原 著 (Original Contribution) : 膜 (MEMBRANE), 24 (3), 182-187 (1999)

ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)／ポリ(フェニル アセチレン) ブレンド膜の気体透過特性

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

Gas Permeation Properties of Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)/Poly(phenylacetylene) Blends

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

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

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

*³Department of Industrial Chemistry, Meiji University
Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214-0033, Japan (corresponding
author)

Gas permeation properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PMSP]/poly(phenylacetylene) [PPA] blends are reported. As PPA content in these blends increases, gas permeability decreases, while gas separation factors and blend film density increase. For a pure PMSP film, the order of gas permeability coefficients is $\text{CO}_2 > \text{CH}_4 \geq \text{H}_2 > \text{O}_2 > \text{N}_2$. However, for PMSP/PPA blend films, the permeability of CH_4 is lower than that of H_2 . As a result, the ranking of gas permeabilities in PMSP/PPA blend films becomes $\text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{CH}_4 > \text{O}_2 > \text{N}_2$. Furthermore, the reduction in the ratio of blend permeability to PMSP permeability is greater for a larger penetrant than for a smaller penetrant. This reduction in blend-to-PMSP permeability ratio is smaller for PMSP/PPP blends than for the previously reported PMSP/poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP] blends at the same PPA and PPP contents.

Key words : poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)／poly(phenylacetylene)／poly (1-phenyl-1-propyne)／polymer blend／gas permeability

---

1. 緒 言

ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) (PMSP, Fig. 1) は、現在、最も高い気体透過係数を有する高分子である¹⁾。それ故、種々の方面から PMSP を用いての研究が進められてきている。

この PMSP を分離膜として実際に使用する上で最大の問題となっているのが、気体透過性の劣化現象である²⁾。著者らは、特に、これらの劣化現象の解明と気体透過性の安定化の研究を行っている。その過程で、PMSP と他の置換アセチレン重合体であるポリ(1-フェニル-1-プロピン) (PPP, Fig. 1) とのブレンド膜において、高い気体透過性を維持しつつ、かつ良好な安定性が得られた事を報告した³⁾。この PMSP/PPP ブレンド中の、PPP 含有量が増加するにつれてブレンド膜の気体透過性は減少し、気体分離性は増加した。この際の透過挙動は、均一ブレンドに対する気体透過性のモデル式には完全には当てはまらなかった。PMSP/PPP ブレンド膜の透過型電子顕微鏡写真 (TEM) では PMSP 中に楕円状の PPP が分散している相分離構造が観察された⁴⁾。例えば、10 wt% PPP を含有したブレンド膜中の PPP ドメインは幅 0.7~0.9 μm 、長さ 5 μm の楕円形であった⁴⁾。

本研究では、PPP の構造に類似した一置換アセチレン高分子であるポリ(フェニルアセチレン) (PPA, Fig. 1) と PMSP とのブレンド膜の気体透過特性について検討した。

2. 実験方法

2.1 ブレンド膜の調製

PMSP⁵⁾ は、先に合成したサンプルをそのまま使用した。

PPA は、常法⁶⁾に従い、フェニルプロピン (PA) を、 $\text{WCl}_6\text{-Ph}_4\text{Sn}$ (1 : 1) を触媒としてシクロヘキサン中にて重合させた。反応は 30°C にて 24 時間行った。収率は、90~100% であった。生成物は、赤外吸収スペクトルと核磁気共鳴スペクトルによる構造解析により PPA である事を同

定した。

製膜は先に報告した方法³⁾と同様にして行った。まず、PMSP と PPA 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。10 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。フィルムはガラスシャーレから剝離後、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 キャラクターリゼーション

PMSP, PPA および PPP の密度は、各フィルムの体積と質量から算出した。そして、これらの密度を用いて、(1)式より自由体積分率 (FFV) を算出した。

$$FFV = \frac{V - 1.3V_w}{V} \quad (1)$$

ここで、 V はフィルムの密度の逆数から算出した比体積、 V_w は Bondi の原子団寄与法 (group contribution method) により算出されたファンデルワールス体積である⁷⁾。FFV はゴム状高分子について用いられる概念であるが、ガラス状高分子 (例えばポリスルホン) においても側鎖や主鎖の構造を変化させた同系列の高分子の気体透過係数の変化を相対的に比較する際に利用されている⁸⁾。

高分子の分子間凝集エネルギー密度 (CED) と溶解度パラメーター (SP) は、Fedors⁹⁾の原子団寄与法を用いて算出した。原子団寄与法を用いて CED と SP を算出する方法は他にも、Small, Hoy, Van Krevelen 等の方法¹⁰⁾があるが、PMSP に含まれる Si (シロキサン結合でない Si) に関する係数がないため Fedors の係数を用いた。

2.3 気体透過測定

気体透過測定は、低真空法気体透過装置を用い、供給圧 1 気圧以下、30°C で行った^{3, 5, 11)}。測定には、水素、酸素、窒素、二酸化炭素およびメタンを使用した。

先に述べたが、フィルムは、使用直前までメタ

Fig. 1 Chemical structures of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) [PMSP], poly(1-phenyl-1-propyne) [PPP], and poly(phenylacetylene) [PPA].

Fig. 2 Effect of PPA content on film density in PMSP/PPA blends.

ノール中に保存しておいた。この際、フィルムは、メタノールにより少し膨潤している。測定は、メタノールから膜を取り出し乾燥させ、フィルムの収縮がおさまった後に行った。詳細は、前報に従った^{3, 11, 12)}。

3. 結果と考察

3.1 PMSP, PPA および PPP の一般特性

Table 1 に、PMSP, PPA および PPP のフィルム密度、FFV、SP と CED を示す。PMSP と比較して、PPA と PPP は高い密度、低い FFV 値、高い SP 値、そして高い CED 値を有している。PPA と PPP との間では、それらの差は小さいが、PPA は PPP と比較して低い密度、高い FFV 値、高い SP 値、そして高い CED 値を有している。

CED の大きな方が高分子鎖のパッキングが密

Table 1 Properties of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PMSP), poly(phenylacetylene) (PPA), and poly(1-phenyl-1-propyne) (PPP)

Polymers	Density (g/cm ³)	FFV (-)	SP [(J/cm ³) ^{1/2}]	CED (J/cm ³)
PMSP	0.75	0.29 ¹³⁾	15.8 ¹¹⁾	250
PPA	0.98	0.26	22.6	511
PPP	1.0	0.22 ⁴⁾	21.9 ¹¹⁾	480

になり、フィルム密度から算出された FFV は小さくなるものと推察される。PMSP とフェニルアセチレン重合体 (PPA および PPP) とでは、この関係が成立している。値の差は小さいが、PPA は PPP と比較して高い CED 値を有しているが FFV は大きな値を示した。

高分子ブレンドにおいて、SP 値の近い高分子同士のブレンドの方が相溶性に優れる事が推定される^{9, 10)}。SP 値の比較より、PMSP/PPP の方が、PMSP/PPA より相溶性に優れる事が推察された。

また、PMSP, PPA および PPP のガラス転移温度は 200°C 以上であり、PMSP/PPA および PMSP/PPP ブレンドのガラス転移温度も 200°C 以上であった。

3.2 PPA 含有量の効果

Fig. 2 に、ブレンド膜の密度と PPA 含有量との関係を示す。ブレンド膜の密度測定は、少なくとも 3 枚のフィルムに対して行った。サンプルの違いによる誤差は ±0.03 g/cm³ 以内であった。

PPA の含有量が増加するにつれてフィルムの密度は増加した。特に PPA の含有量が 10 から 20 vol% の間で急激な密度の増加が観察された。PPA 含有量 8 vol% と 25 vol% のブレンド膜の密度は、各々 0.76 g/cm³ と 0.92 g/cm³ であり、その密度の差は 0.16 g/cm³ であった。PPA 含有量が 20 vol% 以上においては、ブレンド膜の密度は 0.9 g/cm³ 以上であった。

Fig. 3(a)(b) に、(a)ブレンド膜の気体透過係数および(b)PMSP とブレンド膜の気体透過係数の比に及ぼす PPA 含有量の効果を示す。PPA 単独のフィルムは非常に脆く、気体透過性の測定は不

Fig. 3 Effect of PPA content on (a) gas permeability coefficients and (b) gas permeability ratios for various gases in PMSP/PPA blends at 30°C. Gas permeability ratio is defined as (permeability of blend)/(permeability of PMSP).

可能であった。今回用いた PMSP/PPA ブレンド膜では、30°C で 1 週間の真空保存期間中に気体透過係数の変化は観察されなかった。気体透過係数は、この 1 週間以内の値を用いた。Fig. 3(a) には各々の PPA 含有量において、少なくとも 3 枚のブレンド膜に対して測定した気体透過係数の平均値を示した。気体透過係数のサンプルの違いによる誤差は最大でも $\pm 5\%$ であったが、エラーバーは Fig. 3(a) の $\bigcirc$ 印等の中におさまったため表示されていない。

Fig. 3(a)において PPA の含有量が増加するにつれてブレンド膜の気体透過係数は減少した。また、Fig. 3(b)より PMSP とブレンドとの気体透

過係数の比は、PPA 含有量の増加に伴い分子径の大きな気体程小さな値を示した。すなわち透過係数比の大きさは $H_2 > CO_2 > O_2 > N_2 > CH_4$ の順序であった。

前報^{5, 11)}より PMSP の気体透過係数の大きさは、 $CO_2 > CH_4 \geq H_2 > O_2 > N_2$ の順序であった。PMSP の CH_4 と H_2 の気体透過係数は同程度の値であったが、Fig. 3(a)より PPA 含有量の増加に伴い、 H_2 より分子径の大きい CH_4 の気体透過係数の減少が大きかったため、両者の気体透過係数の差が広がった。それ故、PPA 含有量が 20 vol% より高い領域における気体透過係数は、 H_2 の方が CH_4 より高い値を示した (気体透過係数の大きさ: $CO_2 > H_2 > CH_4 > O_2 > N_2$)。

高分子ブレンドに対して、それらの気体透過係数とブレンド組成比との関係が研究されてきている^{14~17)}。均一ブレンドおよびマイクロ相分離構造を有するブレンドの気体透過係数は、各々(2)式および(3)式により示される^{14~17)}。

$$\log P = \phi_1 \log P_1 + \phi_2 \log P_2 \quad (2)$$

$$P = P_1 \frac{P_2 + 2P_1 - 2\phi_2(P_1 - P_2)}{P_2 + 2P_1 + \phi_2(P_1 - P_2)} \quad (3)$$

ここで、 P_1 と P_2 は、成分 1 と 2 の気体透過係数、 ϕ_1 と ϕ_2 は、成分 1 と 2 の体積分率である。(3)式中において、成分 1 と 2 は各々、連続相、不連続相である。

PMSP/PPA ブレンドにおいて、PPA フィルムの気体透過係数が測定できないため、上式に対応する理論曲線が計算できない。報告されている種々の高分子ブレンドの気体透過係数とブレンド組成比との関係によると、(2)式に従う均一ブレンドの場合、気体透過係数の対数と組成比との関係が直線となる。しかしながら、Fig. 3(a)に示した PMSP/PPA ブレンド膜の実験結果は、先に述べた測定誤差を考慮しても完全な直線関係ではなく、均一ブレンドを表す(2)式に相当していなかった。PPA 含有量が増加するにつれてブレンド膜の密度が高くなり気体透過係数は低い値を示した。この事より Fig. 3(a)の気体透過係数と PPA

Fig. 4 Gas permeability coefficients for various gases in PMSP/PPA blends as a function of penetrant kinetic diameter at 30°C.

Fig. 6 Effect of PPA or PPP content on gas permeability ratios for various gases in PMSP/PPA and PMSP/PPP blends at 30°C.

Gas permeability ratio is defined as (permeability of blend)/(permeability of PMSP). PMSP/PPP blends : data from ref. 3.

含有量との関係と Fig. 2 のフィルム密度と PPA 含有量との関係の間に相関が得られた。

Fig. 4 にブレンド膜の気体透過係数と気体の分子径との関係を示す。先に述べたように、PPA 含有量が増加するにつれてブレンド膜の気体透過係数は減少したが、ブレンド膜の気体透過係数と気体の分子径との関係は、PMSP と同様の傾向を示した。

ポリスルホンのような一般的なガラス状高分子の場合、その気体透過性は気体の分子径が大きくなるにつれて減少していく¹⁸⁾。しかし、PMSP は二酸化炭素や炭化水素の非常に高い溶解性の効

Fig. 5 Effect of PPA content on gas separation factors of PMSP/PPA blends at 30°C.

果により、例えば炭化水素においては分子径の増加につれて気体透過係数は増加するという特殊な現象を示す¹⁸⁾。

Fig. 4 より、PMSP と相互作用の小さい H₂、O₂、N₂ においては、分子径が大きくなるにつれて気体透過係数は、減少していった。一方、PMSP に対して高い溶解性を示す CO₂ と CH₄ は単純に分子径の大きさに依存せず、H₂、O₂、N₂ から予想される気体透過係数よりも高い値を示した。ブレンド膜においても同様の傾向が観察された。

Fig. 5 に PPA 含有量と種々の気体分離係数との関係を示す。PMSP と比べて、PPA の添加により CH₄/N₂ 以外の気体の分離係数は増加した。これは、Fig. 3(b)の結果より PPA の添加により PMSP とブレンドの気体透過係数の比が気体の分子径が大きくなるにつれて小さくなった事に起因する。この CH₄/N₂ の減少は、CH₄ の PMSP に対する透過係数比の減少が N₂ の透過係数比の減少より大きかったためである。その他の分子径の小さい気体と大きい気体の組み合わせでは、PPA 含有量の増加に伴い気体分離係数は一旦増加したが、PPA 含有量が 50 vol% 付近から減少していった。

3.3 PMSP/PPA と PMSP/PPP ブレンドとの比較

Fig. 6 に PMSP/PPA ブレンド膜の気体透過

係数比と、前報 [3] にて報告した PMSP/PPA ブレンドとの比較の図を示す。PMSP/PPA ブレンドと比較して、PMSP/PPP のブレンドの方が、同程度の PPA と PPP 含有量において、低い気体透過係数を示した。また、PMSP/PPA ブレンド膜と同様に、PMSP/PPP ブレンド膜においても、PPP 含有量の増加に伴う気体透過係数の減少は、分子径の大きな気体程大きな割合を示した。

Fig. 6 で PMSP/PPA ブレンドの方が PMSP/PPP ブレンドより高い気体透過係数を示した事と Table 1 において PPA の FFV が PPP より大きい事より、PPA フィルムの気体透過係数が測定できた場合、PPP より高い気体透過係数を示すことが推察される。

4. 結 論

本研究では PMSP/PPA ブレンド膜の気体透過特性を検討し、以下の結論を得た。

1: ブレンド中の PPA 含有量が増加するにつれて、フィルム密度は増加して気体透過係数は減少したが、気体の分離係数は増加した。この際の気体透過係数と PPA 含有量との関係は、均一ブレンドを表す関係式に完全には相当していなかった。

2: ブレンド膜の気体透過係数と気体の分子径との関係は PMSP と同様な傾向を示した。すなわち PMSP と相互作用の小さい H_2 , O_2 , N_2 においては分子径が大きくなるにつれて気体透過係数は減少したが、PMSP に対して高い溶解性を示す CO_2 と CH_4 は単純に分子径の大きさに依存せず、 H_2 , O_2 , N_2 から予想される気体透過係数より高い値を示した。

3: すでに報告している PMSP/PPP ブレンドと比較して、同じ PPA または PPP 含有量において PMSP/PPA ブレンド膜の方が PMSP/PPP ブレンド膜より気体透過係数は大きかった。また PPA フィルムの気体透過係数が測定できた場合、PPP より高い気体透過係数を示すことが推察された。

文 献

- 1) 増田俊夫: 高分子, **47** 336-337 (1998).
- 2) 永井一清: 膜, **22** 206-210 (1997).
- 3) Nagai K, Mori M, Watanabe T, Nakagawa T: *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **35** 119-131 (1997).
- 4) (a) Morisato A, Shen H C, Sankar S S, Freeman B D, Pinnau I, Casillas C G: *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **34** 2209-2222 (1996). (b) Toy L G, Freeman B D, Spontak R J, Morisato A, Pinnau I: *Macromolecules*, **30** 4766-4769 (1997).
- 5) Nagai K, Higuchi A, Nakagawa T: *J. Appl. Polym. Sci.*, **54** 1207-1217 (1994).
- 6) Masuda T, Higashimura T: *Adv. Polym. Sci.*, **81** 121-165 (1987).
- 7) Bondi A: *J. Phys. Chem.*, **68** 441-451 (1964).
- 8) Pixton M R, Paul D R: Chapter 3 in *Polymeric Gas Separation Membranes*, Paul D R, Yampol'skii Yu P eds. CRC Press, Boca Raton, p. 83, 1994.
- 9) Fedors R F: *Polym. Eng. Sci.*, **14** 147-154 (1974).
- 10) Van Krevelen D W, *Properties of Polymers*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p. 189, 1990.
- 11) Nagai K, Higuchi A, Nakagawa T: *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **33** 289-298 (1995).
- 12) Nagai K, Nakagawa T: *J. Membrane Sci.*, **105** 261-272 (1995).
- 13) Freeman B D, Hill A J, Chapter 21 in *Structure and Properties of Glassy Polymers*, Tant M R, Hill A J Eds., ACS Symposium Series 710, American Chemical Society, 306-325 (1998).
- 14) Barnabeo A E, Creasy W S, Robeson L M: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13** 1979-1986 (1975).
- 15) Barrie J A, Ismail J B: *J. Membrane Sci.*, **13** 197-204 (1983).
- 16) Paul D R: *J. Membrane Sci.*, **18** 75-86 (1984).
- 17) Kim C K, Aguilar-Vega M, Paul D R: *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **30** 1131-1142 (1992).
- 18) Freeman B, Pinnau I: *Trends Polym. Sci.*, **5** 167-173 (1997).

(受付 1998 年 11 月 11 日
 修正校受付 1999 年 3 月 12 日
 掲載決定 3 月 24 日)