

機関番号：32682  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20550196  
 研究課題名（和文） ポリイミド・カーボンハイブリット膜の創製とその二酸化炭素透過・分離特性  
 研究課題名（英文） PREPARATION AND PERMEATION/SEPARATION OF CARBON DIOXIDE IN POLYIMIDE/CARBON HYBRID MEMBRANES  
 研究代表者  
 永井 一清（NAGAI KAZUKIYO）  
 明治大学・理工学部・教授  
 研究者番号：40350269

## 研究成果の概要（和文）：

温室効果ガスである二酸化炭素を選択的に分離する有機無機ハイブリット膜を創製し、その分離特性の最適化を行うことを目的として研究を行った。高分子中に吸着微粒子を分散させる従来技術と異なり、単位体積あたりの吸着表面積を増加させるために、分子サイズレベルで均一分散させたポリイミド・ポリメタクリル酸メチルブロックコポリマー膜のポリメタクリル酸メチルだけを炭化させて目的とする膜を形成させることを特徴とした。

## 研究成果の概要（英文）：

Many countries focus on removal of a major greenhouse gas, carbon dioxide, to prevent global warming. Novel organic/inorganic hybrid membranes were prepared by ABA-type poly(methyl methacrylate) and fluorine-containing polyimide triblock copolymers with various block lengths.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：（1）高分子合成 （2）高分子構造・物性 （3）ナノ材料 （4）二酸化炭素排出削減 （5）反応・分離工学

## 1. 研究開始当初の背景

現在、地球温暖化が深刻な問題となっており、京都議定書に従い、各方面で温室効果ガスである二酸化炭素の排出量削減が試みられている。我が国の地球温暖化対策は、財団法人地球環境産業技術研究機構（RITE）が中心になって行われている。報告者は、RITEの研究助成を受けて、「二酸化炭素を火力発電所等の発生源から選択的に分離回収するための高分子分離膜」の研究を行ってきた。

二酸化炭素の分離回収技術として、膜分離法と吸着法の特徴を組み合わせたハイブリット材料が注目されている。例えば、高分子膜中にカーボンやゼオライト等の吸着材を分散させたハイブリット材料の高透過・高分離の可能性が示されている。この種のハイブリット膜は、吸着表面積を増加させるためにマイクロ吸着粒子が高分子膜中にナノ分散されたものである。しかしながら、吸着材添加では単位体積あたりの吸着表面積に限界が

ある。

## 2. 研究の目的

二酸化炭素を選択的に分離する有機無機ハイブリット膜を創製し、その分離特性の最適化を行うことを目的として研究を行った。

高分子中に吸着微粒子を分散させる従来技術と異なり、単位体積あたりの吸着表面積を増加させるために、In Situ法により高分子中で分子サイズレベルの吸着部位を形成させようというものである。そのために、マイクロ相分離させずに分子サイズレベルで均一分散させたポリイミド・ポリメタクリル酸メチルブロックコポリマー膜のポリメタクリル酸メチルだけを炭化させて目的とする膜を形成させることを特徴とする。

## 3. 研究の方法

フッ素含有ポリイミドマクロ開始剤の両末端にメタクリル酸メチルを ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)法を用いて重合させて、目的のセグメント鎖長を持つブロックコポリマーを合成した。そして合成したポリイミド・ポリメタクリル酸メチルブロックコポリマーのポリメタクリル酸メチル部位だけを選択的に炭化した。

本研究に用いた膜は溶媒キャスト法およびスピンコート法にて製膜し、それらの気体透過・分離特性は差圧法を、収着量測定は重量法で行った。

また合成膜の熱分析には熱重量測定 (TGA)、示差走査熱量計 (DSC) および動的粘弾性測定装置 (DMA) を用いた。膜表面の解析は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) および X 線光電子分光 (XPS) により行った。

## 4. 研究成果

### (1) ポリイミドマクロ開始剤の合成

TeMPD (2, 3, 5, 6-tetramethyl-1, 4-phenylene diamine) と 4-aminophenethyl alcohol を NMP 中に溶解した後、6FDA (4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) を加え室温・窒素気流下にて 12 時間反応させポリアミド酸溶液を得た。この溶液に *p*-キシレンを加え、180°C で約 6 時間還流させることにより脱水環化反応を行い、両末端に水酸基を有するポリイミドを得た。次に得られたポリイミドを過剰量の 4-chloromethylbenzoyl chloride と THF 中ピリジン存在下にて 60°C で約 6 時間還流させることにより、両末端にクロロメチルフェニル基を有するポリイミドマクロ開始剤を合成した。マクロ開始剤は THF/メタノール系で再沈殿精製を行った後、80°C 真空下で 24 時間乾燥させた。乾燥後の収率は 91% であった。

GPC 測定により得られたポリイミドの数平均分子量 ( $M_n$ ) は 16, 500 g/mol (ポリスチレン換算値) であり、その分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.87 であった。

合成したマクロ開始剤の構造は <sup>1</sup>H-NMR および IR スペクトルにより同定した。図 1(a) に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。3. 11 ppm (peak b, -CH<sub>2</sub>-Ph)、4. 53 ppm (peak c, -CH<sub>2</sub>-O-) および 4. 82 ppm (peak d, -CH<sub>2</sub>-Cl) に末端クロロメチルフェニル基に起因するシグナルが検出された。さらにこれらのシグナルを基に算出したマクロ開始剤の数平均分子量は 14, 900 g/mol であった。一方 IR スペクトルにおいては、イミド環起因の 1784 cm<sup>-1</sup>、1724 cm<sup>-1</sup> (C=O 伸縮振動)、1354 cm<sup>-1</sup> (C-N 伸縮振動) および 724 cm<sup>-1</sup> (C-N 変角振動) の吸収を観察した (図 2)。さらに合成したマクロ開始剤を溶媒キャスト法により製膜したところ、茶褐色透明で自己支持可能な膜を得ることができた。

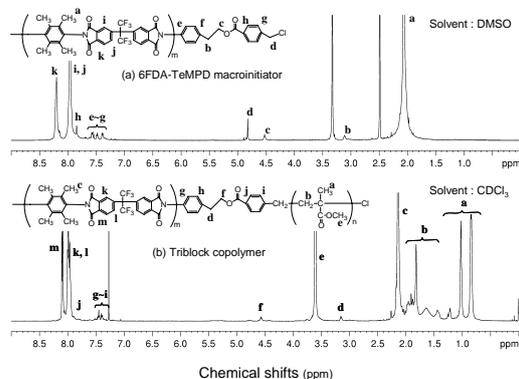


図 1. <sup>1</sup>H-NMR 測定結果 (a) 6FDA-TeMPD ポリイミドマクロ開始剤 (b) 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマー

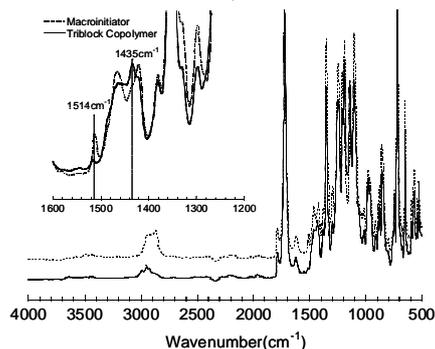


図 2. IR 測定結果 (a) 6FDA-TeMPD ポリイミドマクロ開始剤 (b) 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマー

### (2) トリブロックコポリマーの合成

乾燥した 100 ml フラスコに、メタクリル酸メチル (MMA)、(-)-sparteine および溶媒として減圧蒸留精製した DMF を加え攪拌した後、凍結脱気を 3 回繰り返し行った。次に合成し

たポリイミドマクロ開始剤と臭化銅(I)を加え、窒素雰囲気下 90°C で約 24 時間重合を行った。その後 THF を加え反応を終了させ、メタノール中に沈殿させた。メタノール/THF 系で 3 回再沈澱精製を行った後 80°C で減圧乾燥を行い、PMMA ブロックと 6FDA-TeMPD ブロックからなる ABA 型トリブロックコポリマーを得た。

ポリイミドマクロ開始剤を用いた ATRP による MMA の重合は、(-)-sparteine と臭化銅(I)の触媒系で、DMF を溶媒として 90°C で 24 時間反応させる事により行った。GPC 測定より求めた  $M_n$  および  $M_w/M_n$  はそれぞれ 22,100 g/mol および 2.09 であり、その収率は 82% であった。図 1(b) に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。トリブロックコポリマーのスペクトルにおいては 0.84-1.21ppm (peak a, -CH<sub>3</sub>), 1.44-2.14ppm (peak b, -CH<sub>2</sub>-) および 3.60ppm (peak e, -OCH<sub>3</sub>) に PMMA ブロック由来のシグナルを検出した。開始剤末端に起因するシグナル (4.56ppm) との積分比から計算した PMMA の平均重合度は約 29.5 であり、これより算出したトリブロックコポリマーの平均分子量は 20,800 g/mol となった。これら GPC および <sup>1</sup>H-NMR より求めた分子量の値は、マクロ開始剤と MMA モノマーの仕込み比 (mol 比) から予想される分子量 ( $M_n = 18,700$  g/mol) に比べ若干大きい値となったが、これは開始剤の分子量分布によるものであると考えられ、ほぼ定量的に重合が進行しているものと考えられる。一方、図 2 に示したトリブロックコポリマーの IR スペクトルにおいては、マクロ開始剤のスペクトルと比較して芳香環の面内骨格振動に起因する 1514cm<sup>-1</sup> の吸光度が減少し、PMMA ブロックの C-H 変角振動に起因すると考えられる 1435cm<sup>-1</sup> の吸収が新たに観察された。

また得られたトリブロックコポリマーにおいても溶剤キャスト法による製膜を試みたところ、マクロ開始剤同様に茶褐色透明で自己支持可能な膜が得られた。

### (3) トリブロックポリマーの熱特性

6FDA-TeMPD ポリイミドと炭化成分としてのポリメタクリル酸メチル (PMMA) を選択した。そして両末端にラジカル重合開始能を有する 6FDA-TeMPD マクロ開始剤から、ATRP 法を用いた新規な 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマーを合成した。

図 3 に 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマーの空气中における TGA 測定結果を示す。トリブロックコポリマーの熱分解は二段階で進行していることが確認できる。マクロ開始剤および PMMA ホモポリマーの測定結果から 260°C 付近より開始される第一段階の重量減少は PMMA ブロックの熱分解に起因するものであり、500°C 付近から始まる第二段階の

重量減少は 6FDA-TeMPD ブロックの熱分解によるものであると推察される。従って TGA の重量減少率からトリブロックコポリマー中の各ブロックの重量比が算出可能であり、この値 (PI:PMMA=72:28) は <sup>1</sup>H-NMR および GPC 測定から算出された分子量比 [68:32 (NMR) および 75:25 (GPC)] と近似していた。本結果から、トリブロックコポリマーの熱分解はまず熱的に不安定な PMMA ブロックのみが選択的に熱分解 (解重合) し、その後 500°C 付近において熱的に安定な 6FDA-TeMPD ブロックが分解する多段階の熱分解機構であることが明らかとなった。

図 4 にトリブロックコポリマー膜の DMA 測定結果を示す。複数の明確な損失正接ピークが確認された。別途行った DSC 測定からマクロ開始剤および PMMA ホモポリマーの  $T_g$  はそれぞれ 391°C および 109°C であったことから、140°C 付近の損失正接ピークは PMMA ブロック、また 350°C 以上に存在するピークは 6FDA-TeMPD ブロックにそれぞれ起因するピークであると考えられる。本結果からトリブロックコポリマー膜における相分離構造形成が示唆された。

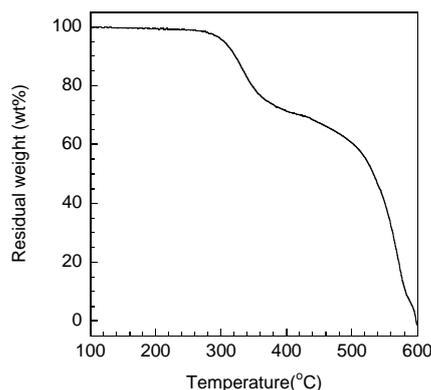


図 3. 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマーの熱重量測定結果

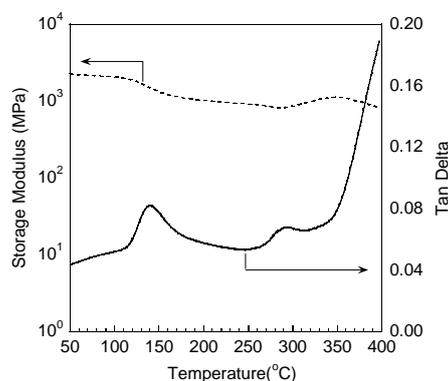


図 4. 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマーの動的粘弾性測定結果

### (4) 熱分解によるナノポーラス構造の作製 トリブロックコポリマーを用いたナノポ

ーラス構造の作製は、熱処理を行い熱分解性成分 (PMMA ブロック) のみを熱分解させることにより行った。ここで熱処理時において形成されたポーラス構造を維持するために、6FDA-TeMPD ブロックの  $T_g$  よりも低温での処理を行う必要がある。上述の各種熱分析結果を考慮し、トリブロックコポリマー膜への熱処理は空气中 300°C で約 12 時間処理することにより行った。XPS 測定により求めたスピノコート膜の熱処理前後における表面元素比率の変化から、本熱処理条件で PMMA ブロックの熱分解が十分に進行していることが明らかになった。

図 5 に熱処理後におけるトリブロックコポリマースピノコート膜表面の SPM 像を示した。また比較のためにマクロ開始剤コート膜についても同様の観察を行った。トリブロックコポリマーの SPM 像からは相分離した PMMA ブロックが消失し、約 50~100nm のナノサイズの空孔が形成されている事が観察された。またその深さ計測を行ったところ、約 30~50nm であった。一方、マクロ開始剤においては、熱処理後の空孔形成は確認されなかった。

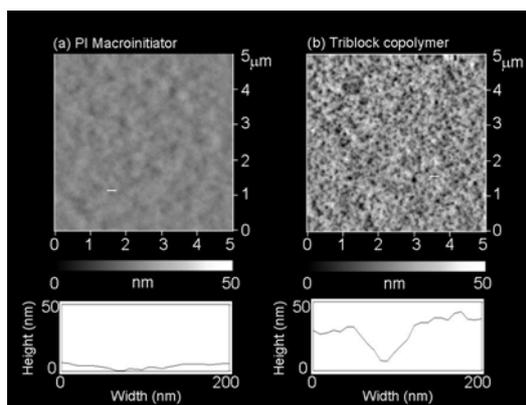


図 5. 熱処理膜 (300 °C 12 時間) の走査型プローブ顕微鏡による観察結果 (a) 6FDA-TeMPD ポリイミドマクロ開始剤 (b) 6FDA-TeMPD/PMMA トリブロックコポリマー

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① S. Kaneshashi, S. Sato, and K. Nagai, Membrane color and gas permeability of 6FDA-TeMPD polyimide membranes prepared with various membrane preparation protocols, Polym. Eng. Sci. (2011) in press. DOI 10.1002/pen.21986. 査読有
- ② S. Kaneshashi, A. Kusakabe, S. Sato, and K. Nagai, Analysis of permeability, solubility and diffusivity of carbon

dioxide, oxygen, and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers, J. Membrane Sci., 365 (2010) 40-51. 査読有

- ③ S. Miyata, K. Yoshida, H. Shirokura, M. Kashio, and K. Nagai, Solid and thermal properties of ABA-type triblock copolymers designed using a difunctional fluorine-contained polyimide macroinitiators with methyl methacrylate, Polym. Int., 58 (2009) 1148-1159. 査読有
- ④ 宮田壯、代蔵隼人、永井一清, 6FDA-TeMPD ポリイミドマクロ開始剤から合成した ABA 型ブロックコポリマーによる多孔構造の作製, 高分子論文集, 66 (2009) 170-178. 査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ① 兼橋真二、日下部輝、佐藤修一、永井一清, 結晶性高分子における気体透過特性の相関解析, 第 48 回高分子と水に関する討論会, 東京. 2010 年 12 月 6 日
- ② 兼橋真二、佐藤修一、永井一清, 結晶性高分子における気体透過性、溶解性、拡散性の相関解析, 日本化学会第 4 回関東支部大会, 東京. 2010 年 8 月 31 日
- ③ K. Nagai, Polymeric separation membranes for greenhouse gas recovery against global warming, 3rd International Conference for Young Chemists (ICYC2010), Penang, Malaysia. 2010 年 6 月 24 日

[図書] (計 4 件)

- ① 永井一清, 第 15 章 ガス透過性 / ガスバリア性の測定・分析, 実践 高分子の構造・物性分析・測定, サイエンス & テクノロジー, 東京 (2010) pp. 262-284.
- ② S. Kaneshashi, S. Sato, and K. Nagai, Chapter 1 Synthesis and gas permeability of hyperbranched and cross-linked polyimide membranes, Membrane Gas Separation, B. D. Freeman and Yu. Yampolskii eds., Wiley, NY (2010). pp. 3-27.
- ③ 兼橋真二, 佐藤修一, 永井一清, 第 2 編 第 II 部 第 5 章 ポリイミド分離膜・透過膜, 最新ポリイミドー基礎と応用ー, 日本ポリイミド・芳香族系高分子研究会編, エヌ・ティー・エス (2010) pp. 365-376.
- ④ K. Nagai, Chapter 14 Materials design of gas separation polymer membranes, Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications, S. V. Gorley ed., Nova Science Publishers, NY (2009)

pp. 423-440.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永井 一清 (NAGAI KAZUKIYO)

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：40350269