一般報文

(平成2年4月11日受理)

フッ素含有ポリイミド膜の気体選択透過性

山口大学工学部機能材料工学科 田中 一宏・喜多 英敏・岡本 健一

PERMEABILITY AND PERMSELECTIVITY OF GASES IN FLUORINATED POLYIMIDES

By Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, and Ken-ichi Okamoto

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University, Ube, Yamaguchi, 755 Japan

ABSTRACT: Permeability, solubility and diffusion coefficients [P , S , and $\bar{D}$ ($=P/S$)] of gases were measured at 35°C and 10 atm for a series of polyimides prepared from four acid dianhydrides and three diamines. The introduction of CF_3 groups decreased the packing density of polymer segments, resulting in a small increase in S and large increases in $\bar{D}$ and P . A roughly linear relationship was observed between $\ln \bar{D}_{\text{CO}_2}$ and the inverse of the fraction of "free space" (or expansion volume). The diffusivity selectivity was significantly different among the polyimides, while the solubility selectivity changed only slightly. For the CO_2/CH_4 system, polyimides having lower local segmental mobility tended to have higher diffusivity selectivity. The introduction of $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ linkages and/or CF_3 substituent groups was effective for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 separations, but not for H_2/CO and H_2/CH_4 separations, because in the latter cases a moderate increase in P_{H_2} was followed by significant decreases in $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$ and $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}$.

(Received April 11, 1990)

1. 緒 言

ポリイミドは、熱的及び化学的に安定で、機械的特性に優れており、工業用素材として広範囲な用途が期待されている。近年、気体分離膜としての利用が注目され、種々のポリイミドの化学及び物理構造とその膜の気体選択透過物性が興味を持たれている¹⁻⁷⁾。我々はこれまで、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(BPDA)より得られるポリイミドにおいて、熱処理により生成する凝集構造の変化¹⁾、ジアミン成分の化学構造の相違²⁾、そしてジアミン成分のパラ配向とメタ配向の相違³⁾が気体透過性に及ぼす影響について報告した。Kim 及び Stern らは、3,3',4,4'-ジフェニルヘキサフルオロイソプロピリデンテトラカルボン酸無水物(6FDA)あるいはフッ素含有ジアミンより得られるポリイミドのいくつかが高い透過性を示すことを報告している⁵⁻⁷⁾。

本研究では、化学構造が系統的に異なる4種類の酸無水物と3種類のジアミンより合成したフッ素含有ポリイミド膜への6種類の気体の溶解度及び透過係数を測定し、主鎖へのヘキサフルオロイソプロピリデン

($-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)結合の導入、側鎖への CF_3 基の導入、及び酸無水物の化学構造の相違が気体の透過・選択性に及ぼす影響について検討した。

2. 実 験

本研究で用いた酸無水物は、ピロメリット酸無水物(PMDA)、BPDA、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物(BTDA)、及び6FDAの4種類である。一方、ジアミンとしては、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(BAPHF)、及び2,2-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(BATPHF)の3種類を用いた。得られたポリイミドの化学構造を図1に示す。

窒素気流中、室温において、ジメチルアセトアミド(DMAc)のジアミン溶液に等モル量の酸無水物をゆっくり加え(固体分20wt%)、約3時間攪拌して、前駆体のポリアミド酸の溶液を得た。PMDA、BPDA、及びBTDA系ポリイミドの場合は、ポリアミド酸溶液を10~15wt%に希釈し、浮遊物をろ別した後、80°Cにおいて

Fig. 1. Chemical structure of polyimides used in this study.

ガラス板上にキャスト製膜した。膜は水中で素早く剝離した後、65°Cにおいて2時間真空乾燥し、200°Cにおいて20時間熱イミド化及び真空乾燥を行った。6FDA系ポリイミドの場合は、ポリアミド酸溶液を10wt%に希釈後、4倍モル量の無水酢酸とトリエチルアミンを加え、室温で1時間、そして50°Cで2時間攪拌して化学イミド化し、溶液をメタノール中に注いでポリマーを沈澱させ、メタノールで数回洗浄した後、乾燥した。得られたポリイミドを再びDMAcに溶かし(10~15wt%)、浮遊物をろ別した後、80°Cにおいてガラス板上にキャスト製膜した。膜は水中で剝離した後、65°Cで2時間及び

200°Cにおいて20時間真空乾燥した。

膜のキャラクタリゼーションは前報¹⁾と同じ装置と方法で行った。試料の密度はヨウ化カリウム水溶液を用いた浮遊法により測定した。測定精度は $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$ と見積られた。調べた気体は、 H_2 , CO_2 , O_2 , CO , N_2 , CH_4 の6種類で、いずれも純度99.9%以上のものを用いた。透過係数 P は高真空法¹⁾を用いて、2枚以上の膜について測定した。各気体の平衡収着量はDual-Volume型の定容法装置²⁾を用いて測定し、溶解度係数は収着量を平衡圧力で割ることにより求めた。ガラス状高分子における気体の透過係数と溶解度係数は上流側のペネトラント圧力に依存し、その挙動は2元収着・移動モデルにより記述できることが知られている。ガラス状高分子の気体収着・透過特性の詳細な解析は、2元モデルによる検討が必要である。いくつかのポリイミド膜について調べた結果、10 atmと20 atmにおける P 値の差は、 CO_2 で約10%、 CO_2 以外のガスで5%以下であった。 N_2 の2 atmと10 atmにおける P 値の差は約3%程度であった。 H_2 分離及び CO_2 分離は、工業的には、10 atm以上の高い圧力において操作される。一方、 O_2/N_2 分離は、通常、常圧に近い低い圧力において操作される。本研究の目的はポリイミド膜の化学構造の相違がその気体透過・選択性に及ぼす影響を調べることである。それゆえ、本研究では、各ポリイミド膜の各気体に対して、上流側ペネトラント圧力への依存性が比較的小さい10 atm(O_2 のみ2 atm)における透過係数 P と溶解度係数 S を、35°Cにおいて測定した。濃度平均拡散係数 $\bar{D}$ は P/S により算出した。

Table 1 Characterization of Polyimide Films^{a)}

Polyimide	Code no.	$[\eta]$ [dl g ⁻¹]	T_g [°C]	Density [g cm ⁻³]	ν_f [-]	δ [(J cm ⁻³) ^{1/2}]	[F]	[-CO-] [10 ⁻³ mol cm ⁻³]	[-O-] [10 ⁻³ mol cm ⁻³]
PMDA-ODA	1D	2.63	(420)	1.395	0.129	34.6	0	14.6	3.6
PMDA-BAPHF	1A	0.99	302	1.408	0.165	26.9	12	8.0	4.0
PMDA-BATPHF	1O	0.48	253	1.474	0.182	24.7	21	7.0	3.5
BPDA-ODA	2D	—	270	1.366	0.121	32.3	0	11.9	3.0
BPDA-BAPHF	2A	1.79	244	1.387	0.158	26.6	11	7.1	3.6
BPDA-BATPHF	2O	0.53	223	1.443	0.177	24.7	19	6.3	3.2
BTDA-ODA	3D	1.25	253	1.374	0.124	32.7	0	14.1	2.8
BTDA-BAPHF	3A	1.54	232	1.384	0.163	27.0	10	8.6	3.4
BTDA-BATPHF	3O	0.73	220	1.457	0.170	25.2	19	7.7	3.1
6FDA-ODA	4D	2.04	299	1.432	0.165	27.2	14	9.4	2.4
6FDA-BAPHF	4A	0.54	243	1.429	0.181	24.3	19	6.2	3.1
6FDA-BATPHF	4O	0.71	234	1.484	0.190	23.0	25	5.6	2.8

a) $[\eta]$ is inherent viscosity of polyimide (6FDA-based polyimides) or of polyamide acid (other polyimides) measured at 35°C in 0.5 wt% DMAc solution.

収着量測定の精度は、ブランク実験結果から $\pm 3 \times 10^{-4} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{polymer} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ 程度と見積られた。これは、溶解度の小さな H_2 の場合、その最小値の $\pm 30\%$ の大きさであり、 S_{H_2} に関する詳細な検討はできなかった。透過係数の精度は $\pm 3\%$ 程度と見積られた。

3. 結果と考察

3.1 キャラクタリゼーション

本研究で用いたポリイミドのキャラクタリゼーション結果を表 1 に示す。フリースペース分率 V_f は $(V_T - V_0)/V_T$ として計算した。ここで V_T 及び V_0 は、それぞれ室温及び 0 K における高分子のモル比容積である。 V_0 は、Bondi により報告された原子団寄与法⁹⁾により算出した van der Waals 体積の 1.3 倍とした¹⁰⁾。この V_f は膨張体積の分率に相当し¹¹⁾、本研究では、高分子鎖の充填のしやすさの尺度として用いた。溶解度パラメータ δ は van Krevelen により報告された原子団寄与法¹²⁾により算出した。分子鎖中のフッ素原子、カルボニル基、及びエーテル結合の含有濃度も表中に示した。広角 X 線回折スペクトルよりいずれのポリイミドも無定形構造であることがわかった。

ジアミン成分が ODA から BAPHF に変わると、易動性のエーテル(—O—)結合の割合が増すため、 T_g は低下した。BATPHF は、側鎖として CF_3 基が導入されたことによるフェニル環の運動性の低下のため、BAPHF に比べて高い T_g を示すと予測されたが、実際には低かった。局所的なフェニル環のねじれ運動性の低下の効果よ

りは、側鎖 CF_3 基がフェニル環の 2 位にのみ置換したことによる対称性の消失の効果の方が T_g への影響が大きく、 T_g が低下したと考えられる。分子鎖に導入された CF_3 基は、 δ 値の低下からも明らかに分子鎖間の相互作用を弱め、かつ、そのかさ高さのため分子鎖のバ

Table 2 Permeability, Diffusion and Solubility Coefficients and Permeability Ratios for H_2/CO and H_2/CH_4 Systems in Polyimides at 35°C and 10 atm^{a)}

Polyimide	P_{H_2}	P_{CO}	$\bar{D}_{\text{CO}}$	S_{CO}	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CH}_4}$
PMDA-ODA	10.6	0.270	0.42	6.5	39	110
PMDA-BAPHF	34.3	1.48	2.4	6.3	23	54
PMDA-BATPHF	50.4	2.10	2.7	7.7	24	54
BPDA-ODA	3.68	0.036	—	—	100	370
BPDA-BAPHF	17.3	0.405	0.59	6.8	43	120
BPDA-BATPHF	30.6	0.768	1.1	7.3	40	110
BTDA-ODA	—	—	—	—	—	—
BTDA-BAPHF	16.1	0.313	0.58	5.4	51	150
BTDA-BATPHF	24.6	0.549	0.76	7.2	45	130
6FDA-ODA	40.7	1.16	1.4	8.1	35	120
6FDA-BAPHF	47.4	1.51	2.3	6.5	31	91
6FDA-BATPHF	55.4	1.82	1.9	9.4	30	79

a) P , $\bar{D}$ and S are in $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$, $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectively. For all polyimides, $\bar{D}_{\text{H}_2}$ is in the range of $0.5-3 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and S_{H_2} is in the range of $2-3 \times 10^{-3} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$.

Table 3 Permeability, Diffusion and Solubility Coefficients and the Coefficient Ratios for CO_2/CH_4 System in Polyimides at 35°C and 10 atm^{a)}

Polyimides	P_{CO_2}	$\bar{D}_{\text{CO}_2}$	S_{CO_2}	P_{CH_4}	$\bar{D}_{\text{CH}_4}$	S_{CH_4}	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$	$\bar{D}_{\text{CO}_2}/\bar{D}_{\text{CH}_4}$	$S_{\text{CO}_2}/S_{\text{CH}_4}$
PMDA-ODA	3.55	0.80	45	0.0937	0.079	12	38	10	3.8
PMDA-BAPHF	17.6	4.1	43	0.638	0.51	13	28	8.1	3.4
PMDA-BATPHF	24.6	5.3	47	0.937	0.69	14	26	7.7	3.4
BPDA-ODA	0.642	0.18	36	0.0099	0.011	9.5	65	16	3.8
BPDA-BAPHF	4.96	1.4	35	0.145	0.12	12	34	12	3.0
BPDA-BATPHF	9.15	2.4	39	0.279	0.23	12	33	10	3.2
BTDA-ODA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BTDA-BAPHF	4.37	1.2	36	0.105	0.10	10	42	12	3.5
BTDA-BATPHF	6.94	1.8	38	0.185	0.16	12	37	12	3.2
6FDA-ODA	16.7	3.1	54	0.341	0.22	16	49	14	3.4
6FDA-BAPHF	19.1	4.2	45	0.520	0.40	13	37	11	3.4
6FDA-BATPHF	22.8	5.7	40	0.703	0.49	14	32	12	2.8

a) P , $\bar{D}$ and S are in $10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$, $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{cm}^3(\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectively.

Table 4 Permeability, Diffusion and Solubility Coefficients and the Coefficient Ratios for O_2/N_2 System in Polyimides at 35°C and 2 atm for O_2 and 10 atm for N_2 ^{a)}

Polyimides	P_{O_2}	$\bar{D}_{O_2}$	S_{O_2}	P_{N_2}	$\bar{D}_{N_2}$	S_{N_2}	P_{O_2}/P_{N_2}	$\bar{D}_{O_2}/\bar{D}_{N_2}$	S_{O_2}/S_{N_2} ^{b)}
PMDA-ODA	0.825	1.0	8.1	0.145	0.32	4.5	5.7	4.4	1.3
PMDA-BAPHF	4.98	6.7	7.4	0.943	2.1	4.6	5.3	3.8	1.4
PMDA-BATPHF	7.06	7.8	9.0	1.50	2.5	6.1	4.7	3.5	1.3
BPDA-ODA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BPDA-BAPHF	1.54	2.0	7.6	0.245	0.44	5.5	6.3	5.0	1.3
BPDA-BATPHF	3.11	4.0	7.7	0.563	0.93	6.0	5.5	4.4	1.3
BTDA-ODA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BTDA-BAPHF	1.14	1.9	6.0	0.195	0.57	3.9	5.9	4.4	1.3
BTDA-BATPHF	2.17	2.7	8.1	0.370	0.63	5.9	5.9	4.6	1.3
6FDA-ODA	3.88	3.4	12	0.733	1.1	6.6	5.3	4.0	1.3
6FDA-BAPHF	5.13	6.0	8.5	0.981	2.0	4.8	5.2	3.6	1.5
6FDA-BATPHF	6.50	6.1	11	1.30	1.6	8.0	5.0	4.2	1.2

a) P , $\bar{D}$ and S are in $10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$, $10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm}^{-3} \text{cmHg}^{-1}$, respectively; b) measured at 10 atm.

ッキングを阻害する。その結果として、フッ素含有量の増加にともない V_f が大きくなったと考えられる。

3.2 透過及び分離特性

表2～4に H_2/CH_4 , H_2/CO , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 系の透過及び分離特性値をまとめた。いずれのポリイミドにおいても、凝縮性の気体ほど S が大きく、低分子液体やゴム状高分子への気体の溶解において報告されているのと同様^{13,14)}, $\ln S$ は気体のレナード-ジョンス力定数 ϵ/κ の増加と共に直線的に増加した。

V_f の大きなポリイミドほど大きな S 値を持つ傾向がみられた。 CO_2 の S 値はカルボニル基濃度の増加とともに若干増加する傾向が見られ、 CO_2 とカルボニル基との親和性のあることが示唆された。本研究で調べたポリイミドの間で S 値は、1.5～2.0倍変化した。 O_2 と N_2 の溶解度係数比 S_{O_2}/S_{N_2} は調べたポリイミドの間で1.3～1.5とほぼ一定であった。 CO_2 と CH_4 の S 比はカルボニル基濃度の増加に伴い増加する傾向がみられたが、その変化は最大でも35%程度と小さかった。いくつかのガラス状高分子に対して報告されているような、 S 比のカルボニル基及びスルホニル基濃度の増加に伴う大きな増加¹⁵⁾ は見られなかった。

図2に CO_2 の $\bar{D}$ の V_f 依存性を示す。前報¹⁶⁾でまとめた他のガラス状高分子のデータも合わせて示した。本研究で調べたポリイミドを含めて、 V_f の大きい高分子ほど大きな $\bar{D}$ 値を持つ傾向があった。他の気体についても同様であった。本研究で調べたポリイミド間で $\bar{D}$ は45倍変化しており、ポリイミド間での P 値の差は、主と

して拡散係数の差によっていた。

図3に H_2/CH_4 , H_2/CO , CO_2/CH_4 , O_2/N_2 系の各 P 比を高透過成分の P に対してプロットした。6FDA-ODA, 6FDA-BAPHF, 及び PMDA-BAPHF ポリイミドの P 及び P 比の値は、Stern らの報告値⁷⁾ とほぼ

Fig. 2. Relationship between $\bar{D}_{CO_2}$ (35°C, 10 atm) and V_f . ●, Polyimides, used in this study; □, the data for glassy polymers quoted from Table 4 in ref. 16.

Fig. 3. Plots of P ratios versus P of high permeate gas at 35°C and 10 atm for H_2/CH_4 , H_2/CO , CO_2/CH_4 , and O_2/N_2 systems. ∇ , ∇ , and $\blacktriangledown$, PMDA-based polyimides; $\square$, $\square$, and $\blacksquare$, BPDA-based polyimides; $\triangle$, $\triangle$, and $\blacktriangle$, BTDA-based polyimides; and $\circ$, $\circ$, and $\bullet$, 6FDA-based polyimides. Open, semi-open, and closed symbols are for ODA, BAPHF, and BATPHF, respectively.

同じであった。PMDA-ODA の値は大きく異なっていたが、このポリイミドはイミド化条件により凝集構造が異なるため^{17,18)}、製膜条件が異なることによる差と考えられる。いずれの系においても P の大きいポリイミドほど P 比が小さい傾向がみられる。 CO_2/CH_4 、 O_2/N_2 系に比べて透過分子径の差が大きい H_2/CO_2 、 H_2/CH_4 系の方が P の増加に伴う P 比の減少割合が大きい。ポリイミド間での P 比の差は拡散選択性の差によるものであった。

拡散係数及び拡散係数比の大きさを支配する因子として、分子鎖の充填密度と分子鎖の局所運動性が考えられる。 V_f は、分子鎖の平均的な充填密度の尺度である。充填密度が小さくなる即ち V_f が大きくなると、分子鎖間隙が大きくなり拡散係数は増加し、一方、透過分子の大きさや形状の差に基づく拡散選択性は減少する。ガラス状態においても分子鎖の局所的な運動は許されており、これにより局所的な分子鎖間隙は時間的に変動する。平

均的な分子鎖間隙が同じでも、分子鎖の局所運動性が高い場合、分子径の比較的大きな透過分子も通れるような比較的大きな間隙が瞬間的に生じることができ、局所運動性の低い場合に比べて、拡散選択性が小さいと考えられる。

図 4 に CO_2/CH_4 及び O_2/N_2 系の $\bar{D}$ 比の V_f 依存性を示す。 CO_2/CH_4 系において、同じ酸無水物のポリイミドを比べた場合、 V_f が大きくなるに従い $\bar{D}$ 比は減少する傾向にあった。酸無水物の間で比較すると $\bar{D}$ 比の大きさは、6FDA > BPDA $\approx$ BTDA > PMDA の順であった。PMDA 系ポリイミドは酸無水物部分が剛直な平面構造であるため分子鎖の均質な充填が起りにくく、そのため拡散選択性が低くなるような、分子鎖間隙の比較的大きな部分が局所的に存在するためではないかと推測される。 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 結合に隣接するフェニル環のねじれ運動が制限されていることが指摘されている^{5,19)}。また、エーテル結合に隣接するフェニル環の局所運動性は高い

Fig. 4. Relationship between $\bar{D}$ ratios and V_f for CO_2/CH_4 and O_2/N_2 systems at 35°C and 10 atm. The symbols are the same as shown in Fig. 3.

と考えられている⁵⁾。6FDA系ポリイミドの拡散選択性がBPDA及びBTDA系ポリイミドよりも大きいのは、酸無水物部分の局所的な運動性が、ビフェニル構造やベンゾフェノン構造に比べて低いこと、さらに、6FDA系ポリイミドの方がエーテル結合の含有濃度が低いため、と考えられる。 O_2/N_2 系においては、 $\bar{D}$ 比の V_f 依存性は小さく、その酸無水物間での差も CO_2/CH_4 系に比べて小さかった。 O_2/N_2 は、分子径の大きさの差が小さく、分子の形も似ているため、 V_f の変化あるいは分子鎖の局所的な運動性の変化が両分子の $\bar{D}$ の大きさに及ぼす影響にあまり差がないためと考えられる。

図3の CO_2/CH_4 系において、主鎖に $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合のみを導入するBPDA-ODAから6FDA-ODAへの変化に伴い、 P_{CO_2} は大きく増加し、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ の減少は小さかった。 CF_3 基の導入による V_f の増加に伴う $\bar{D}$ の増加が P_{CO_2} を増加させ、一方、 V_f の増加による $\bar{D}$ 比の減少に対して $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合回りの局所運動性の低いことが $\bar{D}$ 比を増加させる因子として作用し、 P 比の減少が低く抑えられたと考えられる。PMDA-ODAから6FDA-ODAへの変化においては、このことに加えて、さらに、PMDAが持つ分子鎖の均質充填に対して不利な剛直さが消失することが、 $\bar{D}$ 比を増加させる因子として作用

し、 V_f の増加にかかわらず P 比は増加したと考えられる。主鎖への $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合の導入は、 CO_2/CH_4 系の透過・選択性の向上に、非常に有効であることがわかった。 CO_2 と CH_4 の分子径の差はあまり大きくないが、分子の形状に差があり、このことが、それぞれの拡散係数の V_f 依存性と分子鎖の局所運動性への依存性に差を生じさせているものと考えられる。ジアミン成分をODAからBAPHFへ変化させた場合、 P_{CO_2} が増加し、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ は減少した。 CF_3 基の導入による V_f の増加が $\bar{D}_{\text{CO}_2}$ を増加させ、 $\bar{D}_{\text{CO}_2}/\bar{D}_{\text{CH}_4}$ を減少させた。このとき、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合導入と同時にエーテル結合が導入されており、この回りの局所運動性が高いことも $\bar{D}$ 比を減少させる因子として作用していると考えられる。6FDA系ポリイミドの P_{CO_2} の増加はPMDA及びBPDA系ポリイミドに比べてかなり小さかった。6FDA-ODAポリイミドは酸無水物部分に CF_3 基を含み V_f が比較的大きく、そのジアミンをBAPHFに変えてさらに CF_3 基を導入しても V_f の増加が小さく $\bar{D}_{\text{CO}_2}$ の増加が小さいからである。しかし、 V_f の増加量が小さいにもかかわらず、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ の減少量は比較的大きかった。この P 比の減少は、エーテル結合濃度の増加による $\bar{D}_{\text{CO}_2}/\bar{D}_{\text{CH}_4}$ の低下によるものと考えられる。ジアミン成分をBAPHFからBATPHFに変化させた場合、いずれの酸成分においても P_{CO_2} 及び $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ の変化は比較的小さかった。すでに CF_3 基を含み比較的大きな V_f を有しているポリイミドに、さらに、 CF_3 を追加しても、 V_f はあまり大きくならないためである。この変化の場合、ODAからBAPHFへの変化に比べて、 P_{CO_2} の増加に伴う $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ の減少割合が比較的小さい。フェニル環の側鎖に導入した CF_3 基の立体障害から予測される、そのフェニル環の局所的なねじれ運動性の低下が、 $\bar{D}_{\text{CO}_2}/\bar{D}_{\text{CH}_4}$ を増加させる因子として作用しているものとみられる。

図3に示すように、分子径の差の大きな H_2/CH_4 及び H_2/CO 系においては、 CO_2/CH_4 系に比べて、 CF_3 基の導入による V_f の増加に伴う P_{H_2} の増加は P_{CO_2} に比べてかなり小さく、一方、 P 比の減少はかなり大きい。これは、分子径の小さい H_2 の $\bar{D}$ の V_f 依存性が小さいこと、及び、分子径の差が大きいため $\bar{D}$ 比の V_f 依存性が大きく、これに比べて局所運動性の低下による $\bar{D}$ 比の増加の効果が小さいためと考えられる。従って、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ -結合あるいは CF_3 基の導入は H_2/CH_4 及び H_2/CO 系の透過・選択性の向上に対してはあまり有効ではない。

O_2/N_2 系において、今回調べたポリイミドの P 比の P に対するプロットは、図3に示すように、ほぼ同一直線上にあった。分子径及び分子の形状の差が小さいため、

P_1 の変化あるいは局所運動性の変化による $\bar{D}$ の変化量が O_2 と N_2 とで同程度であるため、いずれの化学構造の変化においても、 P の変化量に対する P 比の変化の割合はほぼ同じであったためである。 P 比の減少量は比較的小さいので、 $-C(CF_3)_2$ -結合あるいは CF_3 基を導入することは O_2/N_2 系においても有効である。

4. 結 論

本研究で調べたポリイミドの溶解度及び溶解度係数比の差は小さく、これらの透過係数及び透過係数比の大きさに対して、拡散係数及び拡散係数比の大きさが支配的であった。 CF_3 基の導入は、その立体障害と弱い分子間相互作用のためポリイミドの P_1 を増加させる。この結果、拡散係数は増加し拡散選択性は減少する。 $-C(CF_3)_2$ -結合あるいはフェニル環上への側鎖 CF_3 基の導入は、上記のように分子鎖の充填を阻害すると同時に、分子鎖の局所的な運動を抑制するようである。 CO_2/CH_4 系においては、後者の効果が、 P_1 の増加に伴う拡散選択性の減少を低く抑えた。 $-C(CF_3)_2$ -結合あるいは CF_3 基の導入は、 CO_2/CH_4 系の透過・選択性の向上に非常に有効であった。エーテル結合に隣接するフェニル環の高い局所運動性のため、エーテル結合濃度の増加は選択性を低下させた。PMDA 系ポリイミドの拡散選択性は低かった。 $-C(CF_3)_2$ -結合あるいは CF_3 基の導入は、 O_2/N_2 系の透過・選択性の向上に対しても有効であったが、 H_2/CH_4 及び H_2/CO 系においては、拡散選択性の低下が大きく、あまり有効でなかった。

付記

フッ素系モノマー試料を御提供頂いたセントラル硝子(株)に感謝致します。

文 献

- 1) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *Polymer J.*, **21**, 127 (1989)
- 2) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *J. Membr. Sci.*, **47**, 203 (1989)
- 3) K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *Polym. J.*, **22**, 381 (1990)
- 4) K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *J. Membr. Sci.*, **35**, 217 (1988)
- 5) T. H. Kim, W. J. Koros, G. R. Husk, and K. C. O'Brien, *J. Membr. Sci.*, **37**, 45 (1988)
- 6) T. H. Kim, W. J. Koros, and G. R. Husk, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1611 (1988)
- 7) S. A. Stern, Y. Mi, H. Yamamoto, and A. K. St. Clair, *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, **27**, 1887 (1989)
- 8) 田中一宏, 余越 修, 喜多英敏, 岡本健一, 山口大学工学部研究報告書, **38**, 277 (1988)
- 9) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964); A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Gases", John Wiley & Sons, New York, p. 450 (1968)
- 10) D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, p. 65 (1976)
- 11) R. N. Haward, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C4**, 191 (1970)
- 12) Ref. 10, p. 129
- 13) J. E. Jolley and J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1050 (1958)
- 14) A. S. Michaels and H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393 (1961)
- 15) W. J. Koros, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1611 (1985)
- 16) K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 2621 (1989)
- 17) K. C. O'Brien, W. J. Koros, and G. R. Husk, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 211 (1987)
- 18) K. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **27**, 1221 (1989)
- 19) M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **46**, 93 (1989)