

新規ポリベンゾオキサゾール共重合体の合成と気体輸送特性

(京工織大院・工) ○伊藤天翔、鈴木智幸

【緒言】 剛直な主鎖骨格を持つ複素環高分子であるポリベンゾオキサゾール (PBO) は、優れた気体透過・分離性を示すことが報告されている [1]。先行研究において、主鎖骨格の一部にカルド構造を導入したポリヒドロキシイミド共重合体の熱再配列 (TR) により作製した PBO 共重合体は、特定の共重合組成において気体透過性が飛躍的に向上することを見出した [2]。本研究では主鎖骨格に $-CF_3$ 基とカルド構造を導入したポリヒドロキシアミド (PHA) 共重合体を前駆体ポリマーとして合成し、その脱水閉環プロセスにより得られる新規 PBO 共重合体膜について、共重合組成と気体透過・分離性との相関を検討した。

【実験】 2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FAHP) および、9,9'-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (BAHF) を種々の mol 比で *N,N*-dimethylethanamide (DMAc) に溶解し、シリル化剤である *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) を加えて攪拌した。次に、4,4'-oxybis(benzoyl chloride) (OBC) を加えて縮合反応を行った後、反応溶液を蒸留水に投入して PHA 共重合体：PHA((6FAHP-co-BAHF)-OBC) を固体回収し、乾燥した。得られた PHA((6FAHP-co-BAHF)-OBC) 固体を DMAc に再溶解し、ポリエステルシート上に流延、加熱乾燥して製膜した後、最終熱処理温度を 400°C に設定してオキサゾール化を行うことにより、PBO 共重合体膜：PBO((6FAHP-co-BAHF)-OBC) 膜 ($400\text{-PBO}(x_{\text{BAHF}})$, x ：共重合体膜における PBO(BAHF-OBC) ユニットのモル分率 (mol%)) を得た。得られた膜について FT-IR 測定、熱重量測定および気体透過測定 (透過気体： CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , He) を行った。

【結果と考察】 FT-IR 測定より、加熱処理に伴うオキサゾール化および PBO 共重合体膜への BAHF の導入を確認した。各サンプルについて密度測定を行い、原子団寄与法 [3] により自由体積分率 (FFV) を算出した結果、 $400\text{-PBO}(x_{\text{BAHF}})$ の FFV は加成性から予想される値を上回ることがわかった。このことから、BAHF の導入によって特異的な分子鎖パッキング阻害効果を生じることが示唆された。次に、作製した膜について気体透過測定を行った。一例として CO_2 透過係数 ($P(\text{CO}_2)$) と PBO(BAHF-OBC) ユニットのモル分率 (x_{BAHF}) との相関を Fig.1 に示す。 $400\text{-PBO}(x_{\text{BAHF}})$ の $P(\text{CO}_2)$ は、総じて加成性から予想される値を上回り、この際、 $P(\text{CO}_2)$ の増加は CO_2 拡散性の上昇に起因していた。このことから、 $P(\text{CO}_2)$ の増加は BAHF の導入に伴う FFV の増加によるものと言える。また、 $P(\text{CO}_2)$ の増加は、BAHF 導入量の多い領域 (高 x_{BAHF} 領域) で顕著であることが分かった。一方、 CO_2/CH_4 分離性 ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$) は、一般的な高分子系気体分離膜と同様の相反関係 [4] に従い、 $P(\text{CO}_2)$ の増加とともに $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ は低下する傾向を示したが、 x_{BAHF} が 20 mol% 以上の領域では、ほぼ一定の $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ 値を示し、PBO(BAHF-OBC) ユニットの CO_2/CH_4 分離特性が強く反映されることが示唆された。

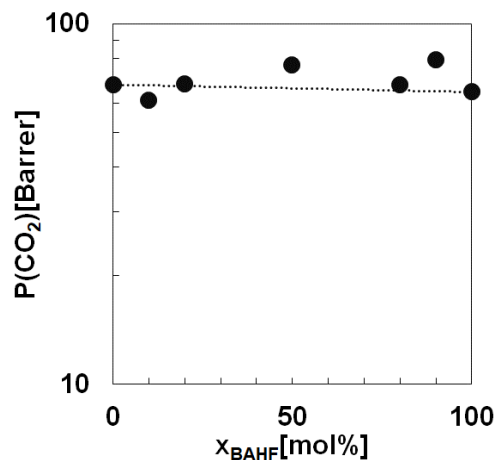


Fig.1 CO_2 permeability coefficients of $400\text{-PBO}(x_{\text{BAHF}})$ membranes plotted against the fraction of PBO(BAHF-OBC) unit (x_{BAHF}).

【参考文献】 [1] A. Kushwaha, M. E. Dose, Z. P. Smith, S. Luo, B. D. Freeman, R. Guo, *Polymer*, **78**, 81-93 (2015). [2] T. Suzuki, R. Akiyama, *Mater. Today Commun.*, **35**, 106120 (2023). [3] J. Y. Park, D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **125**, 23-39 (1997). [4] L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **320**, 390-400 (2008).