

ポリベンゾオキサゾール-シリカハイブリッド膜の気体輸送特性

京工織大院工 ○鈴木 智幸・大槻 佑亮

【要旨】種々のアルコキシシランを用い、最終熱処理温度を適宜変更してポリベンゾオキサゾール (PBO) -シリカ (SiO₂) ハイブリッド膜を作製し、その気体輸送特性を評価した。FT-IR 測定および熱重量測定より、加熱処理によるオキサゾール化およびゾルーゲル反応の進行を確認した。PBO-SiO₂ ハイブリッド膜の気体透過性は、シリカ含有量の増加および最終熱処理温度の上昇とともに向上した。特にテトラエトキシシラン (TEOS) を用いて作製した PBO-SiO₂ ハイブリッド膜は、優れた CO₂ 透過性と CO₂/CH₄ 分離性を示し、ポリマー-シリカ界面領域に CO₂/CH₄ 分離に有効なサイズの自由体積空孔が形成されることが示唆された。

1. 緒言

近年、高分子膜を用いた気体分離法に注目が集まっている。膜分離法は、圧力変動吸着法 (PSA 法)、化学吸収法、深冷分離法などの既存の気体分離手法と比較して、簡便で低コストな手法であるため、高性能・高効率気体分離膜材料の研究開発が鋭意行われている [1, 2]。特に、ポリベンゾオキサゾール (PBO) は極めて耐熱性の高い芳香族複素環高分子であり、高い気体透過・分離性を有することから、高性能気体分離膜への応用が期待されている [3, 4]。一方、これまでの我々の研究において、PBO と同様に芳香族複素環高分子に分類されるポリイミドと金属酸化物とのハイブリッド化により、気体透過・分離性が大幅に向上することを見出した [5]。そこで本研究では、種々のアルコキシシランを用い、最終熱処理温度を適宜変更して PBO-シリカ (SiO₂) ハイブリッド膜を作製し、アルコキシシラン種の違いおよび最終熱処理温度が気体透過・分離性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

ヒドロキシジアミンである 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FAHP) を *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に溶解した後、シリル化剤である *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) を加えて攪拌した。この反応溶液にカルボン酸ジクロライドである 4,4'-oxybisbenzoylchloride (OBC) を加えて縮合反応を行い、得られたポリマーの DMAc 溶液を蒸留水に投入してポリヒドロキシアミド (PHA(6FAHP-OBC)) を固体状態で回収、乾燥した。得られた PHA(6FAHP-OBC) を再溶解し、シランカップリング剤として 3-(triethoxysilyl)propylsuccinic anhydride (TEOSPSA) を加え、その後、tetraethoxysilane (TEOS) または phenyltrimethoxysilane (PhTMS) と 1N 塩酸を加えて攪拌した。この混合溶液をポリエステルシート上にキャストして乾燥させた後、最終熱処理温度を 400°C、420°C、450°C のいずれかに設定してオキサゾール化およびゾルーゲル反応を行い、PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ ハイブリッド膜を得た。得られた膜について FT-IR 測定、熱重量測定、広角 X 線散乱測定、密度測定、および気体透過測定を行った。

3. 結果と考察

3-1. PBO(6FAHP-OBC)-シリカハイブリッド膜のキャラクタリゼーション

Figure 1 に、PHA(6FAHP-OBC)、PBO(6FAHP-OBC)、および PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ ハイブリッド膜の FT-IR スペクトルを示す。PBO 前駆体の PHA(6FAHP-OBC) では、アミド結合に由来する吸収が 1540 および 1650 cm⁻¹ 付近に観測された (Figure 1(a))。一方、PBO(6FAHP-OBC) ではそれらの吸収ピークが消失し、オキサゾール環由来の吸収が 1052、1480、および 1612 cm⁻¹ 付近に現れ [6, 7]、加熱処理による PBO への転化が確認された。また、PBO(6FAHP-OBC)-

SiO₂ハイブリッド膜では、シロキサン結合の非対称伸縮に帰属される吸収が 1000～1200 cm⁻¹付近に見られ [8]、製膜過程での加熱処理によりゾルゲル反応が進行し、ハイブリッド膜中においてシロキサンネットワークが形成されたことが確認された。なお、PhTMS を用いて作製した PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ (PhTMS)ハイブリッド膜では、697、1135、および 1430 cm⁻¹付近に、フェニル置換基に由来する吸収が合わせて観測された (Figure 1(d))。

PBO(6FAHP-OBC) および PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ハイブリッド膜について、空気雰囲気下にて熱重量測定を行った結果、いずれのサンプルも 500°C以上の 5%重量減少温度を示し、高い耐熱性を有していることが分かった。また、800°Cにおける焼成残渣から、各ハイブリッド膜のシリカ含有量を求めた結果、いずれも狙い通りのシリカが含まれていることが確認された。

次に、最終熱処理温度の違いが PBO(6FAHP-OBC)の微細構造に及ぼす影響を検討した。各最終熱処理温度にて作製した PBO(6FAHP-OBC)について広角 X 線散乱測定を行った結果、最終熱処理温度の上昇に伴う *d*-spacing の増大が確認された。また、密度測定を行い、原子団寄与法に基づいて各サンプルの自由体積分率を算出したところ [9]、最終熱処理温度の上昇に伴う自由体積分率の増加が示された。これらの結果から、最終熱処理温度の上昇に伴い、分子鎖の再配列が促進され、それに伴い自由体積分率が増加することが示唆された。

3-2. PBO(6FAHP-OBC)-シリカハイブリッド膜の気体輸送特性

PBO(6FAHP-OBC)および PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ハイブリッド膜について、定容法による気体透過測定を行い、各種気体の透過係数 (*P* [Barrer], 1 barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/cm² s cmHg) を式(1)より算出した [10]。

$$P = \left[\frac{273}{T} \frac{V}{A} L \frac{1}{p} \frac{1}{76} \frac{dp}{dt} \right] \times 10^{10} \quad (1)$$

ここで、*T* [K]は測定温度、*V* [cm³]は透過側体積、*A* [cm²]は有効膜面積、*L* [cm]は膜厚、*p* [cmHg]は測定圧力、*dp/dt* [cmHg/s]は透過速度である。得られた各サンプルの気体透過係数を Table 1 に示す。いずれのサンプルもシリカ含有量の増加に伴い気体透過性が向上した。これはポリマー-シリカ界面領域に、新たな自由体積空孔が形成されるためと推察される [11]。ハイブリッド化の際に用いるアルコキシシラン種の違いに着目した場合、PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ (PhTMS)ハイブリッド膜の方が気体透過性の向上が顕著であった。これはフェニル置換基の導入によりシロキサンネットワークが疎となり、自由体積空孔の形成が促進されるためと考えられる。また Table 1 に示されたように、最終熱処理温度の上昇に伴う気体透過性の向上が確認できる。これは、上述の広角 X 線散乱測定および密度測定より示された、分子鎖の再配列に伴う自由体積分率の増加によるものである。

得られた気体透過係数より、O₂/N₂および CO₂/CH₄分離係数 (α (O₂/N₂)および α (CO₂/CH₄)) を

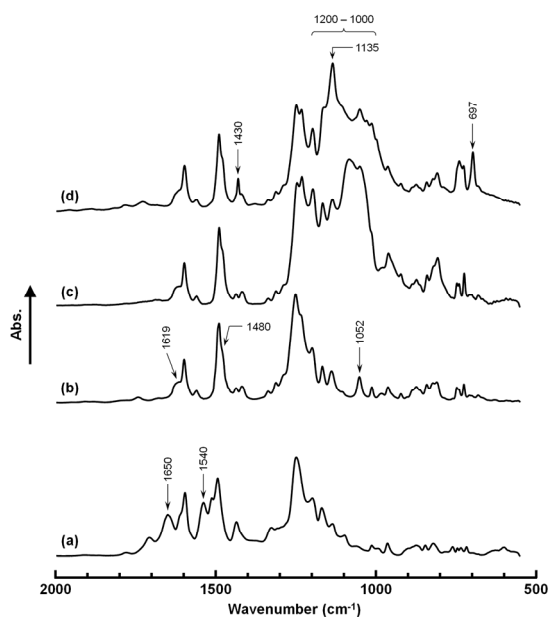


Figure 1 FT-IR spectra of (a) PHA(6FAHP-OBC), (b) PBO(6FAHP-OBC), (c) PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ (TEOS) (SiO₂ content: 30 wt%), and (d) PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ (PhTMS) (SiO₂ content: 30 wt%). (b)–(d) are prepared at 400 °C.

Table 1 Gas permeability coefficients and ideal selectivities of PBO(6FAHP-OBC)–SiO₂ hybrid membranes at 25 °C

Preparation Temperature (°C)	Alkoxysilane	SiO ₂ content (wt%)	Gas permeability coefficient, P (Barrer)				$\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$
			CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄		
400	–	0	68	12	2.3	1.7	5.4	40
		10	103	18	3.5	2.5	5.3	41
		20	168	29	6.2	4.2	4.6	41
	TEOS	30	206	34	6.9	4.2	4.9	49
		10	145	22	5.4	5.6	4.1	26
		20	158	23	5.7	7.1	4.0	22
PhTMS	30	222	30	7.9	11	3.8	20	
	–	0	109	19	3.9	2.9	5.1	38
	10	162	28	6.0	4.5	4.7	36	
420	TEOS	20	224	37	8.1	5.5	4.6	41
		30	340	53	12	7.5	4.5	45
		10	191	28	6.7	5.9	4.2	33
	PhTMS	20	347	49	12	14	3.9	27
		30	552	78	20	21	3.9	27
		–	0	529	85	20	14	4.3
450	TEOS	10	583	86	20	14	4.3	42
		20	942	126	32	22	4.0	44
		10	984	145	41	41	3.6	24
	PhTMS	20	1248	174	49	57	3.6	22

算出した (Table 1)。O₂/N₂ 分離性においては、通常の高分子膜と同様の傾向を示し、O₂ 透過係数 (P(O₂)) の上昇とともに $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ は低下した。一方、CO₂/CH₄ 分離性に関しては、特異な挙動が確認された。各サンプルの CO₂ 透過係数 (P(CO₂)) と $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ との相関を Figure 2 に示す。PBO(6FAHP-OBC)–SiO₂ (PhTMS) ハイブリッド膜では、シリカ含有量の増加に伴う P(CO₂) の上昇とともに $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ の低下が見られたのに対し、PBO(6FAHP-OBC)–SiO₂ (TEOS) ハイブリッド膜は、シリカ含有量の増加に伴い P(CO₂)、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ とともに向上し、CO₂/CH₄ 分離における 2008 年時点の上限境界線 [12] を越える方向への変化を示した。TEOS を用いて作製したハイブリッド膜では、これまでに研究を行ったポリイミド系シ

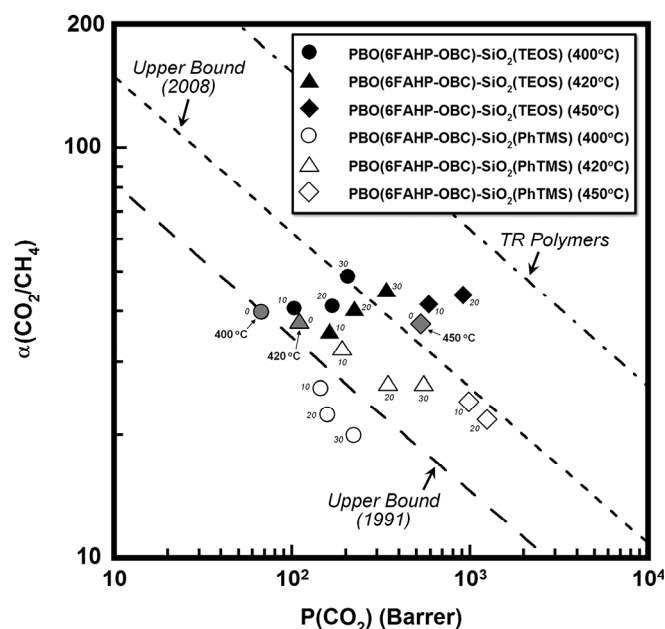


Figure 2 CO₂/CH₄ selectivity of PBO(6FAHP-OBC) – SiO₂ hybrid membranes plotted against CO₂ permeability coefficient; attached number represents SiO₂ content (wt%) in the membrane.

リカハイブリッド膜 [5] と同様に、ポリマー-シリカ界面領域に CO₂/CH₄ 分離に有効なサイズの自由体積空孔が形成されるのに対し、PhTMS を用いて作製したハイブリッド膜では、フェニル基の導入によりシロキサンネットワークが疎となり、比較的大きな自由体積空孔が形成されるためと考えられる。

4. まとめ

種々のアルコキシシランを用い、最終熱処理温度を適宜変更して PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ ハイブリッド膜を作製し、その気体輸送特性を評価した。FT-IR 測定および熱重量測定より、加熱処理によるポリヒドロキシアミドから PBO への転化、およびゾル-ゲル反応の進行を確認した。PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ ハイブリッド膜の気体透過性は、シリカ含有量の増加および最終熱処理温度の上昇とともに向上した。特に TEOS を用いて作製した PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ (TEOS) ハイブリッド膜は、優れた CO₂ 透過性と CO₂/CH₄ 分離性を示し、ポリマー-シリカ界面領域に CO₂/CH₄ 分離に有効なサイズの自由体積空孔が形成されることが示唆された。PBO(6FAHP-OBC)-SiO₂ ハイブリッド膜は、最終熱処理温度およびアルコキシシラン種の変更により気体輸送特性を制御出来、今後、高性能・高効率気体分離膜への応用が期待される。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP17K05994 の助成を受けて行われた。

【参考文献】

- [1] T. S. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 483–507 (2007).
- [2] M. Calle, C. M. Doherty, A. J. Hill, Y. M. Lee, *Macromolecules*, **46**, 8179–8189 (2013).
- [3] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4638–4663 (2009).
- [4] A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, *J. Membr. Sci.*, **359**, 115–125 (2010).
- [5] T. Suzuki, Y. Yamada, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **44**, 291–298 (2006).
- [6] H. Kudo, K. Maruyama, S. Shindo, T. Nishikubo, I. Nishimura, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **44**, 3640–3649 (2006).
- [7] M. Calle, Y. M. Lee, *Macromolecules*, **44**, 1156–1165 (2011).
- [8] C. Hibshman, C. J. Cornelius, E. Marand, *J. Membr. Sci.*, **211**, 25–40 (2003).
- [9] D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*. 3rd edn., Elsevier Science: Amsterdam, The Netherlands (1990).
- [10] S. Miyata, S. Sato, K. Nagai, T. Nakagawa, K. Kudo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3933–3944 (2008).
- [11] T. Suzuki, M. Takenaka, Y. Yamada, *J. Membr. Sci.*, **521**, 10–17 (2017).
- [12] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390–400 (2008).

Gas transport properties of polybenzoxazole–silica hybrid membranes prepared with various alkoxysilanes
Tomoyuki Suzuki, Yusuke Otsuki (Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, JAPAN)
Tel & Fax: +81-75-724-7803, E-mail: suzuki@kit.ac.jp