

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560862

研究課題名(和文) In Situ法による高効率高分離CO<sub>2</sub>吸着分離膜の創製と吸着膜分離性能の最適化研究課題名(英文) High quality CO<sub>2</sub> separation membranes prepared using "In Situ" method

## 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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

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吸着膜分離する有機無機ハイブリット膜を創製し、その吸着膜分離性能の最適化を行うことを目的とした。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法で高分子中に分子サイズレベルの吸着部位polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)を形成させようというものであった。

研究成果の概要(英文)：Novel organic/inorganic hybrid membranes were prepared for separation of a major greenhouse gas, carbon dioxide. ABA-type triblock copolymers composed of fluorine-containing polyimide and methacryl phenyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were synthesized using atom transfer radical polymerization and their membranes were prepared using in situ method.

研究分野：工学(材料工学・構造・機能材料・機能性高分子材料)

キーワード：分離膜 In Situ法 二酸化炭素分離 高効率高分離 POSS ATRP ポリイミド 温室効果ガス分離

## 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災後の原子力発電への不安感から、火力発電の積極的な利用が検討されている。その背景には、火力発電で問題視されている温室効果ガスである二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出量削減のための技術開発が進行しているためである。それは、火力発電所で発生する CO<sub>2</sub> を選択的に分離回収して地下貯留する Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) 事業である。わが国では、財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) が先導して CCS 事業に取り組んでいる。

CO<sub>2</sub> の分離回収技術としては、吸着分離膜法が注目されている。その中で、例えば、高分子膜中にカーボン、シリカやゼオライト等の吸着材を分散させた有機無機ハイブリット材料の高いガス透過性および吸着分離性の可能性を示している。この種の有機無機ハイブリット膜は、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、吸着材粒子のナノ分散では単位体積あたりの吸着表面積に限界がある。そこで申請者は、この様な従来技術の手法に代えて、In Situ 法に着目し、高分子分子中に吸着部位構造を形成させればよいのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

本研究は、温室効果ガスである二酸化炭素を選択的に吸着膜分離する有機無機ハイブリット膜を創製し、その吸着膜分離性能の最適化を行うことを目的とする。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 法で高分子中にシリカの最小構造単位で分子サイズレベルの吸着部位 (カーボン被覆 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)) を形成させようというものである。そのために、POSS 構造を側鎖に有するポリメタクリル酸とポリイミドを基本単位として、マイクロ相分離させずに各成分を均一分散させた膜を調製した後に、メタクリル酸部位だけを選択的に炭化させて、カーボン被覆 POSS を形成させることを特徴とする。本報告では、POSS 構造の分散状態とガス透過性および分離性について主に述べる。

## 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 POSS 基含有ポリメタクリル酸を原子移動ラジカル重合法 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 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。

本研究に用いた膜は溶媒キャスト法にて製膜した。それらのガス透過性および分離性の測定は差圧法で行い、測定温度 35° C、供給ガス圧力 76 cmHg の条件において H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、

N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> の 5 種のガスに対して実施した。

膜密度測定は浮沈法で、膜表面の接触角測定は純水に対して、それぞれ 23° C で行った。含水率測定は重量法で 35° C で行った。

また合成膜の熱分析には熱重量測定 (TGA) および示差走査熱量計 (DSC) を用いた。膜表面の解析は走査型顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 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

ポリイミドマクロ開始剤の合成は、研究代表者の過去の研究報告に従って行った<sup>1)</sup>。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-chloromethyl benzoyl 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、目的の化合物を得た。

### (2) トリブロックコポリマーの合成と製膜

図 1 に Block (PI/MPPOSS) の合成過程を示す。B 成分として PI マクロ開始剤を A 成分としてモノマーに methacryl phenyl POSS (MPPOSS) を用い、ATRP 法により合成した。<sup>1</sup>H-NMR・<sup>13</sup>C-NMR および <sup>29</sup>C-NMR、FT-IR 測定の結果より理論通りの反応が進行し、生成物を目的の構造を持つ化合物と同定した。

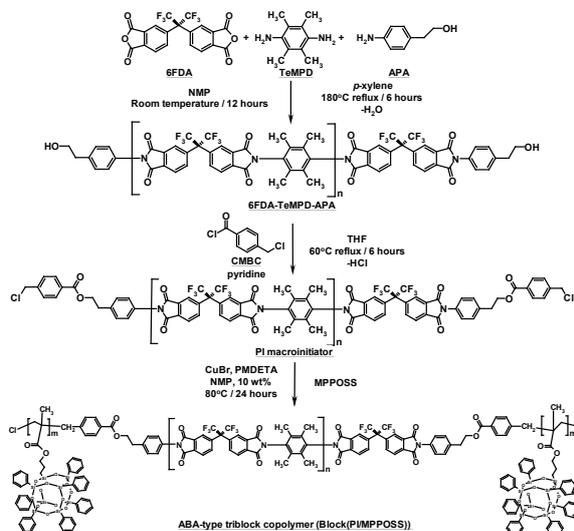


図 1. Block (PI/MPPOSS) の合成スキーム

表 PI, poly(MEPOSS)およびBlock(PI/MEPOSS) 膜のキャラクタリゼーション

Polymer	POSS content <sup>(a)</sup> (mol%)	Membrane density <sup>(b)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Contact angle <sup>(c)</sup> (degree)	Water uptake <sup>(d)</sup> (wt%)
PI	0	1.333 ± 0.011	84.9 ± 0.5	5.00 ± 0.65
Block(94/6)	5.5	1.330 ± 0.002	92.5 ± 1.8	4.57 ± 0.33
Block(85/15)	14.6	1.328 ± 0.001	94.0 ± 1.3	2.62 ± 0.33
Block(77/23)	22.9	1.328 ± 0.002	94.8 ± 2.3	1.87 ± 0.65
Block(68/32)	31.5	1.321 ± 0.001	94.7 ± 2.5	2.15 ± 0.31
Block(57/43)	43.3	1.316 ± 0.002	95.0 ± 2.3	1.61 ± 0.46
Block(31/69)	68.9	1.306 ± 0.002	97.0 ± 3.2	2.06 ± 0.47
Poly(MPPOSS)	100	1.270 ± 0.001	101.0 ± 2.3	1.15 ± 0.28

(a) POSS molar content was determined by a gravimetric analysis.

(b) Membrane density ( $\rho$ ) was measured by a floatation method using  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

(c) Contact angle was measured by means of a 3 points angle method using ultrapure water at  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ .

(d) Water uptake was observed for 72 hours using ultrapure water at  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ .

製膜はクロロホルムを溶媒とした溶剤キャスト法により膜厚が  $120\mu\text{m}$  となるように調製した。そして溶媒が完全に除去されるまで  $100^\circ\text{C}$  の真空オーブンで乾燥し、目的の膜を得た。

表に TGA 測定により算出した各 Block(PI/MPPOSS) 中の POSS 成分のモル比および各膜物性を示す。膜密度においては POSS 成分の増加に伴い減少する傾向を示したが、POSS 成分の割合から予測される値よりも高い値を示した。接触角においては、POSS 成分に依らずほぼ同程度の値を示した。含水率においては、POSS 成分の増加に伴い減少する傾向を示したが、POSS 成分の割合から予測される値よりも低い値を示した。以上の結果より、Block(PI/MPPOSS) はホモポリマーと比較して高分子鎖の凝集度合いが高まっており、POSS 成分の割合から予測される疎水性よりも高い疎水性を有することが示唆された。

図 2 に各膜断面における SEM および EDX の観察結果を示す。PI および poly(MPPOSS) の膜断面は平滑であった。一方、Block(PI/MPPOSS) (85/15) の膜断面において  $3\mu\text{m}$  程度の楕円形のドメインが観察された。EDX 測定よりこのドメインはケイ素に富んでいることが示された。これは ABA 型の A 部分の MPPOSS からなる鎖を表しており、A 部分が強靱な PI から成る B 部分に囲まれていることが明らかになった。

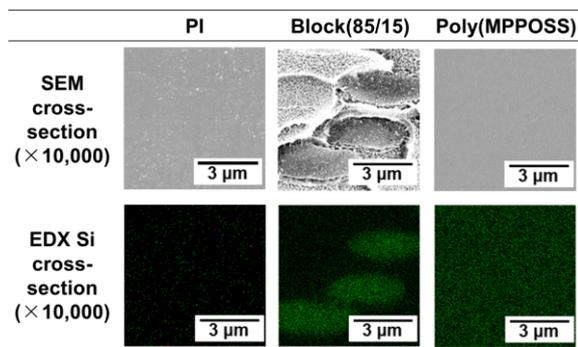


図 2. PI, poly(MPPOSS) および Block(PI/MEPOSS) (85/15) の SEM と EDX の画像イメージ

そして、A 部分は、ぶどうの房の様に POSS 基が単独で分散している構造を形成していることが示唆された。

### (3) トリブロックコポリマーのガス透過性と分離性

図 3, 4 に Block(PI/MPPOSS) 膜の各ガス透過係数および各ガス分離係数と POSS 含有量との関係をそれぞれ示す。また、ホモポリマーである poly(MPPOSS) 膜においては自立膜が得られなかったため測定は行えなかった。ガス分離係数の順序は、POSS 基導入に依存せずに  $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2 > \text{CH}_4$  であった。

POSS 骨格自体はガス分子を透過させないシリカの最小構造である。一般に高分子膜に無機物を充填すると、その部分が不透過なため、無機物の含有量が増加するにつれてガス透過性は減少していく。図 3 において、POSS 含有量が増加するにつれ 5 種類のガス共にガス透過係数は減少したが、 $10\text{vol}\%$  あたりから一定値を示した。PI に比べ poly(MPPOSS) ホモポリマーの密度は小さい。表のデータに表れている様に、Block(PI/MPPOSS) 中の POSS 含有量が増加するにつれて密度が小さくなっていく。密度は、膜中の自由体積空間の広さと相関がある。従って図 3 の挙動は、POSS 含有量が増加するにつれて不透過部分の POSS 基によりガス透過係数は減少するが、POSS 基含有量が多くなるにつれ自由体積空間が広くなり POSS 基による不透過の効果が薄まったためガス透過係数は一定値を示したものと推察した。

図 4 のガス分離係数において、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  の分離性は、POSS 含有量の増加により顕著に増加した。これは POSS 基による  $\text{CO}_2$  分子の吸着性の増加の影響のためと考えられる。図 3 と同様にガス分離係数においても  $10\text{vol}\%$  あたりから一定値を示した。上述したが POSS 基含有量が多くなるにつれ自由体積空間が広くなるということは、ガス拡散性が高まるということを意味する。その結果、分離対象ガスである  $\text{CH}_4$  と  $\text{N}_2$  のガス透過性も維持されるため、ガス分離性は一定値を示したことが明らかになった。

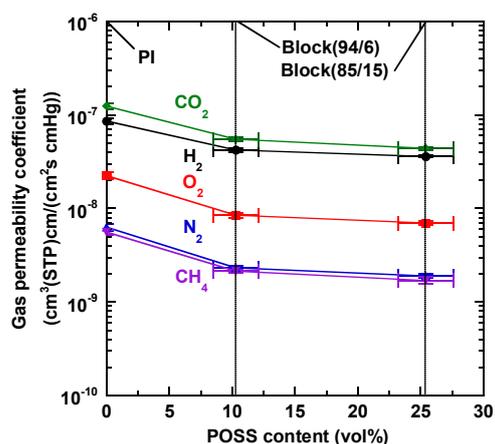


図 3. Block (PI/MEPOSS) 膜のガス透過性と POSS 含有量との関係

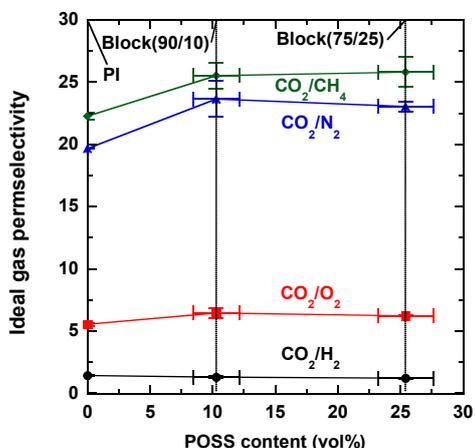


図 4. Block (PI/MEPOSS) 膜のガス分離性と POSS 含有量との関係

また、 $\text{CO}_2/\text{O}_2$  と  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  の分離性には POSS 基は影響を及ぼさなかったが、その原因究明については継続した研究が必要になる。

以上の結果より、POSS 基を分子サイズレベルで分散させた Block (PI/MPPOSS) は  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  の分離に対して有効であることが示された。図 4 の挙動より、POSS 基の含有量を増加させた場合の膜中の分散方法の研究を進めることにより、高い透過性と高い分離性を供えた高効率高分離膜が得られると考える。

#### <引用文献>

① 宮田壮, 代藏隼, 永井一清, 高分子論文集, 66, 170-178 (2009).

#### 5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕 (計 7 件)

① T. Suzuki, A. Yoshida, S. Ando, and K. Nagai, Synthesis and gas permeability of ABA-type triblock copolymers derived from fluorine-containing polyimide with polyhedral origimeric

silsesquioxane, Polym. Int., DOI 10.1002/pi.4897. 査読有

② S. Ando, A. Yoshida, and K. Nagai, Effects of thermal treatment on the  $\text{CO}_2$  sorption of triblockcopolymers derived from polyimide and poly(methylmethacrylate), J. Appl. Polym. Sci., DOI: 10.1002/app.42208. 査読有

③ S. Kanehashi, Y. Koyama, S. Ando, S. Konishi, R. Shindo, S. Miyata, S. Sato, T. Miyakoshi, and K. Nagai, Characterization and water vapor sorption property of ABA-type triblock copolymers derived from polyimide and poly(methyl methacrylate), Polym. Int., 63, 435-444 (2014). 査読有

④ S. Kanehashi, M. Onda, S. Sato, S. Kazama, and K. Nagai, Synthesis, characterization, and  $\text{CO}_2$  permeation properties of acetylene-terminated polyimide membranes, Polym. Eng. Sci. 53, 1667-1675 (2013). 査読有

⑤ S. Kanehashi, H. Gu, R. Shindo, S. Sato, T. Miyakoshi, and K. Nagai, Gas permeation and separation properties of polyimide/ZSM-5 zeolite composite membranes containing liquid sulfolane, J. Appl. Polym. Sci., 128, 3814-3823 (2013). 査読有

⑥ S. Kanehashi, Y. Tomita, H. Kawakita, S. Sato, T. Miyakoshi, and K. Nagai, Characterization and  $\text{CO}_2$  sorption properties of poly[methacryloxy propylheptacyclopentyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS)-co-3-methacryloxy propyltris(trimethylsilyloxy) silane (SiMA)], J. Appl. Polym. Sci., 129, 2036-2045 (2013). 査読有

⑦ S. Kanehashi, Y. Tomita, K. Obokata, T. Kidesaki, S. Sato, T. Miyakoshi, and K. Nagai, Effect of substituted groups on characterization and water vapor sorption property of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing methacryl polymer membranes, Polymer, 54, 2315-2323 (2013). 査読有

#### 〔学会発表〕 (計 13 件)

① 吉田明弘, 安藤翔太, 宮田壮, 佐藤修一, 兼橋真二, 永井一清, かご型 POSS 含有ポリイミド膜の合成と気体透過特性, 第 63 回高分子討論会, 長崎. 2014 年 9 月 26 日

② 安藤翔太, 小山裕介, 宮田壮, 佐藤修一, 兼橋真二, 永井一清, Gas separation and preparation nanoporous of ABA-type triblock copolymer derived from

- polyimide and diamond structure, The 15th International Union of Materials Research Societies- The IUMRS International Conference in Asia 2014, 福岡. 2014年8月25日
- ③ K. Nagai, Gas permeability of ABA-type triblock copolymer membranes derived from polyimide and POSS, XXIII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico. 2014年8月19日
- ④ 鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、小山裕介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, フッ素含有ポリイミドとPOSSからなるABA型トリブロックコポリマーの合成と気体分離性, 第63回高分子学会年次大会, 名古屋. 2014年5月29日
- ⑤ 鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、小山祐介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, フッ素含有ポリイミドと有機・無機ハイブリット材料からなるABA型トリブロックコポリマーの合成と気体分離性, 日本膜学会第36年会, 東京. 2014年5月12日
- ⑥ 吉田明弘、安藤翔太、小山裕介、宮田 壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, フッ素含有ポリイミドとポリメタクリル酸メチルからなるABA型トリブロックコポリマー膜の水蒸気収着特性, 第51回高分子と水に関する討論会, 東京. 2013年12月9日
- ⑦ 安藤翔太、小山裕介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, 新規なABA型トリブロック子ポリマーの選択的置換基分解による多孔質膜の創製, 第62回高分子討論会, 金沢. 2013年9月12日
- ⑧ 鈴木翔、吉田明弘、安藤翔太、小山裕介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, フッ素含有ポリイミドマクロ開始剤とPOSSからなるABA型トリブロックコポリマーの合成とガス分離性, 第62回高分子討論会, 金沢. 2013年9月12日
- ⑨ 吉田明弘、安藤翔太、小山裕介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, Characterization and water vapor sorption property of ABA-type triblock copolymer membranes derived from fluorine-containing polyimide and polymethylmethacrylate, 11th International Conference on Membrane Science & Technology, Kuala Lumpur, Malaysia. 2013年8月28日
- ⑩ K. Nagai, Polyimide membranes modified for carbon dioxide separation, International Conference on Membrane Science and Technology 2013, Kuala Lumpur, Malaysia, 2013年8月27日
- ⑪ K. Nagai, Polyimide membranes modified for greenhouse gas recovery

against global warming, XXII International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 2013年8月13日

- ⑫ 吉田明弘、安藤翔太、小山裕介、宮田壮、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, かが型POSS含有ポリイミドの合成と膜物性, 第62回高分子学会年次大会, 京都. 2013年5月29日
- ⑬ 木出寄崇司、小保形幸平、木出寄崇司、富田裕子、佐藤修一、兼橋真二、永井一清, かが型POSS含有高分子膜のCO<sub>2</sub>収着特性, 第62回高分子学会年次大会, 京都. 2013年5月29日

〔図書〕(計1件)

- ① 風間伸吾、永井一清, 第2章2節ポリイミド膜の開発と応用, エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術, S&T出版, 東京 (2014) pp. 435-444.

## 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

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し