

ポリジメチルシロキサン/ポリエチレンオキシド鎖をグラフト化した 芳香族ポリアミドの合成と気体透過性

尹 哲民*¹・安藤智典*¹・長瀬 裕*²

Synthesis of PDMS/PEO-Grafted Aromatic Polyamide and Gas Permeability

by

Cheolmin YUN*¹, Tomonori ANDO*¹, and Yu NAGASE*²

(Received on March 31, 2006 & accepted on July 5, 2006)

Abstract

Poly(ethylene oxide) (PEO) is one of the highly functional polymers, which have the ability to form complexes with metal ions. On the other hand, polydimethylsiloxane (PDMS) membrane has high permeability for both gases and liquids. However, PEO and PDMS cannot form ultrathin membranes because the glass transition temperatures of these polymers are very low. In this study, the synthesis of novel graft copolyamides with high mechanical strength that contain both PEO and PDMS segments in the side chains was carried out by a macromonomer method, to develop a new functional membrane material that was expected to possess the high permeability of PDMS and the functionality of a PEO-metal complex. The copolymer membranes were prepared by solvent casting, and the gas permeability of these membranes was evaluated. In addition, the effect of the addition of Ag ions to the copolymer membrane on the permselectivity of olefin gas was investigated. As a result, it was found that the introduction of the PDMS segment was effective for improving the gas permeability, and the copolymer membranes with Ag ions exhibited a higher selectivity of olefin gas than that of the copolymer membrane without Ag ions.

Keywords: polydimethylsiloxane / polyamide / graft copolymer / gas permeability / olefin separation / silver ion

1. 緒 言

分離精製のための技術は化学工業において重要なプロセスであり、特に特定の気体を分離あるいは濃縮する技術として高分子膜による気体分離プロセスが注目を集めている¹⁻³⁾。高分子膜の気体透過は圧力差が駆動力となり、高分子膜表面にガスが溶解し膜内を拡散して膜の反対側に透過する溶解-拡散機構と考えられている。その場合、ガスによる高分子膜への溶解性あるいは拡散性の差が特定の気体を分離できる要因となる⁴⁾。一方、促進輸送は高分子膜内に固定キャリアーが存在した場合、特定のガスがそのキャリアーに相互作用してそのガスを選択的に透過させることができる。例えば、キャリアーとして銀イオンが存在すると、Fig.1⁵⁾に示すように銀イオンはオレフィンガスの π 電子と錯体を形成するため、Fig.2に図解したように他のガスより膜への溶解性と拡散性が向上し膜内をより早く透過することが出来る。

現在エチレンガスは国内で年間 700 万トン製造されており、その分離は高圧下での蒸留法が採用されているため生産には高エネルギーと巨大な化学プラントが必要となる。そこで近年、促進輸送膜としてポリエチレンオキシド (PEO) を基材とした高分子電解質膜に銀イオンを含有させた膜を用いエチレンガスを選択的に分離させる研究が盛んに行われている⁶⁻¹¹⁾。しかし、PEO 膜は気体透過係数が低く、またガラス転移温度 (T_g) が -60℃であるため単体膜としては使用できず支持体としてポリスルホンのような多孔質膜を用いる場合がほとんどである。

一方、ポリジメチルシロキサン (PDMS) は高分子鎖間の距離が大きく、またシロキサン結合の回転自由エネルギーが小さいため高い気体透過係数を示す高分子膜素材の一つである。しかしながら、PDMS 膜の場合も T_g が -120℃と低く、単体膜として使用するには架橋膜とする必要があるため数 μ m 以下の薄膜化が困難である。このような T_g が低い機能性高分子の欠点を改善するため、我々はこれまで薄膜化が可能な加工性と機械的強度および耐久性を併せ持つ芳香族ポリマーを主鎖骨格とし、側鎖に PDMS 鎖を導入した PDMS-グラフト化ポリアミド共重合体の合成などに成功し新しい分離膜材料としての用途開発

* 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

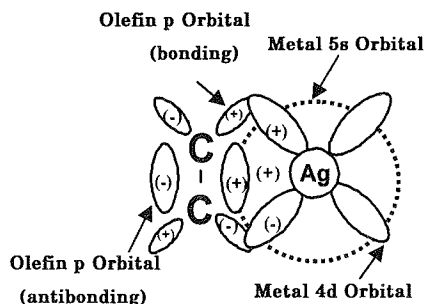


Fig.1 Metal-olefin coordination.

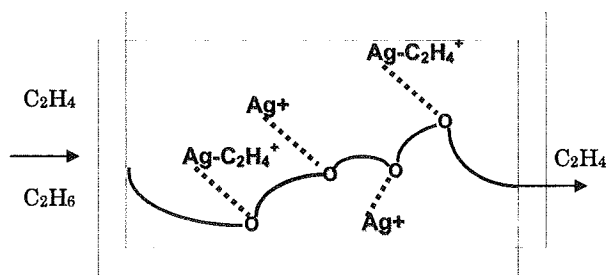


Fig.2 Schematic diagram of the facilitated transport.

を行っている¹²⁻¹⁴)。本研究では、高い気体透過性を示すPDMS-グラフト化ポリアミド共重合体に第三成分としてPEO鎖をグラフト化させることによって、PEO鎖と銀イオンとの錯体を形成させることでエチレンガスを選択的に透過させ、かつ薄膜化が可能な機械的強度と高い気体透過性を維持できると考えた。すなわち、主鎖骨格が芳香族アミドからなり、側鎖に高い気体透過性を発現するPDMS鎖を、さらに金属イオンとの配位能をもつPEO鎖を側鎖に導入した新しい機能膜を創製することを試みた。本稿では、PDMS/PEO-グラフト化ポリアミド共重合体の合成を検討した結果について述べる。また、得られる膜の基礎物性や表面特性、ならびに気体透過性について測定を行い、共重合体膜に銀塩を添加してエチレンガスとエタンガスの分離特性に与える影響を検討したので報告する。

2. 実験

2.1 原料化合物および試薬

ジアミノ末端を有するPDMSマクロモノマー、すなわち α -3,5-ビス(4-アミノフェニルオキシ)ベンジルオキシプロピル- ω -ブチルポリジメチルシロキサン(BABP-PDMS)は、既報¹⁴)に従い合成した。その際、PDMS鎖の平均重合度 y がそれぞれ6.5および10.8の二種のBABP-PDMSを合成した。テトラヒドロフラン(THF)は金属ナトリウム上で還流して脱水し、蒸留して用いた。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

2.2 5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル(1)の合成

5-ヒドロキシイソフタル酸(30.0g, 165mmol)をメタノールに溶解し、この溶液に硫酸を6.00mL加え一昼夜還流させた。次に、反応溶液を蒸留水に注ぎ込み生成した白い析出物を濾別し、真空乾燥機にて80°C一昼夜乾燥させた後、再結晶(クロロ

ホルム/ヘキサン)により精製を行ったところ、化合物1(31.9g)を白色固体として得た(収率:89.4%)

¹H-NMR, δ (400MHz, CDCl₃, ppm): 3.94(6H, s), 5.32(1H, s), 7.69(2H, d, $J=1.46$ Hz), 8.26(1H, s).

IR, ν (KBr, neat, cm⁻¹): 3361 (ph-OH), 3012 (arom. CH), 2963 (aliph. CH), 1726 (C=O), 1605, 1498, 1431 (C=C), 1249 (C=O), 993 (Ph-), 1097, 1008, 887, 756, 623.

2.3 α -トシル- ω -メチルポリエチレンオキシド(2)の合成

アルゴン雰囲気下、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(M_w :350, 20.0mL, 62.5mmol)を乾燥THF(63.0mL)に溶解させ、乾燥トリエチルアミン(20.8mL, 150mmol)を加えた。その溶液に

-トルエンスルホン酸クロリド(14.3g, 75.0mmol)を乾燥THF(75.0mL)に溶解した溶液を0°Cにて滴下し、その後常温で一昼夜攪拌し反応させた。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。酢酸エチル/ヘキサン(1/5 vol.)混合液を展開溶媒とした後、酢酸エチルにメタノールを5vol.%添加した溶液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(24.7g)を薄黄色の粘性液体として得た。(収率:78.2%)

¹H-NMR δ (400MHz, CDCl₃, ppm): 2.45 (3H, s), 3.39 (3H, s), 3.67 (4xH, m), 7.33 (2H, d), 7.80 (2H, d).

IR, ν (KBr neat, cm⁻¹): 3058 (arom. CH), 2875, 2744, 2592, 2526 (aliph. CH), 1596 (C=C), 1355 (S=O), 1177 (S=O), 1018~773 (S-O-C), 1249 (C=O), 1107 (Ph-).

2.4 α -3,5-ジ(メトキシカルボニル)フェニル- ω -メチルポリエチレンオキシド(3)の合成

化合物1(8.00g, 14.9mmol)と化合物2(3.76g, 17.9mmol)を2-ブタノン(32mL)に溶解し、その溶液に炭酸カリウム(2.47, 17.9mmol)を加え、アルゴン雰囲気下一昼夜還流させた。その後反応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。酢酸エチル/ヘキサン(1/3 vol.)混合液を展開溶媒とした後、酢酸エチルにメタノールを5vol.%添加した溶液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(7.45g)を薄黄色の粘性液体として得た。(収率:84.8%)

¹H-NMR δ (400MHz, CDCl₃, ppm): 3.37 (3H, s), 3.83 (4xH, m), 3.93 (6H, s), 7.77 (2H, d, $J=1.46$ Hz), 8.28 (1H, s).

IR, ν (KBr neat, cm⁻¹): 3012, 2962 (arom. CH), 2848, 2794, 2715, (aliph. CH), 1726, 1685 (C=O), 1590 (Ph C=C), 1245, 1026 (C-O-C), 1107 (Ph-).

2.5 α -3,5-ジカルボキシフェニル- ω -メチルポリエチレンオキシド(DCP-PEO)(4)の合成

化合物3(49.8g, 92.2mmol)をメタノール(300mL)に溶解させ、水酸化カリウム(36.2g, 645mmol)を蒸留水に溶解した溶液を加え、90°Cで一昼夜反応させた。反応溶液を氷水に注ぎ込み塩酸を酸性になるまで加えた後、クロロホルムで抽出し有機相から溶媒を減圧下留去して80°Cで減圧乾燥させてDCP-PEO(49.3g)を透明な粘性液体として得た。(収率:99.2%)また、¹H-NMRスペクトルから算出したPEO鎖の平均重合度(x)は9.5であった。

$^1\text{H-NMR}$ δ (400MHz, CDCl_3 , ppm) : 3.37 (3H, s), 3.83 (4xH, m), 4.25 (2H, s), 7.75 (2H, d, $J=1.53\text{Hz}$), 8.19 (1H, s).
 IR, ν (KBr neat, cm^{-1}): 3012, 2962 (arom. CH), 2848, 2794, 2715, (aliph. CH), 1726, 1685 (C=O), 1590 (Ph C=C), 1245, 1026 (C-O-C), 1107 (Ph-).

2.6 ポリアミド (PA-g-SEa1, 2) の合成

三口フラスコに DCP-PEO ($x=9.5$, 10.0g, 17.1mmol) を入れ窒素気流下で塩化チオニル (74.2mL, 102mmol) を加え 1 時間還流させた。次に、フラスコ内の過剰の塩化チオニルを蒸留により留去した後、BABP-PDMS ($y=10.8$, 28.6g, 17.1mmol) を無水 NMP (27mL) に溶解した溶液を滴下ロートに入れて、アルゴン雰囲気下三口フラスコに滴下ロートを装着した。フラスコをアセトン/ドライアイス浴に浸し-75°Cまで冷やした後、無水 NMP (20mL) をフラスコ内に入れ、滴下ロートより PDMS マクロモノマー溶液をゆっくり加えた。滴下終了後、アセトン/ドライアイス浴をはずし室温まで昇温して 5 時間反応させた。反応液を過剰のメタノール中に注ぎ込み PA-g-SEa2 (13.2g) を褐色の粘性固体として得た。(収率 : 78.2%)

IR, ν (KBr, neat, cm^{-1}): 3367 (-NH₂), 2961, 2860, 1577 (C=C), 2926 (C-H), 1236 (Ph-O-C), 1026(Si-O-Si), 798 (Si-C), 685 (Si-H).

上記の反応において、BABP-PDMS ($y=10.8$) の代わりに BABP-PDMS ($x=6.5$) を用いて同様な操作を行い、PDMS 鎖の重合度が異なる PA-g-SEa1 を得た。

2.7 ポリアミド (PA-g-PEO) の合成

三口フラスコに DCP-PEO ($x=8.5$, 5.00g, 9.61mmol) を入れ窒素気流下で塩化チオニル (41.8mL, 57.6mmol) を加え 1 時間還流させた。次に、フラスコ内の過剰の塩化チオニルを蒸留により留去した後、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン (2.79g, 9.61mmol) を入れ無水 NMP (19.2mL) に溶解した溶液を滴下ロートに入れて、アルゴン雰囲気下三口フラスコに滴下ロートを装着した。フラスコをアセトン/ドライアイス浴に浸し-75°Cまで冷やした後、無水 NMP (20mL) をフラスコ内に入れ、滴下ロートより 1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンマクロモノマー溶液をゆっくり加えた。滴下終了後、アセトン/ドライアイス浴をはずし室温まで昇温して 5 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を過剰なメタノールに注ぎ込み PA-g-PEO を白色の繊維状固体として得た。

IR, ν (KBr, neat, cm^{-1}): 3367 (-NH₂), 3058 (arom. CH), 2875, 2744, 2592, 2526(aliph. CH), 1577 (C=C), 2926 (C-H), 1249(C=O), 1236 (Ph-O-R).

2.8 ポリアミド (PA-g-PDMS1,2) の合成

ナスフラスコ中に BABP-PDMS($y=6.5$, 1.18 g, 1.24mmol) とイソフタル酸クロリド (0.248g, 1.24mmol) を入れ、系内をアルゴン置換しフラスコをアセトン/ドライアイス浴に浸し-75°Cまで冷やした後、無水 NMP 5.0mL をゆっくり加えてアセトン/ドライアイス浴をはずし室温まで昇温して 1.5 時間反応させた。反応液を過剰のメタノール中に注ぎ込み PA-g-PDMS1 (0.441g) を褐色固体として得た。(収率 : 32.9 %)

IR, ν (KBr, neat, cm^{-1}): 3317 (-CO-NH-), 2960 (-CH₃), 2928, 2872 (-CH₂-), 1647 (C=O), 1603 (-NH-), 1508 (C=C), 1448

(-CH₃), 1410 (-C-N-), 1259 (C-O-C), 1020 (Si-O-Si), 797 (Si-(CH₃)₃), 685 (Si-H), 517 (Si-H)

上記の反応において、BABP-PDMS ($y=6.5$) の代わりに BABP-PDMS ($x=10.8$) を用いて同様な操作を行い、PDMS 鎖の重合度が異なる PA-g-PDMS2 を得た。

2.9 化合物の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°C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。

2.10 溶媒キャスト法による高分子膜の作製

得られたポリマーの DMF 溶液(約 10 wt.%) を水平に置いたテフロンシート上に流延し、50°Cにてゆっくりと溶媒を蒸発させて作製した。得られた高分子膜をテフロンシートから剥がし真空下 50°Cにて完全に溶媒を除去した。(膜厚:100~300 μm)

また、銀塩を含有させた複合膜は、あらかじめポリマーの DMF 溶液に所定量のテトラフルオロホウ酸銀 (AgBF_4) を加え均一な溶液とした後、上記と同様な方法で作製した。

2.11 高分子膜のキャラクタリゼーション

X線回折測定は、Philips 社製 PW1830 で行った。DSC 測定は、セイコー電子工業(株)製の DSC-6200 を用いて、-150°C~200°Cの温度範囲で窒素雰囲気下、昇降温速度 10°C/min で行った。さらに、膜表面解析のための XPS 測定は、Ulvac 社製 ESCA Microprobe™ Quantum 2000 を用い、光電子の入射角 45°で行い、MultiPak™ データ処理ソフトウェアで表面解析を行った。また、水の表面接触角測定は、協和界面科学(株)製の FACE AUTO DISPENSER AD-31 を用いて行った。AT-IR 測定は、PerkinElmer 社 PARAGON-FT-IR ATR 装置を用い、Ge クリスタルを使用して膜表面の IR 測定を行った。

2.12 気体透過測定(真空圧力法)

2.10の方法で得られた膜をそれぞれ直径 3.5cm 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 cm^2)に挟み込み、30°Cに保たれたセル内に設置した。次に、膜の両側を真空に保った後他方の面(高圧側)に一定圧力のガスを入れ、低圧側圧力の時間変化をパラトロン圧力変換器により測定して、下記式(1)および(2)に従い透過係数 P ($\text{cm}^3 \text{cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$)および分離係数 α を算出した。

$$P = (dp/dt) \cdot (V_0/P_0) \cdot (L/A) \cdot (273/T) \cdot (1/76) \quad (1)$$

dp/dt : 低圧側の圧力変化 (cmHg/sec)、 V_0 : 低圧側の容積 (cm^3)、 P_0 : 高圧側の圧力 (cmHg) L : 膜厚、 A : 透過面積 (cm^2)、 T : セル低圧部の温度 (K)

$$\alpha = P_A/P_B \quad (2)$$

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 ジカルボン酸末端を有する PEO マクロモノマーの合成

PEO マクロモノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。まず、5-ヒドロキシイソフタル酸のメチルエステル **1** を合成し、PEO の片末端をトシル化した化合物 **2** とのエーテル化反応により前駆体となる化合物 **3** を得た。次に、塩基性条件下でエステルの加水分解を行い、目的とするジカルボン酸末端を有する PEO マクロモノマー DCP-PEO を得た。いずれの反応においても収率良く目的物が得られた。なお、PEO 鎖を有する中間体 **2**、**3** はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行ったが、PEO は非常に極性が高いため展開溶媒として酢酸エチルにメタノールを少量添加して行った。

3.2 ポリアミドの合成と溶解性

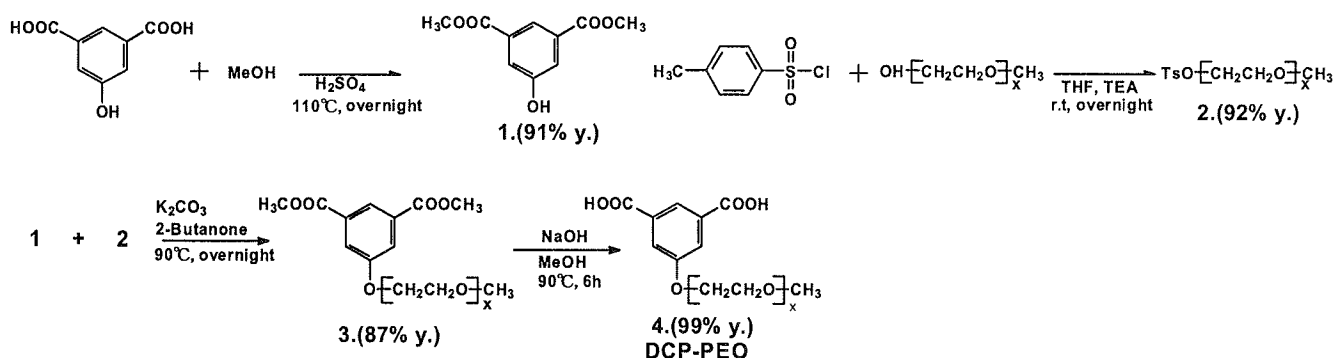
Scheme 2~4 に示す通り、得られた DCP-PEO および既報¹⁴⁾により合成した重合度が異なる 2 種の PDMS マクロモノマー (BABP-PDMS) を用いて、PEO/PDMS を側鎖に有する 2 種の交互グラフト共重合体 (PA-*g*-SEa)、PEO 鎖を側鎖に有するグラフト共重合体 (PA-*g*-PEO) および PDMS 鎖を側鎖に有する 2 種のグラフト共重合体 (PA-*g*-PDMS) をそれぞれ合成した。PA-*g*-SEa は、DCP-PEO を酸クロリドとした後 BABP-PDMS との低温重縮合反応より合成し、PA-*g*-PEO は DCP-PEO とジ

アミン化合物との縮合剤を用いた溶液重合、また PA-*g*-PDMS は BABP-PDMS とイソフタル酸クロリドとの低温重縮合により合成した。BABP-PDMS をモノマーとした重合の際に縮合剤を用いる溶液重合ではシロキサン鎖の切断が生じることが判ったので、この場合は酸クロリドを経由した低温重縮合を採用した。合成結果を Table 1 に示す。表から判るように、いずれのポリマーも重量平均分子量が 10^5 を越える高い分子量であった。

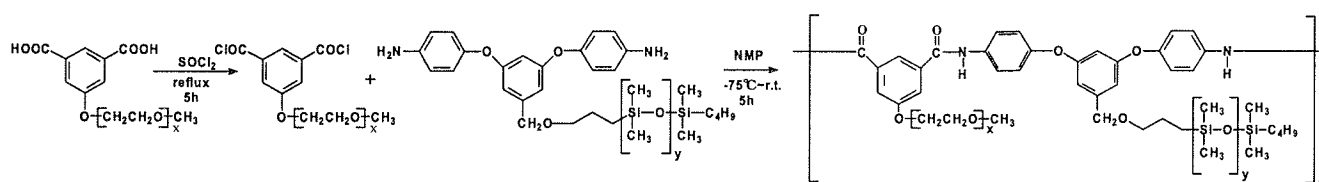
得られたポリマーの溶解性を調べた結果を表 2 に示す。PA-*g*-PEO は乾燥後も DMF、DMSO、NMP などの非プロトン系極性溶媒に可溶であったが、PA-*g*-SEa および PA-*g*-PDMS はいずれも完全に乾燥させるとあらゆる溶媒に不溶となり再沈殿精製後溶媒に膨潤した状態で DMF などに可溶となることが判った。おそらく、主鎖のポリアミドが疎水性の側鎖シロキサン鎖の存在で凝集しやすくなりポリマーを乾燥させると主鎖間の水素結合が強固に形成されるためと考えられる。よって、PA-*g*-SEa および PA-*g*-PDMS の場合は、再沈殿後ポリマーを乾燥させずに DMF に溶解し膜を作製した。一方、PA-*g*-PEO は同じように主鎖がポリアミドであるにも関わらず非プロトン系極性溶媒にはよく溶けることから、側鎖の PEO 鎖の性質が強く現れたものと考えられる。

3.3 共重合体膜の基礎物性

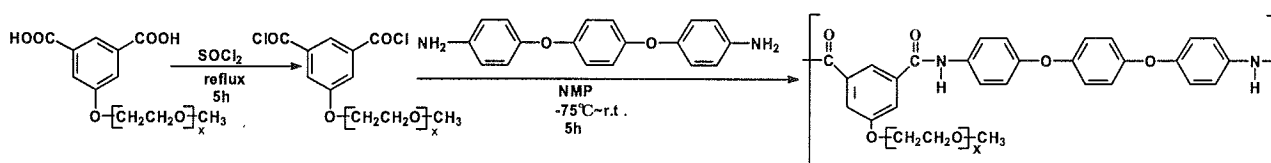
得られた共重合体膜の基礎的な性質を調べるため、X 線回折 (XRD) 測定、示差走査熱量計 (DSC) 測定、および水の接触



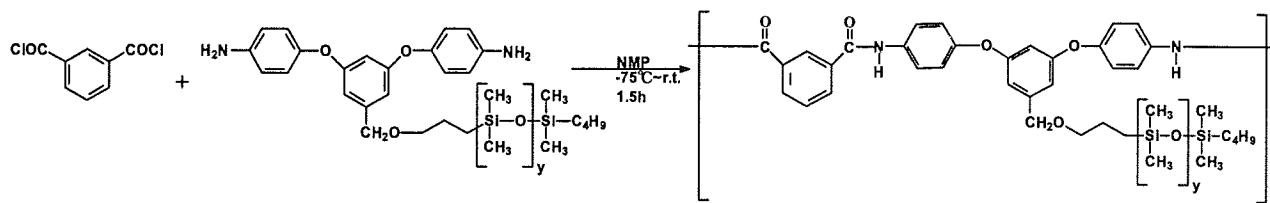
Scheme 1 Synthesis of PEO macromonomer.



Scheme 2 Preparation of PDMS/PEO-grafted poly amide.



Scheme 3 Preparation of PEO-grafted poly amide.



Scheme 4 Preparation of PDMS-grafted poly amide.

Table 1 Results of preparations of copolymers by using PDMS and PEO macromonomer.

Sample code	Yield (%)	y of PDMS ^{a)}	x of PEO ^{a)}	$M_n \times 10^{-4}$ ^{b)}	$M_w \times 10^{-4}$ ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
PA- <i>g</i> -PEO	78.3	-	8.5	3.65	15.4	4.23
PA- <i>g</i> -SEa1	34.3	5.8	9.5	21.9	57.0	2.62
PA- <i>g</i> -SEa2	78.2	10.8	9.5	7.29	20.9	2.87
PA- <i>g</i> -PDMS1	32.9	7.3	-	3.17	28.7	9.67
PA- <i>g</i> -PDMS2	40.3	14.7	-	4.82	36.3	7.53

a) Average degree of polymerization of PDMS or PEO component.

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 2 Solubility of copolymers (50mg/4mL)

Sample code	MeOH	EtOH	Acetone	CHCl ₃	THF	DMF	DMSO	NMP
PA- <i>g</i> -PEO	×	×	×	×	×	○	○	○
PA- <i>g</i> -SEa	×	×	×	×	×	△	△	△
PA- <i>g</i> -PDMS	×	×	×	×	×	×	×	△

○: soluble at room temperature, ×: insoluble, △: soluble just after reprecipitation, but insoluble after drying the polymer. NMP: 1-Methyl-2-pyrrolidinone, DMSO: Dimethyl sulfoxide, DMF: *N,N*-Dimethylformamide, THF: Tetrahydrofuran

角測定、X線光電子スペクトル測定 (XPS) による表面分析を行った。

XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から判るように、いずれもブロードなハローが観測されこれらのポリマー膜はガラス状ポリマーであることが判った。ただ、PA-*g*-PEO 膜では 20~30° 間にシャープな回折ピークが観測され、側鎖の PEO セグメントが一部結晶化していることが予想される。一般に、分子量の高い PEO は結晶構造をとることが知られており¹¹⁾、こ

のように短いセグメントであっても側鎖同士が凝集して結晶相を発現することはあり得ると思われる。すなわち、分子間凝集力が強いポリアミドの側鎖に PEO がグラフト化されたことよって PEO 鎖の動きが抑制され一部で結晶化したものと考えられる。一方、PEO 鎖を含む PA-*g*-SE 膜では、おそらくそれぞれに T_g が低い PEO と PDMS セグメントが混ざりあい全体的にガラス状態となると考えられる。また DSC 測定結果、いずれの共重合アミド膜の T_m または T_g は観測されなかったことから、熱分析からもこれらのポリマー膜はガラス状態をとっていることが確認された。

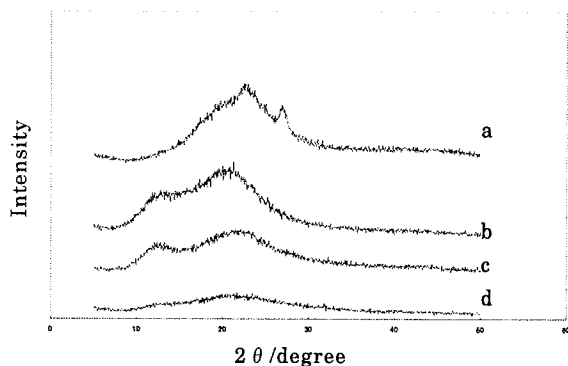


Fig. 1 Wide angle X-ray diffraction patterns of copolymer membranes. (a: PA-*g*-PEO, b: PA-*g*-SEa2, c: PA-*g*-SEa1, d: PA-*g*-PDMS)

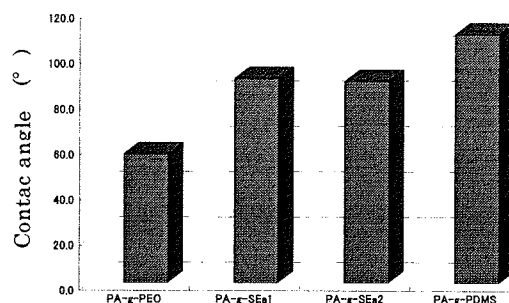


Fig. 2 Contact angle of water on the surface of copolymer membranes.

Table 3 Results of XPS analyses (peak ratio of atoms).

Copolymer	Theoretical			XPS result		
	Si/C	O/C	N/C	Si/C	O/C	N/C
PA- <i>g</i> -PEO	-	0.303	0.0455	-	0.712	0.0378
PA- <i>g</i> -SEa2	0.152	0.326	0.0394	0.438	0.458	-
PA- <i>g</i> -PDMS2	0.165	0.244	0.0258	0.363	0.467	0.0358

高分子膜の透過性を支配する一つの要素として膜の表面物性がある。そこで、PA-*g*-SEa 膜において膜表面には PDMS 鎖と PEO 鎖のどちらが多く存在しているか調べる目的で、それぞれの膜表面の水の接触角測定、および XPS 測定を行った。まず、水の表面接触角の測定結果を Fig.2 に示す。PA-*g*-PDMS 膜表面の水の接触角は 115°、PA-*g*-PEO 膜表面の水の接触角は 58° を示した。よって、疎水性および親水性の側鎖それぞれの化学構造が膜表面の性質を支配していると思われる。一方、PA-*g*-SEa 膜の水接触角は約 80~90° 付近であり、PA-*g*-PDMS 膜と PA-*g*-PEO 膜の中間的な値となったことから、おそらく膜表面には疎水性の PDMS 鎖と親水性の PEO 鎖とが共存していると考えられる。

次に、膜表面の元素組成を明らかにするため、各々の膜サンプルについて XPS 測定を行った。各元素の炭素に対する組成比について、化学構造から求めた理論値と XPS ピークの面積比から算出した実測値とを比べ Table3 に示す。理論上の元素組成比と XPS から算出した元素比を比較することで、どの元素がより表面に多く存在するかを予測できるものと考えた。その結果、PA-*g*-PDMS 膜と PA-*g*-SEa 膜の場合、理論値より XPS から実測値の方が約 3 倍近く高いことから、PDMS 鎖は膜内部に比べ膜表面に多く存在していると考えられる。また、酸素は PDMS および PEO 両方に存在するのでこの結果からはどちらが多いとも言えない。しかしながら、水接触角の結果と合わせて考えると、PA-*g*-SEa 膜では側鎖の両セグメントが膜表面を覆っていることが予想される。

3.4 共重合体膜の気体透過性

各々の共重合体膜について水素、酸素、窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレンの 7 種類の気体透過実験を行い、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、そして側鎖に PEO の導入による気体透過性に及ぼす影響について検討した。気体透過測定結果を Table 4 に示す。PA-*g*-SEa1, PA-*g*-SEa2, PA-*g*-PDMS1, PA-*g*-PDMS2 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た。このことから、共重合体中の PDMS 含有率が判った。また、PA-*g*-SEa1, PA-*g*-SEa2 膜の気体透

Table 4 Gas permeability of PA graft copolymer membranes at 30°C^{a)}

Sample code	Permeability (Barrer ^{a)})							Selectivity		
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄
PA- <i>g</i> -PEO	0.25	6.86	0.54	0.07	0.33	0.89	0.69	2.95	31.4	0.92
PA- <i>g</i> -SEa1	2.49	61.3	5.76	1.95	5.12	14.3	15.4	2.64	15.3	0.95
PA- <i>g</i> -SEa2	35.1	108	15.3	6.30	17.2	40.6	41.2	2.42	17.1	0.98
PA- <i>g</i> -PDMS1	155	170	29.4	11.1	34.2	75.9	72.5	2.22	11.9	0.86
PA- <i>g</i> -PDMS2	165	672	126	56.7	183	427	491	7.71	98	1.28

^{a)}1 Barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP) · cm/cm² · s · cmHg

Table 5 Effect of AgBF₄ carrier concentration on the permeation coefficients of ethylene and ethane through composite membranes.

Sample code	AgBF ₄ content		Permeability (Barrer ^{a)})		Pure-gas selectivity C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆
	wt. %	PEO: Ag ⁺ mole ratio	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	
PA- <i>g</i> -PEO	0	-	0.083	0.087	0.95
PA- <i>g</i> -PEO	32.9	2	0.349	0.106	3.29
PA- <i>g</i> -SEa2	0	-	40.6	41.2	0.98
PA- <i>g</i> -SEa2	14.6	2	1.1	0.48	2.29
PA- <i>g</i> -SEa2	26.3	4	0.38	0.15	2.53

^{a)}1 Barrer = 10⁻¹⁰cm³(STP) · cm/cm² · s · cmHg

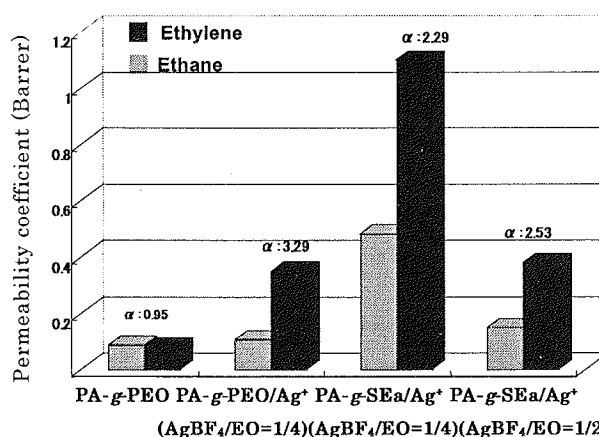


Fig.3 Comparisons of gas permeability coefficients between PA-*g*-PEO and PA-*g*-SEa membranes containing silver salt, AgBF₄.

率が增大する事により PDMS 膜に近い高い気体透過性が発現過係数は PEO 鎖を導入することによって全体的に低下したが、これは側鎖に分子間相互作用が強い PEO が入りこんだため、PDMS 鎖に由来する気体透過性が低下したものと考えられる。さらに、PA-*g*-SEa1 および PA-*g*-SEa2 膜では PA-*g*-PDMS1 および PA-*g*-PDMS2 膜に比べ二酸化炭素の透過係数が高くなっている。PA-*g*-PEO 膜の二酸化炭素の窒素に対する選択性が非常に高いことから、おそらく PEO 鎖と二酸化炭素との間にある程度親和性があるものと考えられる。

3.5 銀イオンを含有した複合膜のオレフィンガス選択透過性

本研究の目的である銀イオンを含有した複合膜を作製し、エチレンのエタンに対する選択透過性を評価した。複合膜は PA-g-SEa2 と PA-g-PEO 膜を用いて作製し、まず ATR 測定を行った。その結果、PA-g-SEa2 と PA-g-PEO 膜に銀塩を含有させることによって PEO の 1140cm^{-1} の C-O-C 伸縮運動が弱まりながら 1075cm^{-1} に C-O-C ピークが強くなることか判った。

これは C-O-C の酸素と銀イオンとの錯体形成により吸収ピークがシフトしたものと考えられる。次に、これらの複合膜を用いてエチレンガスの選択性について調べた結果を Table 5 に示す。銀塩 (AgBF_4) を含有した複合膜 PA-g-SEa2/Ag⁺膜と PA-g-PEO/Ag⁺膜を比較すると、PA-g-SEa2/Ag⁺膜は PA-g-PEO/Ag⁺膜に比べ高い透過係数を示したことから PDMS の透過性がある程度付与できたと考えられ、また PEO 鎖と銀イオンとの錯体形成によりエチレンガス選択性が発現した。しかし、Fig.3 に示すように PA-g-SEa2 膜は銀塩含有量を増加させることでエチレンガスの選択性は高まったが、透過性は低下したことが判る。一つの原因としては錯体形成し、残存している銀イオンや対アニオンなどが PDMS の分子鎖に入り込み、膜内の拡散性を低下させたと考えられる。

したがって、高透過性を示す PA-g-PDMS 膜に PEO 鎖をグラフト化した PA-g-SEa 膜に固定キャリアーとして銀塩を加えることでエチレンガスの選択性がたしかに発現したが、PDMS 鎖の高透過性は維持できないことが判った。よって、今後複合膜の作製条件、高分子膜に対する銀塩の含有量を変化させるなどの工夫が必要と考えられる。

4. 結 論

二つのマクロモノマー DCP-PEO、BABP-PDMS を用い、重縮合により PDMS 鎖と PEO 鎖と交互に含有するグラフト共重合体を合成することができた。得られたポリマーは、一度乾燥させると全ての溶媒に対して不溶となったが、再沈殿精製後の膨潤した状態で DMF に溶かし製膜することで丈夫な膜を作製することができた。膜表面解析の結果、ポリマー表面には側鎖の PDMS および PEO 両セグメントが混在していることが予想された。

また、PA-g-SEa 膜の気体透過性を測定した結果、透過係数は PA-g-PDMS よりも低下するが有機ガスではそれほどの低下は見られなかった。しかし、PA-g-PEO 膜は明らかに透過係数が低下した。一方、銀塩 (AgBF_4) を PA-g-SEa2 と PA-g-PEO に含有させた膜のエチレン/エタンの透過を測定した結果、エチレンガスの選択性を発現させることができたが、気体透過性は銀塩を含有していない膜より低下した。そして、銀塩含有量を増加させることで選択性は高まるが透過性は低下することが判った。したがって、今後この系ではエチレンガスの透過性と選択性をさらに向上させる必要があると考えており、側鎖のセグメント鎖長を変化させるなど膜性能の向上をはかるべく検討を加える予定である。

謝辞： AT-IR 測定にあたり御協力いただいた荏原総合研究所の伊藤仁士氏、ならびに膜表面の水接触角測定にご協力いただいた神奈川大学理学部化学科の山口和夫教授に御礼申し上げます。

また、本研究は、東海大学連合後援会 2005 年度研究助成金を受けて行ったものであり、この場を借りて感謝を申し上げる。

参考文献

- 1) R. W. Baker, *Membrane Technology and Application*, McGraw-Hill, New York (2000)
- 2) D. R. Paul, Y. P. Yampolskii, eds., *Polymeric Gas Separation Membranes*, Chapter 10, CRC Press, Boca Raton, FL, p. 441 (1994)
- 3) W. S. W. Ho, K. K. Sirkar eds., *Membrane Handbook, Part II*, Chapter 5, Van Nostrand Reinhold, New York (1992)
- 4) 永井一清, 高分子膜の気体分離機能の制御, *高分子論文集*, **61** (8), 420-432 (2004)
- 5) R. B. Eldridge, *Olefin/Paraffin Separation Technology: A Review*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2208-2212 (1993)
- 6) I. Pinnau, L. G. Toy, C. Casillas, *Olefin separation membrane and process*, US Patent 5,670,051 (23 September 1997).
- 7) I. Pinnau, L. G. Toy, *Solid polymer electrolyte composite membranes for olefin/paraffin separation*, *J. Membrane Sci.*, **184**, 39-48 (2001)
- 8) S. U. Hong, C. K. Kim, and Y. S. Kang, *Measurement and Analysis of Propylene Solubility in Polymer Electrolytes Containing Silver Salts*, *Macromolecules*, **33**, 7918-7921 (2000)
- 9) J. H. Kim, S. M. Park, J. G. Won, Y. S. Kang, *Dependence of facilitated olefin transport on the thickness of silver polymer electrolyte membrane*, *J. Membrane Sci.*, **236**, 209-212 (2004)
- 10) L. Liu, X. Feng, A. Chakma, *Unusual behavior of poly(ethylene oxide)/AgBF₄ polymer electrolyte membranes for olefin-paraffin separation*, *Separation and Purification Technology*, **38**, 255-263 (2004)
- 11) S. Sunderrajan, B. D. Freeman, C. K. Hall, I. Pinnau, *Propane and propylene sorption in solid polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and silver salts*, *J. Membrane Sci.*, **182**, 1-12 (2001)
- 12) 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)
- 13) Y. Nagase, J. Kimura, M. Akimoto, H. Yamazaki, A. Kinoshita, *Separation property of pervaporation membrane prepared from polydimethylsiloxane-grafted polyimide*, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **26**, 1315-1318 (2001)
- 14) Y. Arihara, T. Ando, T. Sugiyama, K. Haga, M. Araya and Y. Nagase, *Pervaporation Property of Siloxane-grafted Aromatic Polyamide Membrane*, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **30**, 1105-1108 (2005)