

## 気体透過性向上を目指した固有微細孔性高分子気体分離膜の作製と評価

首都大院 都市環境 三上 寛翔・村本 卓也・伊藤 瑛子・田中 学・山登 正文・川上 浩良

### 【要約】

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)分離膜には、優れた気体透過特性が求められている。本研究では、高いCO<sub>2</sub>透過特性を有する固有微細孔性高分子(Polymers of Intrinsic Microporosity: PIM)に着目し、その気体透過選択性を向上させるため、高分子反応によりアミドキシム(AO)基あるいはメチルテトラゾール(MTZ)基を導入した PIM 誘導体を合成、製膜し、その気体透過特性を評価した。

### 【緒言】

地球温暖化対策として、温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>の削減が求められている。近年では、CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage)と呼ばれるCO<sub>2</sub>分離回収・貯留技術が注目されており、化学吸着法の代わりに高分子膜を用いた分離技術が適用できれば、CCS普及に必要不可欠である分離コストの大幅な低減に繋がると期待されている。しかし、高分子気体分離膜は、気体透過性と選択性がトレードオフの関係にあり、その特性限界(upper bound)があることが知られており[1]、実用に供しうる超高気体透過性を有する高分子膜はいまだ存在しない。近年、高分子膜中にシリカナノ粒子やゼオライトのような無機粒子、あるいは金属有機構造体(MOF)を分散導入した Mixed Matrix Membranes (MMMs)と呼ばれる複合膜の研究が盛んに行われている。我々も表面修飾シリカナノ粒子を用いた MMM により、気体選択性を維持したまま気体透過性を大幅に向上できることを報告してきた[2]。一方、気体選択性の向上には、マトリクスとなる高分子自体の気体選択性が重要であり、新たな高分子マトリクスの検討が必要である。

近年盛んに研究されている PIM 系高分子は、高分子構造に回転自由が無く非常に剛直で、スピロ中心を持つことで歪んだ構造をしており、高分子鎖のパッキングが阻害され、結果として固有微細構造と呼ばれる大きい自由体積を有する。なかでも代表的な PIM-1 は、陽電子消滅測定、窒素吸着測定などにより算出される 5~8 Å の自由体積を有する。そのため、既存のガラス状高分子の中では非常に高いCO<sub>2</sub>透過性( $P_{CO_2} = 2300$  Barrer\*)およびCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性( $P_{CO_2}/P_{N_2} = 25$ )を示し、気体分離膜材料として非常に高性能であることが報告されている[3]。しかし、PIM-1 は高い自由体積を持つがゆえに、体積緩和が早く起こり短期間で気体透過性が減少するという欠点を持つ。一方、PIM-1 の側鎖シアノ基を高分子反応によりアミドキシム基あるいはメチルテトラゾール基に置換した AO-PIM および MTZ-PIM (Fig. 1)では、PIM-1 よりも強い高分子鎖間相互作用により、より安定した状態で膜が形成されるため、体積緩和が起こりにくいことが報告されている[4,5]。また、高分子鎖間の強い相互作用により、PIM-1 より高い気体選択性を有することが期待される。高い気体選択性を有することは、気体透過性の大幅な増大が期待される MMM のマトリクス高分子として非常に有用である。本研究では、将来的な表面修飾粒子との複合化を見据え、アミドキシム基あるいはメチルテトラゾール基を有する AO-PIM および MTZ-PIM を合成、まずは粒子を含まない単独膜を作製することで、マトリクス高分子自体の気体透過特性を評価した。

\* Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  [cm<sup>3</sup> (STP) cm / (cm<sup>2</sup> · sec · cmHg)]

## 【実験】

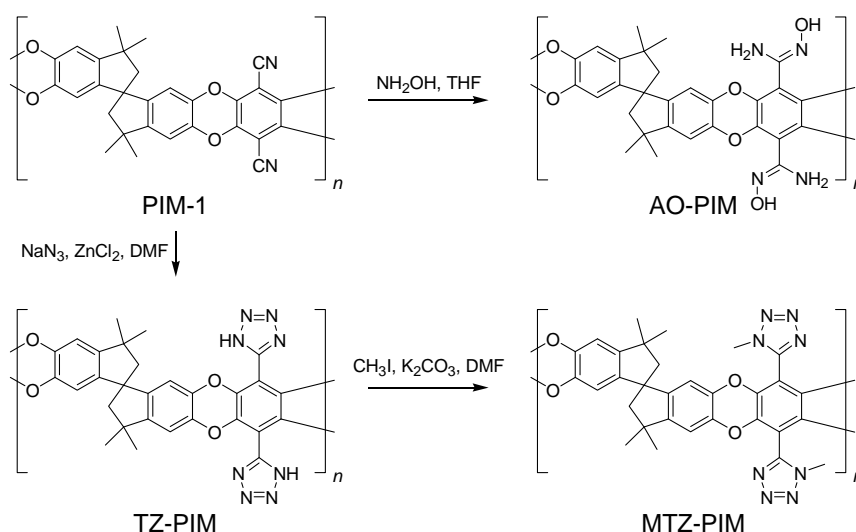
## ・ PIM-1、AO-PIM、MTZ-PIM の合成

Scheme 1 に PIM-1、AO-PIM、MTZ-PIM の合成手順を示す。

PIM-1 は既報[3]に従い合成し、 $M_w = 328,000$ 、 $M_w/M_n = 10.6$  (GPC 測定より算出)の高分子量体を黄色固体として得た。構造は  $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR 測定により同定した。

AO-PIM は既報[4]に従い以下の手順で合成した。Dean-Stark トラップと還流管を取り付けた 300 mL 三口フラスコに窒素雰囲気下、PIM-1 (1.2 g, 2.6 mmol)と THF(80 ml)、ヒドロキシルアミン(24 ml)を加え、69°C、300 rpm で 20 時間攪拌した。反応終了後、エタノール 1 L を入れたビーカーに反応溶液を注ぎ、固体を析出させた。1.0  $\mu\text{m}$  孔径のメンブレンフィルターで濾過し、120°C で 24 時間真空乾燥して白色固体を得た。構造は  $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR 測定により同定し、目的構造が得られていることを確認した。アミドキシム基に由来する吸収が 1654、3200-3700  $\text{cm}^{-1}$  に観測され、シアノ基由来の吸収ピーク(2230  $\text{cm}^{-1}$ )は消失していることから、定量的に反応が進行していると考えられる。GPC より見積もられた AO-PIM の分子量は、 $M_w = 454,000$ 、 $M_w/M_n = 8.6$  であった。

一方、MTZ-PIM は既報[4]に従い、PIM-1 のシアノ基をテトラゾール化と続くテトラゾール基のメチル化により得た。1 段階目のテトラゾール-PIM(TZ-PIM)は、還流管を取り付けた 500 mL 三口フラスコに窒素雰囲気下、0.92 g の PIM-1 (0.92 g, 2.0 mmol)に *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc, 200ml)、アジ化ナトリウム (1.04 g, 16.0 mmol)、塩化亜鉛(III) (1.09 g, 8.0 mmol)を加え、120°C、300 rpm で 8 日間攪拌した。反応後、60°C に下げてから希塩酸(蒸留水:塩酸=50:1)を加え固体を析出させた。1.0  $\mu\text{m}$  孔径のメンブレンフィルターを用いて濾過し、希塩酸、蒸留水、アセトンで洗浄したのち、120°C で 24 時間真空乾燥し、茶色固体を得た。続いて、テトラゾール基のメチル化反応を行った。還流管を取り付けた 500 mL 三口フラスコに窒素雰囲気下、回収した TZ-PIM (0.49 g, 0.9 mmol)を DMAc 20ml に溶解させ、炭酸カリウム(0.74g, 5.4 mmol)、ヨウ化メチル(0.77g, 5.4 mmol)を加えて、120°C で 24 時間攪拌した。反応後、希塩酸を加えて 70°C で 1 時間攪拌し、濾紙(5 A)を用いて濾過した。希塩酸、蒸留水、アセトンで洗浄した後、120°C、24 時間乾燥させ、薄茶色の粒状固体を回収した。構造は  $^1\text{H NMR}$ 、FT-IR 測定により同定し、目的構造が得られていることを確認した。シアノ基由来の吸収ピーク(2230  $\text{cm}^{-1}$ )は消失し、定量的に反応が進行していると考えられる。GPC より見積もられた AO-PIM の分子量は、 $M_w = 187,000$ 、 $M_w/M_n = 4.4$  であった。



Scheme. 1 Synthesis of PIM-1, AO-PIM, and MTZ-PIM.

・高分子膜の作製

PIM-1、MTZ-PIM をそれぞれ 0.15 g ずつバイアル瓶に量り取り THF を 6.7 ml 加えて一晩攪拌した。30°C に設定した真空オーブンに作成した膜溶液を注いだ半径 3.5 cm のガラスシャーレを置き、6 時間かけて真空引きした。6 時間後、常圧に戻しガラスシャーレから高分子膜を剥がし、70°C、18 時間アニーリング処理を行った。また同様に MTZ-PIM、AO-PIM を 0.15 g ずつバイアル瓶に量り取り DMF を 6.36 ml 加えて一晩攪拌した。60°C に設定した真空オーブンに作成した膜溶液を注いだ半径 3.5 cm のガラスシャーレを置き、一晩かけて真空引きした。翌日、ガラスシャーレから高分子膜を剥がし、70°C、18 時間アニーリング処理を行った。

・各高分子膜の気体透過特性

作製した高分子膜に対する気体透過測定は、理科精機工業(株)社製 K-315N-01C を用い、測定圧力 76 cmHg、測定温度 35°C、供給ガスを O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> とし、低圧真空法により行った。

【結果と考察】

得られた PIM-1、AO-PIM、MTZ-PIM 単独膜の写真を Fig. 2 に示す。

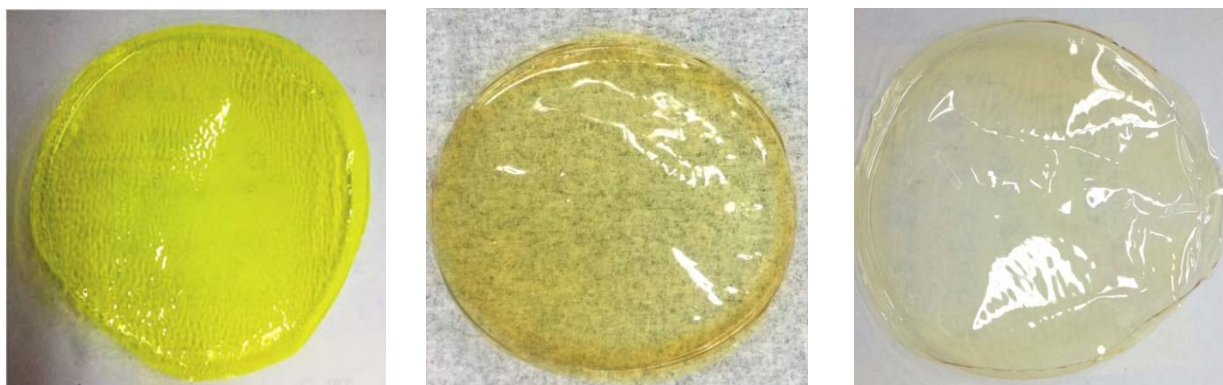


Fig. 2 Photographs of the PIM-1 membrane (left), MTZ-PIM membrane (center), AO-PIM membrane (right).

それぞれの膜は PIM-1>MTZ-PIM>AO-PIM の順でガラスシャーレから剥がすことが容易であった。それは導入した置換基によるものだと考えられる。また、MTZ-PIM 膜は分子量がやや低いため PIM-1 よりも割れやすかったが、AO-PIM 膜はより強い高分子鎖間の相互作用を生み出す置換基の導入により、PIM-1 膜と比較して強度があり、引っ張っても割れることは無かった。

各膜の気体透過測定結果を Table 1 に示す。

Table 1. Gas permeation property of the membranes.

Polymer	Casting solvent	Thickness (μm)	$P_{CO_2}$ (Barrer)	$P_{CO_2}/P_{N_2}$
PIM-1	THF	42	2900	19
AO-PIM	DMF	28	56	36
MTZ-PIM	THF	35	1400	22
	DMF	30	710	29

結果より PIM-1>MTZ-PIM>AO-PIM の順に  $P_{CO_2}$  が低下、またそれに伴い CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性が増大した。これは導入した置換基により高分子鎖間の相互作用が強くなり、よりパッキングした膜になっ

たことが原因と考えられる。また、MTZ-PIM 膜の DMF を用いた場合は、THF を用いて製膜した場合とは大きく結果が異なった。本来であれば製膜条件(温度、減圧速度)を揃えるべきであったが、DMF を用いた場合 THF 条件と同じにすると溶媒が揮発しきらず綺麗な膜が出来なかったため 60°C、24 h と DMF の条件で製膜を行った。製膜時間が長いと高分子鎖が緩和する時間も長くなるため、より自由体積が小さくなりパッキングした膜になる。よって DMF を用いると  $P_{CO_2}$  は減少するものの分子ふるい効果により  $CO_2/N_2$  は向上したと考えられる。

Fig. 3 に、各膜の気体透過結果を、Robeson's upper bound[1]とともに、気体透過係数( $P_{CO_2}$ )と  $CO_2/N_2$  選択性( $P_{CO_2}/P_{N_2}$ )で示す。本研究で新規に作製した MTZ-PIM 膜、AO-PIM 膜は、 $P_{CO_2}$  は低下したものの  $CO_2/N_2$  は向上したため Fig.3 中の左上方向にシフトにした。これは側鎖にアミドキシム基、メチルトリアゾール基を導入することで、高分子鎖間の相互作用が強くなり、高分子膜がより密にパッキングしたことによると考えられる。また、THF、DMF いずれにも溶解する MTZ-PIM では、DMF からキャストしたほうがより緻密な膜が得られ、製膜溶媒により高分子膜中の自由体積に差が生じることが明らかとなった。

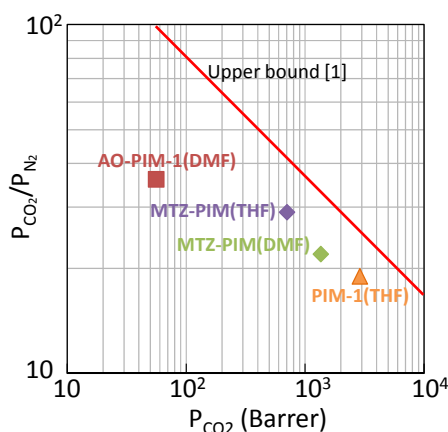


Fig. 3  $CO_2$  permeation properties of the PIM-1, AO-PIM, and MTZ-PIM membranes ().

### 【結論】

PIM-1 誘導体である AO-PIM および MTZ-PIM を合成し、各高分子膜の気体透過性を評価した。AO-PIM、MTZ-PIM とともに気体透過係数( $P_{CO_2}$ )は低下したものの  $CO_2/N_2$  選択性は向上し、期待された結果が得られた。これは側鎖にアミドキシム基、メチルトリアゾール基を導入することで、高分子鎖間の相互作用が強くなり、高分子膜がより密にパッキングしたことによると考えられる。また、キャスト溶媒により気体透過特性が変化することも明らかとなった。今後、 $CO_2$  透過係数の大幅な向上が予想される表面修飾粒子とともに MMM を作製することで、優れた気体選択性と高い気体透過性を両立させた気体分離膜が得られると期待される。

### 【参考文献】

- [1] L. M. Robeson, *J. Memb. Sci.*, **320**, 390 (2008).
- [2] S. Hasebe, *et al.*, *J. Memb. Sci.*, **536**, 148 (2017).
- [3] P. M. Budd, *et al.*, *J. Memb. Sci.*, **325**, 851 (2008)
- [4] N. Du, *et al.*, *Polymer*, **53**, 4367 (2012)
- [5] R. Swaidan *et al.*, *J. Memb. Sci.*, **457**, 95 (2014)