

新規熱再配列ポリベンゾオキサゾール共重合体膜の作製と気体輸送特性

(京工繊大院・工) ○桑原優太、鈴木智幸

【緒言】ポリヒドロキシイミド (PI) の熱再配列 (TR) により得られるポリベンゾオキサゾール (TR-PBO) は、高い気体透過・分離性を示し [1]、特に、剛直な主鎖骨格を有する PI への高温 TR プロセスの適用により得られる TR-PBO は、既存の高分子系気体分離膜を凌駕する、優れた気体透過・分離性を発現することが報告されている [2]。一方、カルド構造を持つヒドロキシジアミンを共重合した TR-PBO ランダム共重合体は、特定の共重合組成において特異な高気体透過性を示すことが報告されているが [3]、その高気体透過性の発現メカニズムは未だ明確ではない。そこで本研究では、2 種類の酸無水物モノマーを用い、カルド構造を持たない剛直骨格の新規 TR-PBO ランダム共重合体膜を作製し、共重合組成およびカルド構造の有無が気体透過・分離性に及ぼす影響を検討した。

【実験】4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) 及び 4,4'-biphthalic anhydride (BPDA) を種々のモル比で *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) に溶解した後、2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (6FAHP) を加え、ポリアミド酸ランダム共重合体 (PAA(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP)) を合成した。この PAA(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) の DMAc 溶液をポリエステルシート上に流延して乾燥させた後、300°C にて熱イミド化を行い、PI ランダム共重合体 (PI(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP)) 膜を得た。これに続き、PI(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) 膜に 400°C に設定した TR プロセスを適用し、TR-PBO ランダム共重合体 (PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP)) 膜を作製した。

【結果と考察】FT-IR 測定より、各共重合体の合成、熱イミド化の進行、および TR プロセスによる PBO への転化が確認された。次に、各サンプルについて気体透過測定を行った。Figure 1 に CO₂ 透過性 ($P(\text{CO}_2)$) と、全酸無水物モノマーに対する BPDA モル分率 (X_{BPDA} [mol%]) との相関を示す。PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) 膜は、PI(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) 膜よりも気体透過性が高くなった。これは PBO への転化に伴う自由体積の増加によるものと考えられる。共重合組成の変化に着目すると、PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) 膜は低 BPDA 分率領域において加成性から予想される値を上回る $P(\text{CO}_2)$ を示し、 $X_{\text{BPDA}} = 5$ mol% 付近において $P(\text{CO}_2)$ が極大を示した。またこの傾向は他の気体種においても同様であった。これは剛直な TR-PBO 主鎖骨格の一部に異種構造を導入することで局所的な分子構造の乱れを生じ、それに伴う分子鎖パッキングの阻害により自由体積空孔の形成が促進されるためと推察され、TR-PBO ランダム共重合体の高気体透過性の発現には、カルド構造の導入は必須ではないことが分かった。また、PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) 膜の CO₂/CH₄ 分離性 ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) は、CO₂/CH₄ 分離の上限境界線 [4] を大幅に上回る高い $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 値を示した。よって、PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) は、TR プロセスによる PBO への転化および共重合により、優れた気体透過・分離性を発現することが明らかとなった。

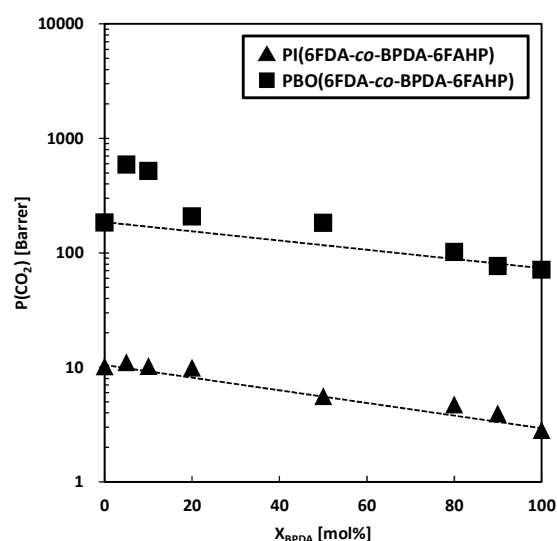


Figure 1 CO₂ permeability of PI(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) and PBO(6FDA-*co*-BPDA-6FAHP) membranes plotted against BPDA content.

【参考文献】 [1] H. B. Park, S. H. Han, C. H. Jung, Y. M. Lee, A. J. Hill, *J. Membr. Sci.*, **359**, 11-24 (2010). [2] 村田英吉, 鈴木智幸, 2022 年繊維学会年次大会予稿集, **77** (1), 2PD207 (2022). [3] T. Suzuki, R. Akiyama, *Mater. Today Commun.*, **35**, 105120 (2023). [4] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 JP20K05620 の助成を受けて行われた。

Gas transport properties of thermally rearranged copolybenzoxazole membranes, Yuta KUWABARA, Tomoyuki SUZUKI*: Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan, *Tel & FAX: +81-75-724-7803, E-mail: suzuki@kit.ac.jp