ポリ (1-トリメチルシリル-1-プロピン) の紫外線照射下 および未照射状態での臭素化反応とそれらの膜の 気体透過特性

永井一清^{*1}・樋口亜紺^{*2}・仲川 勤^{*3}

^{*1} ノースカロライナ州立大学工学部化学工学科 Box 7905, Raleigh, NC 27695-7905, USA

^{*2} 成蹊大学工学部工業化学科 ☎ 180-8633 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

^{*3} 明治大学理工学部工業化学科 ☎ 214-0033 神奈川県川崎市多摩区東三田 1-1-1

Bromination of Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) Films with and without Ultraviolet Irradiation and Gas Permeation Properties of Brominated Films

Kazukiyo Nagai^{*1}, Akon Higuchi^{*2}, and Tsutomu Nakagawa^{*3}

^{*1} Department of Chemical Engineering, North Carolina State University,
Box 7905, Raleigh, NC 27695-7905, USA

^{*2} Department of Industrial Chemistry, Seikei University,
3-1 Kichijoji Kitamachi 3, Musashino, Tokyo 180-8633, Japan

^{*3} Department of Industrial Chemistry, Meiji University,
Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214-0033, Japan

Bromination of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PMSP] films were performed with and without ultraviolet (UV) irradiation. Bromine atoms were added to carbon-carbon double bonds on the chain backbone of PMSP without UV irradiation. In the case of bromination with UV irradiation, removal of trimethylsilyl groups and oxidation occurred on the UV-irradiated side of the polymer film, while the non-irradiated side had the same structure as that of films brominated without UV irradiation. As bromine content in the polymer increases, the gas permeability decreases. The reduction in gas permeability is dependent on a decrease in gas diffusivity. Unlike conventional glassy polymers, PMSP and brominated PMSP films do not exhibit decreasing gas permeabilities with increasing penetrant size. For example, permeability coefficients of hydrocarbons in these films increase as hydrocarbon penetrant size increases. No difference between the gas permeabilities of irradiated and non-irradiated films is observed. As bromine content increases, the activation energies of permeation (E_p) increase because of higher activation energies of diffusion (E_D). However, the activation energies of permeation decrease with increasing critical temperature (T_c) of the penetrants as a result of a decrease in the heat of solution (ΔH_s). No difference between the activation energies of permeation for irradiated and non-irradiated films is observed.

Key words : poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/bromination/ultraviolet irradiation/gas permeability/temperature dependence

1. 緒 言

現在、最高の気体透過係数を有する高分子であるポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)(PM-SP)は、その高い気体透過特性が報告¹⁾されてからすでに15年経過している。しかし気体透過性の経時変化と低い分離特性という問題点を有するゆえに、今だ実用化の成功例はない²⁾。

著者らは、このPMSPの気体透過性の安定化と気体分離性の向上を目的として、種々の研究を行ってきている³⁾。その中の一つに、PMSPの臭素化膜の研究がある^{4, 5)}。PMSPを膜の状態で、室温で臭素水に浸漬処理する事により臭素化膜を得ることができた。この臭素化により、気体透過性の劣化を抑制する事ができ、かつ気体分離性の向上も観察された。

本研究では、この臭素化の反応性を高める事を目的として、臭素化処理過程で紫外線照射を施した。本報では、これらの紫外線照射下の臭素化膜と、未照射の臭素化膜の気体透過特性の比較検討について報告する。また未照射状態での臭素化膜においても、今回新たに気体透過特性(気体透過係数、拡散係数、溶解度係数およびそれらの活性化エネルギー)と気体の特性(臨界体積と臨界温度)との関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 PMSP 膜の調製

PMSPは、先に使用したサンプルをそのまま使用した^{4, 5)}。PMSPの製膜も先に報告した方法^{4, 5)}と同様にして行った。まず、PMSPのトルエン溶液を調製し、水平なガラスシャーレ上にキャストした。十日前後で溶剤を蒸発させ、その後、微量の残存溶剤を取り除くため真空乾燥した。フィルムを剝離後、経時変化による劣化を防ぐために、使用直前までメタノール中に浸漬保存しておいた。

2.2 臭素化 PMSP 膜の調製

紫外線未照射状態でのPMSP膜の臭素化は、

前報^{4, 5)}に従って行った。まず、メタノール中に浸漬保存してあるPMSP膜を24時間真空乾燥した。このフィルムを暗所にて、臭素濃度が1~2%の臭素水中に所定時間浸漬させることにより臭素化反応を行った。

また、紫外線照射下での臭素化反応は、上述の臭素水中にフィルムを浸漬させている過程で、40 W 低圧水銀灯を19 cmの距離から照射する事により行った。

臭素化率は、燃焼フラスコ法により決定した。本報の反応条件において、臭素化率は最大20 wt%であった。また、臭素化率15 wt%以上の臭素化膜は脆かったため、それより低い臭素化率の臭素化膜に対して気体透過測定を行った。

フィルムの表面構造は、パーキンエルマー社製FTIR 1800を用いてATR法(KRS-5, 入射角度: 45°)により測定した。

2.3 気体透過測定

気体透過測定は、前報^{4, 5)}に従い低真空法気体透過装置を用い、供給圧約20 cmHg, 測定温度30°Cから60°Cの間にて行った。測定にはヘリウム、水素、重水素、酸素、窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、プロパン及びプロピレンを使用した。

3. 結果と考察

3.1 臭素化膜の構造

前報^{4, 5)}にて、未照射状態での臭素化反応により、次の構造が優先的に生成した事を報告した。

PMSPのガラス転移温度は、200°C以上であるが、臭素化膜には70~80°Cにガラス転移点が観察された^{4, 5)}。これは、臭素の付加反応により主鎖の二重結合が開裂して生成した単結合に起因した転移であった^{4, 5)}。この未照射状態での臭素化は、膜厚方向に均一に進行した^{4, 5)}。

Fig. 1 ATR-FT-IR spectra of (a) non-UV-irradiated surface and (b) UV-irradiated surface of brominated PMSP (Br: 15 wt%) film.

今回、行った紫外線照射下での臭素化膜の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。照射は膜の片面のみに対して行った。未照射面と比較して、照射面側に著しい構造変化が観察された。この事より、紫外線照射下での臭素化は、未照射状態と異なり、膜厚方向に不均一に進行していた。特に、照射面側では、炭素炭素二重結合 (1560 cm^{-1}) とトリメチルシリル基 (1246 cm^{-1}) のピークが減少し、カルボニル基 ($1800\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)、シロキサン結合 (1100 cm^{-1} 付近)、そして炭素臭素結合 (700 cm^{-1} 付近) に起因するピークが生成した。一方、未照射面は上述した紫外線未照射条件での臭素化膜と同様な構造を示した。また、紫外線照射膜においても、未照射膜と同様に $70\sim 80^\circ\text{C}$ にガラス転移点が観察された。

3.2 臭素含有量の影響

Fig. 2 に、臭素化膜の臭素含有量と 30°C の二酸化炭素の透過係数との関係を示す。PMSP および臭素化膜は、膜厚が各々 $450\text{ }\mu\text{m}$ および $200\text{ }\mu\text{m}$ 前後のフィルムを実験に供した。今回使用した臭素化膜では、経時変化は観察されなかった。紫外線照射下で調製した臭素化膜は、先に述べた様に膜厚方向に不均一（非対称）であるため、拡散係数と溶解度係数は求めなかった。また、照射面側を気体の供給側に向けてセットして透過実験

Fig. 2 Effect of bromine content on the permeability coefficients of carbon dioxide (CO_2) in brominated PMSP films at 30°C .

を行った。

この図から明らかな様に、臭素含有量の増加に伴い、気体透過性は減少した。臭素 15 wt% の含有で、二酸化炭素の透過係数は約 1 桁減少した。今回の臭素化条件では、紫外線照射の有無は気体透過係数に影響を与えておらず、紫外線照射膜と未照射膜の間に顕著な違いは観察されなかった。また今回使用したその他の気体に対しても、二酸化炭素と同様の傾向が得られた。

Fig. 3 に、気体透過係数、拡散係数および溶解度係数と気体の臨界体積との関係を示す。臭素化膜は、気体の分子サイズ、すなわち気体の臨界体積に対して PMSP と同様な気体透過挙動を示した。

ポリスルホンの様な一般のガラス状高分子は、気体分子が大きくなるにつれて、気体透過係数は減少していく事が知られている⁶⁾。逆に、イソプレングムの様なゴム状高分子は、分子サイズが増加するにつれて、気体透過係数は増加していく⁶⁾。しかしながら、ガラス状態である PMSP と臭素化膜は、一般のガラス状高分子の様に気体分子が大きくなるにつれて気体透過係数は減少しなかった。炭化水素類に関しては、むしろゴム状高分子の様に分子サイズが増加するにつれて透過係数は増加した。

気体の拡散係数と臨界体積との関係から明らかな様に、気体分子が大きくなるにつれて拡散係数は減少した。また、溶解度係数は臨界体積が大きくなるにつれて増加した。炭化水素類において、

Fig. 3 (a) Gas permeability coefficients, (b) gas diffusion coefficients, and (c) gas solubility coefficients for various gases in brominated PMSP films as a function of critical volume (V_c) of the penetrants at 30°C.

分子サイズの増加と共に、一般のガラス状高分子と逆に気体透過係数が増加する傾向を示した事は、一般のガラス状高分子^{6, 7)}と比較して、気体分子サイズの増加に伴う拡散係数の減少が少なく、かつ炭化水素類の高い溶解性を有していた事に起因していたためと考察した。

また、臭素含有量が増加するにつれて拡散係数は減少した。そして、PMSPと臭素化膜で各気体の溶解度係数に違いが観察されなかった事より、Fig. 2で二酸化炭素の例にて述べたが、臭素含有量の増加に伴う種々の気体の透過性の減少

Fig. 4 Gas solubility coefficients for various gases in brominated PMSP films as a function of critical temperature (T_c) of the penetrants at 30°C.

Fig. 5 Effect of bromine content on the activation energy of permeation (E_p) for carbon dioxide (CO₂) in brominated PMSP films.

は、拡散性の減少に依存していた事が明らかとなった。

この溶解度係数を、気体の凝縮性を表す臨界温度に対してプロットしたのが、Fig. 4である。一般に、気体の凝縮性が増加するにつれて高分子への溶解性は増加する^{6, 7)}。炭化水素類において、臨界温度の増加、すなわち気体の凝縮性が増加するにつれて系統的に溶解度係数は増加した。また、PMSPと臭素化膜で各気体の溶解度係数に違いは観察されなかった。

また、二酸化炭素だけ他の気体の特性から予想される溶解特性からの極端に外れていた。二酸化炭素は極性を持ち、分子サイズのわりに凝縮性が高い。それ故、Fig. 3(c)では、分子サイズに比べて高い溶解性を示したものと推察した。しかし、PMSPと臭素化膜は極性が小さいため、二酸化

Fig. 6 (a) Activation energies of permeation (E_p), (b) activation energies of diffusion (E_d), and (c) heats of solution (ΔH_s) for various gases in brominated PM-SP films as a function of critical temperature (T_c) of the penetrants.

炭素よりも、極性の小さい炭化水素との親和性が高く、Fig. 4 では、二酸化炭素は同程度の臨界温度を有する炭化水素類よりも低い溶解性を示したものと考察した。

3.3 温度依存性

前報^{4, 5)}にて、水素、酸素、窒素、二酸化炭素およびメタンの5種類の気体において紫外線未照射膜の気体透過係数の温度依存性について報告した。未照射膜は、臭素化により70~80°Cに新た

Fig. 7 Activation energies of diffusion (E_d) for various gases in brominated PM-SP films as a function of kinetic diameter of the penetrants.

にガラス転移点を有していた^{4, 5)}。この温度付近において気体透過係数の温度依存性は変化した^{4, 5)}。すなわち、ガラス転移温度より高い温度範囲の透過の活性化エネルギー値は、低い温度範囲の値よりも高い値を示した^{4, 5)}。これは、主に拡散の活性化エネルギーの増加に依存していた^{4, 5)}。本報では、紫外線照射の影響とその他の気体について、ガラス転移温度より低い温度範囲で検討した結果について述べる。

Fig. 5 に、臭素化膜の臭素含有量と、二酸化炭素の見かけの透過の活性化エネルギー (E_p) との関係を示す。臭素含有量が増加するにつれて、 E_p は増加した。今回の臭素化条件では、紫外線照射の有無は E_p に影響を与えておらず、紫外線照射下と未照射状態で調製した臭素化膜の間に顕著な違いは観察されなかった。

非多孔質高分子膜の E_p は通常正の値を示す⁸⁾。しかしながら PMSP は、負の値を示している⁸⁾。PMSP の負の E_p は、正の E_d を有し活性拡散を示しているが、それ以上に ΔH_s の値が小さい ($|E_d|/|\Delta H_s| < 1$) ためである⁸⁾。

Fig. 6 に、気体の凝縮性を表わす臨界温度と E_p , E_d および ΔH_s との関係を示す。PMSP の E_p は、臨界温度が増加するにつれ減少する⁹⁾。臭素化膜においても同様な傾向が得られた。また、臭素化含有量の増加により E_p は増加したが、紫外線照射の有無による E_p と臨界温度との関係の違いは顕著に観察されなかった。PMSP においては、ヘリウムだけが正の E_p を有していたが、

臭素化膜は、臨界温度がメタン付近まで正の E_d を示した。 E_d の変化は小さいが臨界温度の増加に伴い増加した。そして、臭素含有量が増加するにつれて E_d は増加した。一方、臨界温度の増加に伴い ΔH_s は減少した。臨界温度と ΔH_s との関係においては、PMSP と臭素化膜の間に顕著な違いは観察されなかった。

E_d と気体の分子径との間に次の様な関係が成り立つ事が知られている¹⁰⁾。

$$E_d = \frac{\pi}{4} d^2 \lambda (CED) \quad (1)$$

ここで、 d はペネトラントの直径、 λ は跳躍距離、CED は凝集エネルギー密度である。ペネトラントの直径の表し方¹¹⁾ は種々あるが、今回使用した気体の直径を全て包括しているデータはない。ここでは気体種の多い Kinetic diameter¹²⁾ を用いた。

Fig. 7 に、 E_d と気体の直径の二乗との関係を示す。分子サイズの増加に伴い E_d は増加したが、その変化は小さいものであった。また、臭素含有量が増加するにつれて E_d は増加した。

以上の結果より、 E_d が気体の臨界温度が増加するにつれて減少した事は、 E_d より ΔH_s の特性、すなわち気体の臨界温度が増加するにつれて ΔH_s が減少した事に依存していた。一方、臭素化により PMSP より E_d の値が大きくなった事は、PMSP と臭素化膜の ΔH_s の間に違いが顕著に観察されなかったため、この点ではむしろ臭素化による E_d の増加に依存していた。また、臭素含有量の増加に伴う気体透過性の減少が拡散性の減少に依存していた事ともあわせて、臭素化により PMSP 膜は緻密化され、その度合は臭素含有量の増加に伴い増加した事が示唆された。

4. 結 論

PMSP 膜に対して紫外線照射下または未照射状態で臭素化反応を行った。未照射状態での臭素化は、膜厚方向に均一に進行したが、照射下での臭素化は膜厚方向に不均一に進行した。未照射状

態での臭素化は、主に主鎖の二重結合に付加する形で進行した。一方、照射下での臭素化において、非照射面の構造は、未照射状態での反応で生成される構造と同じあったが、照射面はトリメチルシリル基の脱離や酸化も併発していた。

気体透過係数は臭素含有量が増加するにつれて減少した。この際、紫外線照射の有無の違いは顕著には観察されなかった。気体透過係数の減少は、拡散係数の減少に依存していた。そして、PMSP と臭素化膜において、気体透過係数と気体の分子サイズとの関係は、一般のガラス状高分子とゴム状高分子の特性が混合した特性を示した。

また、臭素含有量が増加するにつれて、 E_d は増加した。これは、 ΔH_s よりむしろ E_d の増加に依存していた。臭素含有量との関係において、紫外線照射下と未照射状態で調製した臭素化膜の間に顕著な違いは観察されなかった。一方、 E_d が気体の臨界温度が増加するにつれて減少した事は、 E_d より ΔH_s の特性、すなわちに臨界温度の増加に伴う ΔH_s の減少に依存していた。

文 献

- 1) Masuda T, Isobe E, Higashimura T, Takada K : *J. Am. Chem. Soc.*, **105** 7473-7474 (1983).
- 2) 永井一清 : 膜, **22** 206-210 (1997).
- 3) 一例として、仲川 勤 : 膜, **20** 156-168 (1995).
- 4) Nagai K, Higuchi A, Nakagawa T : *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** 1207-1217 (1994).
- 5) Nagai K, Higuchi A, Nakagawa T : *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** 1353-1361 (1994).
- 6) Freeman B, Pinnau I : *Trends Polym. Sci.*, **5** 167-173 (1997).
- 7) Ghosal K, Freeman B D : *Polym. Adv. Tech.*, **5** 673-697 (1994).
- 8) Nakagawa T, Saito T, Asakawa S, Saito Y : *Gas. Sep. Purif.*, **2** 3-8 (1988).
- 9) Toy L G, Freeman B D, Morisato A, Pinnau I, Masuda T, Teraguchi M : *ACS PMSE*, **77** 256-257 (1997).
- 10) Meares P : *J. Am. Chem. Soc.*, **76** 3415-3422 (1954).
- 11) Berens A R, Hopfenberg H B : *J. Membrane Sci.*, **10** 283-303 (1982).
- 12) Breck D W : "Zeolite Molecular Sieves", p. 636, Wiley, New York (1974).

(受付 1998 年 11 月 11 日
掲載決定 1998 年 12 月 15 日)