

## イオン液体による液液相分離を利用した ポリイミド多孔質膜の構造と機能

(農工大院・工)○海老沼亮太、兼橋真二

### 【緒言】

イオン液体(IL)は、イオンからなる融点が 100℃以下の塩であり、高いイオン伝導性や優れた熱安定性などの特性を持つ。また、蒸気圧が非常に低いため不揮発性であり、環境に優しい溶媒として注目されている。近年では、高分子に複合化材料として IL を添加した様々なコンポジット膜が研究されている。先行研究では、フッ素系芳香族ポリイミドとフッ素系 IL からなるコンポジット膜が優れた CO<sub>2</sub> 分離性を発現し、ポリイミドと IL との相溶性に基づいた相分離構造が機能発現に関連していることを明らかにしている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、種々のポリイミドと IL からなる新たなコンポジット膜を作製し、両者の相溶性がどのように膜構造と物性に影響を与えるのか、詳細に研究した。

### 【実験】

図 1 に示す 2 種のポリイミド(4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA)-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-phenylene diamine (TeMPD)および Matrimid<sup>®</sup> 5218)と 2 種のイオン液体(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([BMIM][Tf<sub>2</sub>N])および 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ([EMIM][TCM]))からなるコンポジット膜は、溶媒キャスト法により作製した。得られたコンポジット膜の構造観察(SEM 観察)および力学特性(超微小硬度)を測定した。また、キャスト液の組成から三成分相図を作製し、モルフォロジーとの関係について評価した。

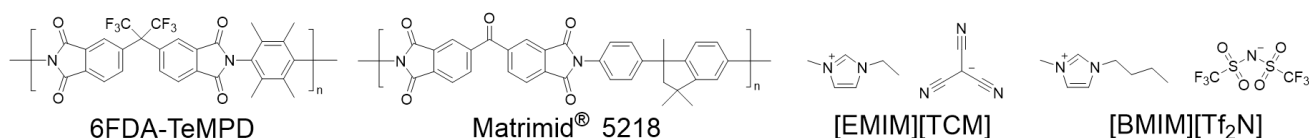


図 1 本研究で用いるポリイミドおよびイオン液体の化学構造

### 【結果および考察】

作製したコンポジット膜はいずれも自立膜を形成し、IL 含有量が増加するにつれて膜の柔軟性が増加した。各膜表面の超微小硬度測定より、IL 含有量が増加するにつれてマルテンス硬度および弾性率が減少した。このことから、IL がポリイミドの可塑剤となっていることを示している。図 2 に各コンポジット膜表面の SEM 画像を示す。6FDA-TeMPD と [EMIM][TCM]、Matrimid<sup>®</sup> 5218 と [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] の 2 種類の組み合わせにおいて、IL 含有量を変化させると膜の表面および断面に空孔が観察された。この空孔の大きさ・数は、IL 含有量とともに増加した。多孔質化と硬度の大幅な低下との間に相関があったことから、膜表面に空孔が形成していることを示唆している。また、多孔質化が観察されたキャスト液において白濁が生じたことから、液液相分離による空孔形成であると推察される。この挙動は、ポリイミド、IL、ジクロロメタンの三成分相図とよく一致するものであった。IL 含有量が低い系では、IL が相分離せず分散しているのに対し、含有量が高い系では、IL が液液相分離を起こし、IL に取り込まれたジクロロメタンが揮発する過程において空孔が形成したと推察される。このことから、ポリイミドと IL の相溶状態が膜構造に大きな影響を与えることが明らかになった。

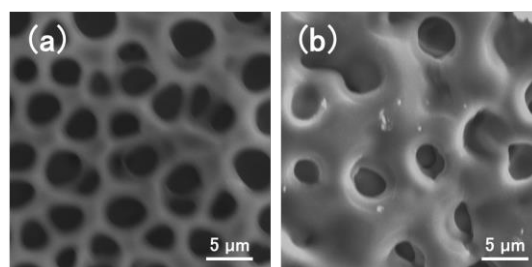


図 2 コンポジット膜の SEM 画像(表面)

(a) 6FDA-TeMPD/[EMIM][TCM]

(b) Matrimid<sup>®</sup> 5218/[BMIM][Tf<sub>2</sub>N]

### 【参考文献】

1) S. Kanehashi *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **482**, 211-222 (2013).

Development of Porous Polyimide Membranes by Liquid-liquid Phase Separation using Ionic Liquid, Ryota EBINUMA, Shinji KANEHASHI: Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Naka-cho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan, Tel: +81-42-388-7233, E-mail: kanehashi@cc.tuat.ac.jp