

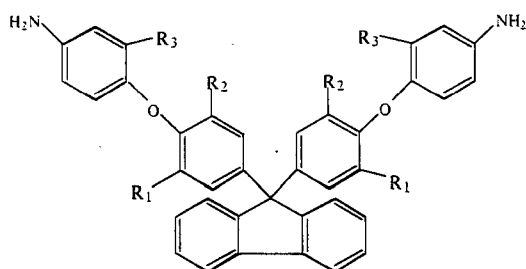
気体透過性に及ぼすフルオレン骨格を有する可溶性ポリイミドの置換基効果

明治大理工 石原 勇人・仲川 勤
JSR(株) 筑波研究所 松原 稔・後藤 幸平

1. 緒言

芳香族ポリイミドは耐熱性、力学的に優れた高性能高分子素材で、航空宇宙関連や電子材料用途のみならず、気体分離膜への応用についても注目されている。気体透過膜の分野においては、化学構造と気体透過性の関係についてもまだ未解決な部分が多い。本報告では、気体透過挙動に及ぼす嵩高いフルオレン骨格を有したポリイミドの置換基効果について、得られた各ポリイミド膜の自由体積の観点から考察した。

2. 実験



| R ₁ | R ₂ | R ₃ | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H | H | H | FL-APE (1a) |
| H | | H | FL-PAPE (1b) |
| H | | CF ₃ | FL-PFAPE (1c) |
| CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | FL-HMAM (1d) |
| CH ₃ | H | CH ₃ | FL-TMAM (1e) |
| CH ₃ | CH ₃ | CF ₃ | FL-TM-DFAM (1f) |

Fig. 1. Structure of aromatic diamines in this study.

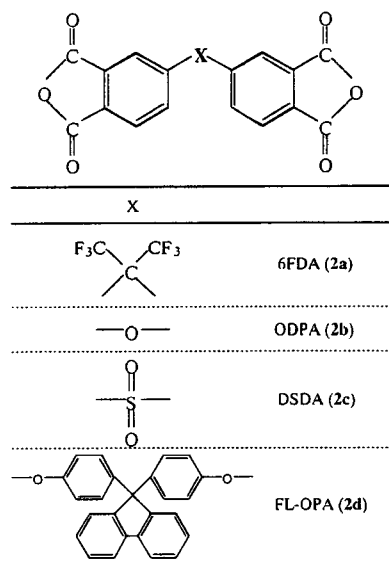


Fig. 2. Structure of aromatic tetracarboxylic dianhydride in this study.

本研究で使用したポリマーは、Fig. 1 に示した9,9'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]フルオレン(FL-APE) (1a) を基本骨格とする各ジアミン成分6種類 (1a~1f) と、Fig. 2 に示す1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピリデン-2,2-ビス(フタル酸

Substituent Effect of Soluble Polyimides with Fluorene Moieties on Gas-Permeability

T. Nakagawa, H. Ishihara* (Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Kawasaki 214-8571, Japan)

*Tel: 044-934-7211 Fax: 044-934-7906

M. Matsubara, K. Goto (Tsukuba Research Laboratories, JSR Corporation, Tsukuba 305-0841, Japan)

無水物) (6FDA) (2a) をはじめとする4種類の酸成分 (2a~2d) 用い、NMPを重合溶媒中で重付加反応からポリアミック酸を合成し、次いで無水酐酸とピリジンを用いる化学イミド化により対応するポリイミドを得た。ポリイミド膜はTHF溶液から流延法により調製した。気体透過測定は真空法により行い、遅れ時間法から拡散係数を算出し、透過係数と拡散係数から溶解度係数を求めた。CO₂の各ポリイミド膜への収着は収着量測定装置にて行った。また、ポリイミド膜の自由体積分率 (FFV) はVan Krevelenの方法¹⁾を用いて算出した。

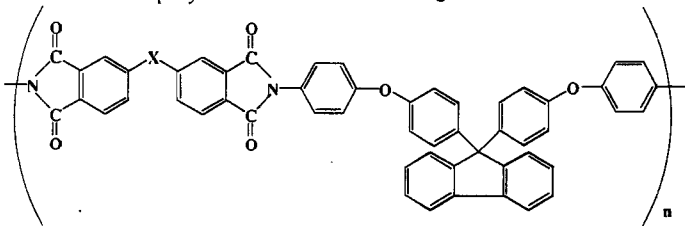
3. 結果と考察





3-1 気体透過性

1) 酸成分の影響

Table 1 にジアミン成分をFL-APE (1a) としたときの異なるテトラカルボン酸2無水物成分 (2a~2d) による気体透過性、拡散性の比較を示した。

Table 1 Permeability and diffusion coefficients and fractional free volume for various gases in FL-APE-based polyimide membranes at 30°C



| -X- | polymer (-FL-APE) | O ₂ | | N ₂ | | CO ₂ | | FFV ^{c)} |
|---|----------------------|-----------------|-----------------|----------------|------|-----------------|------|-------------------|
| | | P ^{a)} | D ^{b)} | P | D | P | D | |
|  | 6FDA(2a) | 5.8 | 3.5 | 1.1 | 0.77 | 33 | 0.97 | 0.171 |
|  | ODPA(2b) | 0.67 | 2.0 | 0.11 | 0.57 | 4.0 | 0.49 | 0.158 |
|  | DSDA(2c) | 1.7 | 1.2 | 0.25 | 0.22 | 10 | 0.27 | 0.154 |
|  | FL-OPA(2d) | 1.2 | 2.8 | 0.20 | 0.66 | 7.2 | 0.65 | 0.161 |

a) : Permeability coefficient [Barrer]
 b) : Diffusion coefficient × 10⁸ [cm²/sec]
 c) : Fractional free volume

気体分子は膜中の自由体積を透過していくため、拡散性はFFVに対応した傾向を示した。しかしながら、透過性は3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸2無水物 (DSDA) (2c) が6FDAに次いで大きかった。そこで、各ポリイミド膜における二酸化炭素の収着測定を行い、気体の溶解挙動を調べた。結果をFig. 3に示す。

いずれも圧力軸に凹の典型的なガラス状高分子に見られる二元収着型を示した。これらの収着等温線から二元収着モデル式を用いた非線形最小二乗法により各収着パラメータを算出した結果、DSDA (2c) の未緩和体積の総量を示すC_H'の値は、4,4'-オキシジフタル酸2無水物 (ODPA) (2b)、9,9-ビス(4-フェノキシフタル酸)フルオレン

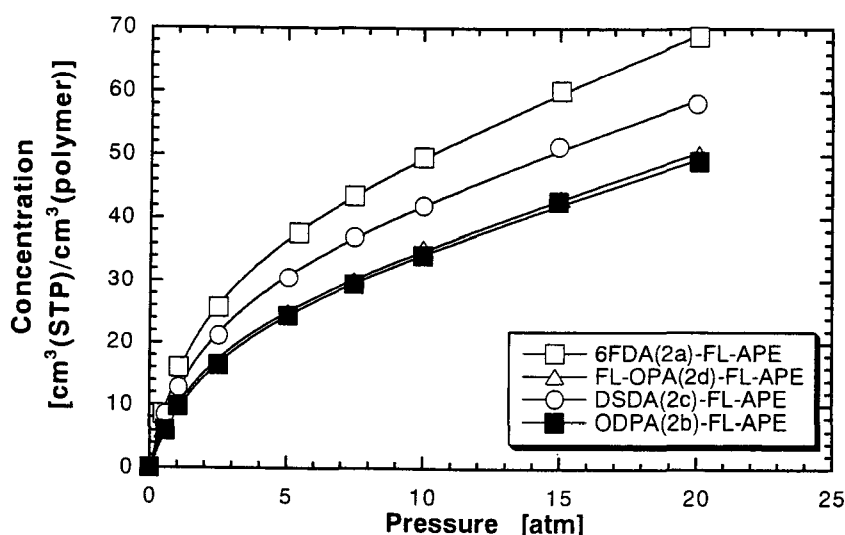


Fig. 3. Sorption isotherms for CO₂ of FL-APE-based polyimides at 35°C.

2無水物 (FL-OPA) (2d) と比較して大きな値であった。これは、DSDA (2c) の剛直な -SO₂- 置換基が高分子のセグメント運動を凍結させたことに起因する結果と考えられる。以上より、酸成分の変化によるポリイミドにおいて、溶解性と拡散性の両者のバランスが大きく変化していることが明らかとなった。

2) 置換基の効果

FL-APE (1a) / 6FDA (2a) を基本骨格とし、メチル基(-CH₃)、フェニル基 (-C₆H₅)、トリフルオロメチル基(-CF₃)をFL-APE (1a) 構造のジアミン成分の各置換位置への置換基効果につき、気体透過性と選択分離性への影響を検討した。透過性、分離性の測定結果とFFVについてTable 2 に示す。

Table 2 Permeability coefficients for various gases in polyimide membranes at 30°C

| Polymer(6FDA-) | R ₁ | R ₂ | R ₃ | O ₂ ^{a)} | N ₂ | CO ₂ | FFV ^{b)} | O ₂ /N ₂ | CO ₂ /N ₂ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------|----------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| FL-APE (1a) | H | H | H | 5.80 | 1.06 | 32.9 | 0.171 | 5.5 | 31 |
| FL-PAPE (1b) | H | | H | 7.05 | 1.50 | 40.0 | 0.171 | 4.7 | 27 |
| FL-FPAPE (1c) | H | | CF ₃ | 11.3 | 2.34 | 59.9 | 0.182 | 4.8 | 26 |
| FL-HMAM (1d) | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 17.0 | 8.21 | 73.2 | 0.176 | 2.1 | 8.9 |
| FL-TMAM (1e) | CH ₃ | H | CH ₃ | 4.55 | 0.770 | 21.7 | 0.172 | 5.9 | 28 |
| FL-TM-DFAM(1f) | CH ₃ | CH ₃ | CF ₃ | 23.3 | 5.42 | 133 | 0.199 | 4.3 | 25 |
| FDA | | | | 4.13 | 0.783 | 25.5 | 0.172 | 5.3 | 33 |

a) : Permeability coefficient [Barrer]
b) : Fractional free volume

最も高い透過性を示したものは、 $-\text{CH}_3$ 基、 $-\text{CF}_3$ 基が置換されたFL-TM-DFAM (1f) であった。各ジアミン成分の構造の違いによる気体透過性のおおよその序列は FL-TM-DFAM (1f) > FL-HMAM (1d) > FL-FPAPE (1c) > FL-PAPE (1b) > FL-APE (1a) > FL-TMAM (1e) であった。

これは置換基の数と位置によって、高分子鎖間隙が広がり、ポリイミド膜中のFFVを増加させることから各気体の拡散性、透過性は向上し、分離性は減少する傾向を示した。

3-2 気体の選択分離性

CO_2/N_2 の分離において、他のポリイミド膜との比較を Fig. 4 に示す。(●で示したものが本研究で使用したポリイミド膜)

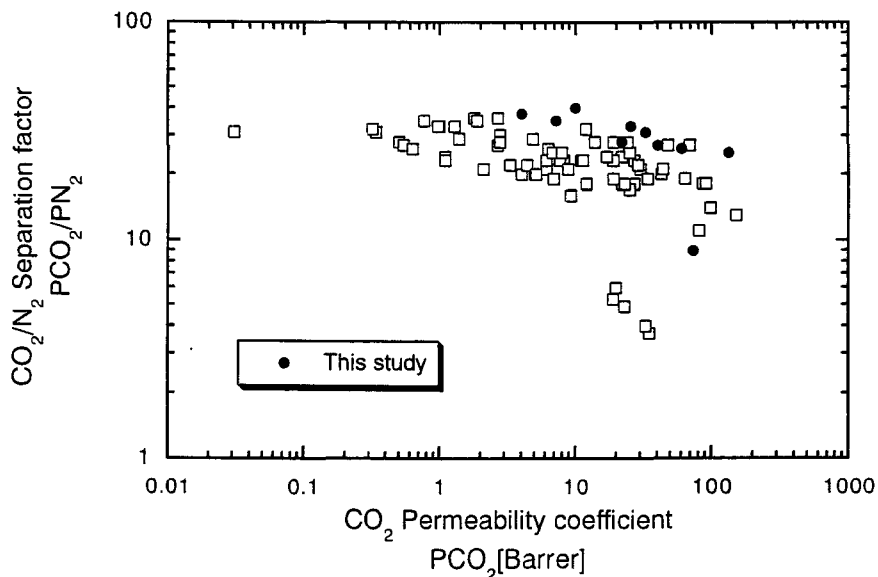


Fig. 4. Performance of polyimide membranes.

本研究で用いた膜はいずれも図の右上に位置していることから、この系において優れた膜性能を示したものであった。これは、特に溶解選択性が大きいことに起因すると考えられた。 CO_2 の収着測定より、フルオレン骨格を有するポリイミドは、そのねじれたカルド構造による嵩高さによりセグメントのパッキングに大きな空隙が生じた構造をとり、未緩和体積が多く存在し、ペネトラントの収着性が高く、溶解性が高い構造となっている。特にフルオレン骨格は二酸化炭素との特異的な親和性を持つことが示唆され、 CO_2 を含む混合ガスの分離には特に有効であると結論できる。

4. 参考文献

- 1) D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, Properties of Polymers, Elsevir Publishing Co., Amsterdam (1976)