



## 多分岐ポリマー系ナノハイブリッド

### 材料の開発と応用

横澤 勉\* 池原 飛之\* 小出 芳弘\*  
山田 保治\*\* 花畑 誠\*\* 工藤 宏人\*\*\*

## Development and Application of Nano Hybrid Materials from Hyperbranched Polymers

Tsutomu YOKOZAWA\* Takayuki IKEHARA\* Yoshihiro KOIDE\*  
Yasuharu YAMADA\*\* Makoto HANABATA\*\* Hiroto KUDO\*\*\*

### 1. プロジェクト研究の概要

デンドリマーや多分岐ポリマーは、樹木状構造をもつ高機能高分子として近年その開発が注目されている<sup>1,2)</sup>。一般に、特異な分子形状(数 nm~数十 nm の分子径を持つ球状分子)に起因して分子内に多数の空孔を持ち、多くの溶媒に対して溶解性が良く、またその溶液は低粘度である。また、一分子内に多くの末端基を持ち、表面、内部骨格やコアに機能性基を導入することで多機能高分子となる。一方、Noria (NRA) は一分子内に 24 個の水酸基を有するラダー型環状化合物で、分子内に空孔を有する構造的特徴がある。いずれの物質も分子内に空孔を有する特異な分子構造から、分子の吸着や透過の制御が可能で高性能分離材料として応用が期待される。

我々は、多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド (HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD) 膜が高い CO<sub>2</sub> 透過性と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性を示すことを見出した<sup>3)</sup>。また、Noria は環構造径が約 3 Å で、CO<sub>2</sub> に対して高い選択的吸着能を有することが報告されている<sup>4)</sup>。以上の結果から、HBPI に Noria をハイブリッド化させた HBPI-NRA HBD 膜は、優れた CO<sub>2</sub> 分離膜になることが期待される。

本研究は、高効率な CO<sub>2</sub> 分離膜の開発を目的に

HBPI-NRA HBD 膜の合成と CO<sub>2</sub> 透過特性について検討した。

### 2. 結果と考察

HBPI は、芳香族カルボン酸二無水物 (4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride : 6DFA) と芳香族トリアミン (1,3,5-tris(4-amino phenoxy)benzene : TAPOB) とを *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 中で縮重合することにより合成した。PI の前駆体である多分岐ポリアミド (HBPA) 膜は、高分子鎖末端にシランカップリング剤 (3-aminopropyltrimethoxysilane : APTriMOS) を導入して PET 上にキャストし成膜した。得られた HBPA 膜を窒素雰囲気下で熱イミド化 (100 °C/1 h → 200 °C/1 h → 300 °C/1 h) し、HBPI 膜を調製した。

Noria は、レゾルシノール (resorcinol) と 1,5-ペンタジアル (1,5-pentanedial) との縮合反応により合成した (図 1)<sup>5)</sup>。

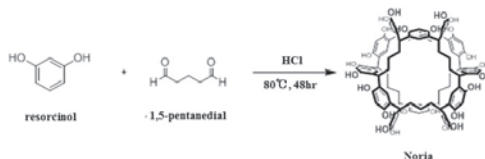


図 1 Noria の合成法

\*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

\*\*客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

\*\*\*准教授 関西大学工学部

Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kansai University

HBPI-NRA HBD 膜はシランカップリング処理下、前駆体 (HBPA-APTTrMOS) に Noria を添加してハイブリッド化した

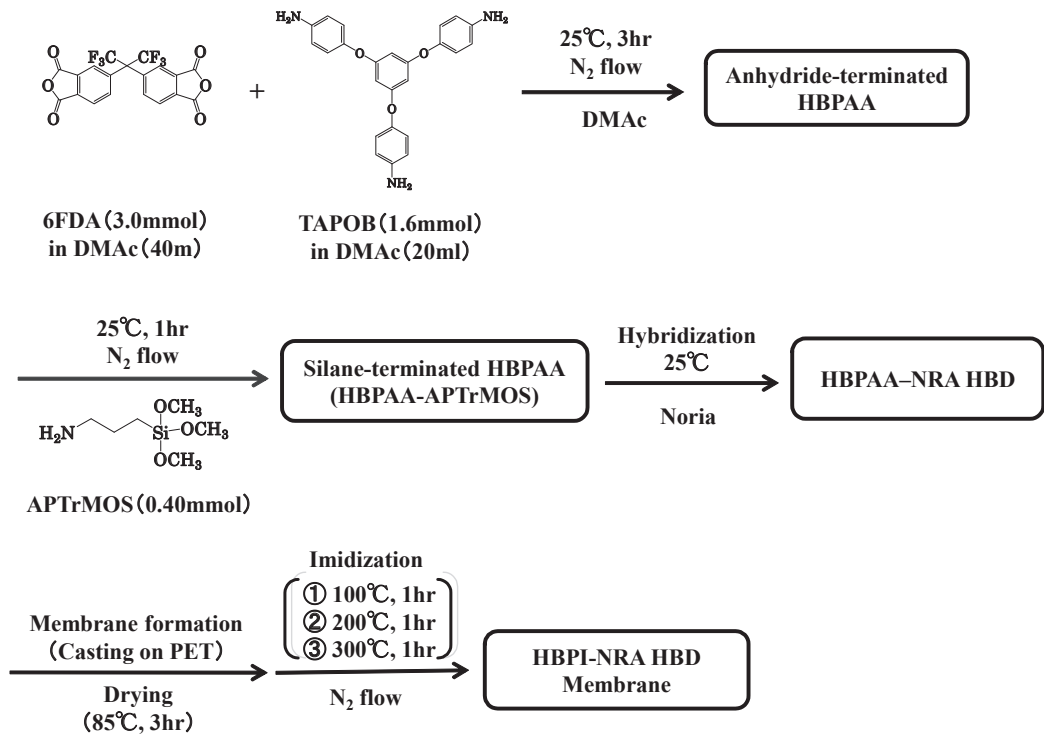


図2 HBPI-NRA HBD 膜の合成法

後、HBPI 膜と同様の方法で製膜した。HBD 膜は Noria 含有量が 20 wt% まででは自立膜として製膜できたが、Noria 含有量が 30 wt% の膜は収縮が激しく自立膜にならない。合成スキームを図 2 に示す。

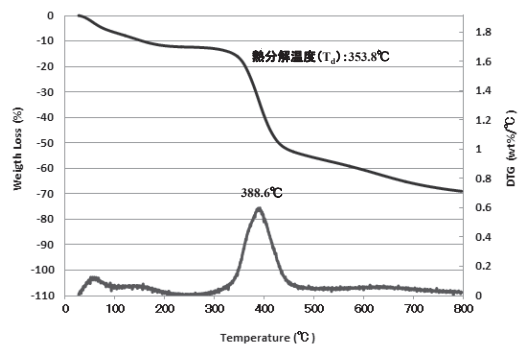
気体透過測定は、測定圧力：76 cmHg (1 atm)，25 °C で定容法 (vacuum-pressure method) により CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> を用いて行った。

多岐岐ポリイミド-シリカハイブリッド (HBPI-SiO<sub>2</sub> HBD) 膜は高い CO<sub>2</sub> 透過性と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性を示し、シリカ含有量の増加とともに CO<sub>2</sub> 透過速度と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性の両方が向上する特性を示すが、これは HBPI の大きな自由体積分率 (FFV) とゾルゲル法で合成されたシリカのナノ細孔に起因した分子篩効果によるものと考えられる<sup>9</sup>。Noria も CO<sub>2</sub> に対して高い選択的吸着能を有することから、高透過膜である HBPI にハイブリッド化することで CO<sub>2</sub> の選択分離膜になることが期待される。

図 3 に Noria の TG-DTA 測定結果を示す。Noria の熱分解温度は約 354 °C (窒素雰囲気下) で、熱安定性はそれほど高くない。

HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の気体透過係数、拡散係数および溶解度係数を表 1 に、各種気体に対する理想分離係数を表 2 にまとめた。

また、HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の  $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$  と  $P(\text{CO}_2)$ 、 $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$  と  $P(\text{O}_2)$  の関係をそれぞれ図 4 および図 5 に示す。

図3 Noria のTG-DTA 曲線 (N<sub>2</sub> 雰囲気)

Noria の導入によって CO<sub>2</sub> の他 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> および O<sub>2</sub>、すべての気体透過係数 (P) は低下している。Noria の導入によって各気体の溶解度係数 (S) は増加しているが拡散係数 (D) の低下が大きく、透過係数 (P) が低下する結果となっている。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の理想分離係数 ( $\alpha(\text{O}_2/\text{N}_2)$ ) は Robeson の upper bound に沿って上昇しているが、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 、 $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$  および  $\alpha(\text{CO}_2/\text{O}_2)$  はやや増加しているがほとんど変化していない。CO<sub>2</sub> が関係する

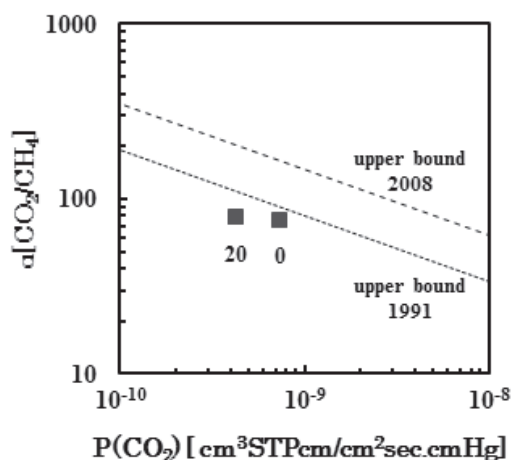
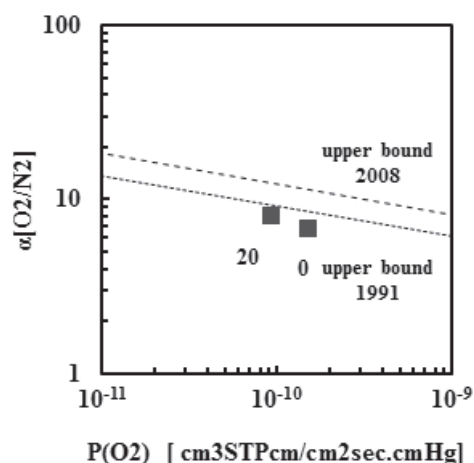
表1 HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の気体透過係数, 拡散係数および溶解度係数

Membrane	$P \times 10^{10} [\text{cm}^3 \text{STPcm}/\text{cm}^2 \text{sec.cmHg}]$				$D \times 10^8 [\text{cm}^2/\text{sec}]$				$S \times 10^2 [\text{cm}^3 \text{STP}/\text{cm}^3 \text{polym.cmHg}]$			
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
HBPI	7.4	1.5	0.22	0.098	0.30	1.4	0.25	0.028	25	1.1	0.92	3.5
HBPI-NRA HBD (20wt%)	4.3	0.93	0.12	0.055	0.15	0.66	0.11	0.014	30	1.4	1.1	3.9

表2 HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の各種気体に対する理想分離係数

Membrane	$\alpha$			
	[CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ]	[O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ]	[CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> ]	[CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ]
HBPI	75	6.8	33.6	4.9
HBPI-NRA HBD (20wt%)	79	8.0	35.8	4.6

理想分離係数 ( $\alpha$ ) が大きく変化していないことから, Noria による CO<sub>2</sub> 透過の制御が考えられるが, その効果は小さく限定的である. Noria の CO<sub>2</sub> 吸着能は圧力依存性があり CO<sub>2</sub> 圧力の増加とともに吸着量が増大する. 本検討における気体透過測定は1気圧 (76cmHg) の差圧で測定しており, Noria の吸着効果を十分発揮できない条件で行った可能性も否定できない. CO<sub>2</sub> 圧力の高い条件 (5~10 atm) で透過測定し, Noria の吸着効果を確認することが必要と思われる.

図4 HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の  $\alpha$  (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) と  $P(\text{CO}_2)$  の関係 (0: HBPI 膜, 20: HBPI-NRA HBD 膜).図5 HBPI 膜および HBPI-NRA HBD 膜の  $\alpha$  (O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) と  $P(\text{O}_2)$  の関係 (0: HBPI 膜, 20: HBPI-NRA HBD 膜).

### 3. 結論

Noria が CO<sub>2</sub> に対して高い選択的吸着能を有することと, 多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜が高い CO<sub>2</sub> 透過性と CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離選択性を示すことから Noria-多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜を作製し, その気体透過特性を検討した. その結果, いずれの気体に対しても透過係数は低下したが, 各種気体の理想分離係数は多分岐ポリイミド-シリカハイブリッド膜より若干向上することを見出した. 今後は多分岐ポリイミド以外の多分岐ポリマーを用いてハイブリッド材料の

開発を検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) 青井啓悟, 柿本雅明 監修, 『デンドリティック高分子ー多分岐が構造が拓げる高機能化の世界』, エス・ティー・エス (2005).
- 2) C. Gao, D. Yan, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 183 (2004).
- 3) T. Suzuki, Y. Yamada, J. Sakai, K. Itahashi, Membrane Gas Separation,

Ch.2[8], 143, Wiley & Sons Ltd (2010).

- 4) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, P. B. McGrail, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5492 (2009).
- 5) H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, T. Yokozawa, N. C. Kasug, T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7948 (2006).
- 6) M. Miki, H. Horiuchi, Y. Yamada, *Polymers*, **5**, 1362 (2013).