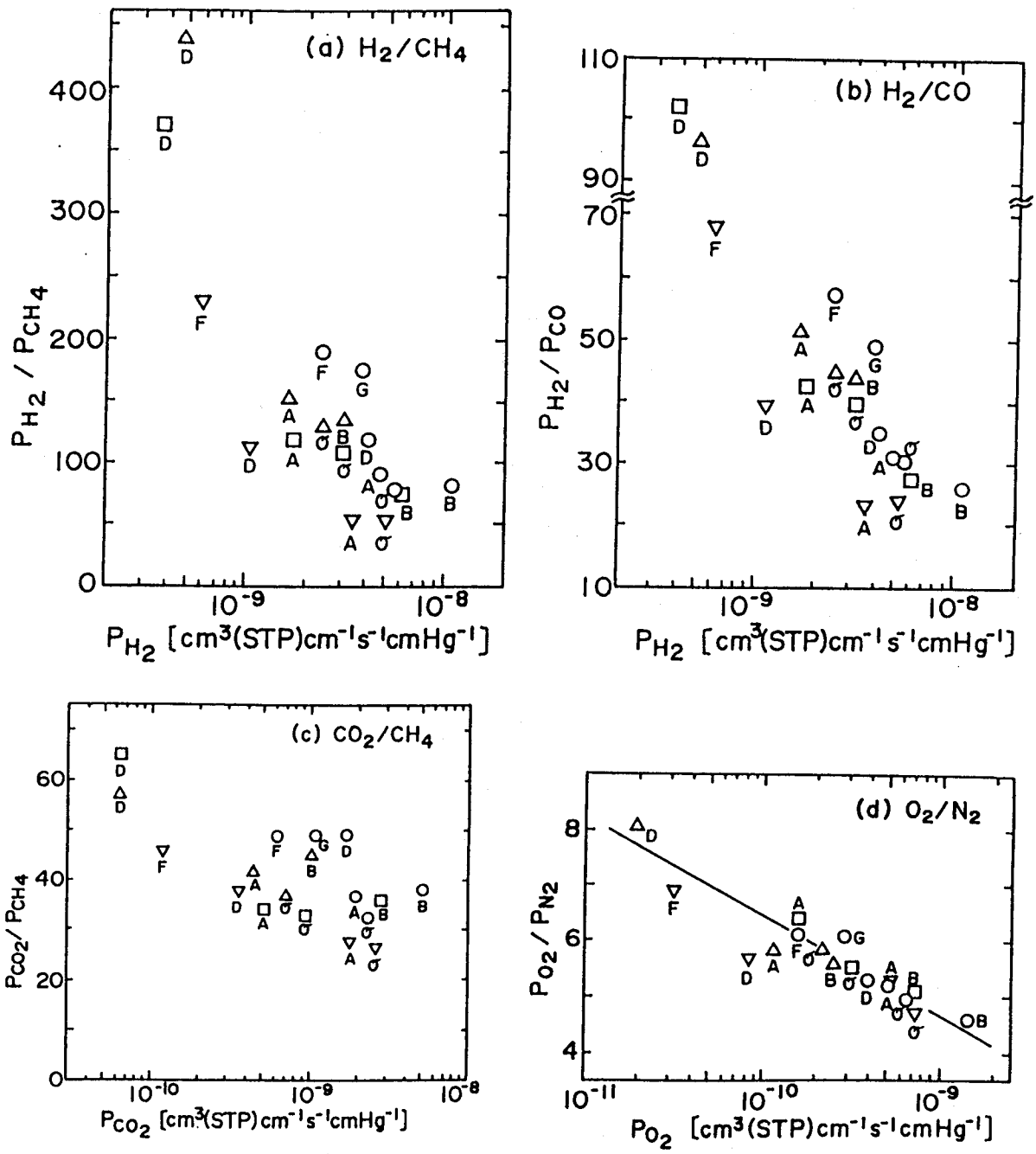


Fig. 12 Plots of *P* ratios *versus P* of permeative gas at 35°C and 10 atm for H_2/CH_4, H_2/CO and CO_2/CH_4 systems and at 2 atm for O_2/N_2 system. The symbols are as in *Table* 9 and *Figure* 11

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

Polyimide	P_{H2}	$\overline{D}_{H2}$	S_{H2}	P_{CO}	$\overline{D}_{CO}$	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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$. $\overline{D}_{H2}$ is in 10^{-7} cm^2 s^{-1} and $\overline{D}_{CO}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}. S is in 10^{-3} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

Table 11 Permeability, diffusion , and solubility coefficients and the ratios of each coefficients for CO_2/CH_4 sysytem in polyimides at 35 C and 10 atm.[a)]

Polyimide	P_{CO2}	$\overline{D}_{CO2}$	S_{CO2}	P_{CH4}	$\overline{D}_{CH4}$	S_{CH4}	P_{CO2}/P_{CH4}	$\overline{D}_{CO2}/\overline{D}_{CH4}$	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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$. $\overline{D}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}.
S is in 10^{-3} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

Table 12 Permeability, diffusion , and solubility coefficients and the ratios of each coefficients for O_2/N_2 sysytem in polyimides at 35 C and 2 atm for O_2 and 10 atm for N_2.[a)]

Polyimide	P_{O2}	$\overline{D}_{O2}$	S_{O2}	P_{N2}	$\overline{D}_{N2}$	S_{N2}	P_{O2}/P_{N2}	$\overline{D}_{O2}/\overline{D}_{N2}$	S_{O2}/S_{N2}[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} cm^3(STP) cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$. $\overline{D}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}.
S is in 10^{-3} cm^3(STP) cm^{-3} $cmHg^{-1}$.
b)S_{O2}/S_{N2} 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logS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、logS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、10atmにおけるCO_2のSは高いTgをもつポリイミドほど大きいという傾向がある。

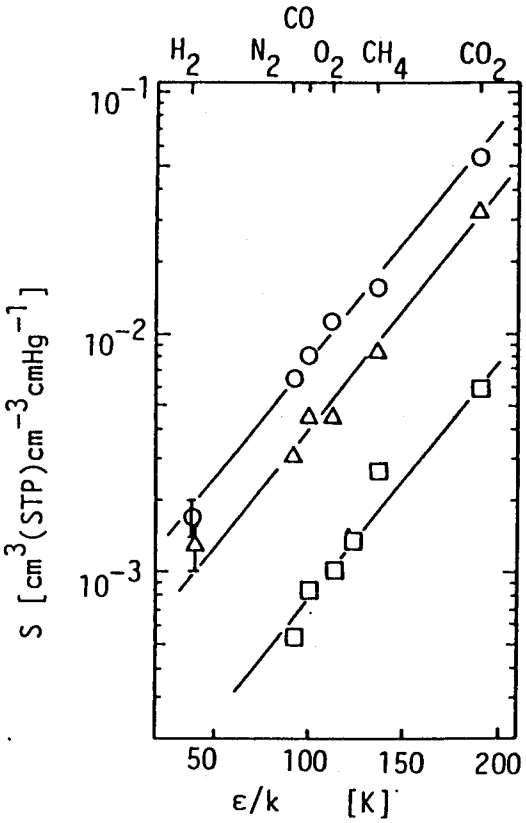


Fig. 13 Relation between logS at 35°C and Lennard-Jones force constant ε/k for 6FDA-pp'ODA(○), BTDA-pp'ODA(△), and polyethylene(□, at 25°C).[9)]

これは、１０ａｔｍ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Ｔｇ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Ｔｇ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、Ｋｏｒｏｓ[27]により報告されている他の高分子におけるS_{CO2}／S_{CH4}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入は、CO_2のＬａｎｇｍｕｉｒ飽和力定数ｂ及びＨｅｎｒｙ則溶解度定数k_Dを増加させる。しかし、１０ａｔｍ付近におけるＬａｎｇｍｕｉｒ型モードでの収着量は、飽和に近いため、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。

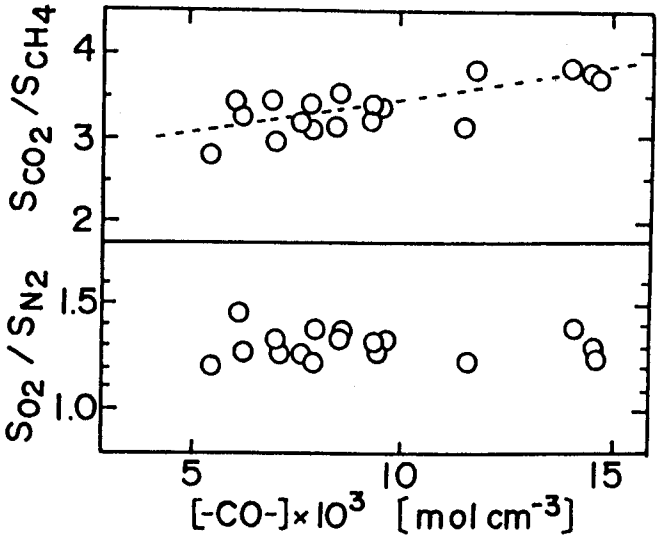


Fig. 14 Plots of *S* ratios for O_2/N_2 and CO_2/CH_4 systems at 35°C *versus* concentration of carbonyl groups

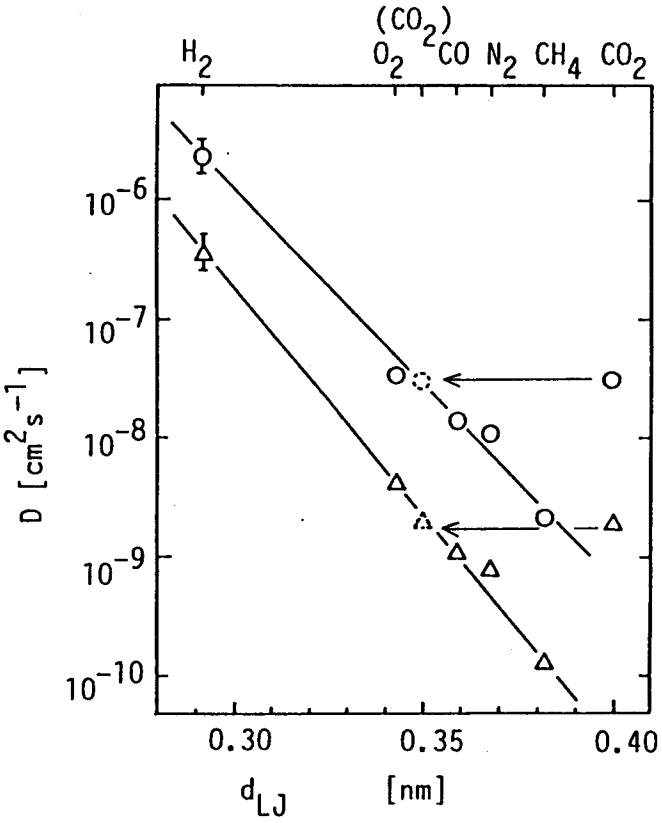


Fig. 15 Relation between logD at 35°C and Lennard-Jones collision diameter d_{LJ} for 6FDA-pp'ODA (○) and BTDA-pp'ODA(△).

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、CO_2を除いて、ほぼ直線関係にあった。CO_2を除くデータの直線関係から、ポリイミドでのCO_2の拡散における有効分子径は０．３５ｎｍ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０．３３ｎｍ[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$\bar{D}_{CO2}$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$\bar{D}_{CO2}$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$\bar{D}_{CO2}$とV_Fとの間に次式のような相関関係が成り立つ。

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

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CO_2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

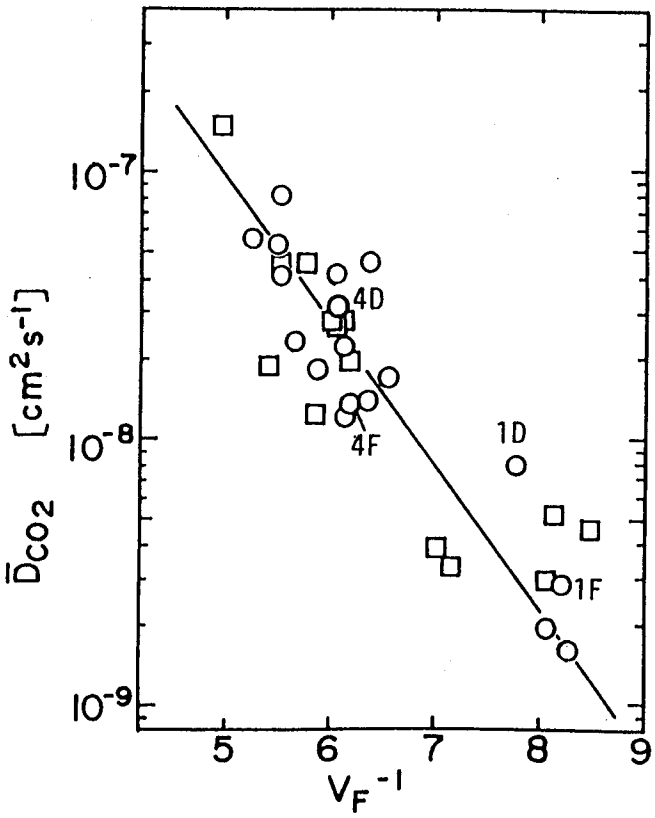


Fig. 16 Plots of log $\bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm *versus* V_F^{-1}: (○) polyimides used in this study; (□) data for glassy polymers summarized in Table 12; in Chapter 1.

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。同じ程度の充塡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、６ＦＤＡ＞ＢＰＤＡ≃ＢＴＤＡ＞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塡が起こりにくい。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

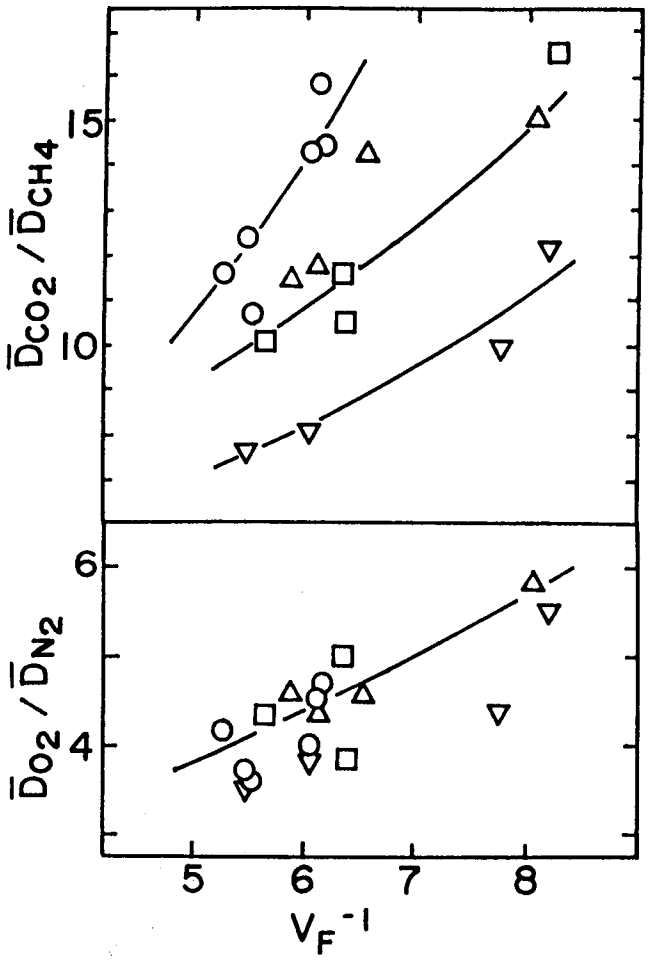


Fig. 17 Plots of $\bar{D}$ ratios for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 at 35°C *versus* V_F^{-1}. The symbols are as in *Figure* 11

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な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。

<u>CO_2／CH_4系の分離</u>

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_{CO2}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、$\bar{D}$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$\bar{D}$比が減少したと考えられる。

ｐｐ’ＯＤＡからｍｐ’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_{CO2}は減少し、P_{CO2}/P_{CH4}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$\bar{D}_{CO2}$の減少量のわりに$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$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_{CO2}は増加しP_{CO2}/P_{CH4}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$\bar{D}$比を向上させる因子としては作用しなかった。

<u>H_2/CH_4及びH_2/CO系の分離</u>

Ｆｉｇ．１２（ａ）と（ｂ）から明らかなように、P_{H2}の増加に伴うP_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}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_{H2}の増加量はP_{CO2}よりも少なく、P_{H2}/P_{CO}及びP_{H2}/P_{CH4}の減少量はP_{CO2}/P_{CH4}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－ｍｐ’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。

<u>O_2/N_2系の分離</u>

Ｆｉｇ．１２（ｄ）から明かなように、他の気体分離系と異なり、P_{O2}に対するP_{O2}/P_{N2}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$\bar{D}$に同じように影響するためである。P_{O2}の増加に伴うP_{O2}/P_{N2}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に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塡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/μm	T_g/°C	Density/g cm^{-3}	V_F [—]	δ/(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Ｔａｂｌｅ１４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_{H2}及びP_{CO2}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 H_2/CO and H_2/CH_4 systems in polyimides at 35°C and 10 atm[a]

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 CO_2/CH_4 system in polyimides at 35°C and 10 atm[a]

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 CO_2/N_2 system in polyimides at 35°C and 10 atm[a]

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 O_2/N_2 system in polyimides at 35°C and 2 atm for O_2 and 2 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}
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)

[a] P, $\bar{D}$, and S are in $10^{-10}\,cm^3(STP)\,cm^{-1}\,s^{-1}\,cmHg^{-1}$, $10^{-8}\,cm^2\,s^{-1}$ and $10^{-3}\,cm^3(STP)\,cm^{-3}\,cmHg^{-1}$, respectively. The figures in parenthesis refer to the values of D and S determined by the time-lag method ($D = l^2/6\theta$ and $S = P/D$, 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Ｔｇ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$\log \bar{D}_{CO2}$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$\log \bar{D}_{CO2}$とV_F^{-1}との相関線上に位置した。ＢＴＤＡ－ＤＡＴＰＡポリイミドの$\bar{D}_{CO2}$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$\bar{D}_{CO2}$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

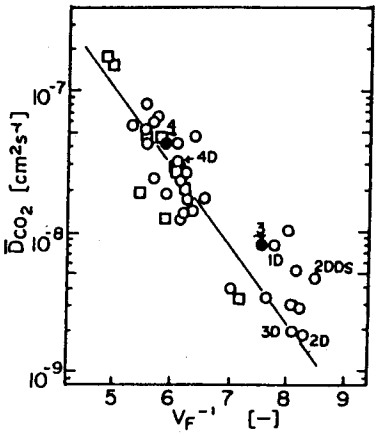
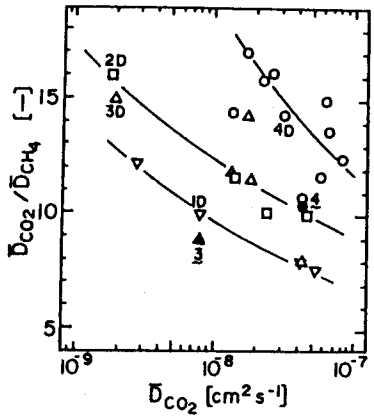
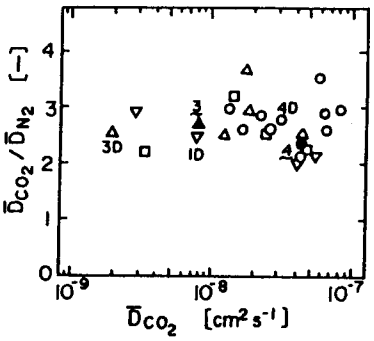


Fig. 18 Plots of $\log \bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm *versus* V_F^{-1}. ●, polyimides from DATPA; ○, other polyimides; □, other glassy polymers.



(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_{H2}及びP_{CO2}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_{CO2}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_{O2}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_{CO2}／P_{CH4}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、$\bar{D}_{CO2}$に対するCO_2／CH_4系の$\bar{D}$比のプロットを示す。$\bar{D}_{CO2}$／$\bar{D}_{CH4}$と$\bar{D}_{CO2}$と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、$\bar{D}_{O2}$／$\bar{D}_{N2}$と$\bar{D}_{O2}$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$\bar{D}_{O2}$／$\bar{D}_{N2}$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、$\bar{D}_{CO2}$／$\bar{D}_{N2}$と$\bar{D}_{CO2}$と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、

$\bar{D}_{CO2}$の大きさによらず$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{N2}$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、Ｔｇの高いポリイミドほど大きいという傾向があった。S_{CO2}/S_{CH4}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_{O2}/S_{N2}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≃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、高分子鎖の充塡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（CF_3）$_2$－結合の導入は有利であった。しかし、H_2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。CO_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、－N（C_6H_5）－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１０ａｔｍ（または２ａｔｍ）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Ｔｇ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_{H2}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_{H2}はＳｔｅｒｎらのデータよりも高

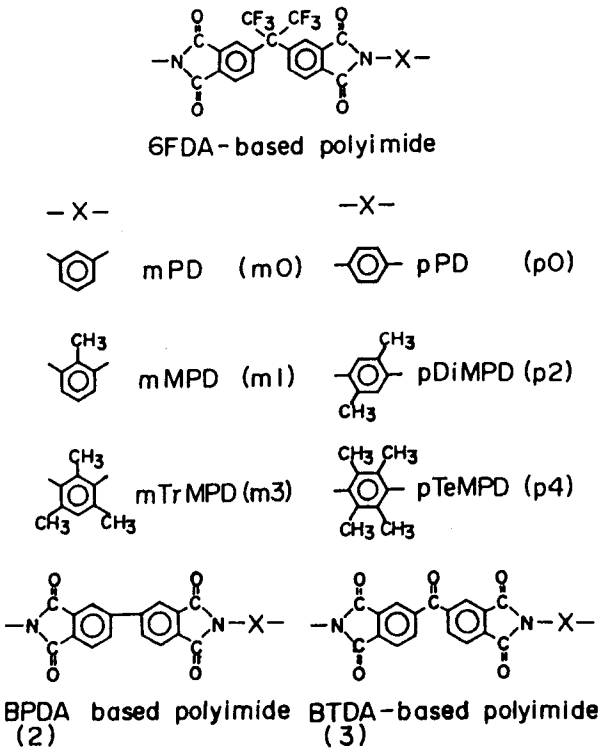


Fig. 20　Chemical structure of polyimides used in this study.

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/cm^3]. [η] is the inherent viscosity at 0.5 wt% and 35°C. [F] is the fluorine content, in [10^{-3} mol cm^{-3}].

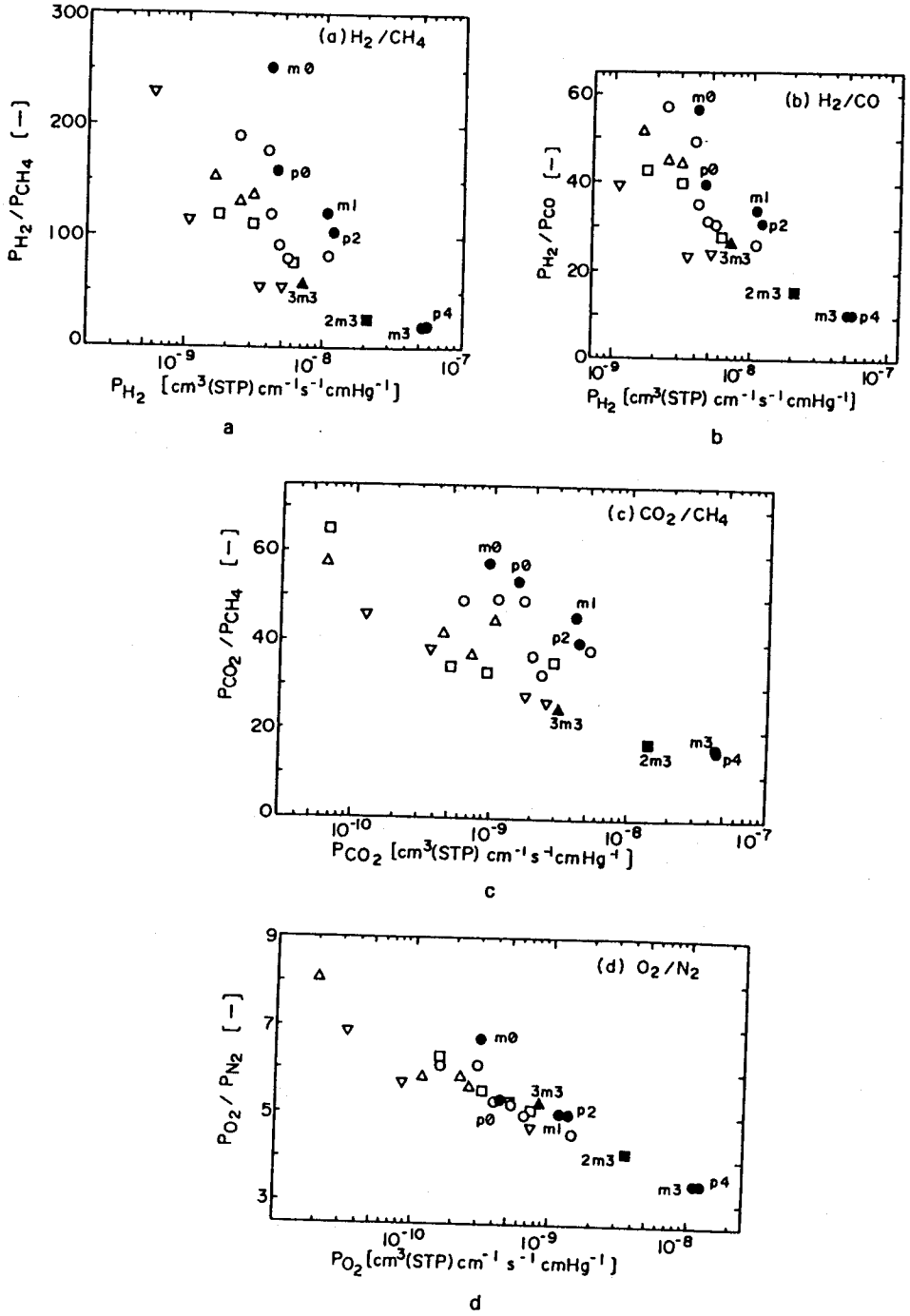


Fig. 21. Plots of P ratios vs. P for highly permeable gases at 35°C and 10 atm; (a) H_2/CH_4, (b) H_2/CO, and (c) CO_2/CH_4 systems, and (d) O_2/N_2 system (at 2 atm). Filled symbols are for polyimides prepared from methyl-substituted phenylenediamines. Open symbols are for the other polyimides. △ PMDA-based polyimides; □ ■ BPDA-based polyimides; ▽ ▼ BTDA-based polyimides; ○ ● 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}	$\overline{D}_{H_2}$	S_{H_2}	P_{CO}	$\overline{D}_{CO}$	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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, $\overline{D}_{H_2}$ is in 10^{-6} cm^2 s^{-1}, $\overline{D}_{CO}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-3} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

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}	$\overline{D}_{CO_2}$	S_{CO_2}	P_{CH_4}	$\overline{D}_{CH_4}$	S_{CH_4}	P_{CO_2}/P_{CH_4}	$\overline{D}_{CO_2}/\overline{D}_{CH_4}$	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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, $\overline{D}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-3} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

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}	$\overline{D}_{O_2}$	S_{O_2}	P_{N_2}	$\overline{D}_{N_2}$	S_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	$\overline{D}_{O_2}/\overline{D}_{N_2}$	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} $cm^3(STP)$ cm^{-1} s^{-1} $cmHg^{-1}$, $\overline{D}$ is in 10^{-8} cm^2 s^{-1}, and S is in 10^{-3} $cm^3(STP)$ cm^{-3} $cmHg^{-1}$.

かった。６ＦＤＡ－ｍＴｒＭＰＤ及び－ｐＴｅＭＰＤのP_{CO2}はＨａｙｅｓ[43]のデータと同じ程度であったが、P_{CO2}／P_{CH4}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_{CO2}と比較的高いP_{CO2}／P_{CH4}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。$\bar{D}_{CO2}$と$\bar{D}_{O2}$はおよそ３０倍増加し、S_{CO2}とS_{O2}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_{CO2}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 $\Delta E_{\bar{D}}$, and Enthalpies of Solution, ΔH, for H_2, CO_2, and CH_4 in 6FDA-Based Polyimides at 10 atm[a]

	ΔE_P			$\Delta E_{\bar{D}}$		ΔH	
Code No.	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

[a] ΔE_P, $\Delta E_{\bar{D}}$, 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Ｔｇ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}と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

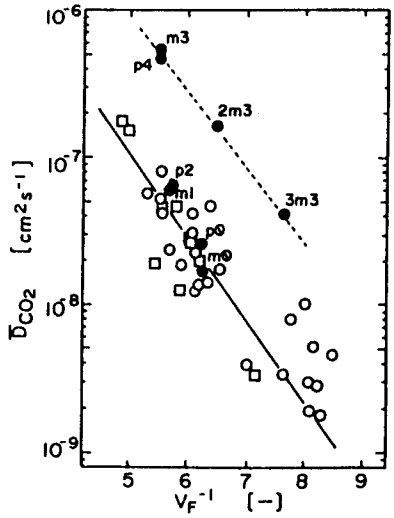
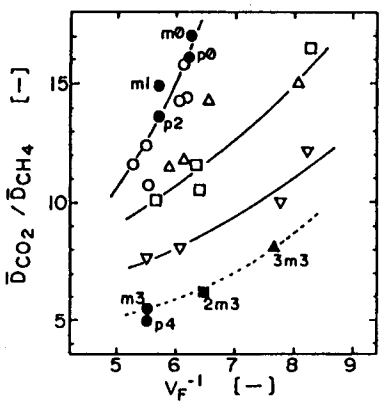


Fig. 22　Plots of log $\bar{D}_{CO_2}$ at 35°C and 10 atm versus V_F^{-1}: ● polyimides used in this study; ○ other polyimides; □ other glassy polymers.



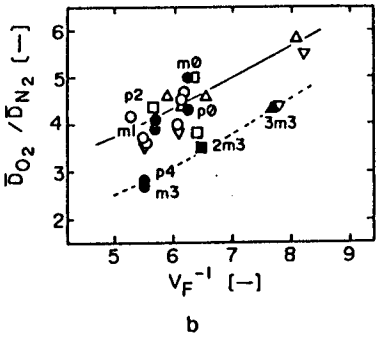


Fig. 23　Plots of $\bar{D}$ ratios for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 at 35°C vs. V_F^{-1}. Symbols are as in Fig. 21.

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$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$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、$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$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$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$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D_{CO2}/D_{CH4}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$\bar{D}_{CO2}/\bar{D}_{CH4}$及び$\bar{D}_{O2}/\bar{D}_{N2}$を、それぞれ、$\bar{D}_{CO2}$及び$\bar{D}_{O2}$に対してプロットした。$\bar{D}_{CO2}$及び$\bar{D}_{O2}$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、高分子鎖の充塡密度と局所運動性が考えられる。前者は、平均的な充塡密度の尺度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、高分子鎖の密な充塡が起こりにくい。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

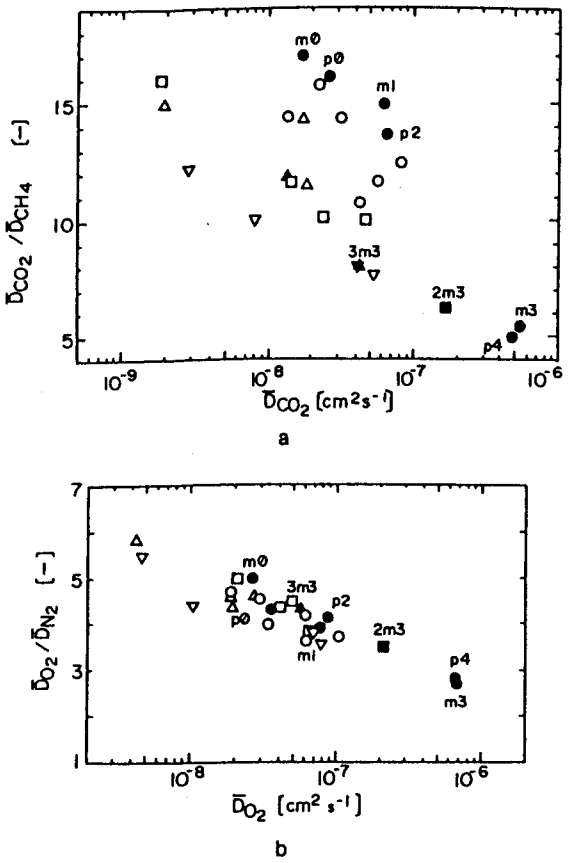


Fig. 24 Plots of $\bar{D}$ ratios versus $\bar{D}$ for highly permeable gas at 35°C for (a) CO_2/CH_4 (at 10 atm) and (b) O_2/N_2 (at 2 atm).

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$\overline{D}_{CO2}$と小さい$\overline{D}_{CO2}/\overline{D}_{CH4}$を示すと考えられる。$H_2/CH_4$、$H_2/CO$系における大きな$P_{H2}$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_{O2}/P_{N2}とP_{O2}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Ｔｇと相関がある。他の気体の場合も同様にＴｇ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Ｔｇが著しく高くなったため溶解度係数が増加したものと考えられる。

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、高分子鎖の充塡を阻害するため拡散係数が増加すると考えられる。溶解度係数も比較的大きく増加した。これはＴｇ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塡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、ｍＴｒＭＰＤ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。ＢＴＤＡ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（ＵＶ）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、ｍＴｒＭＰＤあるいはｐＴｅＭＰＤをジアミン成分とするＢＴＤＡ系ポリイミドのＵＶ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ＢＴＤＡ系ポリイミド膜を異なる条件でＵＶ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

<u>試料</u>

実験に用いたポリイミドは、ジアミンとしてｍＴｒＭＰＤを用い、酸無水物として、ＢＴＤＡあるいはＢＴＤＡ／６ＦＤＡ＝１：１及び１：３の混合物を用いて、３．２節で述べた６ＦＤＡ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ｍＴｒＭＰＤ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１５μｍである。

<u>ＵＶ光照射による架橋</u>

空気中あるいは真空中において、５００Ｗ超高圧水銀灯を用いて、膜の両面をＵＶ光照射した。ランプと膜の距離は１０ｃｍ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。

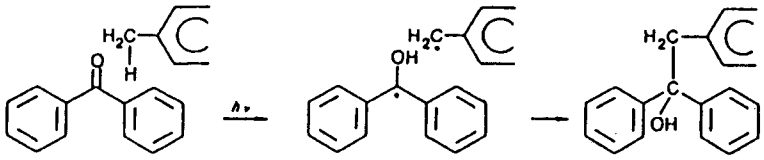
<u>気体透過実験</u>

透過実験を３．１節と同じ方法と条件（３５℃、１０ａｔｍ（O_2のみ２ａｔｍ））により行った。拡散係数Ｄは拡散タイムラグθからℓ^2／（６θ）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

ＢＴＤＡ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ＵＶ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。

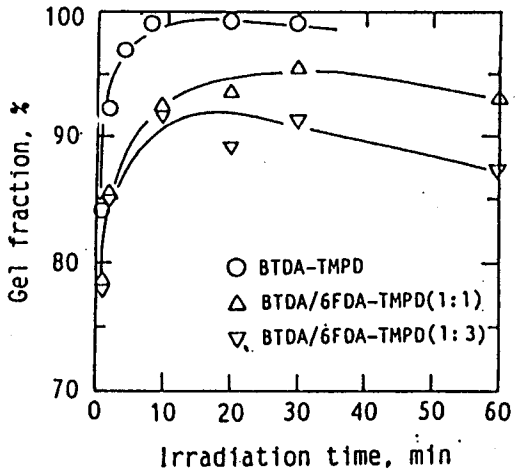


Fig. 25 Change in gel fraction on photocrosslinking of BTDA-TMPD: NMP was used as a solvent.

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。

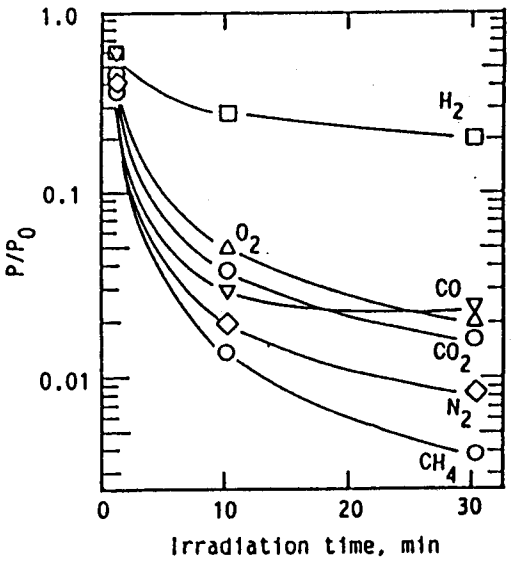


Fig. 26 Effect of UV irradiation on relative permeability P/P_0 at 35°C

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

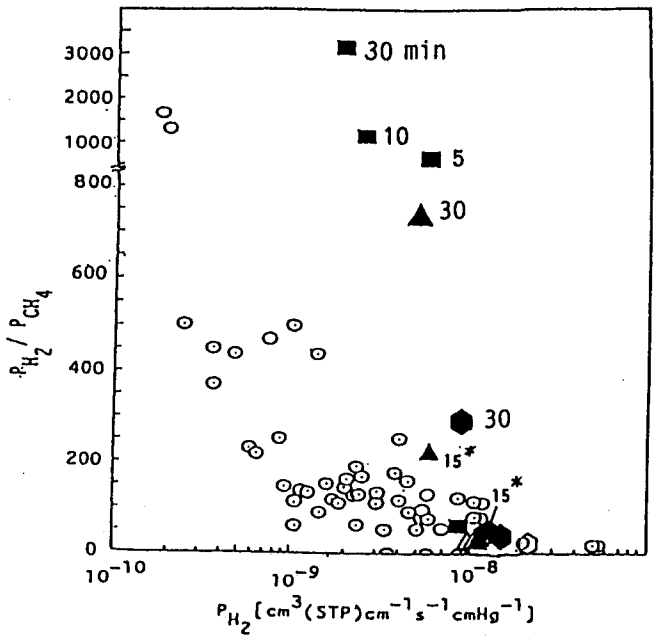


Fig. 27 Plots of P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ⬢ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides; * cited from ref. 43

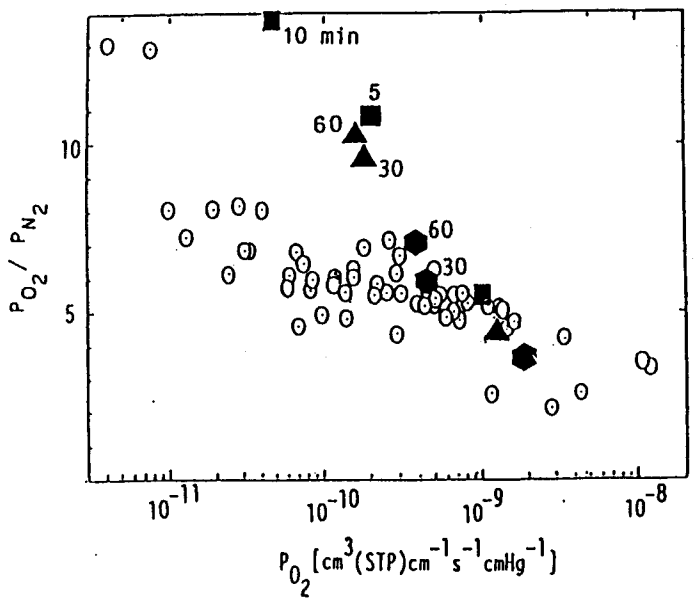


Fig. 28 Plots of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35 °C and 2 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ⬢ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); ○ other polyimides

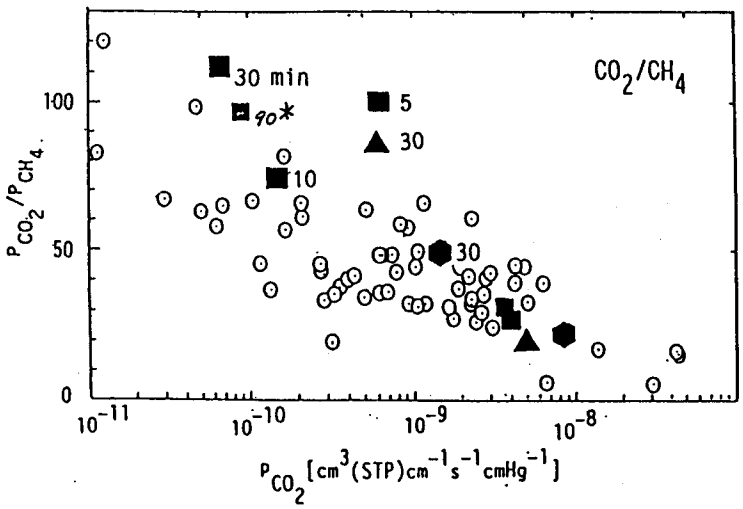


Fig. 29 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ⬢ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); O other polyimides; * cited from ref.[43]

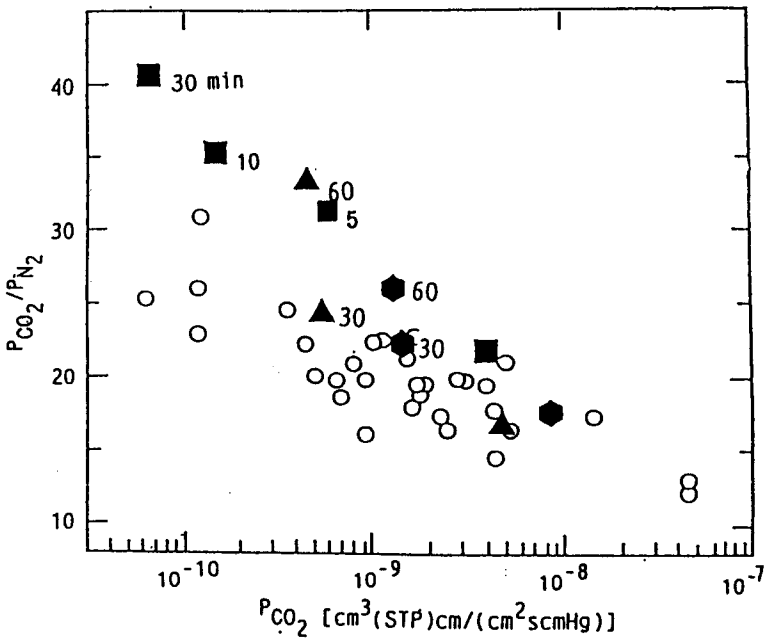


Fig. 30 Plots of P_{CO_2}/P_{N_2} versus P_{CO_2} at 35 °C and 10 atm. ■ BTDA-mTrMPD; ▲ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:1); ⬢ BTDA/6FDA-mTrMPD(1:3); O other polyimides;

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O_2／N_2系、CO_2／CH_4系及びCO_2／N_2系のＰ比の増加はＤ比の増加によることがわかる。これらの系のＳ比の変化はほとんどなかった。H_2／CH_4系においても同様と考えられる。

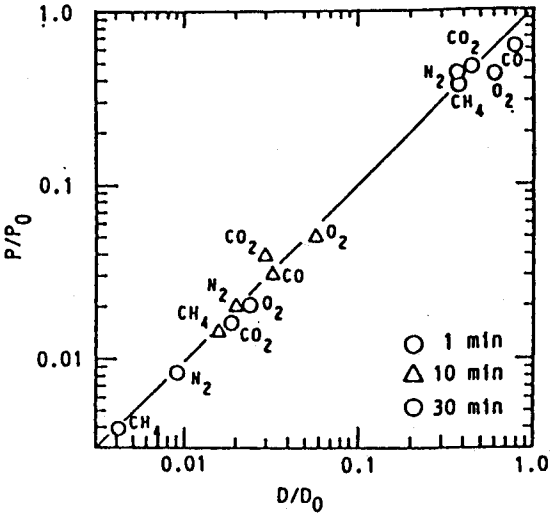


Fig. 31 Relationship between relative permeability (P/P_0) and relative diffusivity (D/D_0) at 35 °C and 10 atm

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$\bar{D}$が数倍大きく、$\bar{D}$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CH_4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H_2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、H_2／CH_4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_{H2}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_{H2}とP_{H2}／P_{CH4}のトレードオフの関係と比べて、P_{H2}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H_2／CH_4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_{H2}を示す他のポリイミドに比べてかなり高いP_{H2}／P_{CH4}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_{O2}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_{O2}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_{CO2}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_{CO2}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_{CO2}／P_{N2}を示し、CO_2／CH_4系と同様、軽度に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、軽度に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塡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。

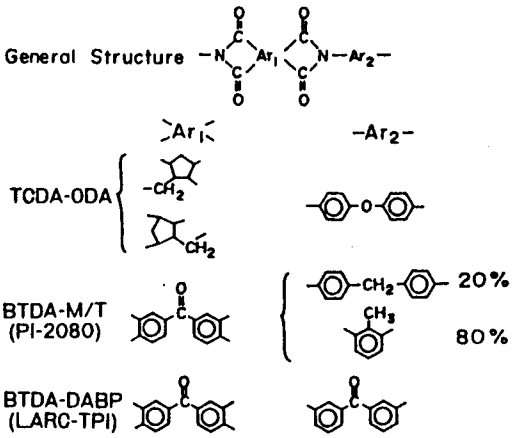


Fig. 32　Chemical structure of polyimides used.

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_{H2}に対するP_{H2}／P_{CH4}及びP_{H2}／P_{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_{H2}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

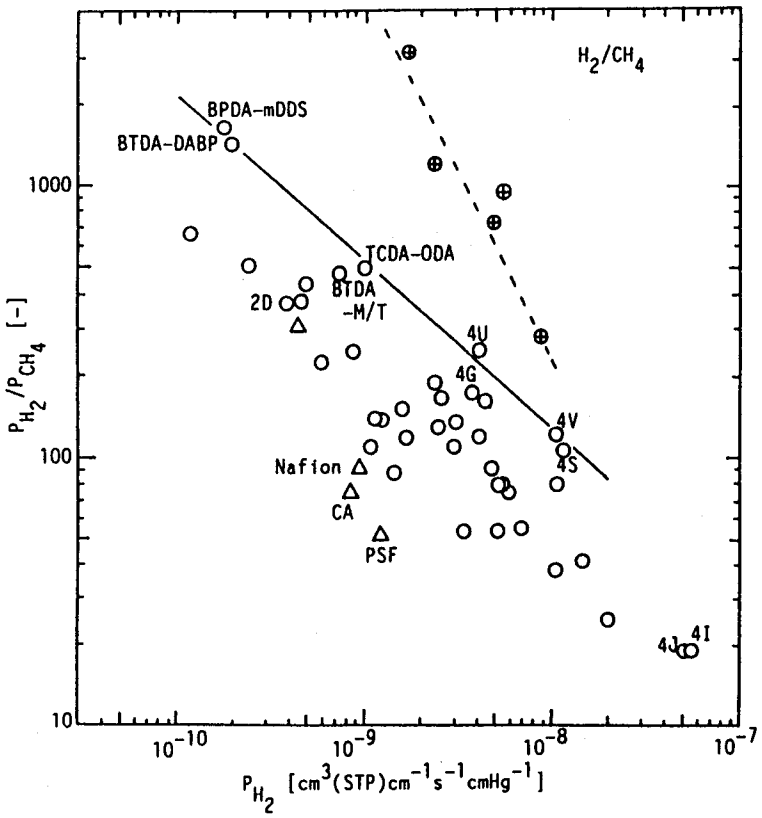


Fig. 33 Plots of P_{H_2}/P_{CH_4} versus P_{H_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone

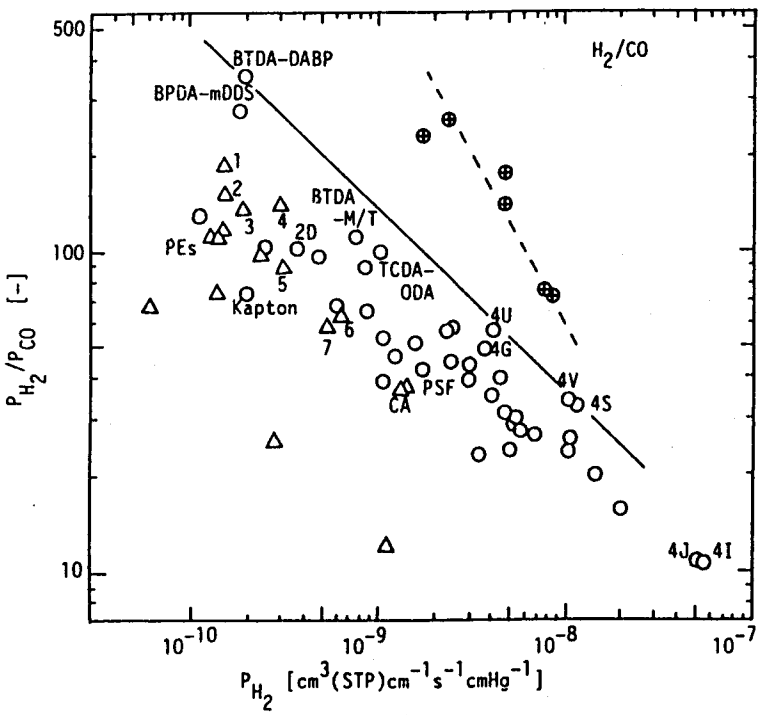


Fig. 34 Plots of P_{H_2}/P_{CO} versus P_{H_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PEs : polyester, 1-7:poly(sulfone amide) copolymers.

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_{H2}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_{H2}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_{H2}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塡が密で、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_{H2}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選択性の高いＰＳＡに比べて、Ｐ比は約２倍以上大きく、P_{H2}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、高分子鎖の充塡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_{H2}は約２倍大きい。また、ＣＡ及びＰＳＦに近いP_{H2}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_{H2}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_{H2}を示した。目的により最適な膜素材は異なるが、高分子鎖の充塡が密で、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Ｒｏｂｅｓｏｎ[58]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_{CO2}に対するP_{CO2}／P_{CH4}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_{CO2}は約４０００倍変化し、この時、P_{CO2}／P_{CH4}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$\bar{D}_{CO2}$に対する$\bar{D}_{CO2}$／$\bar{D}_{CH4}$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$\bar{D}_{CO2}$と高分子鎖の平均的な充塡密度の尺度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$\bar{D}_{CO2}$／$\bar{D}_{CH4}$が高いと考えられる。ＰＰＯは比較的高い$\bar{D}_{CO2}$／$\bar{D}_{CH4}$を示すが、S_{CO2}／S_{CH4}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_{CO2}と、約１．５倍大きなP_{CO2}／P_{CH4}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、高分子鎖の充塡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_{CO2}を持つ高分子と比べて高い選択性を示したが、P_{CO2}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、

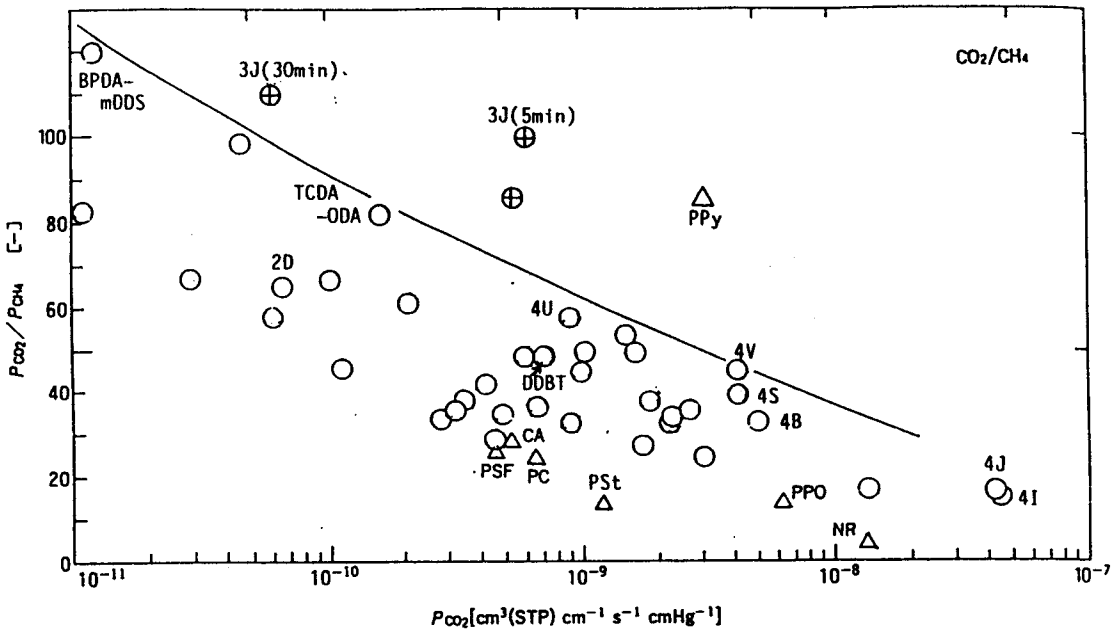


Fig. 35 Plots of P_{CO_2}/P_{CH_4} versus P_{CO_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other glassy polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PSt:polystyrene, PPO:poly(2,6-dimethyl phenylene oxide), NR:natural rubber, PPy:polypyrrolone.

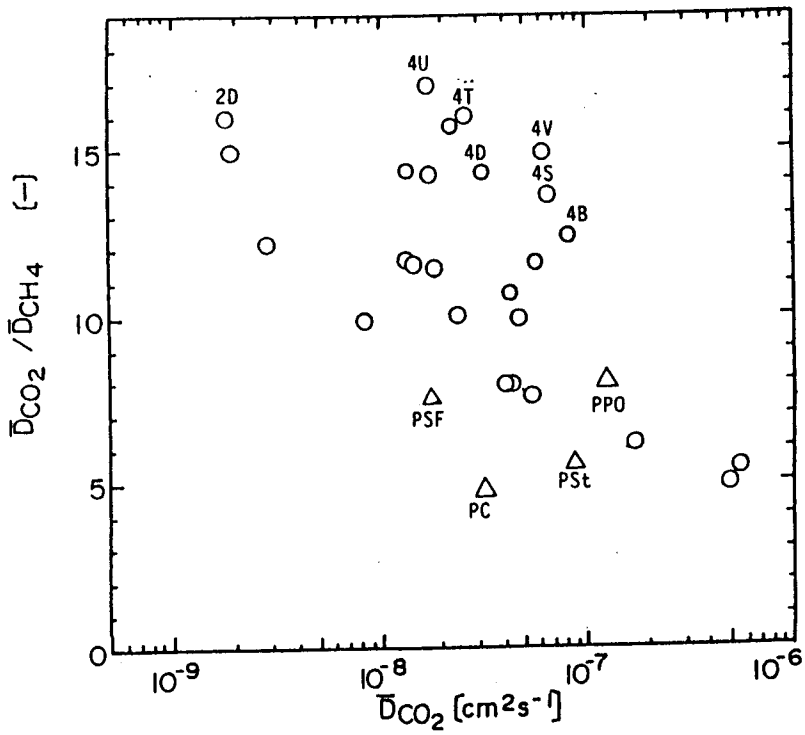
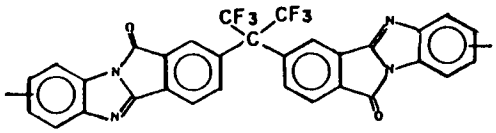


Fig. 36 Plots of $\bar{D}_{CO_2}/\bar{D}_{CH_4}$ versus $\bar{D}_{CO_2}$ at 35 °C. ○ polyimides, △ other glassy polymers. PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PSt:polystyrene, PPO:poly(2,6-dimethyl phenylene oxide).

ＣＡ、ＰＳＦ、及び４Ｕポリイミドと同程度のP_{CO2}を持ち、２～４倍大きなP_{CO2}／P_{CH4}を示した。３０分間照射するとさらにＰ比が増加したがP_{CO2}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]



polypyrrolone

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塡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。Ｒｏｂｅｓｏｎ[58]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_{O2}に対するP_{O2}／P_{N2}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_{O2}は５００倍変化するがP_{O2}／P_{N2}は２．３倍しか変化していない。ポリイミドにおけるP_{O2}とP_{O2}／P_{N2}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_{O2}／P_{N2}が２程度でもよく、P_{O2}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_{O2}／P_{N2}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

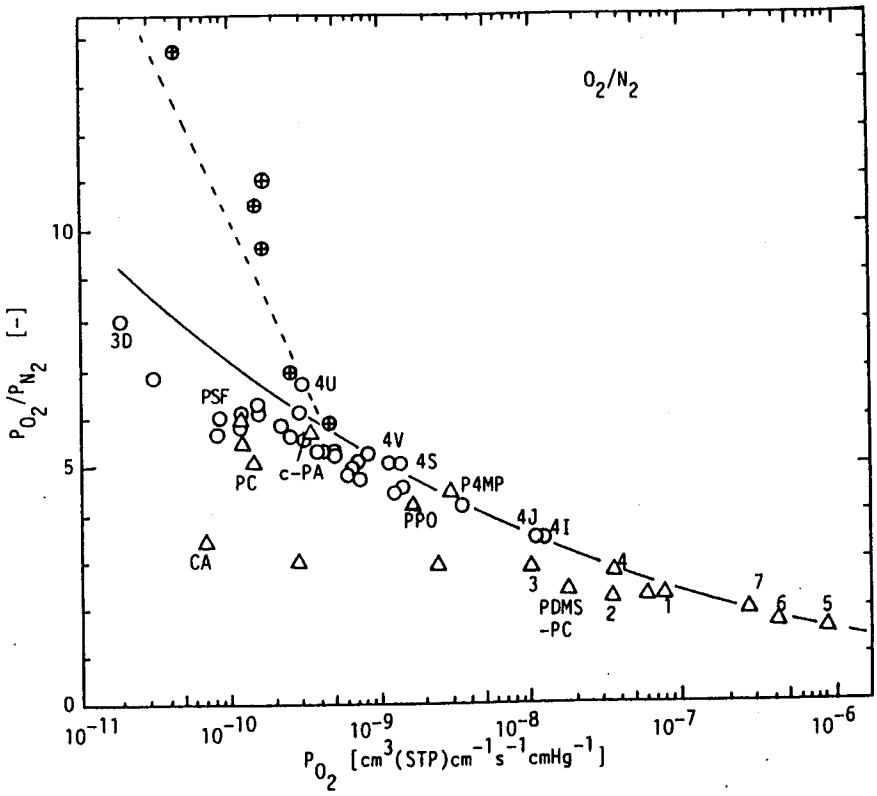
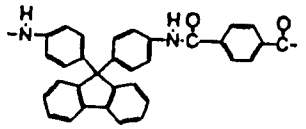


Fig. 37 Plots of P_{O_2}/P_{N_2} versus P_{O_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PDMS-PC: Poly(dimethyl siloxane)(PDMS)-polycarbonate block copolymer, P4MP: poly(4-methylpentene-1), 1-4:PDMS 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_{O2}／P_{N2}（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_{O2}／P_{N2}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_{O2}／P_{N2}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_{O2}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_{O2}が小さいが、P_{O2}/P_{N2}が１０以上のかなり高い選択性を達成している。Ｒｏｂｅｓｏｎ[58]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_{O2}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_{CO2}に対するP_{CO2}/P_{N2}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_{CO2}は４０００倍変化しているが、P_{CO2}/P_{N2}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_{CO2}/P_{N2}は、同じ程度のP_{CO2}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$\overline{D}_{CO2}/\overline{D}_{N2}$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、$\overline{D}$比は小さく、また、局所運動性の差は$\overline{D}$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_{CO2}を示す一連のポリイミド及びその他

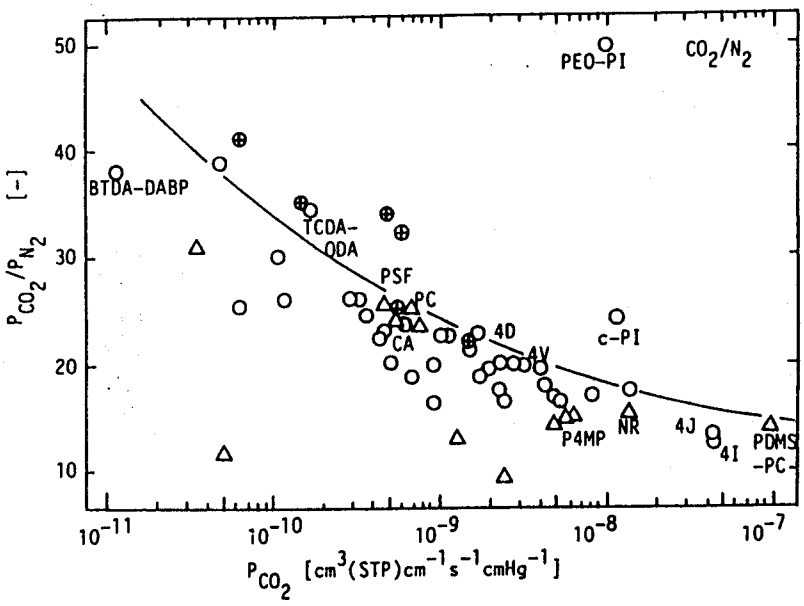


Fig. 38 Plots of P_{CO_2}/P_{N_2} versus P_{N_2} at 35 °C. ○ polyimides, ⊕ photocrosslinked BTDA-containing polyimides, △ other polymers. CA:cellulose acetate, PSF:polysulfone, PC:polycarbonate, PDMS-PC: poly(dimethyl siloxane)-polycarbonate block copolymer, NR:natural rubber, P4MP:poly(4-methylpentene-1), PEO-PI: polyethyleneoxide-containing polyimide.
c-PI : CARDO-type polyimide

の高分子よりいくらか大きなP_{CO2}／P_{N2}を示す。従って、P_{CO2}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_{CO2}を示す他の高分子よりもP_{CO2}／P_{N2}は約２倍高い。またこのポリイミドは、P_{He}よりもP_{CO2}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_{CO2}／P_{N2}と大きなP_{CO2}を示すのか興味が持たれる。

本研究で調べたポリイミドの一次構造の変化では、高分子鎖の充塡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５ｍｍＨｇにおいて、P_{O2}＝２３ｘ１０$^{-10}$［ｃｍ^3（ＳＴＰ）ｃｍ$^{-1}$ｓ$^{-1}$ｃｍＨｇ$^{-1}$］、P_{O2}／P_{N2}＝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収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_{CO2}／P_{N2}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_{H2}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２ｗｔ％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℃ 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℃ for 2.5 h in atmosphere, and contained 2% DMAc solvent. Sample 2 was further dried at 200℃ for 20 h in a vacuum and did not contain appreciable solvent.
[b] P_{H_2} in $10^{-10}\ cm^3$ (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_{CO2}があまり大きく低下しないように軽度に光架橋した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_{O2}／P_{N2}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_{O2}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、高分子鎖の充塡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。

６ＦＤＡ＞ＰＭＤＡ＞ＴＣＤＡ≃ＢＰＤＡ≃ＢＴＤＡ≃ＯＤＰＡ

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＞ＴＣＤＡ≃ＢＰＤＡ≃ＢＴＤＡ≃ＯＤＰＡ＞ＰＭＤＡ

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は避けた方が良いと考えられる。

（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））。

$-C(CF_3)_2-$ ＞-ＤＤＢＴ-＞-$N(C_6H_5)-$ ＞-SO_2-＞-CH_2-＞-Ｏ-

$-C(CF_3)_2-$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、高分子鎖の充塡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塡密度（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ーメーションの自由度の増加が、高分子鎖の密な充塡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塡を阻害し、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、充塡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、均質な充塡が起こりにくく、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、－C（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塡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、－C（CF_3）$_2$－結合やDDBTのように、高分子鎖の充塡を適度に阻害し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、$\bar{D}_{O2}$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）１０atm付近の比較的高い圧力における溶解度は、Tg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（５～１５molcm^{-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　尭，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, EPO 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. Okamyo, 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（Ｐｓ）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－Ｐｓ）と同じ向きのオルソーポジトロニウム（ｏ－Ｐｓ）に分けられる。ｐ－Ｐｓ及びｏ－Ｐｓの真空中での固有の寿命は、それぞれ、０．１２５ｎｓ及び１４０ｎｓである。ｐ－Ｐｓの固有の寿命は、陽電子の自由消滅よりも短いので、物質中においてもほとんど固有の寿命で消滅する。ｏ－Ｐｓ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－Ｐｓ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－Ｐｓを形成後ピックオフ消滅するものの割合（ｏ－Ｐｓの強度）は、ｏ－Ｐｓ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－Ｐｓ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。Ｖｏｌｋｏｖ[7]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。

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

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ｏ－Ｐｓ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	-*p*TeMPD	420	1.330	0.182	48	9.6
4J	-*m*TrMPD	377	1.352	0.182	54	9.9
4O	-BATPHF	234	1.484	0.190	5.7	0.49
4S	-*p*DiMPD	355	1.390	0.175	6.5	0.48
4T	-*p*PD	351	1.473	0.161	2.6	0.16
4U	-*m*PD	298	1.474	0.160	1.7	0.099
4V	-*m*MPD	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		
PSt		104	1.045	0.180		
PC		149	1.200	0.166		

a) Copolyimides from 6FDA with *p*TeMPD and *m*PD. The number in parentheses refers to feed ratio (mol%) of *p*TeMPD.

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}ＮａＣｌは、陽電子の放出とほぼ同時に１．２８ＭｅＶ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０．５１ＭｅＶ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ンド（Ｂ．Ｇ．）の和で表せる。

$$P(t) = \sum_{i=1}^{2\sim3} \lambda_i I_i \exp(-\lambda_i t) + B.G. \qquad (2)$$

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２５μＣｉの^{22}ＮａＣｌを薄いニッケル箔（２．８ｍｇｃｍ$^{-2}$の厚み、０．５ｘ０．５ｃｍ^2）にはさんだものを用いた。２０～１００μｍの厚みで１ｘ１ｃｍ^{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（２９７Ｋ）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。

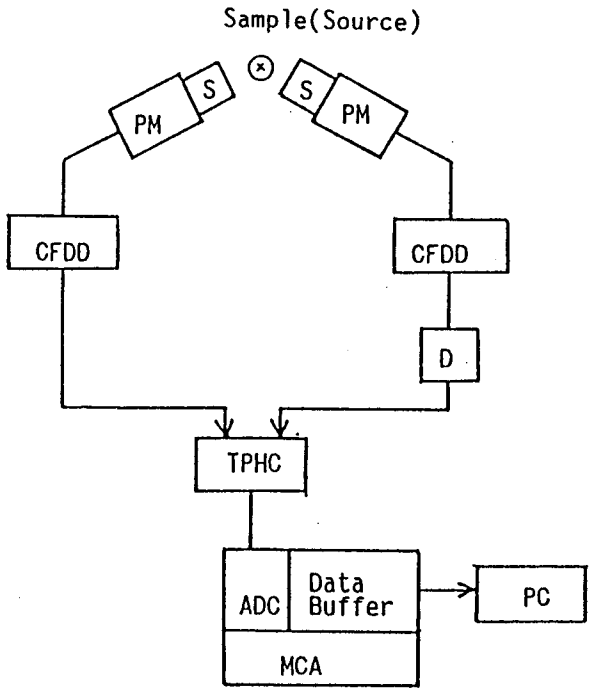


Fig.1 Block diagram of positron annihilation lifetime spectrometer.
S: Scintillator, PM: Photomultiplier, CFDD: Constant fraction differential discriminator, D: Delay, TPHC: Time-to-pulse height converter, MCA: Multi-channel analyzer, PC: Personal computer.

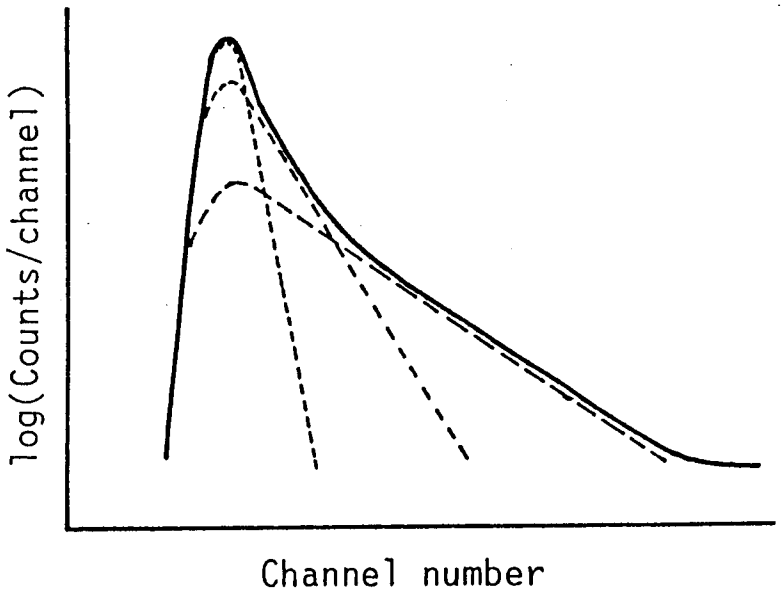


Fig.2 Illustration of positron annihilation lifetime spectra.

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、τ_1＝０．１～０．２ｎｓ、I_1＝１９～３２％、τ_2＝０．４３～０．４９ｎｓ、I_2＝５３～６２％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Ｔａｂｌｅ２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良いが、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（２０～１００μｍ）を用いた。Ｔａｂｌｅ３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、１００μｍ以下の膜厚の膜と２～３ｍｍ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、

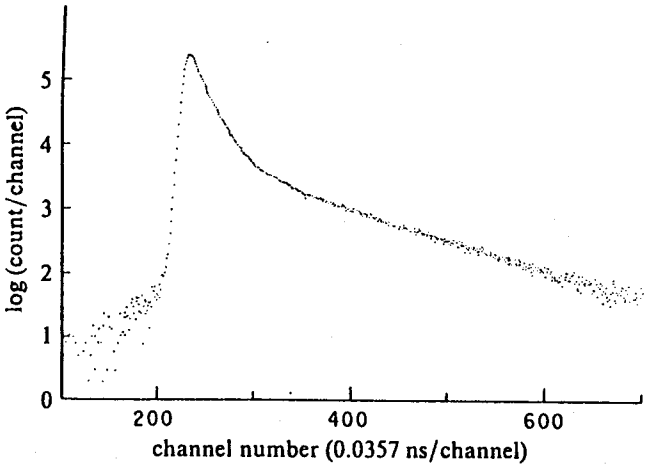


Fig. 3.　Typical PA lifetime spectrum for 6FDA-*p*PD polyimide (after background subtraction).

Table 2.　PA Properties of Polymers Used in This Study

Polymers	τ_3	I_3	R	$v_{h,Ps}$	$v_{h,Ps}I_3$
	ns	%	nm	nm³	nm³%
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	τ_3	I_3	$\tau_3 I_3$
	μm	ns	%	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、Table3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。

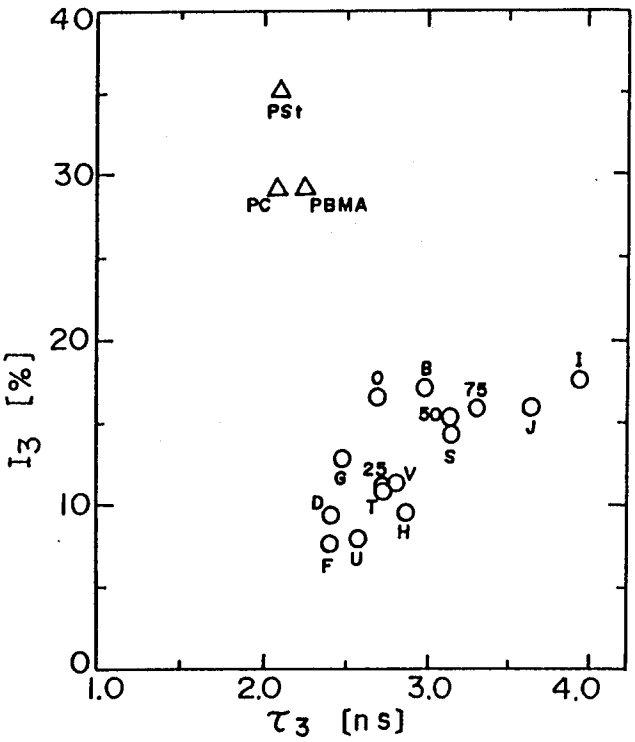


Fig. 4. Plots of I_3 versus τ_3 for 6FDA-based polyimides and three glassy non-imide polymers. The symbols are the same as in Table 1.

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]

$$\tau_3^{-1}=2\left[1-(R/R_0)+\{1/(2\pi)\}\sin(2\pi R/R_0)\right],$$
$$R_0=R+\Delta R,\ \Delta R=0.166\,\mathrm{nm} \qquad (3)$$

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、Table2に示す。調べた6FDA系ポリイミドのRは4Dの0.319nm（$v_{h,Ps}=0.136\,\mathrm{nm}^3$）から4Iの0.420nm（$v_{h,Ps}=0.310\,\mathrm{nm}^3$）まで変化した。これらは、PBMA（0.314nm）、PS（0.294nm）、及びPC（0.291nm）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

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$\overline{D}$のプロットを示す。log$\overline{D}$と$v_{h,Ps}$との間にはっきりした相関がみられる。log$\overline{D}$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$\overline{D}_{CO2}$及び15倍大きな$\overline{D}_{CH4}$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。分布曲線の下の面積は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、0．35nm及び0．38nmである。従って、v_h=0．029nm^{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、分布曲線の下の拡散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、$\overline{D}$は大きいはずである。o−Psは、v_h=0．033nm^3（R=0．2nm）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

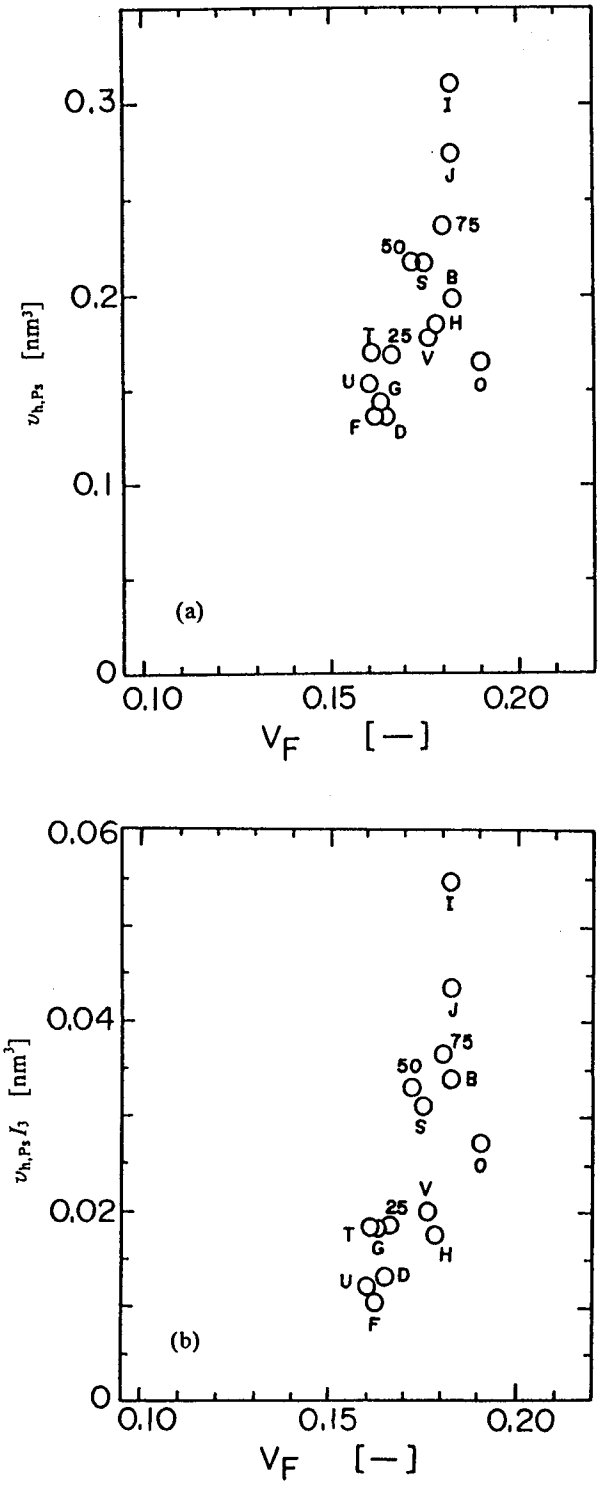


Fig. 5. Plots of $v_{h,Ps}$ (a) and $v_{h,Ps}I_3$ (b) versus V_F for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

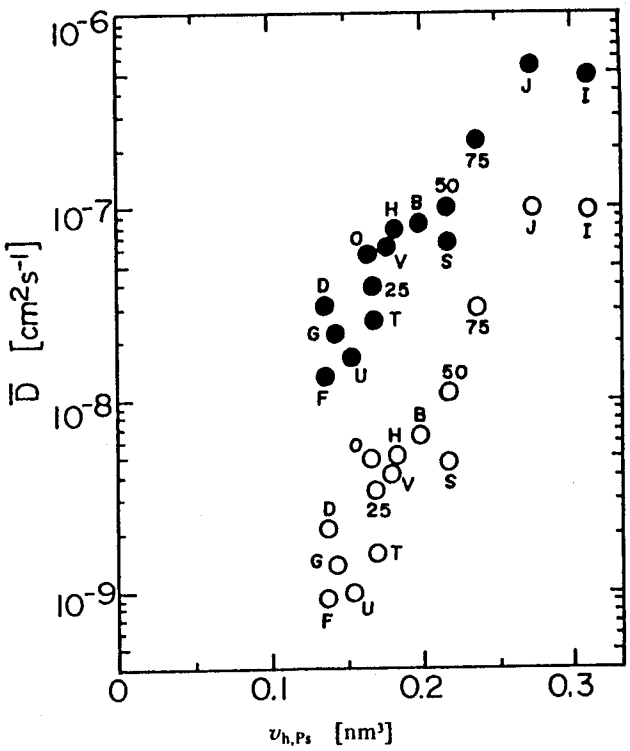


Fig. 6. Plots of log $\bar{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (O) versus $v_{h,Ps}$ for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

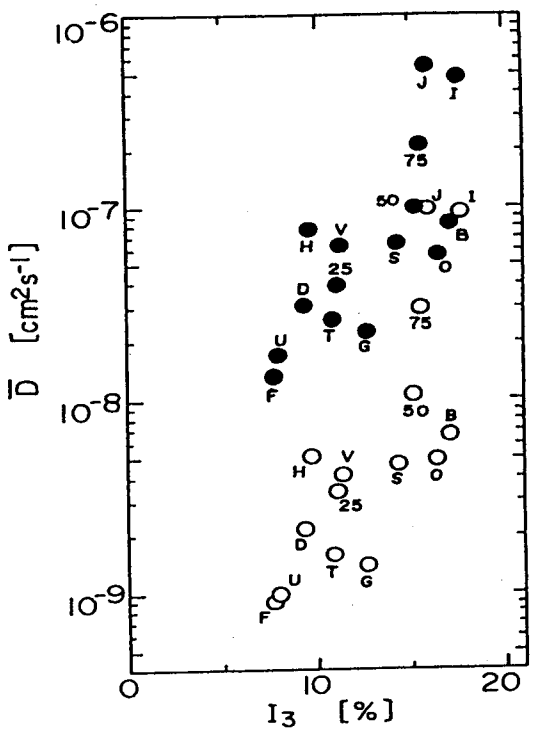


Fig. 7. Plots of log $\bar{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (O) versus I_3 for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

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ｌｏｇＤとτ_3^{-1}との間に相関があるが、ｌｏｇＤと$(\tau_3 I_3)^{-1}$と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$\overline{D}$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$\overline{D}$を持つことは当然である。しかし、ｌｏｇ$\overline{D}$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$\overline{D}$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

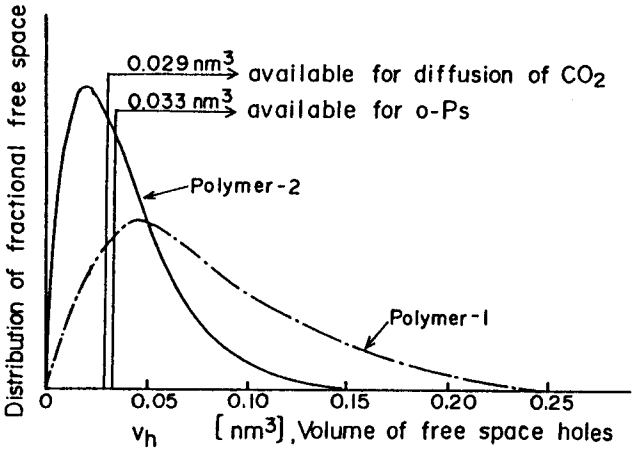


Fig. 8. Model of distribution of free space holes and relation between the free space holes available for penetrants and *o*-Ps.

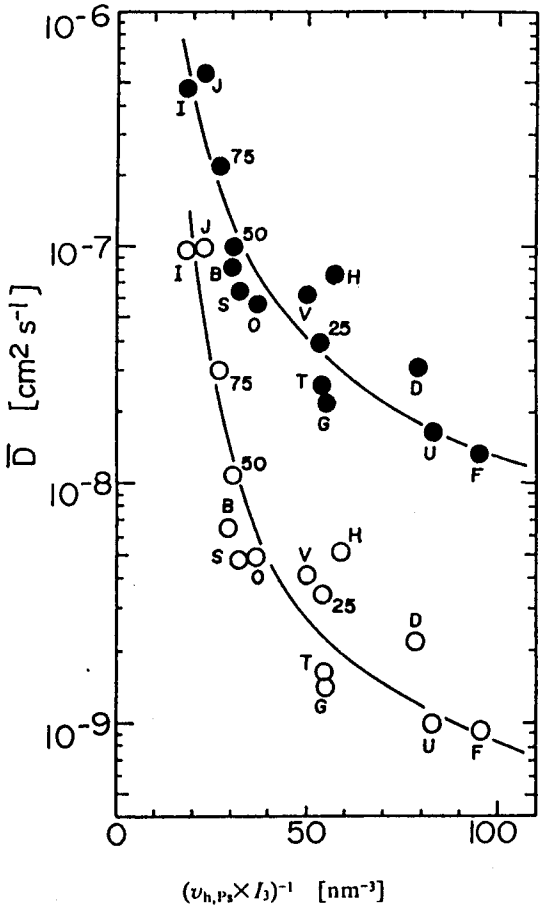


Fig. 9. Plots of log $\overline{D}$ of CO_2 (●) and CH_4 (○) versus $(v_{h,Ps}I_3)^{-1}$ for 6FDA-based polyimides. The symbols are the same as in Table 1.

I_3がτ_3及びlog$\overline{D}$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$\overline{D}$をプロットした。log$\overline{D}$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。$\overline{D}$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$\overline{D}$が数倍大きいが、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^{22}ＮａＣｌから放出される陽電子は、０．５４５ＭｅＶ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。

$$e^+ + e^- \rightarrow Ps \qquad (4)$$

（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。

$$e^- + M^+ \rightarrow M^* \qquad (5)$$

$$e^- \rightarrow \text{スパーからの逃散} \qquad (6)$$

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。

$$e^- + S \rightarrow S^- \qquad (7)$$

（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２０～２００μｍ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、撹拌しながら等モル量のｎ－ブチルアミンを加え、１２０℃で１時間撹拌した後、３倍モル量の無水酢酸を加え２時間撹拌した。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。

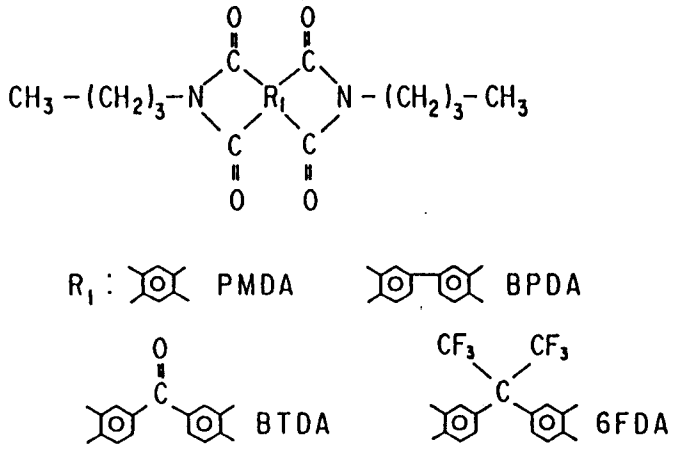


Fig. 10 Chemical structure of monomeric imide compounds.

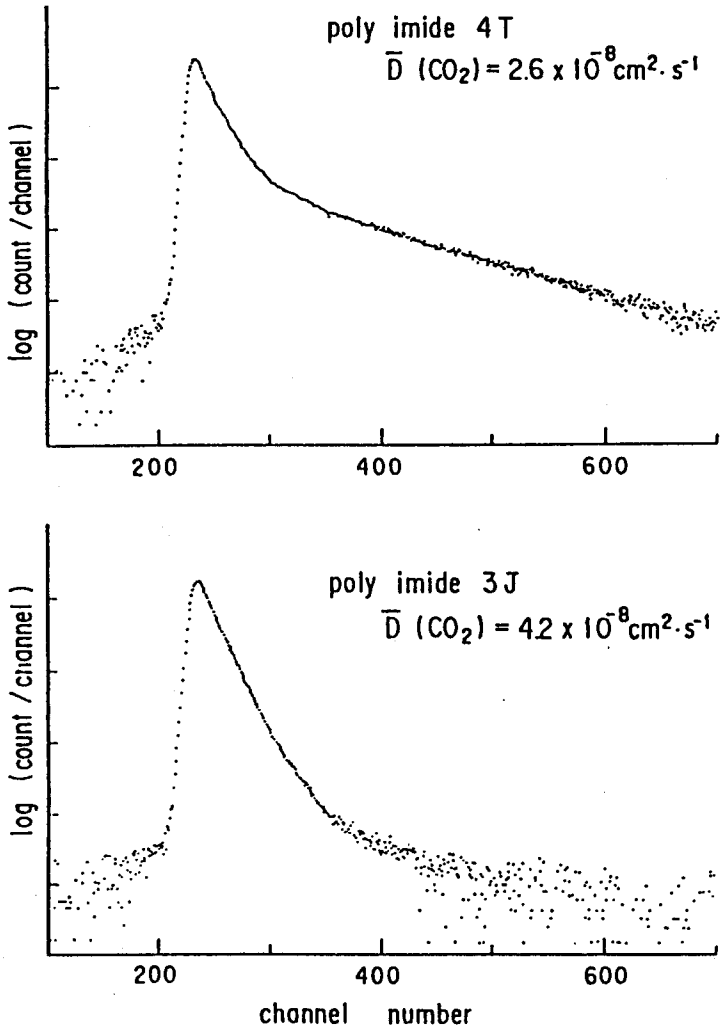


Fig. 11 An example of PA spectra for 6FDA-pPD(4T) and BTDA-mTrMPD(3J) polyimides.

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（$TEABF_4$）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CO_2の拡散係数は、それぞれ、2.6×10^{-8}と$4.2\times10^{-8}cm^2s^{-1}$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。

Ｔａｂｌｅ４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CCl_4に匹敵する。[2,21]CCl_4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。

$$o\text{-}Ps + PMDA\text{-}BA \rightarrow e^+ + PMDA\text{-}BA^- \quad (8)$$
$$(or\ \ Ps\cdot PMDA\text{-}BA)$$

$$\lambda_3 = \lambda_P + k_q[Q] \quad (9)$$

ここで、λ_Pはピックオフ消滅速度、［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、ぞれぞれ、１４．５及び４．０　$M^{-1}ns^{-1}$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

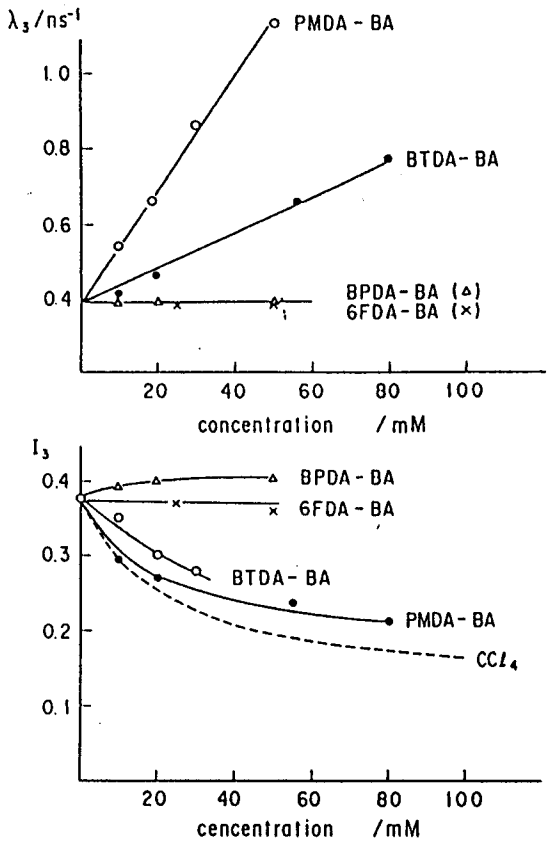


Fig. 12 Results of PA lifetime measurement in benzene solutions of monomeric imido compounds.

での値と同じくらいであった：テトラシアノエチレンは３９、ニトロベンゼンは２７、[22]ニトロアントラセンは９．２[23]。ＰＭＤＡ－ＢＡ及びＢＴＤＡ－ＢＡは強いＰｓ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。

Ｔａｂｌｅ４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１．９０ｅＶ、ＢＰＤＡが１．３８ｅＶ、そしてＢＴＤＡが１．５５ｅＶである。[24]６ＦＤＡの値は知られていない。各酸無水物の０．１Ｍ　ＴＥＡＢF_3／ＤＭＦ溶液における第１還元電位E_{p1}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１．３９ｅＶと見積られた。酸無水物のＥＡは次の順であった。

ＰＭＤＡ＞ＢＴＤＡ＞ＢＰＤＡ≃６ＦＤＡ　　（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。

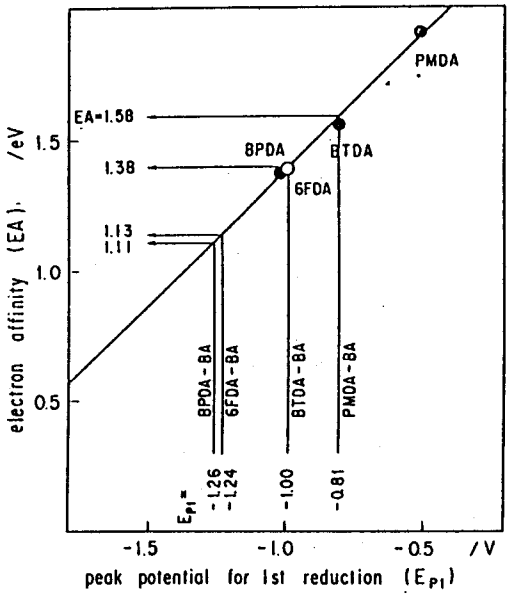


Fig. 13 Plots of electron affinity (EA) versus peak potential for 1st reduction (E_{p1}) in 0.1M $TEABF_4$/DMF. (●) is the reported values[24] for PMDA, BTDA, and BPDA. From the linear relationship, EA for 6FDA is estimated as marked by (○). Using the same relationship, EA of model compounds is estimated from the measured E_{p1} value as written in the figure.

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オフして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が強いが、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

用するものと考えられる。従って、ポリイミドにおけるＰｓ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Ｐｓ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、Ｐｓ生成の抑制効果とクエンチング効果を分けることはできない。しかし、少量のＰｓ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－Ｐｓのピックオフ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い出した。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。

ＰＭＤＡ＞ＢＴＤＡ＞ＢＰＤＡ≃６ＦＤＡ

（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、Ｐｓ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－Ｐｓ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Ｐｓ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－Ｐｓ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CO_2及びCH_4の濃度平均拡散係数$\overline{D}$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。$\overline{D}$と$(v_{h,Ps}I_3)^{-1}$との相関は$\overline{D}$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$\overline{D}$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、$\overline{D}$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、$\overline{D}$と$v_{h,Ps}$との相関は、$\overline{D}$と$v_{h,Ps}I_3$との相関よりも良い。このことは、$v_{h,Ps}$と$\overline{D}$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、ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ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ｶﾞﾗｽ転移温度Ｔｇ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Ｔｇ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－CH_2－基、－SO_2－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、高分子鎖の充塡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。

③CF_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。－C（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、－C（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塡を著しく阻害し、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光照射膜は、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が、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い出し、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

Tg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塡性と高分子鎖の局所運動性に支配される。高分子鎖の充塡性は、平均的な充塡密度（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。

①H_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。

②CO_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を持っていても、$\bar{D}$比がかなり異なるものがある。

③O_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。

④CO_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Ｔｇ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、高分子鎖の充塡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

高分子鎖の充塡を適度に阻害し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ｐＴｅＰＭＤ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).

12) 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).

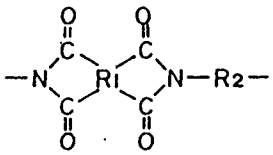
13) Correlation between Positron Annihilation and Gas Diffusion Properties of a Series of Polyimides
Kazuhiro Tanaka, Mikio Katsube, Ken-ichi Okamoto, Hidetoshi Kita, Osamu Sueoka, and Yasuo Ito
Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1891 (1992).

14) 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).

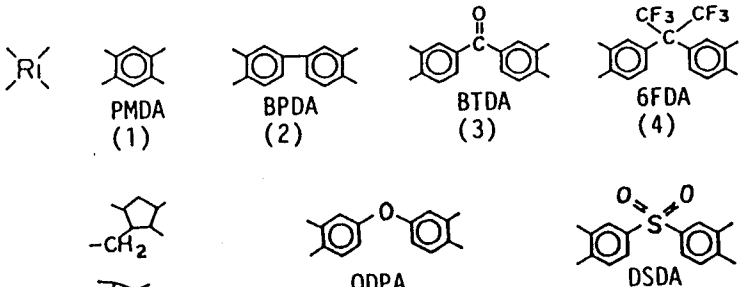
15) Positronium Formation in Various Polyimides
Ken-ichi Okamoto, Kazuhiro Tanaka, Mikio Katsube, Osamu Sueoka, and Yasuo Ito
Radiat. Phys. Chem., 41, 497 (1993).

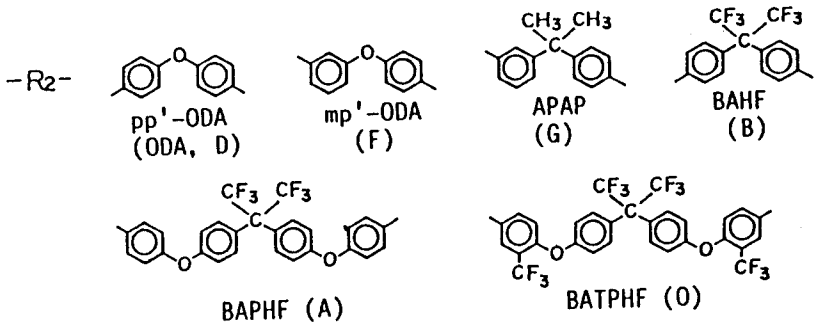
16) Sorption of Carbon Dioxide in Fluorinated Polyimides
Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 31, 1127 (1993).

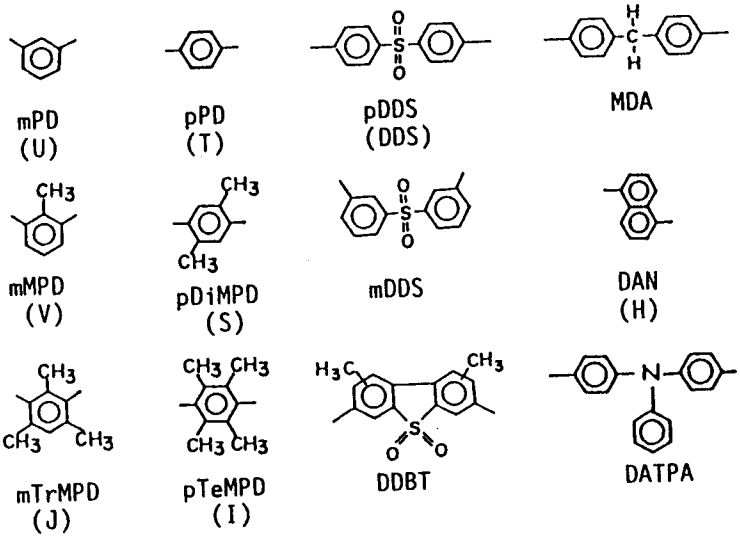
本研究で用いたポリイミドの一次構造

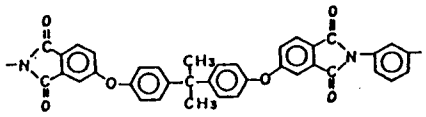


General Structure









PEI(Ultem)

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、陽電子の寿命測定の機会を頂き、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㈱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㈱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㈱、三井東圧化学㈱、及び三菱化成㈱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。