

# ポリアミドイミド／ポリジメチルシロキサングラフト 共重合体の合成と膜分離特性

安藤智典\*<sup>1</sup>・杉山剛史\*<sup>1</sup>・長瀬 裕\*<sup>2</sup>

## Synthesis of Poly(amide-imide)/Polydimethylsiloxane Graft Copolymer and Its Properties as Separation Membrane

by

Tomonori ANDO\*<sup>1</sup>, Tsuyoshi SUGIYAMA\*<sup>1</sup>, Yu NAGASE\*<sup>2</sup>

(Received on March 31, 2005 & accepted on May 20, 2005)

### Abstract

The synthesis of siloxane-grafted poly(amide-imide) with an aromatic backbone was carried out by a macromonomer method. 3,5-Bis(4-aminophenoxy)benzyloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane (BABP-PDMS) was used as a macromonomer. BABP-PDMSs with different chain lengths were prepared by the hydrosilylation of allyl 3,5-bis(4-nitrophenoxy)benzyl ether with hydrosilyl-terminated polydimethylsiloxanes using Pt catalyst, followed by hydrogenation reduction of the terminal dinitro groups. The polycondensations of BABP-PDMSs with trimellitic dianhydride chloride yielded the desired siloxane-grafted poly(amide-imide) copolymers (PAI-g-PDMS). PAI-g-PDMS membranes were prepared by the solvent casting method from NMP solutions, and the gas permeability and the pervaporation property of these membranes were evaluated. As a result, higher organic-permeability was observed in both of the gas and liquid permeations with increasing siloxane content of the graft copolymer membranes.

**Key Word:** polydimethylsiloxane / poly(amide-imide) / graft copolymer / gas permeability / pervaporation

### 1. 緒言

現在、膜分離技術は技術的にかなり進歩しており、その中でも水精製や海水淡水化に用いられる限外ろ過膜や逆浸透膜は、実際に広く利用されている。一方、医療用もしくは燃焼用の用途で酸素／窒素の分離に一部用いられている酸素富化膜や、メタノール合成、オキソ合成等の各種プラントガスからの水素回収に用いられている水素分離膜などの気体分離膜、エタノール／水などの共沸混合物の分離や工業用廃水からの有機汚染物質の除去に応用が考えられるパーバレーション (Pervaporation, PV) 膜は限られた分野での使用しかされていない。このため、今後も実用化に向けた研究が必要であり、現在もこれらに使用するための膜材料の研究が数多く行われている。

高い気体透過性を示し、パーバレーション (PV) 法による有機物水溶液の分離において有機物選択透過性を示す数少な

い膜材料として、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PTMSP)<sup>1)</sup>とポリジメチルシロキサン (PDMS)<sup>2)</sup>が知られている。しかしながら、PTMSP 膜は、剛直な分子鎖のため高分子鎖の緩和減少により時間の経過と共に透過性が低下するという問題点がある。<sup>3)</sup>これに対して PDMS 膜は T<sub>g</sub> が-120℃と低いため、単体膜として使用するには架橋膜として用いられる。このため数 μm 以下の薄膜化が困難であり、また機械的強度が充分ではない。さらに PDMS は高分子間隙が非常に大きいことと、シロキサン (Si-O-Si) 結合の回転自由エネルギーが非常に低いことから、大きさの類似した分子の分離性能が低い。<sup>4)</sup>そして、気体分離膜やパーバレーション膜として実用化する際には、より多くの気体や液体透過量を得る手段としてチューブ状、スパイラル状などのモジュールの形態にしなくてはならない。そのため分離膜材料として PDMS を用いるには、PDMS 単体膜の利点を維持し、欠点を改善していく必要がある。そのため、これらの欠点を改善するためブロック、グラフトなどの共重合化を行う事による機械的強度の向上、シリカライトなどの無機物との複合化を行う事による分離性の向上などを目的とした研究が数多く行われている<sup>5-7)</sup>。

本研究室では、これら PDMS の問題点を改善することを目的として、PDMS マクロモノマーを用いて側鎖に PDMS 鎖を導

\* 1 工学研究科工業化学専攻修士課程

\* 2 工学部応用化学科教授

入した芳香族縮合系ポリマーの合成研究を行っている<sup>8-10)</sup>。本研究では、薄膜化が可能な加工性を併せ持ち耐久性に優れた膜材料を目指して、主鎖骨格が機械的強度、耐熱性、耐溶剤性に優れた芳香族アミドイミドからなり、側鎖に有機物選択透過性および高透過性を示す PDMS 鎖を導入したシロキサングラフト化ポリアミドイミド共重合体の合成をマクロモノマー法により試みた。さらに、側鎖 PDMS 成分の重合度の違いが共重合体膜の気体および液体透過性や分離特性に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

### 2.1 片末端にヒドロシリル基を有するポリジメチルシロキサン (H-PDMS) の合成

アルゴンガス雰囲気下、トリメチルシラノール(5.00ml, 45.0mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(THF, 50ml)に溶解させ、その溶液にブチリチウム(28.1ml, 45.0mmol)を加え、0℃で30分間反応させた。その後、ヘキサメチルシクロトリシロキサン(D<sub>3</sub>, 50.0g, 225 mmol)を乾燥 THF(150ml)に溶解した溶液を加え、さらに室温で4時間反応させた。その後、反応溶液にジメチルクロロシラン(9.95ml, 90.0mmol)を加えて室温で1.5時間反応させ、重合反応を停止させた。溶媒を減圧下留去した後、析出したリチウム塩を濾別し、さらに減圧下150℃で3時間過熱攪拌して低沸点留分を除去したところ、H-PDMS(53.1g)を無色透明の液体として得た。(収率: 93.7%、平均重合度: 15.8)  
<sup>1</sup>H-NMR, δ (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, s), 0.11 (6H, m), 4.63 (1H, m).  
 IR, ν (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 2963 (C-H), 2127 (Si-H), 1261 (Si-C), 1028 (Si-O-Si), 800 (Si-C), 689.

また、上記の反応において、トリメチルシラノールと D<sub>3</sub> のモル比を変えることにより平均重合度の異なる H-PDMS をそれぞれ合成した。(Table 1 参照)

### 2.2 3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジルアルコール (1) の合成

3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(5.00g, 35.7mmol)を*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF, 250ml)に溶解し、得られた溶液に炭酸カリウム(10.0g, 72.4mmol)および4-フルオロニトロベンゼン(11.0g, 78.0mmol)を加え100℃で6時間攪拌した。次に、反応溶液を蒸留水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、有機相から溶媒を留去した。再結晶(クロロホルム/ヘキサン)による精製を行ったところ、化合物1(11.3g)を黄土色の固体として得た。(収率: 82.3%)  
<sup>1</sup>H-NMR, δ (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 4.47 (2H, d, *J*=5.86Hz), 5.34 (1H, t, *J*=5.74Hz), 6.88 (1H, s), 6.95 (2H, s), 7.17 (4H, m), 6.95 (2H, s).  
 IR, ν (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3518 (O-H), 3107, 3076 (C-H), 1578, 1506, 1487 (C=C), 1342 (NO<sub>2</sub>), 1223 (C-O-C), 1032, 847.

### 2.3 アリル 3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジリエーテル (2) の合成

化合物1(5.00g, 13.1mmol)をTHF(25ml)に溶解し、この溶液にヨウ化テトラブチルアンモニウム(0.48g, 1.31mmol)、臭化ア

リル(15.8g, 131mmol)、水酸化ナトリウム水溶液(2.1g/5 ml)を加え室温で一昼夜攪拌した。次に、反応溶液を蒸留水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、有機相を回収し無水硫酸ナトリウムで脱水した。クロロホルム/ヘキサン(1/3 vol.)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したところ、化合物2(4.43g)を黄色固体として得た。(収率: 84.6%)

<sup>1</sup>H-NMR, δ (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 4.08 (2H, m), 4.58 (2H, s), 5.22 (2H, m), 5.95 (1H, m), 8.32 (4H, m), 7.09 (1H, s), 7.10 (2H, s), 7.28 (4H, m).

IR, ν (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3086, 2835 (ar. C-H), 1605, 1580 (C=C), 1344 (NO<sub>2</sub>), 1236 (C-O-C), 1165, 1117, 845, 750.

### 2.4 片末端に 3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジル基を有する PDMS (3) の合成

アルゴンガス雰囲気下、化合物2(3.25g, 7.69mmol)とH-PDMS(8.00g, 6.41mmol)を乾燥トルエン(14.0ml)に溶解し、その溶液に5%白金カーボン粉末(0.25g, 0.06mmol)を加え、80℃で一昼夜攪拌した。次に、セライトを通して白金カーボン粉末を濾別し、酢酸エチル/ヘキサン(3/1vol.)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したところ、化合物3(9.42g)を粘性のある黄色液体として得た。(収率: 88.0%)  
<sup>1</sup>H-NMR, δ (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, m), 0.47 (2H, m), 1.56 (2H, m), 3.41 (2H, t, *J*=3.48Hz), 4.43 (2H, s), 6.65 (1H, t, *J*=2.20Hz), 6.90 (2H, d, *J*=2.19Hz), 7.00 (4H, m), 8.16 (4H, m).

IR, ν (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 2963, 2905, 2875 (ar. C-H), 1521, 1344 (NO<sub>2</sub>), 1448, 1412 (Si-C), 1254 (Ph-O-C), 1015 (Si-O-Si), 787 (Si-C), 687.

### 2.5 片末端に 3,5-ビス(4-アミノフェニルオキシ)ベンジル基を有する PDMS (PDMS マクロモノマー) の合成

化合物3(4.89g, 2.91mmol)をエタノール(30ml)で溶解させ、この溶液に5%パラジウムカーボン粉末(0.160g, 0.06mmol)を加え、アセトン/ドライアイス浴で冷却して反応容器内を減圧脱気後水素ガスに置換した。次に、反応溶液を室温で一昼夜攪拌した後、セライトを通して白金カーボン粉末を濾別した。濾液から減圧下溶媒を完全に除き、目的とするPDMSマクロモノマー(4.44g)を粘性のある茶褐色液体として得た。(収率: 94.1%)  
<sup>1</sup>H-NMR, δ (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, s), 0.44 (2H, m), 1.53 (2H, m), 3.30 (2H, t, *J*=6.84Hz), 4.28 (2H, s), 6.37 (1H, t, *J*=2.20Hz), 6.40 (2H, d, *J*=1.95Hz), 6.57 (4H, m), 6.78 (4H, m).

IR, ν (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3369 (-NH<sub>2</sub>), 2963, 2873 (ar. C-H), 1261 (C-O-C), 1022 (Si-O-Si), 800 (Si-C).

### 2.6 ポリアミドイミド/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体 (PAI-*g*-PDMS) の合成

上記の手順で得られたPDMSマクロモノマー(4.44g, 2.65mmol)とトリメリット酸無水物クロリド(0.558g, 2.65mmol)を100mlナスフラスコに入れ、アセトン/ドライアイス浴で冷却して系内を脱気した後アルゴン置換した。この容器に、無水*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP, 8.0ml)を加え、徐々に昇温して溶媒を融解させながら室温で3時間攪拌した。次に、無水酢酸(0.520ml, 5.30mmol)とトリエチルアミン(0.770ml,

5.30mmol)を加え、さらに80℃で2時間反応させた。反応終了後、反応液を過剰のメタノール中に注ぎ込み PAI-g-PDMS (3.33g)を黄色固体として得た。(収率:71.4%)

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 0.02 (m, Si-CH $_3$ ), 0.50 (m, -CH $_2$ -), 1.54 (m, -CH $_2$ -), 2.76 (m, -CH $_2$ -), 4.42 (m, -CH $_2$ -), 6.58 (m, -Ph-), 6.71 (m, -Ph-), 7.01 (m, -Ph-), 7.43 (m, -Ph-), 7.82 (m, -Ph-), 8.19 (m, -Ph-), 8.40 (m, -Ph-), 10.5 (s, NH).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963, 2907, 2874, 1724, 1508, 1452, 1385, 1261, 1225, 1169, 1096, 1022, 800.

## 2.7 キャラクタリゼーション

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは、日本電子(株)製 NM-TH5SK 400MHz FT-NMR を用い、標準物質としてテトラメチルシランを加え測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは、島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8400 を用いて測定した。ポリマーの分子量は、東ソー(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)システム(ポンプ:CCPD、カラム:TSK gels Multipore HXL-M x 3本、カラムオープン:CO-8010、示差屈折率計:RI-8010)を用い、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として40℃にて測定した。なお、分子量の基準物質として標準ポリスチレンを用いた。

## 2.8 溶媒キャスト法による高分子膜の作製

パーベーパーレシオン測定に用いる高分子膜は、得られたグラフト共重合体(1.2g)をNMP15mlに溶解し、その溶液を水平に置いた7cm四方のテフロンシート上に流延し、100℃にてゆっくりと溶媒を蒸発させて作製した。得られた膜をテフロンシートから剥がし、さらに真空下200℃にて熱処理を行った。(膜厚:210 $\mu\text{m}$ ) また、気体透過測定に用いる高分子膜は得られたグラフト共重合体(0.6g)をNMP15mlに溶解し、その溶液を水平に置いた5cm四方のテフロンシート上に流延した後、上記と同様の操作により作製した。

## 2.9 パーベーパーレシオン測定

2.8の方法で得られた膜をそれぞれ直径6.5cmの円形に切り取り、ツクバリカセイキ(株)製PV測定装置の透過セル(透過面積:28.3 $\text{cm}^2$ )に挟み込み、この透過セルを50℃に保ったウオーターバス内に設置した。膜の上部に有機物水溶液を循環させ、膜の反対側を真空ポンプで減圧することによって、減圧側に生じる蒸気を液体窒素で冷却させトラップ管内に凝縮させ回収した。次に、透過液の重量を測定して、以下に示す計算式から透過流束( $J$ )および透過係数( $P$ )を算出した。また、透過液及び供給液の濃度はガスクロマトグラフィー(島津製作所製GC-14B、カラム:Thermon-1000 5% Sunpack-A、キャリアーガス:ヘリウム)を用いて測定し、膜の分離係数( $\alpha$ )は以下の計算式から求めた。

透過流量  $J$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ):  $J = W/(A \cdot t)$

$W$ : 透過液の重量、 $A$ : 膜の透過面積、 $t$ : 測定時間

透過係数  $P$  ( $\text{kg m m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ):  $P = (W \cdot L)/(A \cdot t)$

$W$ : 透過液の重量、 $L$ : 膜厚、 $A$ : 膜の透過面積、 $t$ : 測定時間

分離係数  $\alpha$ :  $\alpha = (X_{org}/X_{wat})/(Y_{org}/Y_{wat})$

$X_{org}$ : 透過液中の有機物成分の重量分率、 $X_{wat}$ : 透過液中の水成分の重量分率、 $Y_{org}$ : 供給液中の有機物成分の重量分率、

$Y_{wat}$ : 供給液中の水成分の重量分率

## 2.10 気体透過測定

2.8の方法で得られた膜をそれぞれ直径3.0cmの円形に切り取り、ツクバリカセイキ(株)K-315N-01気体透過測定装置(透過面積:7.07 $\text{cm}^2$ )に挟み込み、30℃に保たれた装置内に設置した。この測定法は、圧力法の一つであり、膜の片面を真空に保ち、他方の面に一定のガスを加え、その差圧により、膜を透過してくるガスによる低圧側の圧力上昇をバロトロン圧力変換機により算出し、透過率測定した。

また、気体透過性は、気体透過係数および分離係数から評価した。

透過係数  $P$  ( $\text{cm}^3 \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ ):  $P = SD/D = L^2/6\theta$

$S$ : 溶解度係数、 $D$ : 拡散係数、 $L$ : 膜厚、 $\theta$ : 遅れ時間

分離係数  $\alpha$ :  $\alpha = P_A/P_B$

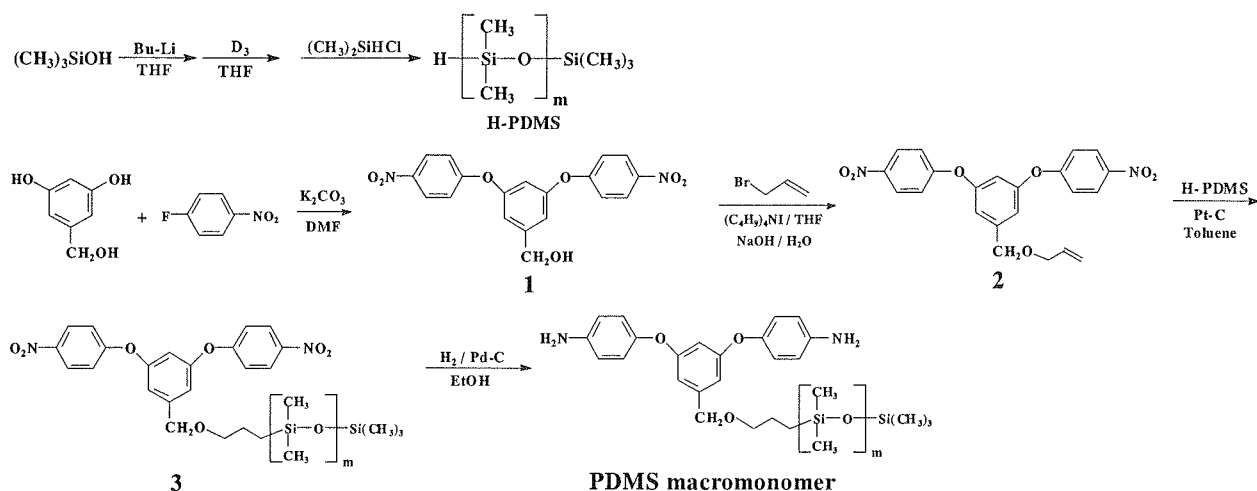
$P_A$ : 気体Aの透過係数、 $P_B$ : 気体Bの透過係数

## 3. 結果および考察

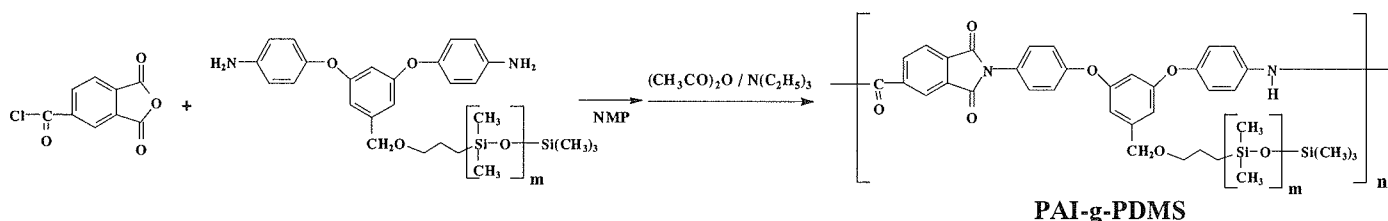
### 3.1 ジアミノ末端を有するPDMSマクロモノマーの合成

PDMSマクロモノマーの合成経路をScheme 1に示す。原料となるH-PDMSは、トリメチルシラノールとブチルリチウムとの反応で生じるトリメチルシラノレートアニオンを開始剤としてヘキサメチルトリシロキサン( $D_3$ )の開環重合を行い、ジメチルクロロシランで反応を停止することにより得られた。H-PDMSの合成結果をTable 1に示す。この表から判るように、この重合反応でモノマーとなる $D_3$ とトリメチルシラノールとのモル比を変えることにより、異なる平均重合度を持つH-PDMSを合成することができた。H-PDMSの平均重合度 $m$ の値は $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのPDMS上のメチルプロトンと、末端のヒドロシリル基上のプロトンの積分値より算出した。しかし、Table 1に示すように、H-PDMSの平均重合度の小さいH-PDMSでは理論値よりもやや高い値を示した。これは、H-PDMSの平均重合度の小さくなるにつれて、反応の際トリメチルシラノールに対する $D_3$ の割合が減少するために少量のトリメチルシラノールが未反応になるのではないかとと思われる。一方、Scheme 1に示すルートに従いジニトロ基を有するアリルエーテル化合物2を合成し、2とH-PDMSとのヒドロシリル化反応により、ジニトロ末端を有するPDMS化合物3を合成した。ヒドロシリル化反応では一般に塩化白金酸が用いられるが、化合物3の合成の際に塩化白金酸を用いると一部PDMS鎖の切断が副反応として起こり、PDMS鎖の重合度のばらつきが大きくなることが判った。よって、この反応では白金カーボン粉末を触媒として用いることで、ねらい通りの重合度をもつ4種の化合物3を得ることができた。

次に、これらの化合物3からパラジウムを触媒とした水素化還元により、それぞれジアミノ末端を有するPDMSマクロモノマーを合成した。今回合成したマクロモノマーは、二つのアミノ基がそれぞれベンゼン環のパラ位に結合しているため反応性が高く、重縮合反応によるグラフト共重合体の合成に用いられる縮合系マクロモノマーとして利用価値が高いものと考えている。



Scheme 1 Synthesis of PDMS macromonomer.



Scheme 2 Preparation of PDMS-grafted poly(amide-imide).

Table 1 Results of the syntheses of H-PDMS.

Sample code	Mole ratio of $[D_3]/[(CH_3)_3SiOH]$	$m^{*1}$	
		Theo.	Obs.
H-PDMS (1)*2	—	1.00	1.0
H-PDMS (2)	1/1	4.00	6.4
H-PDMS (3)	3/1	10.0	10.9
H-PDMS (4)	5/1	16.0	15.8

\* 1 The theoretical value of the average degree of polymerization ( $m$ ) was calculated from the equation;  $m = 3 \times [D_3]/[(CH_3)_3SiOH] + 1$ , and the observed value of  $m$  was determined on the basis of the  $^1H$ -NMR spectra.

\* 2 Pentamethyldisiloxane (H-PDMS(1)) was purchased from Shinetsu Silicon Chemicals.

### 3.2 ポリアミドイミド/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体(PAI-*g*-PDMS)の合成と溶解性

グラフト共重合体の合成ルートを Scheme 2 に示す。重合度の異なる PDMS マクロモノマーとトリメリット酸無水物クロリドをそれぞれ重縮合反応させ、反応系内で続いて化学イミド化を行うことにより 4 種の PAI-*g*-PDMS を得た。得られた共重合体の合成結果を Table 2 に示す。Table 2 から判るように、得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )は、いずれも 10,000 以上となり高分子膜を作製する上で十分な高分子量体が得られた。また、これらの共重合体はいずれも非プロトン系極性溶媒に可溶であり、実験項で述べた溶媒キャスト法により容易に膜を作製することができた。溶媒キャスト時に DMF を溶媒として用いると、膜の強度が弱く割れやひびを生じた。これは、膜と DMF との親和性や蒸発時間や蒸発温度の影響であったと考えられる。そのため、溶媒を NMP に変え製膜を行ったところ、それぞれの共重合体からしなやかな丈夫な膜を作製できた。

Table 2 Results of preparations of PAI-*g*-PDMS by using PDMS macromonomer.

Sample code	Yield (%)	$m$ of PDMS <sup>a)</sup>	PDMS content <sup>b)</sup> (wt.%)	$M_n \times 10^{-4}$ <sup>b)</sup>	$M_w \times 10^{-4}$ <sup>b)</sup>	$M_w/M_n$ <sup>b)</sup>
PAI- <i>g</i> -PDMS(1)	64.6	1.00	29.5	1.65	17.3	10.5
PAI- <i>g</i> -PDMS(2)	68.9	6.4	51.2	2.87	19.1	6.66
PAI- <i>g</i> -PDMS(3)	57.6	10.9	67.5	2.63	19.8	7.53
PAI- <i>g</i> -PDMS(4)	71.4	15.8	71.1	2.25	17.4	7.72

a) Average degree of polymerization of PDMS component in PAI-*g*-PDMS.

b) Number-average molecular weight ( $M_n$ ) and weight-average molecular weight ( $M_w$ ) were determined by gel-permeation chromatography using DMF as eluent.

Table 3 Solubility of PAI-g-PDMS membranes (1)~(4) in various organic solvents. (○: soluble, △: partially soluble, ×: insoluble)

MeOH	EtOH	Acetone	CHCl <sub>3</sub>	THF	DMF	DMSO	NMP
×	×	×	△	△	△	×	○

製膜後の膜の溶解性を調べた結果を Table 3 に示す。作製した高分子膜はいずれも分離対象となるアルコール系溶媒には不溶であり、非プロトン系極性溶媒には可溶であった。したがって、この共重合体は溶媒キャスト法による製膜が容易で、本研究の目的である分離対象となる有機溶媒に対して耐溶剤性に優れた膜材料となり得る。

### 3.3 気体透過測定結果

以上述べた方法により合成した PAI-g-PDMS 膜を用いて、酸素、酸素、窒素、二酸化炭素、メタン、エタンの 6 種類の透過実験を行った。これらの気体について共重合体膜における側鎖 PDMS の重合度の違いが透過性に及ぼす影響について検討した。PAI-g-PDMS(1)~(4)膜の気体透過測定結果を Table 4 に示す。4 種類の共重合体膜において、PDMS 鎖長が長くなるにつれて透過係数が大きくなり、酸素/窒素のような分子サイズのほとんど変わらない無機ガス間の分離性は低下していく事が判った。このことから、共重合体中の PDMS 含有率が增大する事により高分子鎖の柔軟性が増した、つまり透過性に関して主鎖の影響より側鎖 PDMS の影響が大きくなったためと考えられる。また、エタン/メタンの分離性については、PAI-g-PDMS(1)ではメタン選択性であったのに対し、PAI-g-PDMS(2)~(4)ではエタン選択性を示した。PAI-g-PDMS (2)~(4)では、PDMS 鎖長が長くなるにつれて疎水性が増し、エタン、メタンの透過係数が大きくなったためと考える。また、PAI-g-PDMS(1)ではメタン選択性であったのは、PDMS 鎖長が短く共重合体中の PDMS 含有率が低いため自由容積が小さく、また高い疎水性を示さなかったためと思われる。更に、有機ガスと同様に二酸化炭素が他のガスに比べて高い透過係数を示したのは、一般の高分子膜にも見られる傾向であり、二酸化炭素の膜への溶解性が高いことに起因すると考えられている。

### 3.4 パーバレーション測定結果

合成した PAI-g-PDMS 膜を用いて、PV 法によるアルコール化合物の水溶液およびアセトン水溶液の膜透過実験を行った。PAI-g-PDMS(1)~(4)から作製した PDMS 鎖長が異なる 4 種の共重合体膜について試みたが、PAI-g-PDMS(1) は PDMS 含有率が低いために硬くもろくなり測定に耐える薄膜を作製する

ことが困難であった。よって、PV 透過実験は PAI-g-PDMS(2)~(4)の 3 種の共重合体膜について行った。

PAI-g-PDMS(2)~(4)膜の PV 測定の結果を Table 5 に示し、PV 測定の結果から透過液の有機物濃度の値を比較したものを Fig. 1 に示す。いずれの共重合体膜も有機物選択透過性を示し、その透過液の有機物濃度は PDMS 鎖長が長くなるにつれて高くなる傾向が見られた。よって、PAI-g-PDMS(4)膜の透過液の有機物濃度が最も高くなることが判った。すなわち、共重合体の PDMS 鎖長が長くなるにつれて膜表面が疎水性の PDMS 鎖に多く覆われ、膜表面の有機物との親和性が增大するため透過液の有機物濃度が向上すると考えられる。このことは、気体透過測定において PDMS 鎖長が長くなるにつれて有機ガスの透過性が高くなったことと相関性がある。また溶液の種類による分離性について比較すると、シロキサン含有率の最も高い PAI-g-PDMS(4)膜では Acetone>EtOH>MeOH の順で分離係数が高かった。これは PDMS が低い表面自由エネルギーを有するため、極性の高い分子に比べ極性の低い分子の膜表面への親和性が大きいためと考える。

## 4. 結論

以上述べたように、今回合成した PAI-g-PDMS 共重合体は溶媒キャスト法により容易に膜が作製でき、得られる膜は各種アルコールおよびアセトン水溶液の PV 透過において PDMS 鎖長が長くなるにつれて有機物選択透過性能が向上し、更に透過性も向上することが判った。また、PAI-g-PDMS 共重合体は、今回測定を行った無機ガスおよび有機ガスに関しても、高い透過性を示す事が明らかとなった。特に今回合成した PAI-g-PDMS 共重合体の中で最も PDMS 含有率の高い PAI-g-PDMS(4)は PDMS 単独膜と同等の有機物選択透過性、気体透過性を示す事が判った。しかしながら、有機物/水混合液の分離および気体分離において実用化する際に要求される分離性能を示さなかった。このため、今後、分離性能の向上を目的として、特定物質との親和性を有する化合物との複合化や特定物質との親和性を有する官能基の共重合体構造中への導入などを検討する予定である。

Table 4 Gas permeabilities of PAI/PDMS graft copolymer membranes <sup>a)</sup> at 30°C.

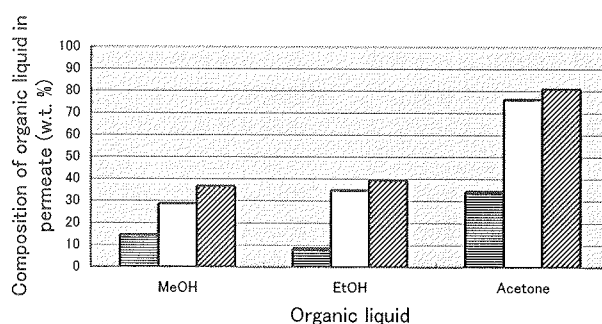
	Permeability (Barrer <sup>b)</sup> )						Selectivity		
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /N <sub>2</sub>
PAI/PDMS (1)	3.48	0.942	0.183	0.0296	0.0357	0.00349	6.18	3.18	0.118
PAI/PDMS (2)	176	656	134	56.0	184	450	2.39	11.7	8.04
PAI/PDMS (3)	237	979	198	89.7	266	731	2.21	10.9	8.13
PAI/PDMS (4)	346	2000	302	142	2040	3340	2.13	14.1	23.5

<sup>a)</sup> PAI/PDMS (1) thickness : 160 μm, PAI/PDMS (2)~(4) thickness : 210 μm.

<sup>b)</sup> 1 Barrer = 1 x 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · cm/cm<sup>2</sup> · s · cmHg.

Table 5 Results of pervaporations of aqueous organic liquid solutions through PAI-g-PDMS(2)~(4) membrane at 50°C. (PAI-g-PDMS (2) membrane thickness: 263 μm, PAI-g-PDMS (3) membrane thickness: 212 μm, PAI-g-PDMS (4) membrane thickness: 213 μm.)

Membranes	CsiO (wt.%)	Organic liquid	Composition(wt.%)		α	J x 10 <sup>2</sup> kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	P x 10 <sup>6</sup> kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
			in feed	in permeate			
PAI-g-PDMS (2)	51.2	MeOH	8.16	14.5	1.91	0.733	1.93
PAI-g-PDMS (3)	67.5	MeOH	6.71	28.7	5.58	2.59	5.48
PAI-g-PDMS (4)	71.1	MeOH	7.11	36.7	7.58	2.31	4.92
PAI-g-PDMS (2)	51.2	EtOH	7.42	8.45	1.15	0.529	1.39
PAI-g-PDMS (3)	67.5	EtOH	6.10	34.8	8.22	1.91	4.03
PAI-g-PDMS (4)	71.1	EtOH	6.25	39.5	9.78	2.64	5.62
PAI-g-PDMS (2)	51.2	Acetone	11.2	34.3	4.12	1.62	4.27
PAI-g-PDMS (3)	67.5	Acetone	10.7	76.1	26.6	6.14	13.0
PAI-g-PDMS (4)	71.1	Acetone	9.24	81.0	41.8	8.84	18.8



▨ : PAI-g-PDMS (2), □ : PAI-g-PDMS (3), ▤ : PAI-g-PDMS (4)

Fig. 1 Comparisons of organic liquid compositions in the pervaporation of organic liquids/water mixtures through PAI-g-PDMS (2)~(4) membranes.

謝辞：本研究の一部は、文部科学省平成 15-18 年度科学研究費補助金（基盤研究 C, No. 15550110）の助成を受けて行ったものである。

#### 参考文献

- 1) K. Ishihara, Y. Nagase and K. Matsui, Pervaporation of alcohol/water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membrane, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 43-46 (1986).
- 2) T. Kashiwagi, K. Okabe, K. Okita, Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicone compounds, *Journal of Membrane Science*, **36**, 353-362 (1988)
- 3) A. Tanaka, K. Nitta, R. Maekawa, T. Masuda, T. Higashimura, Effects of physical aging on viscoelastic and ultrasonic properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films, *Polymer J.*, **24**, 1173-1180 (1992).
- 4) H. B. Park, C. H. Jung, Y. K. Kim, S. Y. Nam, S. Y. Lee, Y. M. Lee, Pyrolytic carbon membranes containing silica derived from poly(imide siloxane): the effect of siloxane chain length on gas transport behavior and a study on the separation of mixed gases, *Journal of Membrane Science*, **235**, 87-98, (2004)
- 5) T. Miyata, S. Obata, and T. Uragami, Annealing Effect of Microphase-Separated Membranes Containing Poly(dimethylsiloxane) on Their Permselectivity for Aqueous Ethanol Solutions, *Journal of Membrane Science*, **32**, 8465-8475 (1999)
- 6) 杉山剛史、長瀬 裕、秋山映一、伊藤仁士、ポリアミドイミド/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体の合成とパーバレーション分離特性におけるシリカライト含有の効果、*東海大学紀要工学部*, **44**(1), 7-14 (2004)
- 7) H. B. Park, C. K. Kim, Y. M. Lee, Gas separation properties of polydimethylsiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes, *Journal of Membrane Science*, **204**, 257-269 (2002)
- 8) Y. Nagase, J. Kimura, M. Akimoto, H. Yamazaki, A. Kinoshita, Separation property of pervaporation membrane prepared from polydimethylsiloxane-grafted polyimide, *Trans. of the Mater. Res. Soc. of Japan*, **26**, 1315-1318 (2001)
- 9) Y. Nagase, M. Watanabe, K. Nakamura, M. Akimoto, E. Akiyama, Preparation of condensation-type siloxane-grafted copolymers by using 3,5-bis(4-aminophenoxy)benzyloxypropyl-terminated polydimethylsiloxane macromonomer and the permeation property as membrane material, *Trans. of the Mater. Res. Soc. of Japan*, **28**, 1259-1262 (2003)
- 10) M. Akimoto, E. Akiyama, Y. Nagase, Preparation of oligodimethylsiloxane-grafted poly(amide-imide) liquid mixtures by pervaporation, *Polymer Journal*, **36** (8), 587-593 (2004)