

カルド型ポリマーを用いる気体分離膜に関する研究

風間 伸吾

奈良先端科学技術大学院大学
物質創成科学研究科

2004年9月

目次

第1章 緒言

1 - 1	本研究の背景	1
1 - 1 - 1	気体分離膜の歴史	1
1 - 1 - 2	気体分離膜の実績	3
1 - 1 - 3	気体分離膜の分類	4
1 - 1 - 4	高分子膜の気体透過モデル	7
1 - 1 - 5	高分子膜の構造	9
1 - 1 - 6	気体分離膜の性能に関して	11
1 - 1 - 7	高分子膜の課題	12
1 - 1 - 8	相転換法に関して	13
1 - 1 - 9	分離の理論所要エネルギー	18
1 - 2	本研究の目的と意義	19
1 - 3	本論文の構成	25
	引用文献	27

第2章 カルド型ポリマーの合成と物性

2 - 1	はじめに	29
2 - 2	実験	32
2 - 2 - 1	カルド型ポリマーの合成	32
2 - 2 - 2	均質膜（フィルム）の製膜	38
2 - 2 - 3	均質膜の物性の測定	38
2 - 3	結果と考察	41
2 - 3 - 1	熱物性	41
2 - 3 - 2	d - スペーシング（ポリマー鎖の間隔）	45
2 - 3 - 3	自由体積分率	48
2 - 4	まとめ	53
	引用文献	54

第3章 カルド型ポリマーの気体分離性能

3 - 1	はじめに	57
3 - 2	実験	58
3 - 2 - 1	高真空タイムラグ装置	58
3 - 2 - 2	見掛けの拡散係数の算出	61
3 - 3	結果と考察	64
3 - 3 - 1	CO ₂ と N ₂ の透過性能	64
3 - 3 - 2	CO ₂ /N ₂ 分離性能	66
3 - 3 - 3	自由体積分率と CO ₂ 、N ₂ 透過係数、 拡散係数、溶解度係数	68
3 - 3 - 4	CO ₂ /N ₂ 透過選択性に関して	74

3 - 3 - 5	O ₂ /N ₂ 分離性能	77
3 - 3 - 6	自由体積分率と O ₂ 透過係数、拡散係数、 溶解度係数	80
3 - 3 - 7	気体の見掛けの分子サイズ	89
3 - 4	まとめ	90
	引用文献	92
第 4 章	中空系膜の構造と気体分離性能	
4 - 1	はじめに	95
4 - 2	実験	96
4 - 2 - 1	中空系膜の製造	96
4 - 2 - 2	中空膜の気体透過性能測定	101
4 - 2 - 3	中空系膜の電子顕微鏡観察	101
4 - 3	結果と考察	105
4 - 3 - 1	中空系膜の気体分離性能	105
4 - 3 - 2	中空系膜の SEM 観察	109
4 - 3 - 3	中空系膜の TEM 観察	112
4 - 3 - 4	最表面層の形成モデルの考察	121
4 - 3 - 5	最表面層の粒子サイズと分離性能	122
4 - 3 - 6	内スキン層と外スキン層の比較	124
4 - 4	まとめ	133
	引用文献	135
第 5 章	地球温暖化対策技術への応用	
5 - 1	はじめに	139
5 - 2	カルド型ポリイミド膜の改良	140
5 - 3	二酸化炭素分離回収システムの検討	149
5 - 3 - 1	システム計算の条件	149
5 - 3 - 2	システム計算の結果	154
5 - 4	まとめ	159
	引用文献	160
第 6 章	結語	161
	引用文献	165
	謝辞	166
	研究業績リスト	168

第1章 緒言

イギリスの物理学者マックスウエルは、熱力学の第二法則に従わない操作を個々の分子に対して行う、想像上の小さな悪魔の存在を考えた。空気が入った容器の真中に、分子レベルの孔が開いた仕切りがあるとしよう。この孔で「マックスウエルの悪魔」が身張り番をして居り、ある速度より速く穴に飛込んでくる分子だけを片側に通過させるなら、容器の片側の空気分子がより速い速度をもつ、つまり温度が高い状況が生まれることになる。また、「マックスウエルの悪魔」が酸素と窒素を選別して、酸素分子だけを片側に通過させるのであれば、仕切りを介して純酸素と純窒素を得ることが可能となる。

熱力学の第二法則に反して、エネルギーを投入せずに酸素と窒素を選別して、酸素分子だけを片側に通過させる仕切りは、現時点では存在しない。しかし、気体分離膜は最小のエネルギー投入で気体分子を選別する可能性を、換言すれば、最も効率の良い「マックスウエルの悪魔」と提供できる可能性を有している。

1 - 1 本研究の背景

1 - 1 - 1 気体分離膜の歴史

気体分離膜は、相変化を伴わずに気体を分離することが可能であり、投入するエネルギーが少ない省エネルギー型の分離技術として注目されている。

分離膜の可能性に関する発見は、深冷分離法よりもその歴史は古く、1831年に J. V. Mitchell が「気体の種類により膜を透過する速度が異なる現象」を報告している⁽¹⁻¹⁾。これは、天然ゴムで作った風船に組成の異なるガスを封入すると風船の収縮速度が異なる現象であり、水素が空気に比べて収縮が早く、更に二酸化炭素での収縮が早かった。Mitchell は、二酸化炭素で収縮が早い理由として、二酸化炭素の天然ゴムへの溶け込みが大きいことを考えている。その後、1886 年に

T. Graham が天然ゴムを用いた研究によって「気体の分離機構が、膜の表面への気体の溶解、濃度勾配による膜中での拡散、低濃度側表面での気体の脱着の過程による」気体の膜透過機構、いわゆる溶解・拡散機構を提案した⁽¹⁻²⁾。この考えは現在でも高分子材料における気体分子の透過の基本理論となっている。Graham は、気体分子の透過モデル以外にも、膜を用いて空気から酸素濃度が約 45%の酸素富化空気を製造することに成功している。

しかし、高分子膜を用いる気体分離の研究が本格化するのには、Mitchell や Graham の功績から暫く時の過ぎた 1950 年代になってからであった。この頃は高分子化学の発展期であり、1938 年の Du Pont 社からナイロン発表、1947 年のドイツでの "Makromolekulare Chemie" の発刊、そして 1953 年の Staudinger のノーベル賞受賞等の歴史に残る出来事があった⁽¹⁻³⁾。高分子膜も高分子化学の発展と時期を同じく発展した。1950 年に S.Weller と W.A.Steiner がエチルセルロースのフィルムで空気から酸素を 33%に濃縮することに成功している⁽¹⁻⁴⁾。1954 年には D.W.Bubaker と K.Kammermeyer がシリコンゴムを用いることを提案している⁽¹⁻⁵⁾。

商業製品としては、1970 年に、Du Pont 社がポリエステル中空系膜を用いた H₂、He 分離用の "Permasep"を発売した。1977 年に、米国 Monsanto 社がポリスルホン多孔質中空系膜の上にジメチルシロキサンをコーティングして、中空系膜のスキン層の欠陥を補修した複合中空系膜を用いた H₂ 分離用 "Prism Separator"を自社で稼働させ、1980 年に実用第 1 号機が稼働を開始し、気体分離膜の実用化の幕を開けた。1985 年には "Prism Separator"の販売台数が累計で 90 基に達している。その後、"Prism Separator"は改良され、空気から窒素を製造する目的でも使用されるようになった⁽¹⁻⁶⁾。

国内でも 1980 年代になると気体分離膜の開発を目的としたナショナルプロジェクトが実施された。ちょうどこの頃は、1973 年 10 月の第 4 次中東戦争をきっかけに石油価格が 2 ヶ月で約 4 倍に値上がりした第 1 次の石油危機、そして 1979 年の第 2 次の石油危機を経験して、国を挙げて脱石油、省エネルギーを志向していた時期であり、省エネルギー技術とし

て膜分離技術に注目が集まった。

例えば、1980年から大型工業技術研究開発制度の元で「一酸化炭素等を原料とする基礎化学品の製造法（C1化学）ガス分離精製技術」の開発が行われ、その中で高圧、高温下での水素／一酸化炭素分離、メタン／一酸化炭素分離用途の分離膜の開発が行われた。また、1982年には、共通基盤型石油代替エネルギー技術開発費補助金制度の下で「酸素富化膜による高効率熱管理技術」の開発が行われ、その中で酸素富化膜、富化装置燃焼技術の開発が実施された。酸素富化燃焼は、オイルショックが一段落して原油価格が下落するとその競争力を失うが、このような気体分離膜の開発ブームの下で、多くの企業が気体分離膜の開発に着手した。例えば、空気中の酸素と窒素の分離を対象とした酸素・窒素分離膜ユニット、装置が、帝人、松下電産、クラレ、ダイキン、東洋紡等から発表された⁽¹⁻⁷⁾。

宇部興産は、上述の「一酸化炭素等を原料とする基礎化学品の製造法（C1化学）ガス分離精製技術」での開発成果を元に芳香族ポリイミド中空糸膜で高純度の水素の製造に成功し、酸素／窒素分離、二酸化炭素分離、除湿膜等で事業展開を行っている。

1 - 1 - 2 気体分離膜の実績

気体分離膜の分離対象は、開発当初は比較的分離が容易な水素、ヘリウムであったが、その後、身近に存在する空気からの酸素・窒素の分離、更には、二酸化炭素・メタンの分離、二酸化炭素・窒素の分離へと用途が広がっている。

一例として、二酸化炭素分離膜のメーカーと膜材質を表 1 - 1 にまとめる。表に示す通り、世界で 6 社が二酸化炭素分離膜の製造と販売を行っている。膜材質の欄に記した社名は、元のメーカー名であり、この事業分野で企業買収が多いことが伺える。

表 1 - 1 二酸化炭素分離膜のメーカー

企業名	膜材質	商標
UOP	酢酸セルロース (旧 Separex 社製) ポリイミド	Separex Membrane System
NATCO	酢酸セルロース (Cynara 社製)	-
Kvaerner	酢酸セルロース (旧 Grace 社製)	-
Air Liquid	ポリイミド (Medal 社製)	MEDAL Membrane System
Air Products	ポリスルホン (旧 Permea 社製)	Prism Separators
宇部興産	ポリイミド (自社製)	

二酸化炭素分離膜の最大の市場は天然ガスからの二酸化炭素の除去である。現在、稼動している最大規模の分離膜プラントは、タイ国の洋上天然ガス製造プラントの Cynara 社の膜を用いた処理量が 650 万 Nm^3 / 日の設備であり、1999 年より稼動している。この様に気体分離膜が認知され大規模プラントで使用され始める一方で、1990 年代半ばに、オーストラリアの天然ガス田で使用した Grace 社の分離膜が二酸化炭素の可塑化現象により所定の分離膜性能を出せずに、大幅な赤字を出して撤退した例もあり、分離膜の開発課題として残る。

1 - 1 - 3 気体分離膜の分類

気体分離膜は、その構造の違いで、多孔質膜と非多孔質膜に大別される。多孔質膜は数十程度の固定の孔が存在し、非多孔質膜には固定な孔は存在しない。

多孔質膜：

多孔質膜の分離機構は、孔径や膜材料と気体分子の相互作用により異なり、(イ)分子流(クヌーセン流)、(ロ)表面拡散流、(ハ)毛管凝集作用、(ニ)分子ふるい作用に分類される。

(イ) 分子流 (クヌーセン流)

多孔質膜の細孔径 (r) と気体分子の平均自由行程 (λ) の比であるクヌーセン数 (r/λ) が、1 未満の場合、即ち、 $r/\lambda < 1$ の場合に、気体分子と細孔壁との衝突が中心となり、この衝突が気体分子の透過を律することとなり、この衝突の抵抗は気体の分子量の平方根に比例する。 CO_2 (分子量 = 44) と H_2 (分子量 = 2) の分離を考えると、44 の平方根を 2 の平方根で除した 4.7 が CO_2 と H_2 の透過速度比となり、両者を分離することが可能となる。ところが、空気からの O_2 (分子量 = 32) と N_2 (分子量 = 28) の分離では、その透過速度比は 1.1 であり、わずかに N_2 で透過速度が大きいが無効な分離が出来ているとはいいがたい。

(ロ) 表面拡散流

細孔の表面が気体と親和性を有する場合に、細孔表面に吸着した気体が、濃度勾配で細孔表面を拡散する現象である。 CO_2 や低級炭化水素に認められる。前述の分子流(クヌーセン流)に比較して高い透過選択性を得ることが可能である。

(ハ) 毛管凝集作用

分離対象とする混合気体に凝集性の物質を含む場合、細孔内にその物質が凝集する場合がある。細孔内に凝集した物質は、他の気体の透過を妨げ、選択的に細孔を透過することが可能となる。この現象は水やアルコール等を含む場合に多く観察され、空気からの除湿等に有効に利用される。

(ニ) 分子ふるい作用

分子サイズによる気体の分離である。例えば、ゼオライトの酸素原子は 8 員環を形成しており、その 8 員環の孔径はゼ

オライト A で約 4.3 、エリオナイトで約 3.6 である⁽¹⁻⁸⁾。この酸素 8 員環が形成する孔を気体分離に利用すれば、その孔より小さい気体は透過するが、大きい気体は遮断する分子ふるい作用を得ることが出来る。例えば、エリオナイトの酸素 8 員環を用いることが可能となれば、He (動的直径：2.6) や H₂ (同：2.89) をイソペンタン (同：4.7)、テトラフルオロカーボン (同：4.5) と分子ふるい作用で分離できる。

以上の多孔質膜は無機材料が用いられている。

非多孔膜：

非多孔質膜は材質で (イ) 高分子膜、(ロ) 金属膜、(ハ) セラミック膜に分類される。いずれの膜も固定的な孔は存在しない。

(イ) 高分子膜

高分子材料を用いた分離膜で開発の歴史が古く、実用化されている。本論文のテーマである高分子膜に関しては追って詳細に説明する。

(ロ) 金属膜

金属パラジウム膜がある。水素を含む混合ガスを 4-500 のパラジウム膜に供給すると、水素分子が膜表面に吸着して原子化してパラジウム膜内を移動する。金属パラジウム膜では高純度の水素を得ることが可能である。

(ハ) セラミック膜

ジルコニア膜、ペロブスカイト膜等がある。固体電解質膜で、高温で特定のイオンを透過する特徴を分離に利用する。ジルコニア膜、ペロブスカイト膜は共に酸素イオン導電体であり、高温領域で、空気から純酸素を製造することが可能である。

多孔質膜と非多孔質膜は共に気体分離膜として研究開発が行われているが、実用上は高分子膜が多く用いられている。

これは、高分子材料が加工性に優れ、実用上の膜構造である非対称膜に加工し易いからである。以下に気体分離膜としての実績が豊富な高分子膜に関して述べる。

1 - 1 - 4 高分子膜の気体透過モデル

高分子膜の気体透過の機構は、上述した通り 1889 年に T. Graham が提唱した溶解、拡散モデルに従う。図 1-1 で、膜の供給側に導入された気体が膜表面に溶解し、膜を拡散して対面に達し、そこで脱着する。ここで、供給側の気体の分圧を p_h 、透過側の気体の分圧を p_l で表わし、気体の膜への溶解度係数を S で表わすと、膜表面で気体の濃度は以下の通りになる。

$$\text{高圧側（供給側）} \quad c_h = S \times p_h \quad (1)$$

$$\text{低圧側（透過側）} \quad c_l = S \times p_l \quad (2)$$

膜に溶解した気体分子は膜中をフィックの第 1 法則に従って拡散する。ここで拡散係数を D で表わすと透過量 F_x は次式となる。

$$F_x = - D (c_h - c_l) / L \quad (3)$$

ここで、 L は膜厚を表わす

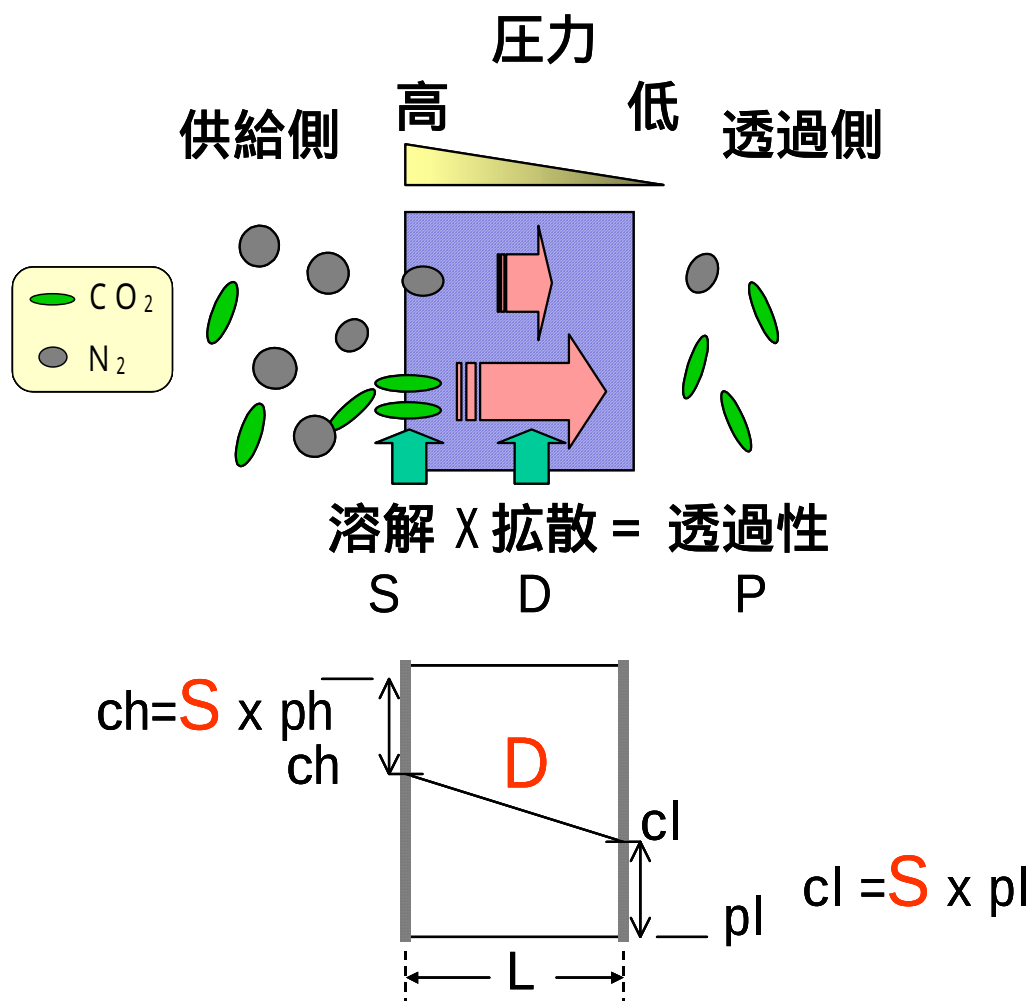
式 (3) に、溶解度の式 (1、2) を導入すると、次式となる。

$$F_x = - D \cdot S (p_h - p_l) / L \quad (4)$$

ここで、「 $D \cdot S$ 」は透過係数と呼ばれ P で表される。 P は高分子材料の気体透過性を示す指標であり単位は慣用的に以下で表わされる。

$$\text{透過係数 } P : \text{cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$$

即ち、透過係数は、膜面積が 1cm^2 で厚さが 1cm の立方体



透過量: $F_x = -D \cdot S (p_h - p_l) / L$

気体透過係数: $P = D \cdot S$

図 1 - 1 高分子膜の気体透過モデル
(溶解・拡散モデル)

に、1cmHg の圧力差を生じさせた時に、1 秒間に透過する気体量を 0 、1 気圧に換算した体積 (cm³) で表わしている。透過係数は、便宜上、以下の単位 : Barrer で表わすことがある。

$$\begin{aligned} 1 \text{ Barrer} &= 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg}) \\ &= 7.5 \times 10^{-18} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ m}/(\text{m}^2 \text{ s Pa}) \end{aligned}$$

高分子材料への気体溶解は、ヘンリー型、フローリーハギンス型、二元収着型の何れかで表わされる⁽¹⁻⁹⁾。ゴム状高分子の場合はヘンリーの法則に従い次式で表わされる。

$$C_D = k_D p \quad (5)$$

ここで、
 C_D : 溶解量
 k_D : ヘンリー溶解係数
 p : 圧力

一方で、ガラス状高分子における気体の溶解は、ヘンリー型とラングミュアー型の和で表わす二元収着モデルに良く従う。

$$C = k_D \times p + C'_H b p / (1 + b p) \quad (6)$$

ここで、
 C'_H : 飽和吸着量
 b : 孔親和係数

フローリーハギンス型は、圧力が高くなると溶解度係数が大きくなる場合で、凝集性のガスの溶解で観察される。例えば、高圧の二酸化炭素の下で高分子材料が膨潤する場合に観察される。

1 - 1 - 5 高分子膜の構造

高分子膜は、膜構造の違いから均質膜 (フィルム)、複合膜、非対称膜に分類される (図 1 - 2)⁽¹⁻¹⁰⁾。均質膜とは、厚さが数 μm ~ 数十 μm のフィルム状の膜で、膜全体が均質で孔の

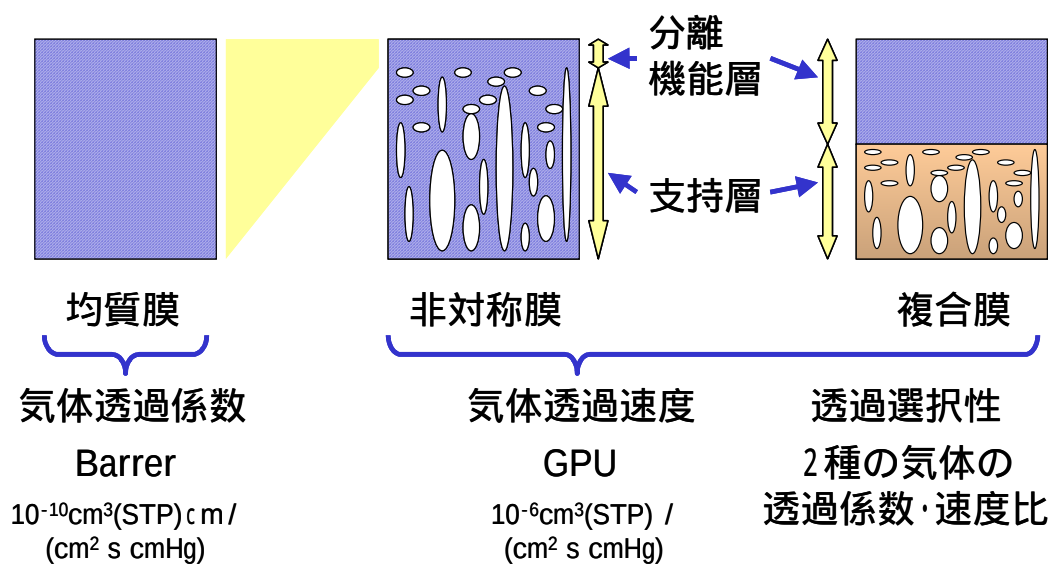


図 1 - 2 気体分離膜の構造と気体透過性の表示

無い構造である。均質膜は主に高分子材料の気体分離性能を調べる目的で使用されるが、膜厚が大きく気体透過量が小さい。実用的な気体透過量を得る為には薄膜化が必要である。

薄膜化を行う目的で、複合膜と非対称膜が開発されている。複合膜は支持多孔膜の上に薄膜化した均質膜の層を有する複合構造であり、支持多孔膜と分離機能層を異なった素材ですることが可能である。薄膜化の方法としては、例えば、高分子材料を疎水性の溶媒に溶かした溶液を水面に展開する方法がある。複合膜は実験室レベルで多く研究開発が行われているが、大面積で欠陥の無い複合膜を得ることは難しい。

非対称膜は気体分離機能を有する薄膜層であるスキン層と支持多孔層が同一の素材で製造されている。前述した表 1 - 1 に示した二酸化炭素分離膜は非対称膜である。気体透過速度から計算した非対称膜のスキン層の膜厚は、100nm ~ 300nm である。

分離膜の形状には平膜と中空系膜があり、単位体積当りに大きな膜面積を得るには、中空系膜が有利である。平膜は、スパイラル状に巻いてモジュールとし、中空系膜はそれを束ねてモジュールとする。

1 - 1 - 6 気体分離膜の性能に関して

気体分離膜の性能は、分離対象とする気体の透過性と選択性を以って表わす。

均質膜において、気体透過性は上述の透過係数で表わし、透過選択性は分離対象とする気体の透過係数の比で表わす。即ち、気体 A と気体 B の透過選択性は以下の通りである。

$$A/B \text{ 透過選択性} = A \text{ の透過係数} / B \text{ の透過係数}$$

式(4)より、気体透過係数を求める為には膜厚が必要となる。しかし、複合膜、非対称膜では分離機能層の膜厚を測定できない場合が多い。そこで、膜厚で規格化することなく、分離膜の実測値を用いた「気体透過速度」で気体の透過性を表わす。気体透過速度の単位は慣用的に以下を用いる。

気体透過速度の単位：GPU (Gas Permeation Unit)

$$1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$$

$$= 7.5 \times 10^{-12} \text{ Nm}^3 / \text{m}^2 \text{ s Pa}$$

ここで、 $\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$ が意味することは、面積： 1cm^2 の膜に 1cmHg の圧力差を設けた場合に1秒間に透過する気体の量（1気圧、0の標準状態）である。同じ高分子材料の場合、スキン層の膜厚が薄い場合に気体の透過量が大きくなる。

複合膜、非対称膜の透過選択性は、純ガスの透過速度の比で表わす。気体Aの気体Bに対する透過選択性は以下の通りである。

$$A/B \text{ 透過選択性} = A \text{ の透過速度} / B \text{ の透過速度}$$

この値は、分離膜に固有の透過選択性を示し、異なる分離膜の性能を比較する上で有効である。

一方で、実用段階では操作条件を含んだ分離性能を表わす必要がある。供給ガス（Feed）の気体AとBのモル分率が F_A と F_B であり、透過側（Permeate）の気体AとBのモル分率が P_A と P_B である時、気体Bに対するAの分離係数として以下を定義する。

$$A/B \text{ 分離係数} = (P_A/P_B) / (F_A/F_B)$$

この分離係数は化学工学で良く用いられる。A/B分離係数は、供給側と透過側の圧力の比が十分に大きい場合に、各々の気体の透過速度比であるA/B透過選択性に等しくなり、理想分離係数と呼ばれる。

1 - 1 - 7 高分子膜の課題

気体透過係数と透過選択性の両方に優れる分離膜を得る為には、優れた性能を有する膜素材の開発が重要であり、今ま

で多くの高分子材料が開発されている。これらの高分子素材に関しては、例えば、Freemann と Pinnau が編集した「Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation」(1999) ⁽¹⁻¹¹⁾、或いは、Stern⁽¹⁻¹²⁾や岡本ら⁽¹⁻¹³⁾の総説に系統的に記されている。一方で、L.M.Robeson⁽¹⁻¹⁴⁾は報告された論文から分離膜の性能を調べ、透過係数と透過選択性の関係を示した。図 1 - 3 に、酸素/窒素分離と二酸化炭素/メタン分離の例を示す。図で、横軸は透過係数、縦軸は透過選択性である。彼はこれらの図で、高分子膜の透過係数と透過選択性に上限(アッパーバウンダリー)が存在することを報告した。この上限を超える高性能な分離膜の開発が求められている。

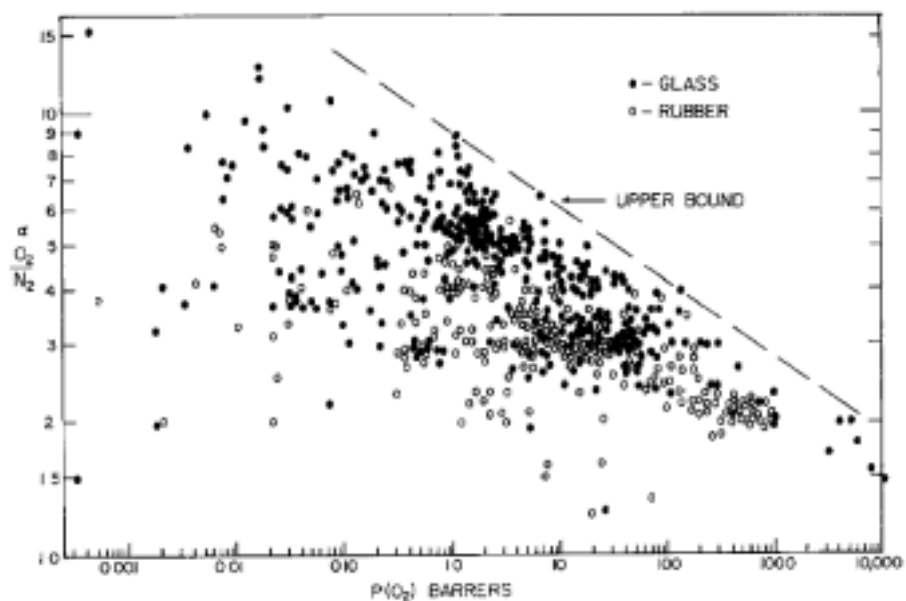
1 - 1 - 8 相転換法に関して

高分子膜の構造で述べた様に、気体分離膜で実用上の透過速度を得る為には、分離機能層の薄膜化が重要である。相転換法を用いる非対称膜の製造方法は簡便に欠陥の無い分離機能層の薄膜を形成できることから、工業的にも使用されている代表的な薄膜化法である。以下に、相転換法を用いる非対称膜の製造方法を記す。

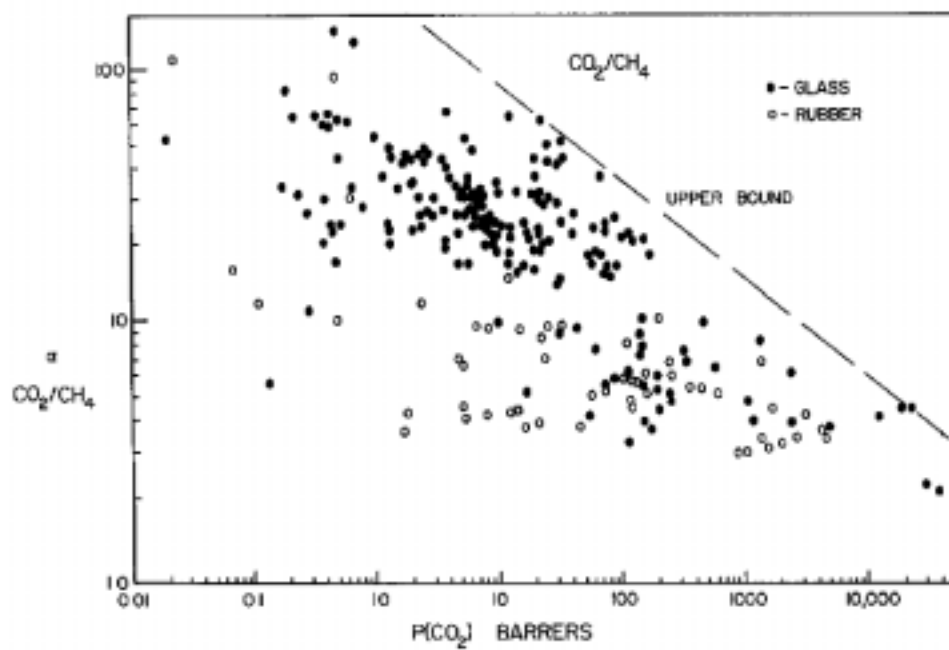
相転換法とは、高分子溶液を高分子材料の非溶媒に浸漬して高分子材料を析出する方法である。この際に、キャストした高分子溶液から溶媒を蒸発させる工程を含む乾 - 湿式相転換法と、キャストした後に直ちに凝固溶液に浸漬する湿式相転換法がある。

相転換法の歴史は、1960 年に酢酸セルロースを材料とした製膜法がカリフォルニア大学ロサンゼルス分校の Loeb と Sourirajan により報告されたことに端を発する⁽¹⁻¹⁵⁾。その後、Kesting らの膜形成の際のゲル化プロセスの研究⁽¹⁻¹⁶⁾、Strathmann らの膜形成過程の解析等の成果⁽¹⁻¹⁷⁾に因り、相転換法は高分子材料で非対称膜を製造する方法として、ガス分離膜の製造、限外ろ過膜の製造方法として工業化されている。

図 1 - 4 に、相転換法における高分子材料のゲル化の経路を示す。この図の頂点では、高分子、溶媒、液相(凝固液)がそ



O_2/N_2 分離のアップー・バウンダリー



CO_2/CH_4 分離のアップー・バウンダリー

図 1 - 3 高分子膜における透過係数と透過選択性の関係

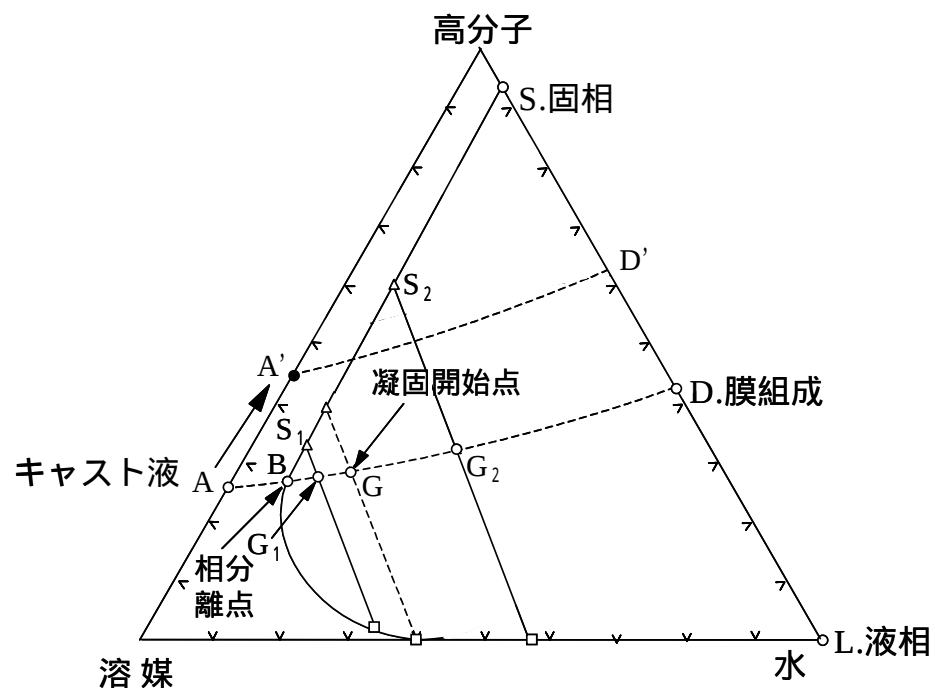


図 1 - 4 ゲル化の経路を示す三角図

れぞれ 100%となる。高分子を 25%、溶媒を 75%含むキャスト液は、図で点 A に位置する。キャスト液を凝固液に浸漬するとキャスト液の組成は点線の上を移動し点 B に移動する。点 B で高分子に富む相と高分子が疎な相に分離する。しかし、この時点では、高分子に富む相は液体状態と推測され、高分子が疎な相の溶媒と凝固液の混合液中を漂っていると推測されている。点 G に達すると、高分子に富む相は液体状態を保つことが出来ず、ゲルは固相の状態を呈して、細孔を囲む高分子の壁とその中に存在する溶媒と凝固液の相に別れる。この段階で、分離膜の構造が大まかに決定される。B-G 間の移行する時間が十分に大きい場合には、高分子に富む液状の相は、高分子が疎な溶媒と凝固液に相を移動することが可能となり、その結果、高分子に富む相と高分子が疎な相が大きく分画することが可能となる。この場合、大きな孔が形成されることになる。しかし、多くの場合、B-G 間の時間は短く、従って、高分子に富む相と高分子が疎な相が大きく分画することなく、高分子が析出する。この場合、細かい孔が多数形成されることになる⁽¹⁻¹⁸⁾。

気体分離膜を相転換法で形成する場合に、キャスト液の表面から積極的に溶媒を蒸発させて、高分子液の気液界面における高分子の濃度を高める。これは、図 1-4 の点 A を高分子の頂点の方向の点 A' へ動かすことであり、A' から凝固が始まることで膜組成が D から D' に移動して、膜が緻密な構造を取る。

図 1-5 に、相転換法で製膜した非対称中空糸膜の代表的な構造を示す。この中空糸膜は、2 重環構造を有するノズルの環状孔から高分子溶液を、円状孔から芯液（凝固液）を同時に押出し、空中を走行後に凝固槽に浸漬して得たものである。図で、中空糸膜の外表面と内表面にスキン層と称する高分子が密な層が存在し、中空糸膜の壁の部分にはフィンガー上の細長い孔が多数存在する。フィンガー層の間にはスポンジ層と呼ばれる層が存在している。

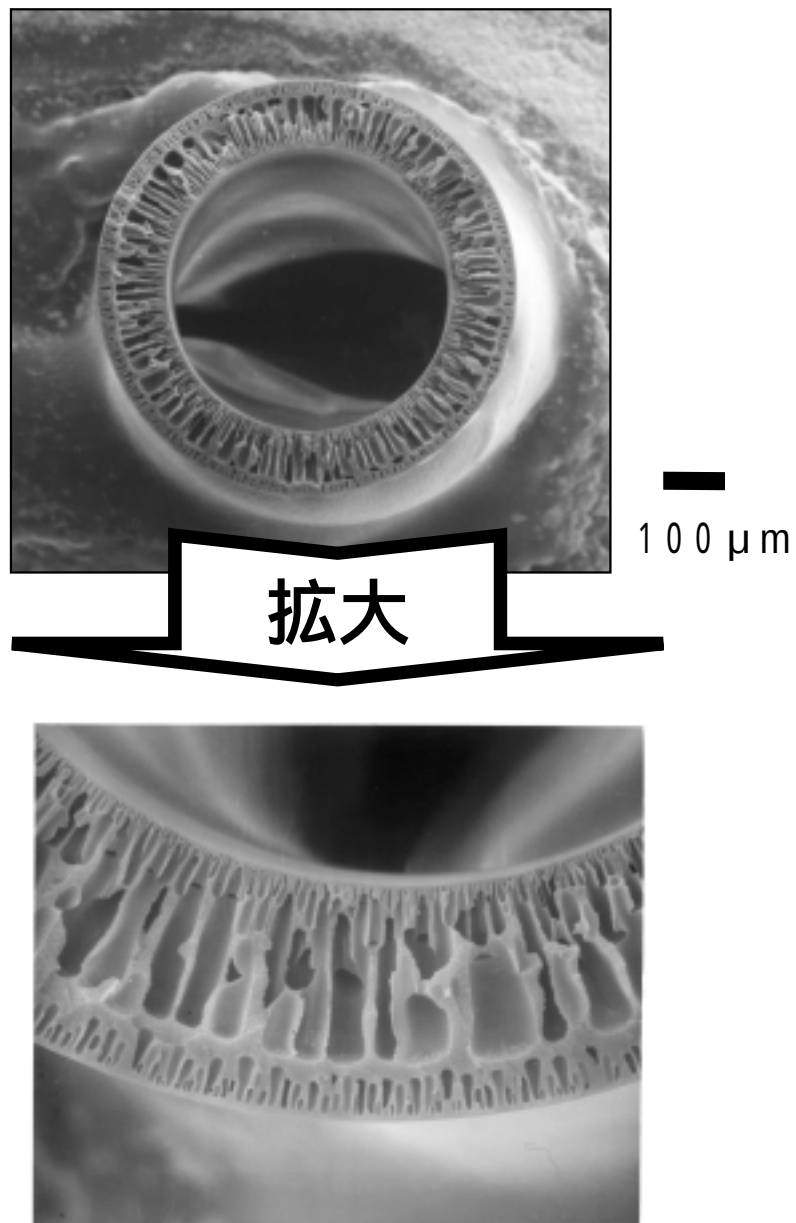


図 1 - 5 非対称中空糸膜の構造

1 - 1 - 9 分離の理論所要エネルギー

冒頭でマックスウエルの悪魔の話を用いた。ここでは熱力学的な視点から気体の混合のエネルギーを計算する。

1 モル当りの混合エントロピー (ΔS_m) は次式で表わされる⁽¹⁻¹⁹⁾。

$$\Delta S_m = -R \sum_i X_i \ln X_i \quad (7)$$

ここで、 R は気体定数で、 $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。 X_i は混合ガス成分のモル分率である。

鉄鋼プラントの排ガス中の CO_2 濃度は約 25% である。ここで、容積組成が CO_2 25%、 N_2 75% として混合エントロピーを計算すると以下となる。

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -8.31 \times (0.25 \ln 0.25 + 0.75 \ln 0.75) \\ &= 4.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 1.30 \times 10^{-6} \text{ kWh K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (混合ガス)} \end{aligned}$$

従って、室温付近 (300 K) で、 CO_2 濃度が 25% の混合ガスから 1 kg の CO_2 を回収する際の理論所要エネルギーは 1 モルの CO_2 が 44 g であるので、

$$3.54 \times 10^{-2} \text{ kWh/kg-CO}_2$$

となる。

現行技術の分離膜を用いて、 CO_2 濃度が 25% の燃焼排ガスから 1 kg の CO_2 を回収する際の所要動力は、約 $0.2 \sim 0.3 \text{ kWh/kg-CO}_2$ である⁽¹⁻²⁰⁾。即ち、理論所要エネルギーの 5.6 倍から 8.5 倍の動力を要していることになる。現状の所要動力と理論所要エネルギーの差は大きく、従って、高性能な気体分離膜を開発することで、 CO_2 の分離回収に要する動力を大幅に削減することを期待できる。

1 - 2 本研究の目的と意義

気体分離膜技術は異種の気体を分ける単位操作であり、効率の良い分離膜の開発は、多くの既存プロセスにおいて、その効率の向上に有効である。例えば、高性能な酸素分離膜が開発されれば、安価な酸素富化空気の製造を可能とし、多くの燃焼プロセスで効率の高い燃焼を実現し、消費燃料の削減に貢献する。これは省資源を実現すると共に、昨今の話題である地球温暖化ガスである二酸化炭素の発生を抑制する。

地球温暖化問題では、その主因である二酸化炭素の大気放散を抑制する技術の開発が急がれる。炭素隔離技術は、二酸化炭素(CO_2)を大気中へ放散せずに化石燃料を使用し続ける有力な選択肢であり、 CO_2 分離回収と CO_2 貯留の2つの要素技術で構成される(図 1 - 6)⁽¹⁻²¹⁾。炭素隔離技術と聞くと、地中貯留や海洋隔離の CO_2 貯留技術を連想する場合が多いと思われる。確かに、国内外の炭素隔離プロジェクトは既存技術で回収した CO_2 を使用しており、同プロジェクトにおける CO_2 分離回収技術への関心はそれ程には高くない。しかし、炭素隔離を実用化する上で技術革新を必要としているのは、 CO_2 分離回収技術である。

2004年6月に米国ワシントンD.C.郊外で炭素隔離リーダーシップフォーラム(CSLF)が開催された。国際エネルギー機関(IEA)がCSLFで報告した資料によると、炭素隔離の全コストは17~45ドル/t- CO_2 であり、その内の分離回収コストは15~40ドル/t- CO_2 で、実に全コストの約9割を占めている⁽¹⁻²²⁾。この割合は少々大きい様にも思うが、RITEの試算でも CO_2 分離回収コストは炭素隔離全体の約8割を占めている。試算する際の設定条件の違いで多少の変動はあるが、 CO_2 を分離回収するのに要するコストが炭素隔離コストの大半を占めることには変わりないであろう。

米国エネルギー省(DOE)は炭素隔離コストとして10ドル/トン-炭素、即ち CO_2 1トン当たり2.7ドルを目標に掲げている。石炭火力発電所から発生する CO_2 をこのコストで隔離した場合には、電力コストの上昇が約10%となる。

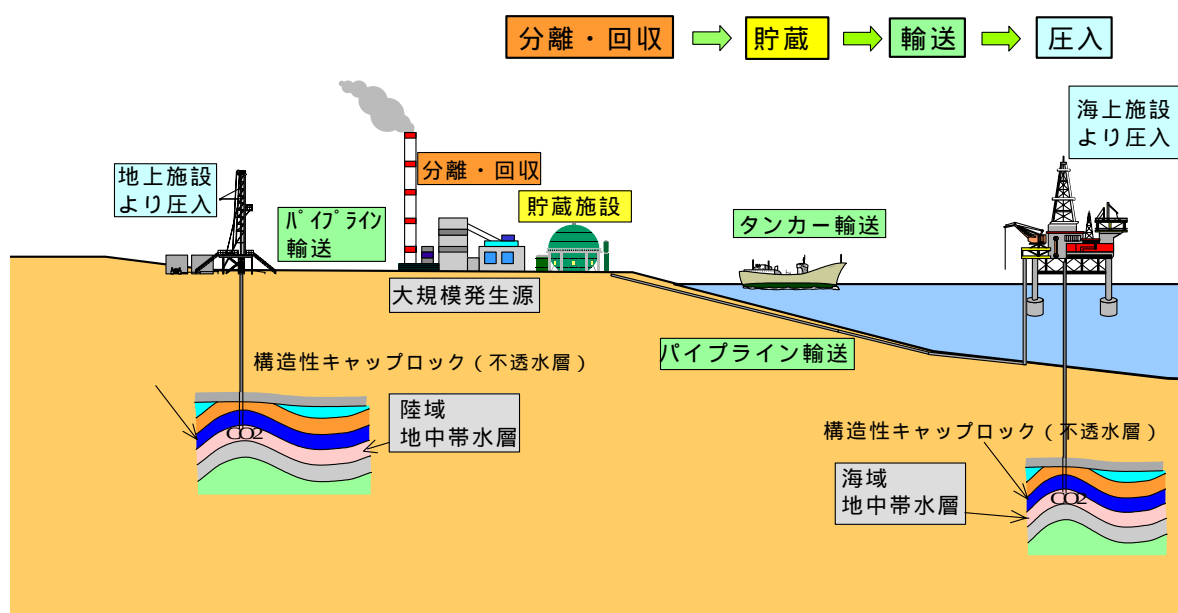


図 1 - 6 二酸化炭素地中貯留の概念図

地球温暖化対策技術として、即効性を有し最も確実な方法の一つである炭素隔離技術を実効に移すためには、CO₂ 分離開発技術のブレークスルーが重要である。CO₂ の分離技術として吸収法、吸着法、膜分離法があるが、この値を達成できる既存技術は無い。原理的に最もシンプルで、研究開発要素が残る分離膜に、この目標を達成することへの熱い期待が集まっている。

「カルド型ポリマーの可能性」

本研究では、図 1 - 7 に示すカルド型ポリマーを分離膜の素材として用いた。カルド型ポリマーの詳細は第 1 章で述べるが、ここでは本研究の目的にカルド型ポリマーを選択した理由を記す。図 1 - 8 に、素材開発からモジュール化までの工程と膜素材への要求性能を示す。前述の高分子膜の構造で述べた通り、実用上の気体透過速度を得る為に、均質膜（フィルム）を非対称中空系膜に加工して、欠陥の無い分離機能を有するスキン層を得る必要がある。この非対称中空系膜は、更に膜モジュールに加工される。完成した膜モジュールで分離膜素材から期待される分離性能を発現する為には、非対称中空系膜が次の条件を満たす必要がある。

1. 欠陥の無い膜厚 100 ~ 200 nm のスキン層を有する
2. モジュール化に必要な機械強度を有すること

その為には、分離膜の素材が単に分離性能に優れるのみだけではなく、相転換法を用いて非対称膜に加工する為に必要とされる優れた溶媒溶解性と、相転換法で欠陥の無いスキン層を形成する特性、更には、モジュール化に必要な機械強度を中空系膜に付与する為に、高分子素材が十分な機械強度を有することが必要となる。即ち、以下の性能を有する高分子材料の開発が必要となる。

1. 優れた気体分離性能
2. 優れた溶媒溶解性
3. 優れた非対称膜加工性（スキン層の加工性）
4. 機械強度

気体分離性能に優れる数多くの高分子材料が知られているが^(1-11~13)、一方で、非対称膜に製膜にされて、モジュールまで加工された高分子材料は、酢酸セルロース、ポリスルホン、数種のポリイミドとその数は少ない。ポリスルホンは欠陥の無い気体分離非対称膜を作り難く、膜表面にジメチルシロキサン（シリコーン）の層を形成して欠陥を補修している。既存のポリイミドでは、溶媒の制約から凝固液に有機溶媒を使用しており、作業環境、有機溶媒廃液の処理で課題が残る。

図1-7にカルド型ポリマーに期待される性能を示す。本研究で用いたカルド型ポリマーは、高分子主鎖にビスフェニルフルオレン骨核を有している。図では平面的であるが、実際にはフルオレン骨核は垂直に突き出ており、ビスフェニルフルオレン骨核は嵩高い構造となる。この嵩高い構造をポリマー鎖に導入することで、気体分子が透過する自由体積を増大して気体透過性を向上する効果、溶媒溶解性を向上する効果、その結果、非対称膜の加工性が向上する効果、更に、耐熱性を向上する効果を期待できる。耐熱性が向上することで、高温の燃焼排ガスからの二酸化炭素の分離が可能となる。以下にカルド型骨核の導入で期待できる効果を記す。

1. 優れた気体透過性能

例えば、CO₂透過係数：10Barrer 以上

CO₂/N₂透過選択性：35 以上

2. 優れた溶媒溶解性：15wt% 以上

3. 優れた非対称膜加工性：

4. 優れた耐熱性：150 以上

これらのカルド型ポリマーに期待できる性質は、上述した気体分離膜の高分子材料に求められる性能に合致する。カルド型ポリマー膜を研究開発することで、CO₂分離回収の所要動力とコストを大幅に削減することを強く期待できる。

本研究では、地球温暖化対策技術として有望なCO₂分離膜技術を開発することを一つの目的として、カルド型ポリマーを用いて従来の分離膜の性能を上回る高性能な気体分離膜の開発を行う。

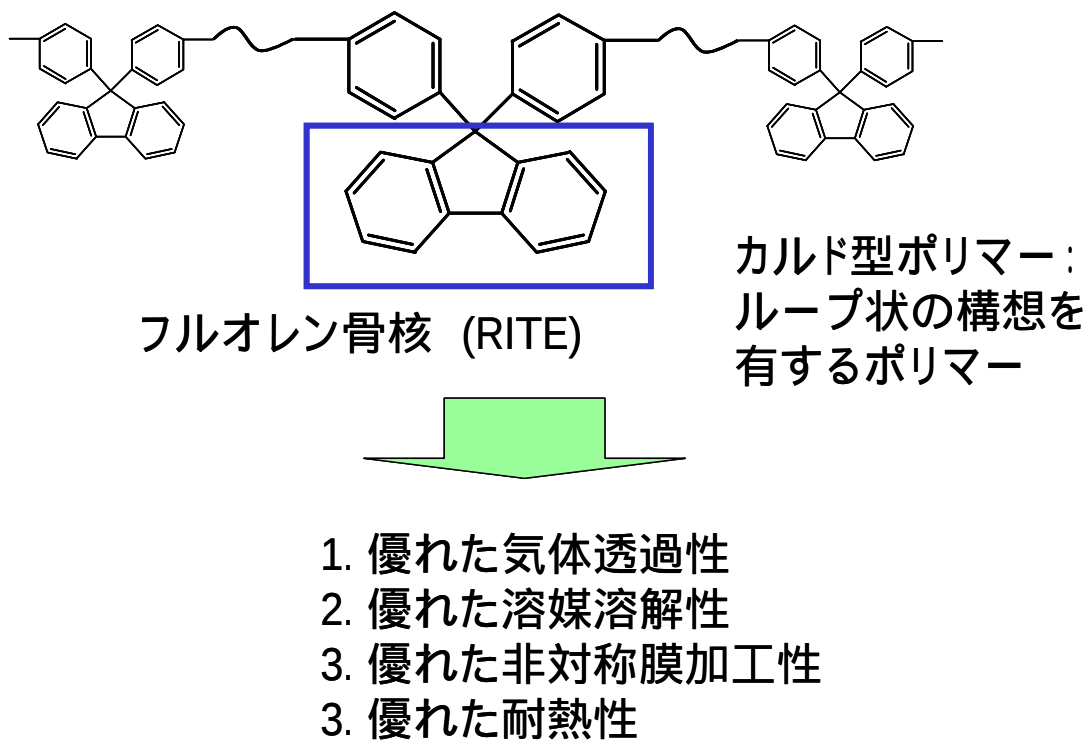


図 1 - 7 カルド型ポリマーに期待される性能

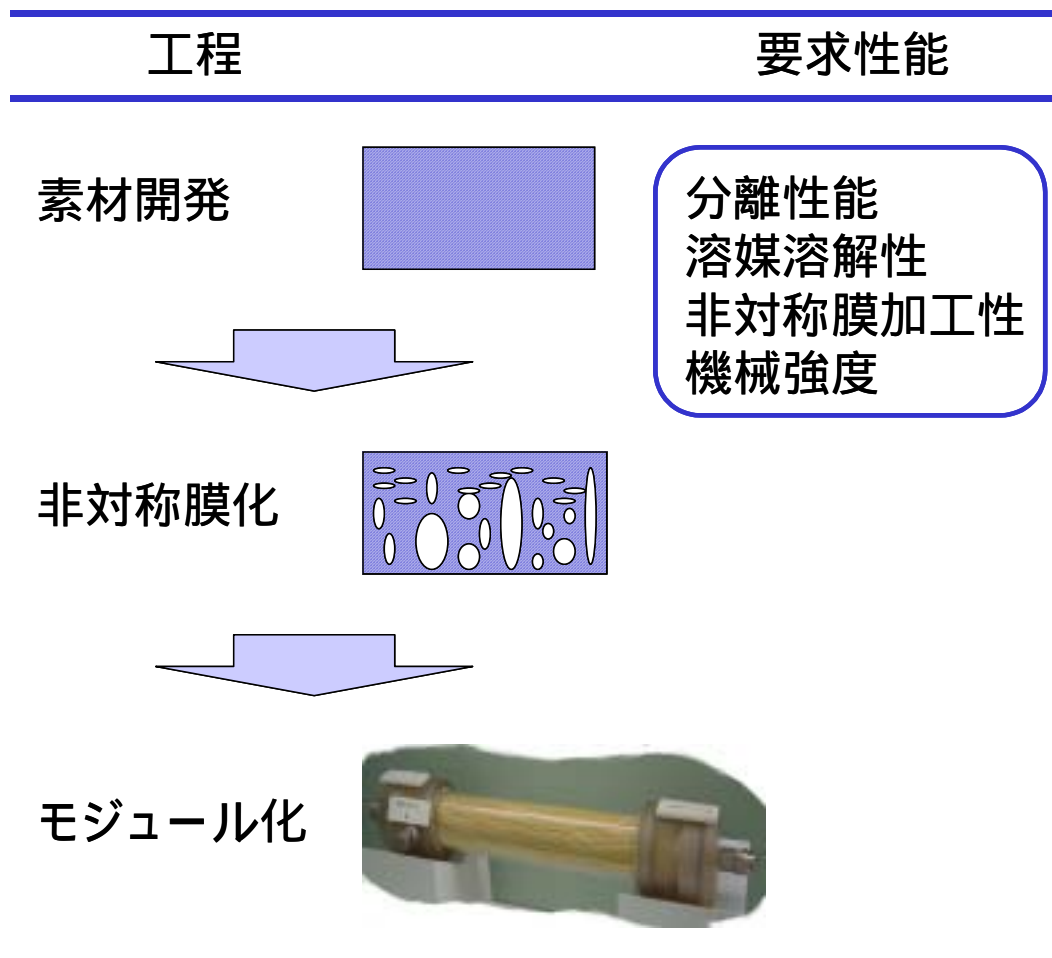


図 1 - 8 素材開発からモジュール化までの工程と膜素材への要求性能

1 - 3 本論文の構成

本論文では、高性能な気体分離膜を開発する目的で、嵩高い化学構造を有するカルド型ポリマーを合成し、その気体分離性能を調べ、非対称膜を製造した。また、開発した非対称分離膜を用いた二酸化炭素分離・回収システムを検討した。本論文は全 6 章からなり構成は以下である。

第 2 章では、カルド型ポリマーの合成と気体分離性能に係わる物性を論じる。カルド型ポリマーは、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンを合成し、その均質膜（フィルム）を用いて、ガラス転移温度、密度測定、広角 X 線回折測定を実施する。密度測定のデータから、高分子中に占める自由体積の比率である自由体積分率を求め、広角 X 線回折測定の結果から、ポリマー主鎖の間隔を表わす指標の d - スペーシングを求める。これらの物性をカルド型ポリマーの化学構造の観点から議論する。また、カルド構造の特徴を明らかにする目的で、構造が似ているビス（フェニル）イソプロパン構造を有するポリマーの物性と比較検討する。

第 3 章では、カルド型ポリマーの均質膜（フィルム）の気体透過性能、分離性能を論じる。第 2 章で求めたガラス転移温度、自由体積分率、d - スペーシングを用いてカルド型ポリマーの化学構造と気体透過性能を議論する。また、気体透過性が拡散性と溶解性の積で表わされることに着目して、透過選択性を拡散選択性と溶解度選択性に分割して、二酸化炭素分離と酸素分離の場合の透過選択性の発現の違いを議論する。合わせて、市販ポリマーとカルド型ポリマーを比較して、カルド型ポリマーの気体分離性の特徴を明らかにする。

第 4 章では、カルド型ポリアミド非対称中空系膜の膜構造と分離性能の関係を論じる。相転換法を用いて製膜したカルド型ポリアミド非対称膜の O_2/N_2 分離性能を均質膜（フィルム）と比較する。分離膜の構造を走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡で観察して、中空系膜の内表面に気体分離機能層

が存在すること、従って、従来必要とされていた溶媒の蒸発工程が無くともスキン層が形成されることを示す。更に、スキン層の微細構造を解析し、透過選択性との関係を明らかにする。

第 5 章では、カルド型ポリイミド非対称膜を用いて、鉄鋼プラントから CO_2 を分離回収する為の動力を試算する。カルド型ポリイミド分離膜が、従来のアミン吸収法に比較して、小さい動力で CO_2 を分離・回収・液化することを示す。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章の内容を総括し、本研究のテーマである「カルド型ポリマー膜を用いる気体分離膜に関する研究」の意義と成果をまとめる。

引用文献

(1 - 番号)

- 1) J.V.Mitchell, *J. Roy. Inst.*:2 (101) (1831) 307
- 2) T.Graham, *Phil. Mag.*, **32** (1866) 401
- 3) 岡村誠三、中島彰夫、小野木重治、河合弘迪、西島安則、東村敏延、伊勢典夫、高分子化学序論 (第 2 版) 化学同人(1981)
- 4) S.Weller and W.A.Steiner, *J. Appl. Phys.*, **21** (1950) 279
- 5) D.W.Bubaker and K.Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954) 733
- 6) D.R.Paul and Y.P.Yampol'skii, *Polymeric Gas Separation Membranes*, CRC Press, Inc. (1994)
- 7) ㈱東レリサーチセンター調査研究事業部、ガス分離技術の新展開、㈱東レリサーチセンター (1990)
- 8) F. Schuth, K.S.W.Sing and J.Weitkamp Ed., *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH (2002)
- 9) T.A.Barbari and R.M.Conforti, *Polymers for Advanced Technologies*, **5** (11) (1994) 698
- 10) S.P.Nunes and K.-V.Peinemann Ed., *Membrane Technology*, Wiley-VCH (2001)
- 11) B.D.Freeman and I.Pinnau Ed., *Polymer Membranes for Gas and Vapor Separation*, ACS Symposium series 733, American Chemical Society (1999)
- 12) S.A.Stern, *J. Membrane Sci.*, **94** (1994) 1
- 13) 岡本健一、喜多英敏、高分子加工、**41** (1) (1992) 16
- 14) L.M.Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62** (1993) 165
- 15) S.Loeb and S.Sourirajan, *UCLA Report* (1960) 60-60
- 16) R.E.Kesting, M.K.Barsh and A.Vincent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1965) 1873
- 17) H.Strathmann, P.Scheible and R.W.Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15** (1971) 811、H.Strathmann, K.Kock, P.Amar and R.W.Baker, *Desalination*, **16** (1975) 179
- 18) 松浦剛著、「合成膜の基礎」喜多見書房 (1985)
- 19) W.J.Moore 著、藤代亮一訳「ムーア物理化学」㈱東京

化学同人（1974）

- 20) (財)地球環境産業技術研究機構、DOE 炭素隔離ロードマップに於ける二酸化炭素分離回収技術に関する調査研究、NEDO-03001106-0(2003)
- 21) 例えば、(財)地球環境産業技術研究機構のホームページ、
URL:<http://www.rite.or.jp>
- 22) <http://www.usea.org/presentations/Mandli.pdf>

第 2 章 カルド型ポリマーの合成と物性

2 - 1 はじめに

膜分離は深冷分離法、物理吸着法に替わる省エネルギー型の技術として注目を集めている。最近の 10 年でも、天然ガスからの二酸化炭素 (CO_2) の除去、空気からの窒素 (N_2) の製造への適用等で、広く社会的な認知を得ている。気体分離膜を更に広く普及させる為には、気体透過性と選択性の両方に優れた膜素材の開発が必要である。一般に、気体透過性を改善する様に高分子材料の化学構造を変化させると、透過選択性が低下する。いわゆる、気体透過性と透過選択性のトレードオフの関係であり、L. M. Robeson は報告されている高分子膜の気体透過係数と透過選択性を広く調べ、トレードオフの関係から、高分子材料のアップーバウンダリーを示したことを第 1 章で述べた。

今までの高分子材料における透過性と化学構造に関する研究から、膜材料を開発する上での幾つかの重要な指針が見出されている。即ち、透過選択性を維持しながら気体透過性を向上させるには比較的剛直な主鎖において、その主鎖のパッキングを妨げる化学構造が有効である。更に、透過性を維持しながら透過選択性を向上するには、分子鎖のパッキングに影響を与えない様に配慮しながらフレキシブルな結合の回転の自由度を低下させることが有効であると報告されている^(2-1, 2)。ここで、嵩高い構造を高分子に導入することは、高分子主鎖の回転運動と高分子鎖のパッキングの両方を抑制する効果を有している。従って、嵩高い構造の導入は、高分子の気体分離性能を向上させる上で有効であると期待できる。

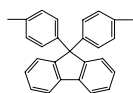
膜材料として高分子を開発する場合に、加工性も重要な検討課題である。第 1 章で述べた通り、気体透過速度は分離機能層の厚さに反比例するので、実用上の気体透過速度を得る目的で、高分子は薄膜に加工して使用される。換言すれば、高分子材料で気体透過性にいくら優れても実用上の流速を得るのに必要な薄膜層に加工することが出来なければ、分離膜として用いることは出来ない。気体分離膜の多くは相転換法

を用いて非対称膜に加工される。ここで、相転換法で非対称膜に加工するためには、約 15%以上の濃度の高分子溶液が必要となり、この濃度の溶解性がポリマーに求められる^(2-3, 4)。

第 1 章で述べた通り、カルド型ポリマーは、これらの気体分離膜の素材に要求される性能を満たし、高性能な気体分離膜を提供する可能性が高い。「カルド」とは、ラテン語でループ、またはヒンジを意味しており、ループ状の骨核を有するポリマーの総称として、ロシアの高分子化学者である V. V. Korshak により命名され、カルド構造としてビスフェニルフルオレン骨核、ビスフェニルフタリド骨核を有するポリマーが合成されている⁽²⁻⁵⁾。本研究で用いたビスフェニルフルオレン骨核は、一つの四級炭素にベンゼン環が結合した嵩高い構造であり、立体障害によりベンゼン環同士が共役系を取ることが出来ない。その結果、芳香族化合物でありながら、高い光学透明性を有する。また、このベンゼン環が密集した嵩高い構造により、カルド骨核を有するポリマーは、優れた耐熱性、溶媒溶解性等の特徴を有している^(2-6, 7)。この優れた溶媒溶解性は非対称膜や複合膜として、分離機能層の超薄膜を得る為に重要である。

図 2 - 1 に示す様に、ビスフェニルフルオレン骨核を有するカルド型ポリマーは、嵩高いフルオレン骨核が高分子主鎖から垂直に突き出た構造を有している。4 つのベンゼン環が一つの四級炭素に結合した化学構造では、ベンゼン環同士の重なりによる立体障害で、フェニル基の回転運動が抑制されている。即ち、この剛直で嵩高いカルド骨核は、高分子主鎖のパッキングと回転運動を抑制する効果を有していると考えられる。従って、カルド骨核は気体透過性能を改善するのに有効であると推測される。事実、幾つかのカルド型ポリマーで、気体透過性が改善された旨が報告されている^(2-8 ~ 11)。

本章ではビスフェニルフルオレン骨核を有するカルド型ポリイミドの合成と、その物性に関して論じる。



bis(phenyl)fluorene moiety

Chemical Structure	Abbreviation (in Figure) Source
Polyamide	PA-BAFL-TPDC (PA) Nippon Steel Corp.
Polycarbonate	PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF (PC) Nippon Steel Corp.
Polyimide	PI-BAFL-BTDA (PI-1); x=0, y=1 PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50) (PI-2); x=0.5, y=0.5 PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10) (PI-3); x=0.9, y=0.1 Synthesis
	PI-BAFL-BPDA (PI-4) Synthesis
	PI-BAFL-6FDA (PI-5) Synthesis
	PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA (PI-6) Synthesis
Polysulfone	PSF-BPFL-DCPS (PSF) Nippon Steel Corp.

図 2 - 1 カルド型ポリマーの化学構造と略号

2 - 2 実験

2 - 2 - 1 カルド型ポリマーの合成

表 2 - 1 に合成に用いた試薬とその略号を示す。

カルド型ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンの合成のフローチャートを図 2 - 2、3、4、5 にそれぞれ示す。図において、カルド骨核を導入するために、ポリアミド、ポリイミドには 9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンを、ポリカーボネート、ポリスルホンには、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを用いた。

前述の図 2 - 1 に、合成したカルドポリマーの化学構造と略号を示す。

得られたカルド型ポリマーは、白色の微粉末で、何れの溶媒溶解性も良好であった。例えば、カルド型ポリイミドは、全芳香族ポリイミドでありながらも、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)等の極性有機溶媒に 25%以上の濃度で溶解した。

全てのカルド型ポリマーは、カルド構造としてビスフェニルフルオレン骨核を有している。ポリイミドにおいては、化学構造と物性の相関を調べる目的で、化学構造の異なる幾つかのポリイミドを合成した。

カルド型ポリマーの略号は以下とした。

$$X - Y_1/Y_2(y_1/y_2) - Z_1/Z_2(z_1/z_2)$$

ここで、X は結合の種類を表わし、PA、PC、PI と PSF を用いてそれぞれに、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、とポリスルホンを表わす。

Y と Z は、二官能のモノマーを表わし、y と z はその比率(モル%)を表わしている。Y と Z に用いる二官能モノマーの略号は、表 2 - 1 に示す。用いる二官能モノマーが単独の場合は比率を省略する。例えば、PI-BAFL-PMDA/BTDA (50/50) は、ジアミン成分が BAFL 単独で、酸無水物成分の 50 モル%が PMDA、同じく 50 モル%が BTDA であるポリイミドを意味

する。

表 2 - 1 モノマーと市販ポリマー

Monomer for Synthesis of the Cardo Polyimide	Abbreviation	Source
<u>Diamine (Cardo Moiety)</u>		
9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene	BAFL	Nippon Steel Chemical Co., Ltd.
<u>Dianhydride</u>		
3,3',4,4'-Benzophenonetetracarboxylic Dianhydride	BTDA	Daicel Chemical Industries, Ltd
4,4'-Bipthalic Anhydride	BPDA	Ube Industries, Ltd.
Pyromellitic Dianhydride	PMDA	Daicel Chemical Industries, Ltd
4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic Anhydride	6FDA	Hoechst AG
Monomer for Synthesis of the Other Cardo Polymers	Abbreviation	Source
9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluorene (Cardo Moiety)	BPFL	Nippon Steel Chemical Co., Ltd.
Terephthaloyl Dichloride	TPDC	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane =Bisphenol A	BisPA	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
Trichloromethyl Chloroformate	TCMF	
4,4'-Dichlorodiphenyl Sulfone	DCPS	Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.
Commercial Polymer	Abbreviation	Source
Poly(vinyl butyral) (butyral 80%)	R-PVB	Scientific Polymer Products Inc.
Poly(ethyl methacrylate)	R-PEM	Scientific Polymer Products Inc.
Polystyrene	R-PS	Mobil Chemical Co.
Polycarbonate (Bisphenol A based)	R-PC	Polysciences Inc.
Polysulfone	R-PSF	Aldrich Chemical Co.
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)	R-PPO	Aldrich Chemical Co.
Polyethersulfone	R-PES	Imperial Chemical Industries

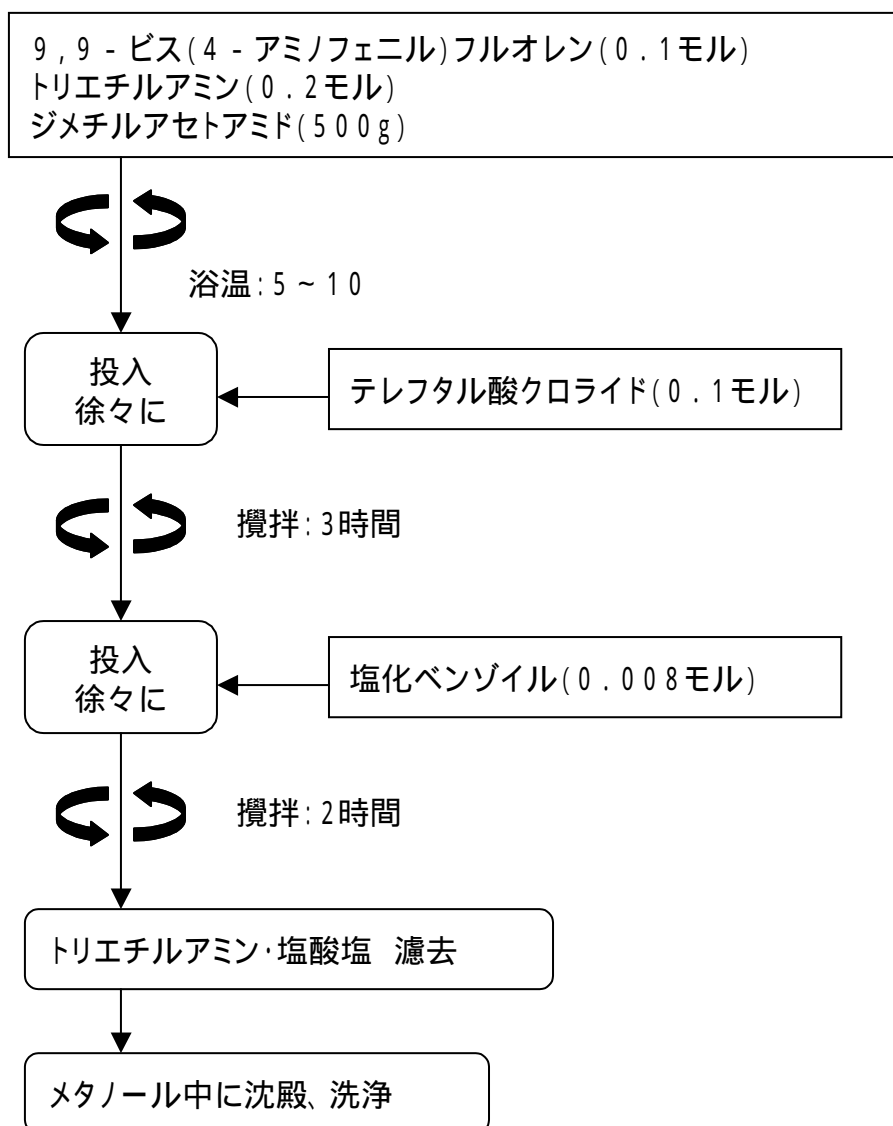


図 2 - 2 カルド型ポリアミドの合成フロー

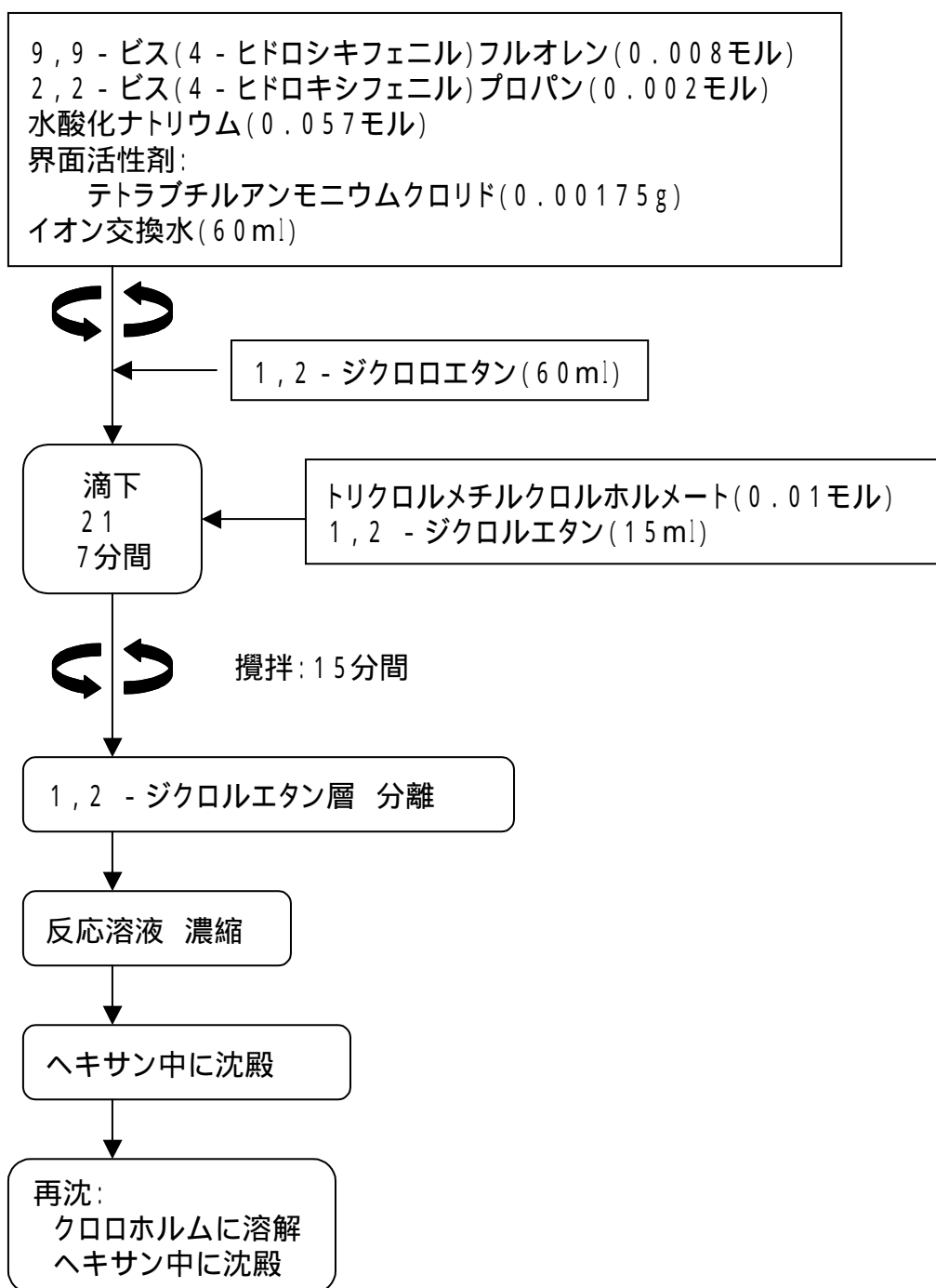


図 2 - 3 カルド型ポリカーボネートの合成フロー

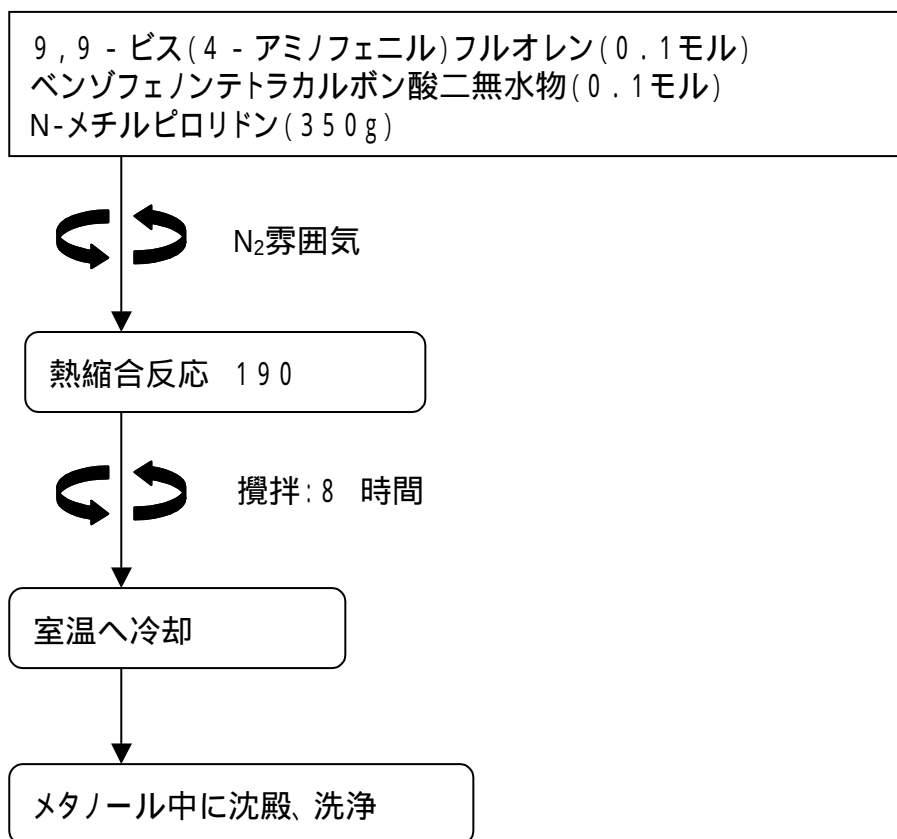


図 2 - 4 カルド型ポリイミドの合成フロー
(PI-BAFL-BTDA の例)

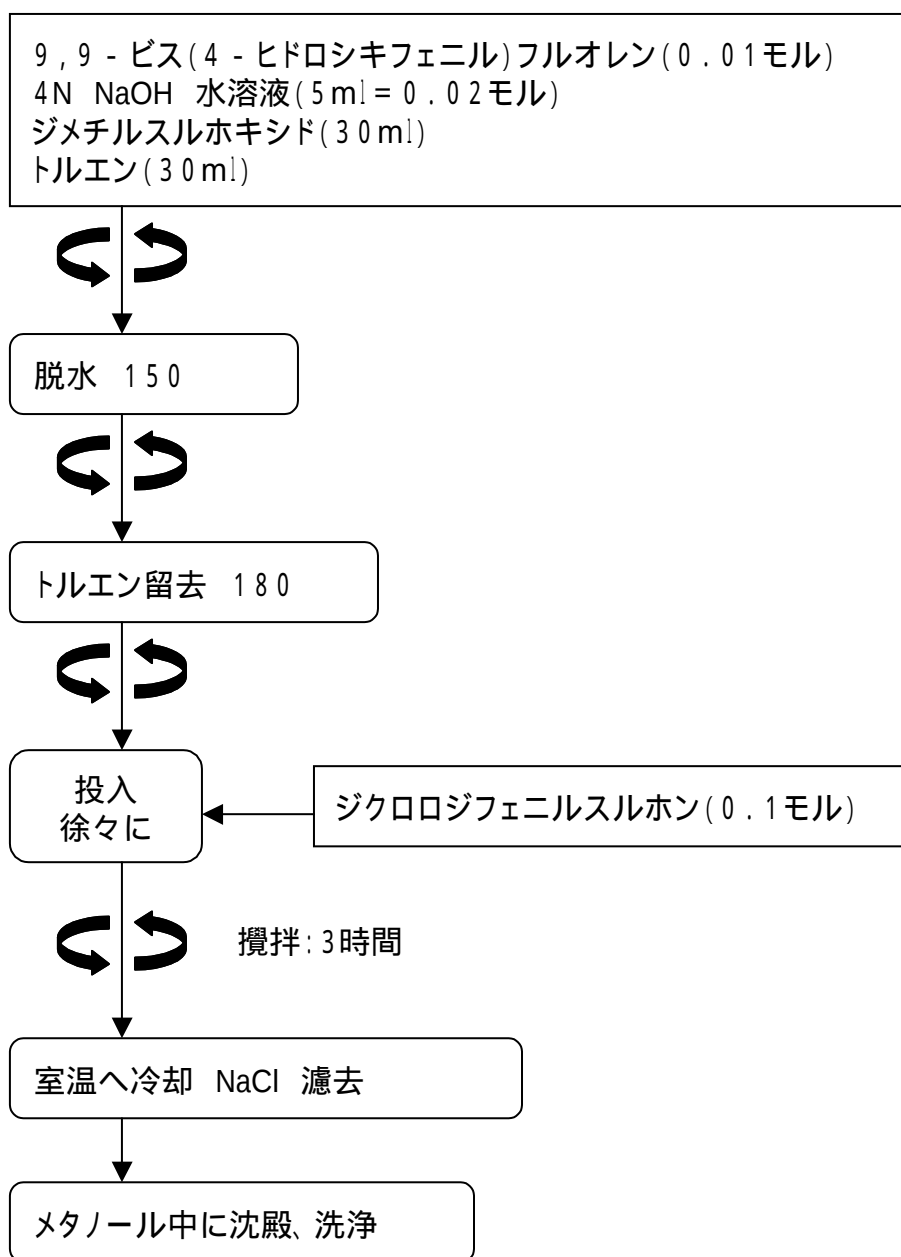


図 2 - 5 カルド型ポリスルホンの合成フロー

2 - 2 - 2 均質膜（フィルム）の製膜

均質膜（フィルム）は、図 2 - 6 に示す作業手順に従って作成した。高分子の濃度が約 15% の NMP 溶液を調整し、不溶物をろ過で除去した。この高分子溶液を室温でガラス板の上に流し、膜厚が均一な厚みとなる様に膜厚が 100 μ m のテフロン製テープを 3 回巻いたガラス棒でキャストした。このガラス板を 60 のオーブンに 1 時間入れて、溶媒の大部分を除去した後に、徐々にオーブンの温度を上げて、最終的に 230 で溶媒である NMP を完全に除去した。室温まで冷却した後に、ガラス板をバットにはった水道水中に浸漬して高分子膜を剥離した。剥離した高分子膜を 140 で乾燥した。ポリカーボネートに関しては、溶媒としてジクロロエタンを用いて、120 で溶媒を完全に除去した。得られたフィルムの膜厚は約 40 μ m であった。得られたフィルムを示差熱分析計（DSC、リガク TAS-200）で室温から 300 まで測定し、溶媒の蒸発が無く、従って、フィルムに残存溶媒が存在しないことを確認した。

2 - 2 - 3 均質膜の物性の測定

高分子フィルムのガラス転移温度（ T_g ）は、メトラー製の熱機械分析装置（TMA 40）を用い、荷重 2 g、昇温速度 5 / 分で、50 から 500 の範囲で測定した。

高分子フィルムの密度は、池田理化（製）の密度勾配カラムを用いて測定した。溶液は、ポリアミド、ポリイミドに対してはトルエン / テトラクロロメタンの混合溶液を、ポリスルホン、ポリカーボネートに対しては、硝酸カルシウム水溶液を用いた。

自由体積分率（Fractional Free Volume）は、以下の式で計算した。

$$FFV = (V - V_0) / V$$

ここで、 V は比容積で密度の逆数であり、 V_0 は高分子の占有

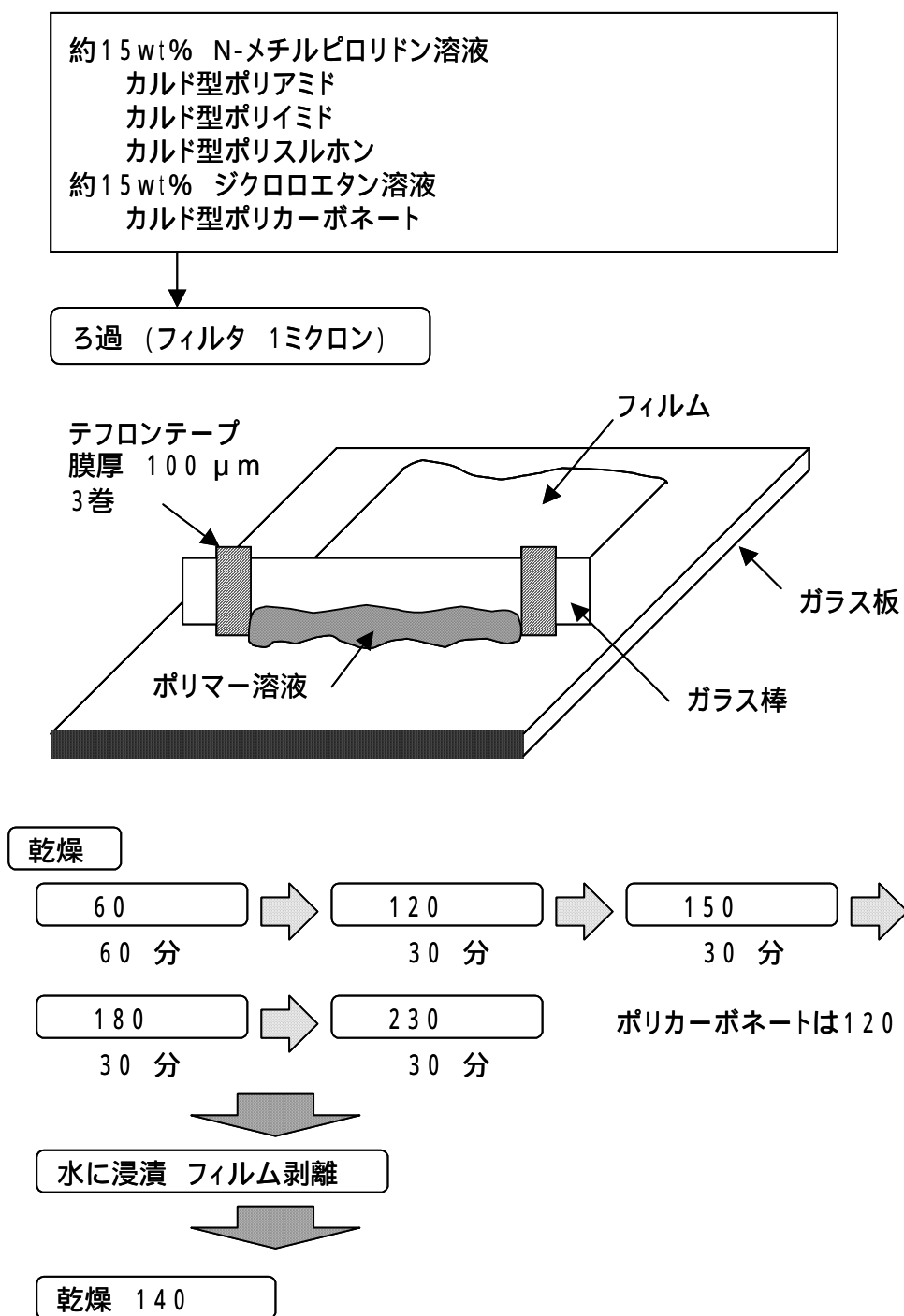


図 2 - 6 フィルムの製膜方法

体積である。占有体積 V_0 は、ファンデルワールス体積 (V_w) から次式で計算した⁽²⁻¹²⁾。

$$V_0 = 1.3 V_w$$

ここで、 V_w の計算は、Krevelen の方法⁽²⁻¹³⁾に従った。

高分子フィルムの広角 X 線回折 (WAXD) 測定は、リガク (製) RU-200B 型回折メーターを使用して、CuK α 線 (波長: 1.54) を用いて 2 θ で行った。分子鎖の間隔を表わす指標である d - スペーシングは、回折パターンのブロードなピークから、Bragg の式、

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

を用いて計算した。

2 - 3 結果と考察

得られたカルド型ポリマーのフィルムはいずれも透明で各種の測定に耐える十分な機械強度を有していた。ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホンのフィルムは無色で、ポリイミドは若干黄色味を帯びていた。この黄色の発色はイミド環に起因すると思われる。

カルド型ポリマーの 25 での諸物性を、表 2 - 2 に示す。比較の為に、カルド構造であるビスフェニルフルオレン骨核の代わりに、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーの値を合せて示す。ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーの物性値の一部は文献から引用した^(2-14 ~ 17)。

ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーの化学構造を図 2 - 7 に示す。図から分かる様に、カルド構造であるビスフェニルフルオレン骨核を有するポリマーとビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーの化学構造の違いは、フルオレン骨核とイソプロパン骨核の違いであり、それ以外は同じである。カルド型ポリマーでは、フルオレン骨核が高分子主鎖から突出した構造を有している。

PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF は、ビスフェニルフルオレン骨核とビスフェニルイソプロパン骨核の両方を 80 モル%と 20 モル%の比率で含有する。しかし、含有比率の大きいビスフェニルフルオレン骨核がこのポリマーの主たる物性を決めると推測する。

2 - 3 - 1 熱物性

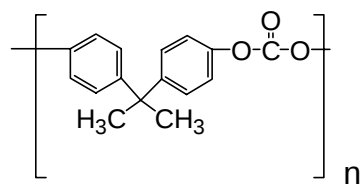
カルド型ポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーに比較して高かった。表 2 - 2 から、PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF の T_g は、R-PC に比べて 135 高く、PI-BAFL-6FDA の T_g は、R-PI-IPDA-6FDA に比べて 98 高く、PSF-BPFL-DCPS の T_g は、R-PSF に比べて 94 高いことが分かる。

フルオレン骨核のカルド型構造が主鎖の運動性を抑制した結果、カルド型ポリマーで T_g が増加したものと推測する。

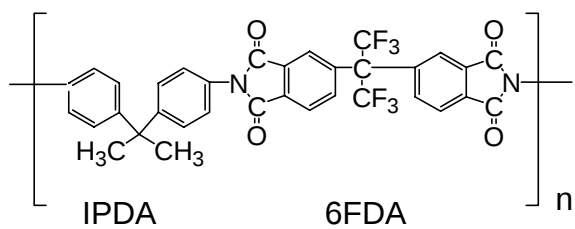
表 2 - 2 カルド型とビス(フェニル)イソプロパン型
ポリマーの物性

略号	ガラス転移 温度(Tg)	密度 g/cm ³	自由体積分率 (FFV) (-)	d-スヘ-シング
<u>カルド型ポリマー</u>				
<u>ポリアミド</u>				
PA-BAFL-TPDC	419	1.231	0.178	4.6, 6.1
<u>ポリカーボネート</u>				
PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF	285	1.260	0.145	4.6, 6.0
<u>ポリイミド</u>				
PI-BAFL-6FDA	408	1.318	0.184	6.1
PI-BAFL-BPDA	492	1.260	0.151	6.2
PI-BAFL-BTDA	399	1.284	0.142	6.6
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	485	1.271	0.153	6.4
PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	-	1.261	0.162	7.2
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	283	1.306	0.121	6.5
<u>ポリスルホン</u>				
PSF-BPFL-DCPS	274	1.246	0.155	5.1
<u>ビス(フェニル)イソプロパン型ポリマー</u>				
Polycarbonate; R-PC	150	1.190	0.164	5.2 ²⁻¹⁵⁾
Polyimide; R-PI-IPDA-6FDA ^{2-16,17)}	310	1.352	0.168	5.7
Polysulfone; R-PSF	180	1.232	0.163	4.9 ²⁻¹⁴⁾

Polycarbonate
R-PC



Polyimide
R-PI-IPDA-6FDA



Polysulfone
R-PSF

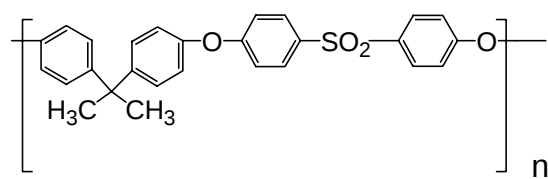


図 2 - 7 ビス(フェニル)イソプロパン型ポリマーの
化学構造

T_g の増加の程度は、主鎖の結合構造の違い、即ち、カーボネート結合、イミド結合、スルホン結合の違いにより異なったが、概ね、100 程度の T_g の増加を認めた。

カルド型ポリマーの中で、ポリイミド、ポリアミドの T_g が、ポリカーボネート、ポリスルホンの T_g に比較して大きかった。ポリイミドでは、5 員環であるイミド環が主鎖の運動を抑制する効果を有している。一方で、ポリアミドにおいては、単結合のアミド結合内で高分子主鎖の回転が可能であるが、分子鎖間で形成した水素結合が高分子鎖の運動を抑制し、その結果、同じ単結合であるカーボネート結合、スルホン結合に比較して高い T_g を与えると考えられる。

カルド型ポリイミドの T_g は以下の順であった。

PI-BAFL-BPDA	(PI-4)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	(PI-2)	>
PI-BAFL-6FDA	(PI-5)	>
PI-BAFL-BTDA	(PI-1)	>
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	(PI-6)	

PMDA を 90 モル%含有する PI-BAFL-PMDA/BTDA (90/10) (PI-3)は、測定温度上限の 500 °C までに T_g を示さなかった。T_g から判断すると、PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10) (PI-3)の高分子主鎖の運動が最も制限されており、換言すれば最も剛直な構造であると言える。逆に、カルド構造の半分が直鎖脂肪族である PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA (PI-6)の高分子主鎖の運動が最も制限されておらず、換言すれば最も柔軟な構造であると言える。ポリイミドの剛直性の順序は、T_g の大きさ順序に反映されている。

T_g から判断したポリイミドの剛直性は化学構造からの解釈と一致する。PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA (PI-6)の化学構造を PI-BAFL-BTDA (PI-1)と比較すると、剛直なカルド構造の 50 モル%を柔軟な直鎖脂肪族であるヘキサメチレンジアミンで置換した化学構造を有している。酸無水物が異なるポリイミドでは、酸無水物の化学構造がそのポリイミドの剛直性に大きな影響を与えると推測できる。ピロメリット酸二無

水物(PMDA)はその骨核内で回転も折れ曲がり起こらない。一方で、ビフェニル酸二無水物(BPDA)はその骨核内でフェニル基の回転が可能であり、ベンゾフェノン酸二無水物(BTDA)ではフェニルグループが回転し、更に折れ曲がり構造を取ることが可能である^(2-18,19)。従って、化学構造の観点でポリイミドの剛直性に順位を付けると、剛直な順に以下の通りとなる。

PMDA のポリイミド >
BPDA のポリイミド >
BTDA のポリイミド

ヘキサフルオロイソプロピル酸二無水物(6FDA)のポリイミドに関して、6FDAの四級炭素に結合したフェニル基の回転は、嵩高いトリフルオロメチル基との立体障害で強く抑制されていると考えられる。従って、化学構造から推測するT_gは、PMDAのポリイミドのT_gに近い。しかし、実測した6FDAのポリイミドのT_gは、PMDAのT_gに比較してかなり小さく、BTDAのポリイミドのT_gに近かった。6FDAのT_gを議論する際には、高分子鎖の剛直性に加えて高分子鎖の凝集エネルギーを考慮する必要があるだろう。含フッ素ポリマーの凝集エネルギーは、フッ素原子を含まないポリマーに比べて小さいことが報告されている⁽²⁻¹³⁾。この含フッ素ポリマーの小さな凝集エネルギーが、6FDAを含むカルド型ポリイミドのT_gを小さな値にしていると考ええる。

2 - 3 - 2 d - スペーシング (ポリマー鎖の間隔)

カルド型ポリマーのd - スペーシングをビスフェニルイソプロパンと比較すると、表 2 - 2 の通り、PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMFがR-PCより0.8大きく、PI-BAFL-6FDAがR-PI-IPDA-6FDAより0.4大きく、PSF-BPFL-DCPSがR-PSFよりも0.2大きい。この結果から、嵩高いカルド構造が高分子鎖の間隔を広げる効果を有することが確認された。

図 2 - 8 に、カルド型ポリマーのX線回折パターンを示す。

いずれのカルド型ポリマーもブロードな回折ピークを与え、結晶構造に起因するシャープなピークは認めなかった。この結果から、本研究に用いたカルド型ポリマーのフィルムは非晶質であると言える。これは、嵩高いカルド構造が分子鎖の結晶化を阻害した結果であると考えられる。

図 2-8 で、ポリアミドとポリカーボネートは、明確な 2 つのピークを示している。一方で、ポリスルホンとポリイミドは、ショルダーを有する 1 つのブロードなピークであった。2 つのブロードなピークは、ビス 4,4'-ヒドロキシフェニルフルオレン-イソフタレート骨核を有するカルド型ポリカーボネートで報告されている⁽²⁻²⁰⁾。この文献では、主ピークは主鎖を構成する芳香族環のスタッキングに起因する平均的な高分子主鎖の間隔を表わし、二番目のピークは、イソフタレート骨核が密なスタッキングを阻害して、高分子主鎖が疎な状態にある、ルーズスタッキングに起因すると考察している。

本研究のポリアミドとポリカーボネートの分子鎖間距離が短い方に対応するピークは、隣接した高分子鎖の芳香族環のスタッキングに由来すると思われる。一方で、より大きい高分子鎖の間隔 (6.1、6.3) は嵩高いカルド構造が高分子主鎖の間隔を広げた、ルーズスタッキング対応すると思われる。

ポリスルホンとポリイミドでは 1 つのピークとショルダーを認めた。ポリスルホンの X 線回折ピークに対応する高分子鎖の距離は 5.1 であり、この距離は、上述の主鎖を構成する芳香族環のスタッキングとルーズスタッキングの中間の値である。一方で、ポリスルホンのショルダーの位置は約 6.5 であり、この値はルーズスタッキングに対応する。

ポリイミドの主ピークは高分子鎖の間隔で 6.1 - 7.1 であり、この値はルーズスタッキングに対応する。また、ポリイミドのショルダーは高分子鎖の間隔にすると約 4.5 であり、この距離は芳香族環のスタッキングに相当する。PI-BAFL-6FDA のショルダーは、ルーズスタッキングに対応するピークより更に小角側にある。カルド構造は、高分子マトリックスでルーズスタッキングの誘起する効果を示す。しかし、この効果はポリスルホンでは小さかった。

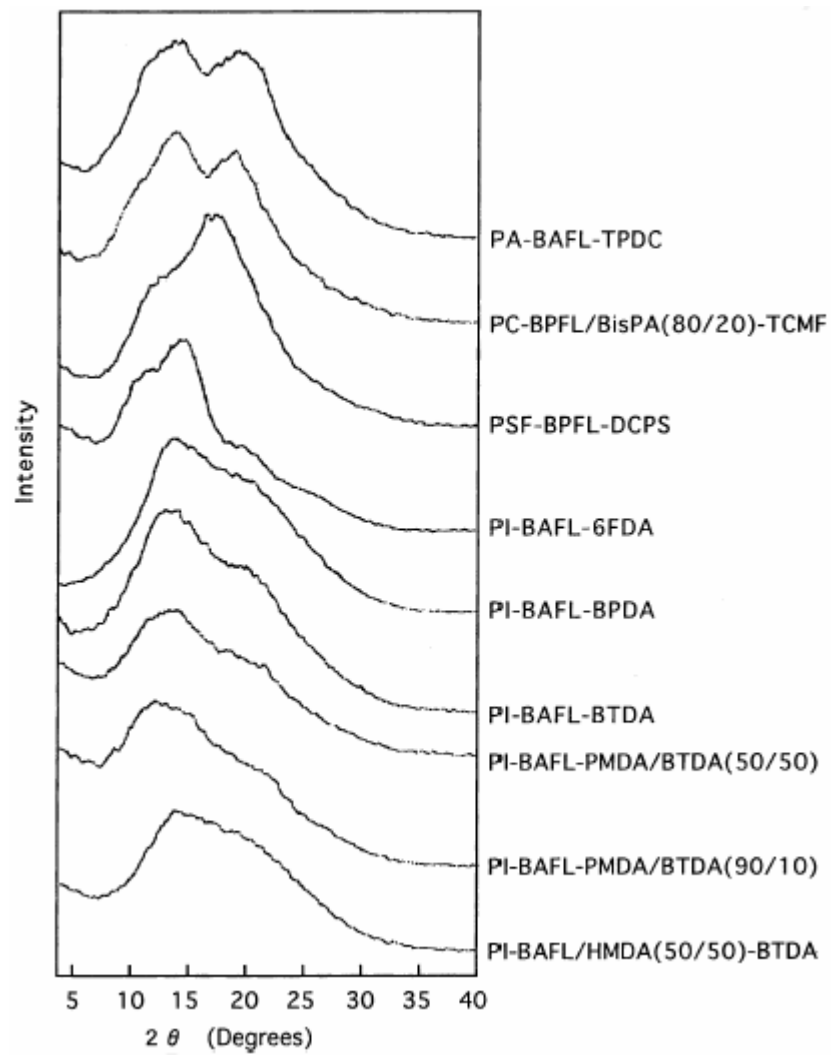


図 2 - 8 カルド型ポリマー均質膜(フィルム)の
広角 X 線回折パターン

ポリイミドの中で、PI-BAFL-6FDA は芳香族環のスタッキングが少ない回折パターンを示した。これは、嵩高いトリフルオロメチル基とカルド構造の相乗効果の現れであると思われる。一方で、カルド骨核の 50 モル% を直鎖脂肪族構造であるヘキサメチレン骨核で置換した PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA では、主鎖を構成する芳香族環のスタッキングに起因するショルダーピークの強度が他のカルド型ポリマーに比べて強かった。

カルド型ポリスルホン (PSF-BPFL-DCPS) の回折パターンには、ルーズスタッキングに対応する明確なピークやショルダーを認めなかった。換言すると、嵩高いカルド構造が高分子鎖の間隔を広げ、ルーズスタッキングを誘起する効果がポリスルホンで明確に認められなかった。他の報告⁽²⁻⁹⁾では、ビスフェニルフルオレン骨核のポリスルホンの d-スペーシングが、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリスルホンよりも小さいとも述べている。

一般に、分子鎖内で隣接する嵩高い骨核の距離が短い場合に、その嵩高い骨核が分子鎖の間隔を広げる効果大きい。逆に、分子鎖内で隣接する嵩高い骨核の距離が離れている場合は、その嵩高い骨核が分子鎖の間隔を広げる効果が小さい。カルド型ポリスルホン (PSF-BPFL-DCPS) で、隣接するカルド構造の距離はポリアミドやポリカーボネートに比べて大きい。従って、ポリスルホンでは、カルド骨核が分子鎖の間隔を広げる効果がポリアミドやポリカーボネートに比べて小さく、ルーズスタッキングに対応する位置に明確なピークやショルダーを示さなかったのだと推測できる。

ポリイミドでも分子鎖内で隣接するカルド骨核の距離が離れているが、イミド環構造が剛直であるので、カルド骨核が分子鎖間隙を作り出す効果が維持され、その結果、ルーズスタッキングに対応するピークが観察される。

2 - 3 - 3 自由体積分率

自由体積分率は、気体分子が移動できる自由体積が高分子マトリックス中に占める割合を表わす。

表 2 - 2 において、カルド構造のポリマーの自由体積分率をビスフェニルイソプロパン骨核のポリマーと比較すると、カルド骨核を有するポリカーボネート (PC-BPFL/BisPA (80/20)-TCMF) とポリスルホン (PSF-BPFL-DCPS) は、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリカーボネート (R-PC) とポリスルホン (R-PSF) よりも自由体積分率が小さかった。一般に、嵩高い構造の導入は自由体積分率を増加させると考えられる。実際に、他の文献では、ビスフェニルフルオレン骨核を有するポリスルホン、ポリカーボネートの自由体積分率が、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリスルホン、ポリカーボネートに比べて大きいことを報告している^(2 - 9)。この違いは高分子フィルムの製造方法を違いであると思われる。

一方で、カルド骨核を有するポリイミド (PI-BAFL-6FDA) の自由体積分率は、ビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリイミド (R-PI-IPDA-6FDA) に比べて大きかった。

ポリイミドの自由体積分率は大きい順に以下であった。

PI-BAFL-6FDA	(PI-5)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	(PI-3)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	(PI-2)	>
PI-BAFL-BPDA	(PI-4)	>
PI-BAFL-BTDA	(PI-1)	>
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	(PI-6)	

図 2 - 9 に、カルド型ポリイミドのガラス転移温度 (T_g) と自由体積分率 (FFV) の関係を示す。図で、 T_g が大きいと FFV が大きい傾向が認められ、フッ素原子を含有する PI-BAFL-6FDA (PI-5) 以外は、直線関係にあった。PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10) (PI-3) は測定上限である 500 までに T_g を示さず、500 以上に T_g を有すると推測される。図 2 - 9 に示した直線関係を PMDA/BTDA(90/10) (PI-3) の FFV の 0.162 へ外挿すると T_g は約 525 であった。参考に、推測した T_g を用いて、PMDA/BTDA(90/10) (PI-3) の値を図 2 - 9

にプロットした。

T_g を高分子鎖の剛直性を表わす指標と考えると、より剛直なポリイミドで、自由体積分率が大きい結果であった。これは剛直なポリイミドでは、高分子鎖が密にパッキングし難い為であると思われる。ポリマーの剛直性を増加させると FFV が増加する現象の発見は、カルド型ポリマーにおいて気体透過性に優れる化学構造を設計する上で重要な知見である。

最も大きい自由体積分率が PI-BAFL-6FDA (PI-5) で観察された。これは、上述の広角 X 線回折で、PI-BAFL-6FDA (PI-5) において、主鎖の構成する芳香族環のスタッキングがほとんど認められ無かった結果と一致している。カルド骨核と 6FDA 骨核の相乗効果が現れている。図 2 - 9 で、PI-BAFL-6FDA (PI-5) は、他のカルド型ポリイミドの直線関係から大きく上方に外れた。これは、トリフルオロメチル基の効果で、PI-BAFL-6FDA (PI-5) の凝集エネルギーが小さく⁽²⁻¹³⁾、FFV から予想される T_g に比べて実際の T_g が小さい結果であると思われる。

図 2 - 10 に示す通り、ガラス状態では高分子鎖のミクロブラウン運動の凍結に起因する未緩和体積がミクロボイドとして固体内に分散している。この未緩和体積は、ゴム状高分子に存在する自由体積と区別して、未緩和自由体積と呼ばれる⁽²⁻²¹⁾。ガラス転移温度 (T_g) が異なる 2 つのポリマーを考え、その T_g を T_{g1} と T_{g2} ($T_{g1} < T_{g2}$) とすると、室温 (rt) における未緩和自由体積は、図から、それぞれ、 V_{H1} と V_{H2} であり、 $V_{H2} > V_{H1}$ となり、ガラス転移温度が大きいポリマーの未緩和自由体積が大きくなる。

図 2 - 9 で、 T_g が高いカルド型ポリイミドの自由体積分率が大きかった。これは、 T_g が高いと図 2 - 10 に示した未緩和自由体積が大きくなる結果であると考えられる。

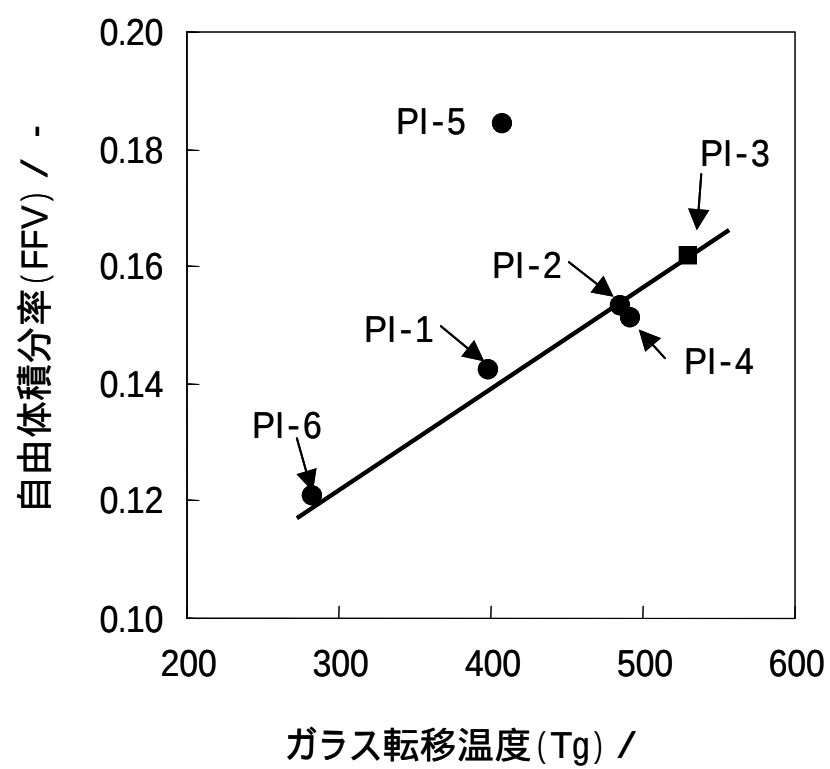


図 2 - 9 ガラス転移温度と自由体積分率の関係

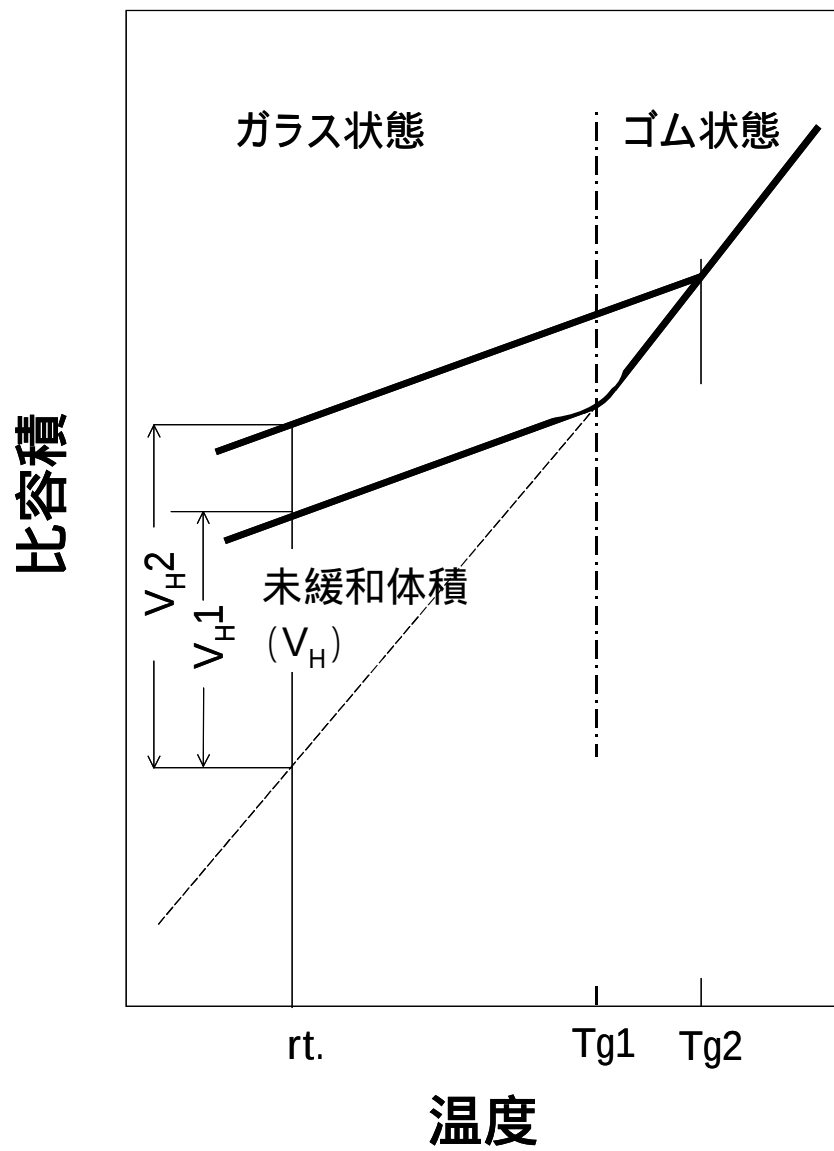


図 2 - 10 温度と比容積の関係
 T_g 以下に未緩和体積が存在する

2 - 4 ま と め

カルド構造を高分子主鎖に導入するとガラス転移温度が増加した。これは、嵩高いカルド構造が分子運動を抑制する為であると考えられる。カルド型ポリマーの中で、イミド環構造がより高いガラス転移温度を与えた。ガラス転移温度から判断するとポリイミドの剛直性は以下の順となった。

PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	(PI-3)	>
PI-BAFL-BPDA	(PI-4)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	(PI-2)	>
PI-BAFL-6FDA	(PI-5)	>
PI-BAFL-BTDA	(PI-1)	>
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	(PI-6)	

この順はポリイミドの化学構造の観点から妥当な順である。

カルド型ポリマーの d - スペーシングは、ビスフェニルイソプロパン型のポリマー比べて大きかった。即ち、嵩高いカルド骨核は高分子主鎖間の平均距離を増加させた。カルド型ポリマーの中で、ポリイミドの d - スペーシングが他のカルド型ポリマーより大きかった。つまり、カルド型ポリマーにおいて、アミド結合、カーボネート結合、イミド結合、及びスルホン結合の中で、イミド結合が、高分子鎖間隙が最も大きい構造を与えた。

高分子主鎖への嵩高いカルド構造の導入が自由体積分率に及ぼす影響は、高分子主鎖の結合の種類で異なった。即ち、カルド型ポリカーボネート、ポリスルホンで、ビスフェニルイソプロパン骨核を有する同ポリマーに比較して自由体積分率が小さかった。一方で、ポリイミドではカルド型構造がビスフェニルイソプロパン構造に比べて大きな自由体積分率を与えた。

カルド型ポリイミドの中で、自由体積分率の大きさは、PI-BAFL-6FDA(PI-5)を除いてその剛直性の順と一致した。

引用文献

(2 - 番号)

- 1) J.S.McHattie, W.J.Koros and D.R.Paul, Gas transport properties of polysulphones: 3. Comparison of tetramethyl-substituted bisphenols, *Polymer*, **33** (1992) 1701.
- 2) W.J.Koros, B.J.Story, S.M.Jordan, K.O'Brien and G.R.Husk, Material selection considerations for gas separation processes, *Polym. Eng. Sci.*, **27** (1987) 603.
- 3) B.S.Minhas, T.Matsuura and S.Sourirajan, Formation of asymmetric cellulose acetate membranes for the separation of carbon dioxide-methane gas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987) 2344.
- 4) H. Yanagishita, T. Nakane and H. Yoshitome, Selection criteria for solvent and gelation medium in the phase inversion process, *J. Membrane Sci.*, **89** (1994) 215.
- 5) V.V.Korshak, S.V.Vinogradova and Y.S.Vygodskii, Cardo polymers, *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.*, **C11** (1) (1974) 45.
- 6) H. Andoh and T. Teramoto, Polyarylate containing fluorene units: preparation and properties, *Polym. Preprints Jpn.*, **31** (1990) 677.
- 7) T. Teramoto, Heat-resistant cardo type polymers, *Kogyo Zairyo*, **43** (2) (1995) 79.
- 8) H. Kawasato, M. Furukawa, K. Sugiyama, T. Kaneta and T. Teramoto, The gas separation property of polymers containing fluorene moiety, *Preprints of fifth national meeting of North American Membrane Society*, (1992) 60.
- 9) M. Aguilar-Vega and D.R. Paul, Gas transport properties of polycarbonates and polysulfones with aromatic substitutions on the bisphenol connector group, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **31** (1993) 1599.
- 10) M.Langsam and W.F.Burgoyne, Effects of diamine

monomer structure on the gas permeability of polyimides. I. Bridged diamines, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **31** (1993) 909.

- 11) B-W. Chun, C. Ishizu, H. Itatani, K. Haraya and Y. Shindo, Characterization and gas permeability of a three-component polyimide series, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **32** (6) (1994) 1009.
- 12) A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York, 1968.
- 13) D.W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 14) M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk and D. R. Paul, Fluorinated polycarbonates for gas separation applications, *J. Membrane Sci.*, **46** (1989) 96.
- 15) C.L. Aitken, W.J. Koros and D.R. Paul, Effect of structural symmetry on gas transport properties of polysulfones, *Macromolecules*, **25** (1992) 3424.
- 16) T-H. Kim, W.J. Koros, G.R. Husk and K.C. O'Brien, relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides, *J. Membrane Sci.*, **37** (1988) 45.
- 17) M.R. Coleman and W.J. Koros, Isomeric polyimides based on fluorinated dianhydrides and diamines for gas separation applications, *J. Membrane Sci.*, **50** (1990) 285.
- 18) A. Letton, Secondary relaxation processes in bisphenol-A polysulfone, in J. Bicerano (Ed.), Computational modeling of polymers, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, pp. 551-579.
- 19) W. J. Welsh and J. E. Mark, Application of quantum mechanical techniques to rigid-rod polymers, in J. Bicerano (Ed.), Computational modeling of polymers, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992, pp. 581-623.
- 20) M. R. Pixton and D. R. Paul, Gas transport properties of polyarylates Part I: Connector and pendant group

effects, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 1135.

- 21) 神谷義紀、高分子材料へのガスの収着、高分子加工
38(6)(1989)39

第 3 章 カルド型ポリマー膜の気体分離性能

3 - 1 はじめに

膜分離技術の更なる普及には、従来の分離膜を上回る高性能な分離膜の開発が必要であり、その目的で、気体透過性と選択性の両方に優れた高分子材料の開発が進められている。

今までの高分子材料における透過性と化学構造に関する研究開発で、透過選択性を維持しながら気体透過性を向上させるには比較的剛直な主鎖において、その主鎖のパッキングを妨げる化学構造が有効であり、更に、透過性を維持しながら透過選択性を向上するには、分子鎖がパッキングしない様に配慮しながらフレキシブルな結合の回転の自由度を低下させることが有効であることが知られている^(2-1,2)。即ち、高分子膜に好ましい材料は、

1. 剛直な主鎖の化学構造で主鎖のパッキングを妨げる
2. 主鎖結合の回転の自由度を低下させる

化学構造を有するポリマーである。

第 1 章のカルド型ポリマーの可能性で述べた通り、嵩高いカルド型構造を高分子に導入することは、前述の 1 と 2 の条件を同時に満たす可能性を有しており、従って、カルド型構造の導入は、高分子の気体分離性能を向上させる上で有効であると期待できる。

本章では、前章で合成したカルド型ポリマーの気体分離性能を調べ、カルド型骨核の導入が予想通りに気体分離性能の向上に有効であることを示す。

3 - 2 実験

3 - 2 - 1 高真空タイムラグ装置

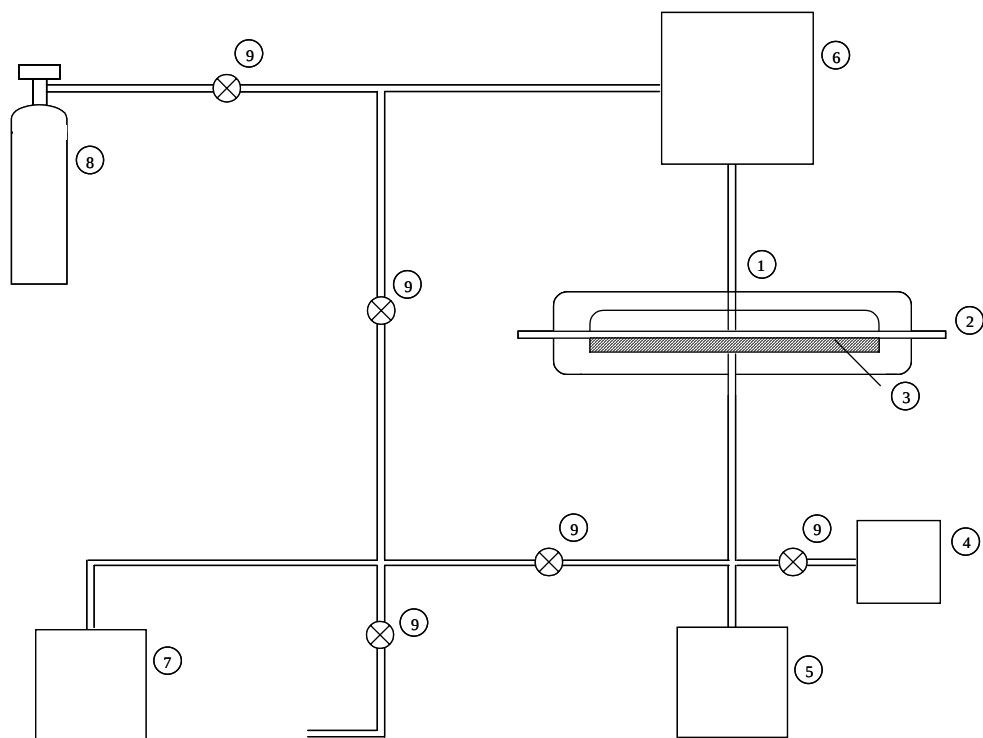
気体透過性の測定は、第 2 章で述べた高分子膜を用い、高真空タイムラグ法で行った。高真空タイムラグ法は均質膜(フィルム)の気体透過係数と見掛けの拡散係数を同時に求める方法である。

図 3 - 1 に、高真空タイムラグ装置の概念図を示す。高真空タイムラグ装置は、大別すると、セルに装着された均質膜に測定する気体を導入する導入部分、膜を透過した気体の量を圧力変化で測定する部分と高真空ポンプから構成される。高真空ポンプで、均質膜に含まれる気体や水分等の揮発成分を十分に除去した後に、セルの気体供給側に瞬時に試験気体を導入する。均質膜を透過した気体は透過側セルの圧力変化として検知される。

図 3 - 2 に、高真空タイムラグ装置の測定結果の代表例を示す。図で、横軸が経過時間であり、縦軸が圧力変化である。セルの気体供給側、透過側が真空の状態、気体供給側に試験気体を供給すると、供給された気体が均質膜の表面に溶解し、気体供給側から透過側へ拡散を始める。気体を供給してから暫くは圧力の変化が時間の経過で大きくなる非定常な状態を取り、一定時間後に、圧力の増加が時間に比例する定常状態になる。気体の透過係数はこの定常状態の圧力変化から求めることが出来る。

本実験では、ツクバリカセイキ(製)のタイムラグ装置を用いた。本装置は、微小なタイムラグを検出できる様に、高速対応型の圧力センサー(MKS バラトロン: 317HS 型)を均質膜のセルに直に取り付けている⁽³⁻¹⁾。本装置のセルに均質膜を装着し、100 の高真空下で一晩放置して膜に含有する水分と気体を十分に除去した。

気体透過試験は、純度が 99.9% 以上の CO_2 、 O_2 、 N_2 を用い、供給側の圧力が 76cmHg、測定温度が 25 で行った。純ガスの透過係数、見掛けの拡散係数を後述の方法で求め、見掛けの溶解度係数は気体透過係数を見掛けの拡散係数で除して



透過セル
試験片
ろ紙
セル容積可変器
圧力検出器

試験気体供給器
真空ポンプ
試験気体
ストップバルブ

図 3 - 1 高真空タイムラグ装置の概念図

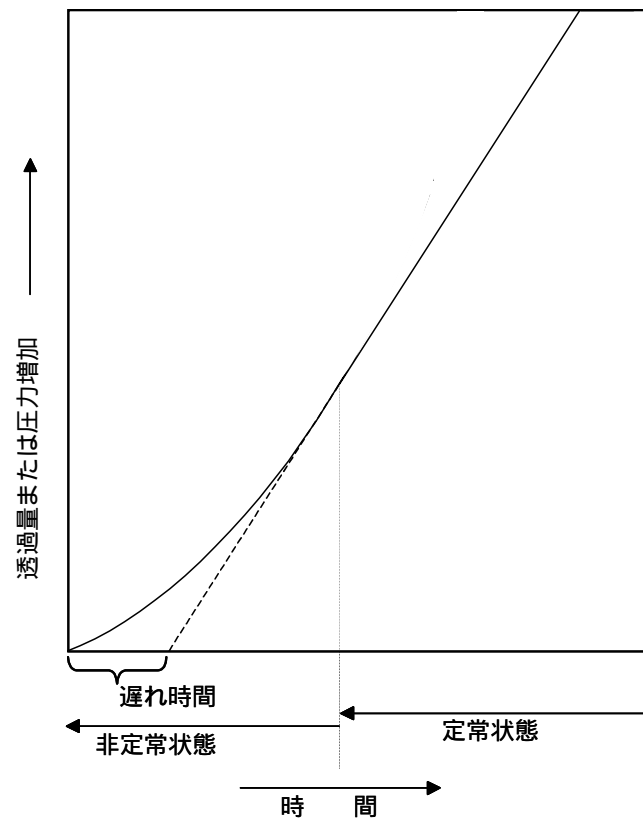


図 3 - 2 タイムラグ装置を用いた測定結果の例

求めた。

装置の校正は、NBS の標準物質 1470 番：ガス透過測定用ポリエステルプラスチックフィルムを用いて行った。

市販されている高分子材料の均質膜（フィルム）の作成は既知の方法に従った⁽³⁻²⁾。

3 - 2 - 2 見掛けの拡散係数の算出

図 3 - 2 に示した様に、定常状態の直線を圧力がゼロの方向に外挿して、時間軸と接した時間を遅れ時間と称する。この遅れ時間は、均質膜中における気体の濃度勾配が一定の状態になるまでの時間に対応し、次式から気体拡散係数を求めることが出来る⁽³⁻³⁾。

$$D = L^2 / 6 \theta$$

D : 見掛けの拡散係数

L : 均質膜の膜厚

θ : 遅れ時間

図 3 - 3 に、真空下にある均質膜の供給側に気体を透過した後、均質膜中の気体の濃度勾配が一定となるまでの状態を模式的に示す。気体を供給側に導入した直後は、の状態であるが、時間の経過で膜中の気体の濃度勾配がの状態に近づき、最終的にの定常状態となる。

同じ気体の場合には、大きな気体拡散係数を有する高分子材料において、の状態からの状態に移行するまでの所要時間が短く、逆に気体拡散係数が小さい高分子材料では移行の所要時間が長くなる。従って、気体拡散係数が大きい高分子材料では遅れ時間が小さく、気体拡散係数が小さい高分子材料では遅れ時間が大きい。

一方で同じ高分子の場合、He や H₂ の様に分子サイズが小さく拡散性に優れる気体では、の状態からの状態に移行するまでの所要時間が短く、従って、遅れ時間が小さく観察される。逆に N₂ や CH₄ の様に分子サイズが大きく拡散性が

小さい気体では、 α の状態から β の状態に移行するまでの所要時間が長く、遅れ時間が大きく観察される。

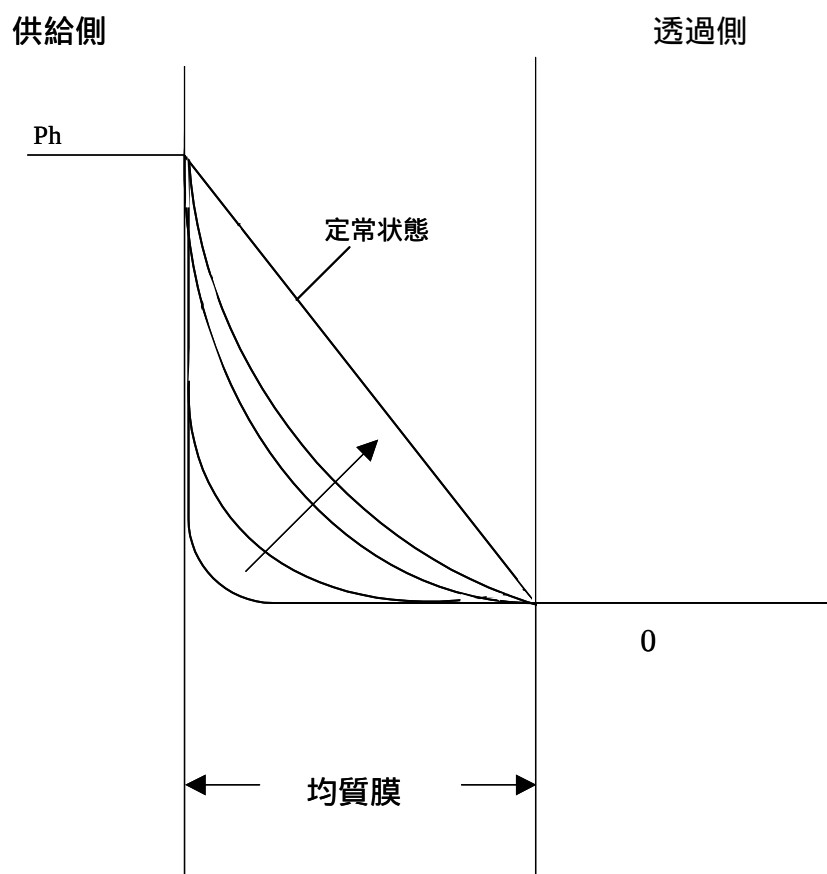


図 3 - 3 タイムラグ測定時における均質膜中の濃度変化の概念

3 - 3 結果と考察

3 - 3 - 1 CO₂ と N₂ の透過性能

得られたカルド型ポリマーと市販ポリマーのフィルムは、いずれも透明で、均一であった。

表 3 - 1 にカルド型ポリマーと市販ポリマーの純 CO₂ と純 N₂ の透過性能を示す。カルド型ポリマーとビスフェニルイソプロパン骨核を有するポリマーを比較すると、カルド型ポリカーボネート (PC-BPFL/BisPA80/20)-CMF) の CO₂ 透過係数は、R-PC の 1.9 倍であり、カルド型ポリスルホン (PSF-BPFL-DCPS) の CO₂ 透過係数は、R-PSF の 1.7 倍であった。また、N₂ 透過係数は、カルド型ポリカーボネートで 2.0 倍、カルド型ポリスルホンで 1.6 倍であった。

CO₂ と N₂ の見掛けの拡散係数は、ポリカーボネート、ポリスルホン共に、カルド型ポリマーとビスフェニルイソプロパン型ポリマーで、 $\pm 10\%$ の範囲で同じであった。

一方で、CO₂ の溶解度係数は、カルド型ポリカーボネート、カルド型ポリスルホンで、ビスフェニルイソプロパン型ポリマーに比べて、2.1 倍であった。また、N₂ の溶解度係数は、カルド型ポリカーボネート、カルド型ポリスルホンで、ビスフェニルイソプロパン型ポリマーに比べて、1.8 倍であった。即ち、本研究から、カルド構造の導入は気体透過係数の増加に有効であり、それは溶解度係数の増加に起因することが分かった。

一般に、嵩高い構造の導入は気体の拡散係数を増加させると言われており、実際に、6F 構造として知られるヘキサフルオロイソプロピルジン骨核の導入では気体拡散係数が増加している⁽³⁻⁴⁾。しかしながら、本研究において導入した嵩高い構造であるカルド構造 (ビスフェニルフルオレン構造) は気体拡散性を増加させなかった。同様の結果が、ポリカーボネートとポリスルホンにビスフェニルフルオレン構造を導入した場合に報告されている⁽²⁻⁹⁾。嵩高いカルド構造が気体の拡散性増加に有効で無い理由として、カルド骨核のフルオレン環構造が互いに重なり合う形態を取ること、気体の透過する

自由体積が増加しないことを推測できる。

表 3 - 1 カルド型ポリマーと市販ポリマーの
CO₂、N₂ 透過物性

ポリマー	PCO ₂ ^a	DCO ₂ ^b	SCO ₂ ^c	PN ₂ ^a	DN ₂ ^b	SN ₂ ^c	PCO ₂ /PN ₂	DCO ₂ /DN ₂	SCO ₂ /SN ₂
	Barrer			Barrer			(-)	(-)	(-)
カルド型ポリマー		x10 ⁻⁹	x10 ⁻¹		x10 ⁻⁹	x10 ⁻¹			
ポリアミド									
PA-BAFL-TPDC	7.6	3.2	2.4	0.20	2.5	0.081	37	1.3	29
ポリカーボネート									
PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF	13	11	1.2	0.42	9.3	0.045	31	1.1	27
ポリイミド									
PI-BAFL-6FDA	98	22	4.4	3.3	16	0.20	29	1.4	21
PI-BAFL-BPDA	23	6.4	3.6	0.61	4.8	0.13	38	1.3	29
PI-BAFL-BTDA	15	3.6	4.2	0.39	2.4	0.16	38	1.5	25
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	0.54	0.39	1.4	0.014	0.30	0.045	40	1.3	30
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	43	8.1	5.4	1.3	6.0	0.21	34	1.4	25
PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	130	22	5.7	3.8	16	0.34	34	1.4	24
ポリスルホン									
PSF-BPFL-DCPS	10	5.4	1.8	0.25	4.3	0.059	39	1.3	31
市販ポリマー									
R-PVB	3.4	15	0.23	0.13	13	0.011	26	1.2	21
R-PEM	7.2	21	0.35	0.28	23	0.012	24	0.82	30
R-PS	10	38	0.27	0.42	23	0.018	24	1.6	15
R-PC	6.8	12	0.57	0.21	8.1	0.026	33	1.5	22
R-PSF	5.9	6.8	0.86	0.16	4.8	0.033	37	1.4	26
R-PPO	63	51	1.3	2.3	35	0.064	24	1.6	15
R-PES	4.1	2.9	1.4	0.097	2.1	0.047	42	1.4	31

a; P; 透過係数、単位; Barrer (=10⁻¹⁰ cm³(STP)cm cm⁻² sec⁻¹ cmHg⁻¹)

b; D; 拡散係数、単位; cm² sec⁻¹

c; S; 溶解度係数、単位; cm³(STP) cm⁻³ cmHg⁻¹

測定温度 25 、圧力差 76 cmHg

3 - 3 - 2 CO₂/N₂ 分離性能

高性能な CO₂ 分離膜とは、高い CO₂ 透過性と高い CO₂/N₂ 選択性を有する膜である。従って、高分子の CO₂/N₂ 分離性能は、CO₂ 透過係数と CO₂/N₂ 透過選択性の両方のバランスで評価される。図 3 - 4 にカルド型ポリマーと市販ポリマーの CO₂ 分離性能を示す。図で縦軸は CO₂/N₂ 透過選択性であり、CO₂ 透過係数と N₂ 透過係数の比である。横軸は CO₂ 透過係数である。図中のポリマーの略号は、第 2 章の図 2 - 1 に示した通りである。図で右上に存在するポリマーが、CO₂ 透過係数と CO₂/N₂ 透過選択性が共に大きく、高い CO₂/N₂ 分離性能を有することになる。カルド型ポリマーのプロットは市販のポリマーに比較して右上に位置し、CO₂ 分離性能に優れることが分かる。特に、CO₂ 透過係数が大きい場合に、市販ポリマーとの差が顕著に現れている。ポリカーボネートとポリスルホンでカルド構造とビスフェニルイソプロパン構造を比較すると、PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF と PSF-BPFL-DCPS はそれぞれ比較対照の R-PC と R-PSF に比べて右側に位置する。この結果は、カルド型ポリマーがビスフェニルイソプロパン型ポリマーに比較して CO₂ 分離性能に優れることを意味する。図において、実線はカルド型ポリマーの CO₂ 分離性能の上限を示している。図から、この上限は CO₂ 透過係数の増加で CO₂/N₂ 透過選択性が低下するトレードオフの関係にあるが、CO₂ 透過係数が 100Barrer を超えても CO₂/N₂ 透過選択性が 30 以上の高い値を維持している。Barrer は気体透過係数を表わす単位に広く用いられる。

カルド型ポリマーで CO₂ 分離性能を比較すると、PI-6 (PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA) を除くポリイミドとポリスルホンの CO₂ 分離性能が、ポリアミド、ポリカーボネートの右上に位置した。

ポリイミドの CO₂ 透過係数は、0.54 ~ 130Barrer の広い範囲に亘り、CO₂ 透過係数は大きい順に以下であった。

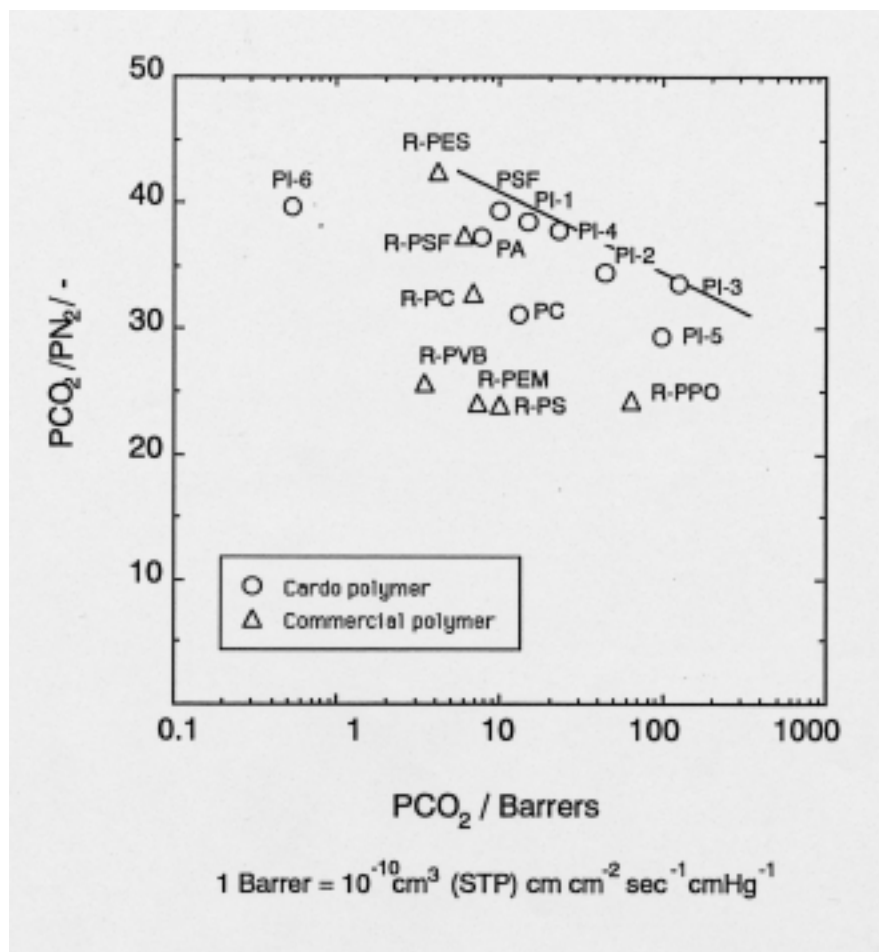


図 3 - 4 カルド型ポリマーと市販ポリマーの
二酸化炭素分離性能
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

PI-BAFL-PMDA/BTDA (90/10)	(PI-3)	>
PI-BAFL-6FDA	(PI-5)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	(PI-2)	>
PI-BAFL-BPDA	(PI-4)	>
PI-BAFL-BTDA	(PI-1)	>
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	(PI-6)	

この順番は、PI-BAFL-6FDA (PI-5)を除いて、自由体積分率の順番と一致した。カルド型ポリイミドに関して化学構造の観点から考えると、自由体積分率が大きいポリイミドが大きなCO₂透過係数を与えることから、剛直なポリイミドが大きなCO₂透過係数を与えることになる。例えば、最も剛直なポリイミドであるPI-BAFL-PMDA/BTDA (90/10) (PI-3)は、CO₂/N₂透過選択性が34という高い値を保ちながら、CO₂透過係数が130Barrerの優れた値を示した。

PI-BAFL-BTDA (PI-1)とPI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA (PI-6)のCO₂透過係数はそれぞれ15Barrerと0.54Barrerであり、一方で、CO₂/N₂透過選択性は両方とも約40であった。つまり、ヘキサメチレンジアミンの50%をカルド骨核であるビスフェニルフルオレンで置換することで、CO₂/N₂透過選択性を維持して、CO₂透過係数を28倍増加させることができた。

3 - 3 - 3 自由体積分率とCO₂、N₂透過係数、拡散係数、溶解度係数

自由体積分率と透過係数、見掛けの拡散係数、見掛けの溶解度係数の関係を、図3-5、図3-6、図3-7に示す。図には、カルド型ポリマーと合わせて市販ポリマーの値も示す。図において、透過物性の値は、藤田の自由体積理論を考慮して自由体積分率の逆数の関数としてプロットした⁽³⁻⁵⁾。本来、藤田の自由体積理論はゴム状高分子に適用されたが、近年、多くのガラス状高分子の気体透過データが藤田の自由体積理論で解析されており、化学構造が似た高分子で、気体透過係数と拡散係数が自由体積分率の逆数と良い相関を示すことが

報告されている(3-6~12)。

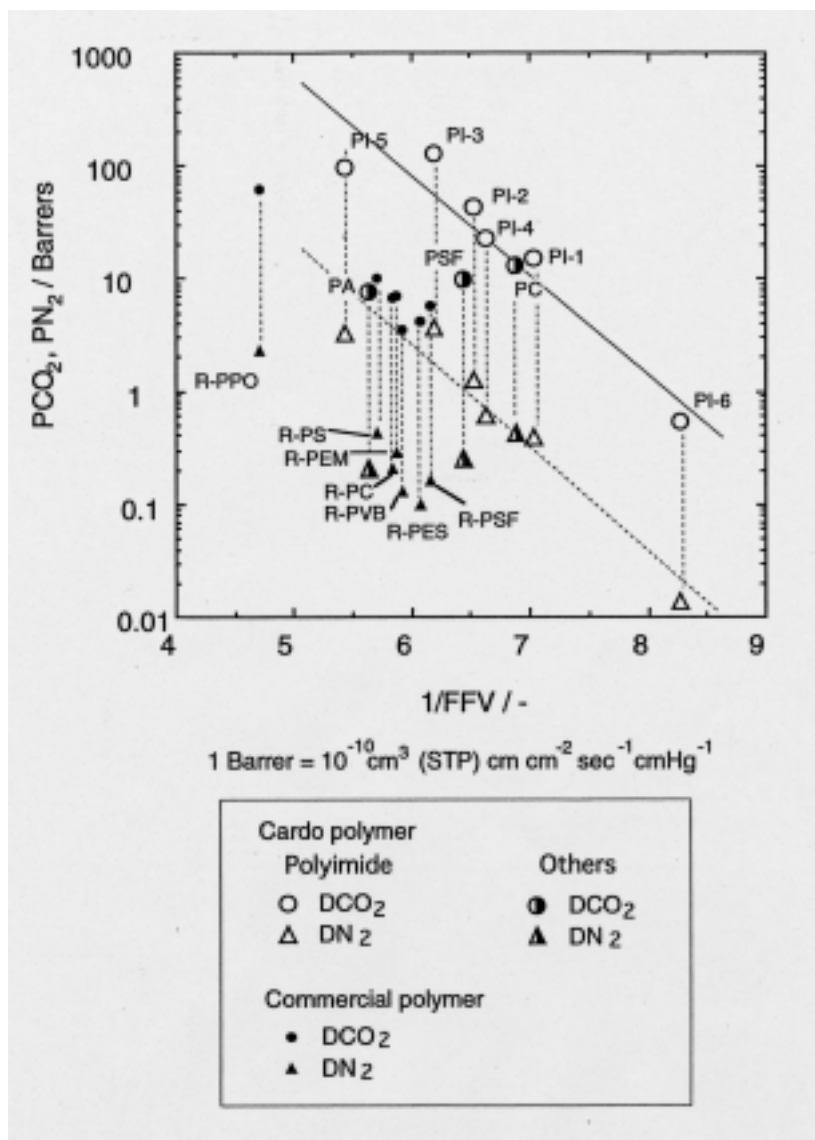


図 3 - 5 自由体積分率と CO₂、N₂ 透過係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

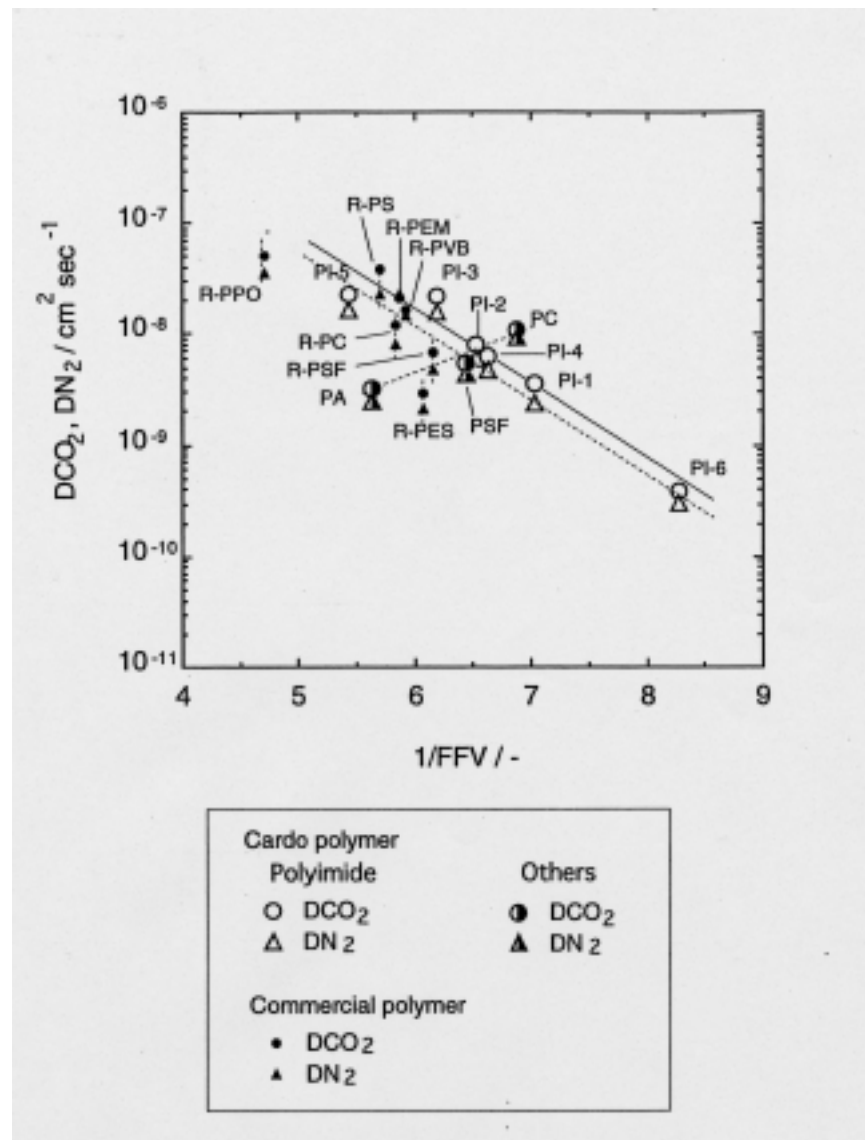


図 3 - 6 自由体積分率と CO_2 、 N_2 拡散係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

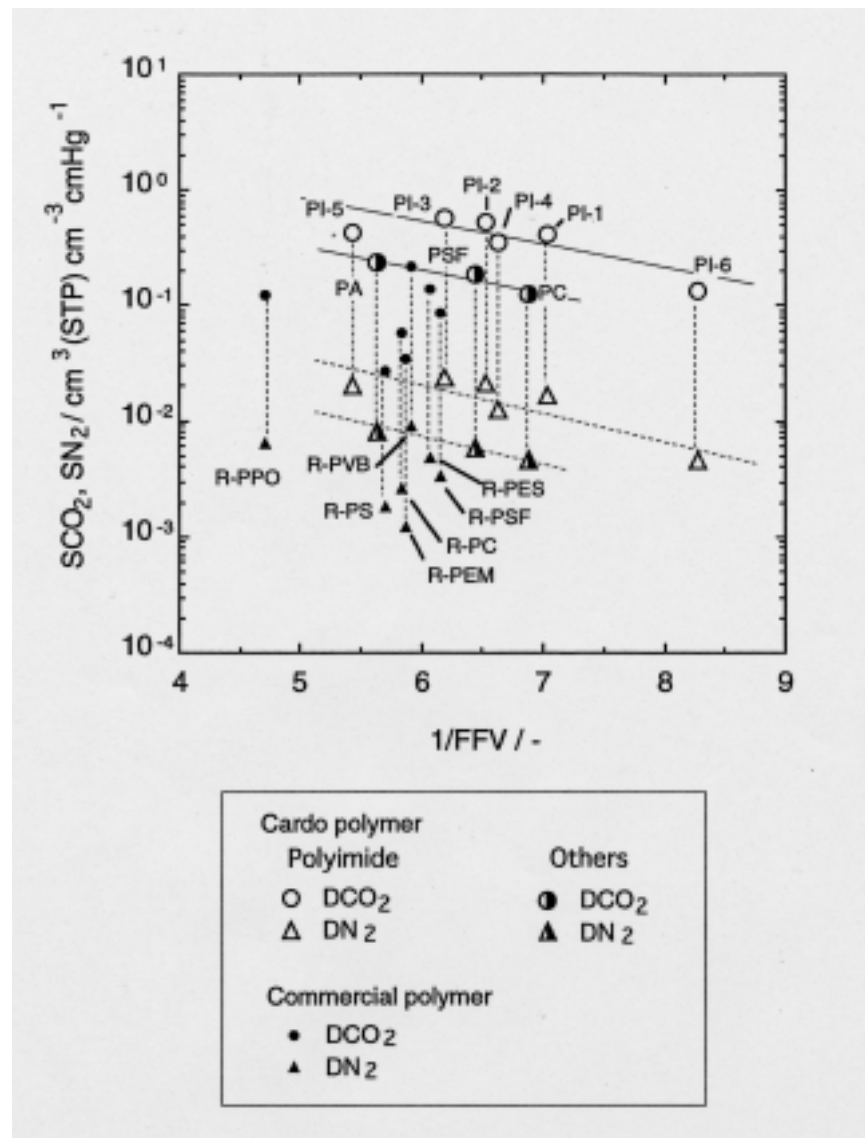


図 3 - 7 自由体積分率と CO₂、N₂ 溶解度係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

図 3 - 5 と図 3 - 7 において、カルド型ポリマーの CO_2 、 N_2 透過係数と溶解度係数が市販ポリマーの右上に位置している。一方で、拡散係数に関しては僅かに右上に位置していることが分かる。今回の研究に用いた自由体積分率が、0.16 から 0.18 の範囲にある市販ポリマー⁽³⁻³⁾と同範囲のカルド型ポリマーでは、カルド型ポリマーで見掛けの溶解度係数が大きく、その結果として透過係数が大きいことが分かった。

図 3 - 5 において、カルド型ポリイミドの CO_2 透過係数と N_2 透過係数はそれぞれに実線、破線の直線で示す通りに、自由体積分率の逆数と負の相関を認めた。一方で、カルド型ポリアミドはこの直線から大きく左下に外れた。透過係数は拡散係数と溶解度係数の積であるので、拡散係数と溶解度係数の自由体積分率の逆数に関する関係を調べることで、自由体積分率と透過係数の相関を考察する。

図 3 - 6 でカルド型ポリイミドの CO_2 拡散係数（実線）と N_2 拡散係数（破線）は自由体積分率の逆数と負の相関を示した。ここで、結合の種類の違いを調べると、ポリアミドが大きく直線から右下に外れ、ポリカーボネートが僅かに右上に位置し、ポリスルホンほぼ線状に位置した。この結果が示す通り、結合の種類が異なるカルド型ポリマーは同一の直線で相関付けることは出来ないと考える。見掛けの拡散係数は、自由体積の全体量を表わす自由体積分率と自由体積のサイズ分布の両方に支配されると思われる。従って、自由体積分率が大きくても、即ち、自由体積が占める量が多くても、自由体積のサイズが小さなポリマーでは、その拡散係数は小さいと推測できる。異なった結合種類のポリマーが異なった自由体積のサイズ分布を有すると考えることができる。自由体積分率が自由体積のサイズ分布を反映しないことを勘案すれば、異なる結合種類のポリマー、即ち、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンにおいて、異なる方法で自由体積分率と相関付けられると考えるのは自然である。実際に、第 2 章で示した広角 X 線回折パターンで、ポリアミドとポリカーボネートは、2 つの明確なピークを示し、ポリイミドとポリカーボネートは幅広な 1 つのピークを示した。こ

これらの X 線回折パターンはカルド型ポリマーの中で自由体積サイズの分布が異なることを示唆している。

自由体積のサイズだけではなく、高分子鎖の運動性も気体の拡散性に影響することが知られている⁽³⁻¹³⁾では、その化学構造から推測して分子鎖間に水素結合が存在するが、一方で、他のポリマーには水素結合は存在しない。ポリアミドにおける分子鎖間の水素結合の存在が分子鎖の運動性を抑制し、ポリアミドの見掛けの拡散係数を、自由体積分率から予測する値に比べて小さくしていると考えられる。この小さな拡散係数が、図 3 - 5 の透過係数と自由体積分率の関係で、ポリアミドがポリイミドの直線関係から大きく左下に外れた原因である。

図 3 - 7 において、カルド型ポリイミドの CO_2 溶解度係数と N_2 溶解度係数は、他のカルド型ポリマーに比較して大きい。第 2 章の表 2 - 2 に示した通り、ポリイミドはカルド型ポリマーの中で d - スペーシングが大きい。このことから、カルド型ポリマーにおいては、分子鎖の間隙が大きいことが気体の収着に好ましいと思われる。更に、ポリイミドの溶解性は自由体積分率の逆数と負の直線関係にある。換言すれば、カルド型ポリイミドの中で、自由体積分率が大きければ見掛けの溶解度係数が大きいことを意味する。一方で、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリイミドとは異なる直線に帰属する様に思われる。

ポリイミドにおいて高分子主鎖の剛直性を変化させることで自由体積分率を変化させ、その結果として、拡散性と溶解性を変えることが可能となる。しかしながら、図 3 - 5 ~ 7 から分かる様に、自由体積分率に伴う変化は、拡散係数で大きく、この拡散係数の変化が、気体透過性の変化に主に影響している。これらの図から、透過係数は 130 から 0.54 まで変化し、拡散係数は 22 から 0.39 まで変化するが、溶解度係数は 5.4 から 1.4 への変化に留まる。

一般に、6FDA 骨核を含むポリイミドは、自由体積分率の逆数と拡散係数の直線関係で右上に外れると言われている⁽³⁻⁷⁾。しかし、図 3 - 6 で示す通り、PI-BAFL-6FDA (PI-5) は直線関係の右下に位置し、本研究のカルド型ポリイミドに

において、6FDA 含有ポリマーは異なった結果となった。

3 - 3 - 4 CO_2/N_2 透過選択性に関して

図 3 - 8 に、 CO_2 透過係数と CO_2 溶解係数の関係を示す。図で、カルド型ポリマーは市販ポリマーに比較して、図の上側に位置し、同じ CO_2 透過係数では CO_2 溶解係数が大きいことがわかった。更に、カルド型ポリイミドにおいて、 CO_2 透過係数が大きい場合に CO_2 溶解度係数が大きかった。

図 3 - 9 に、自由体積分率と CO_2/N_2 透過選択性、 CO_2/N_2 拡散選択性、 CO_2/N_2 溶解選択性の関係を示す。 CO_2/N_2 拡散選択性は、 CO_2 拡散係数と N_2 拡散係数の比、 CO_2/N_2 溶解選択性は CO_2 溶解度係数と N_2 溶解度係数の比である。図から自由体積分率の逆数が低下すると、即ち、自由体積分率が大きいと CO_2/N_2 透過選択性と CO_2/N_2 溶解選択性が低下し、一方で、 CO_2/N_2 拡散選択性は、1.3 から 1.5 で一定であった。このことから、自由体積分率が大きいカルド型ポリイミドで CO_2/N_2 透過選択性が減少するのは、 CO_2/N_2 溶解選択性が低下することが原因であった。従って、図 3 - 4 の CO_2 分離性能を示す CO_2 透過係数と CO_2/N_2 透過選択性の関係で認められたトレードオフの関係は、 CO_2 透過係数が大きいポリイミドで CO_2/N_2 溶解選択性が低下することが原因であった。

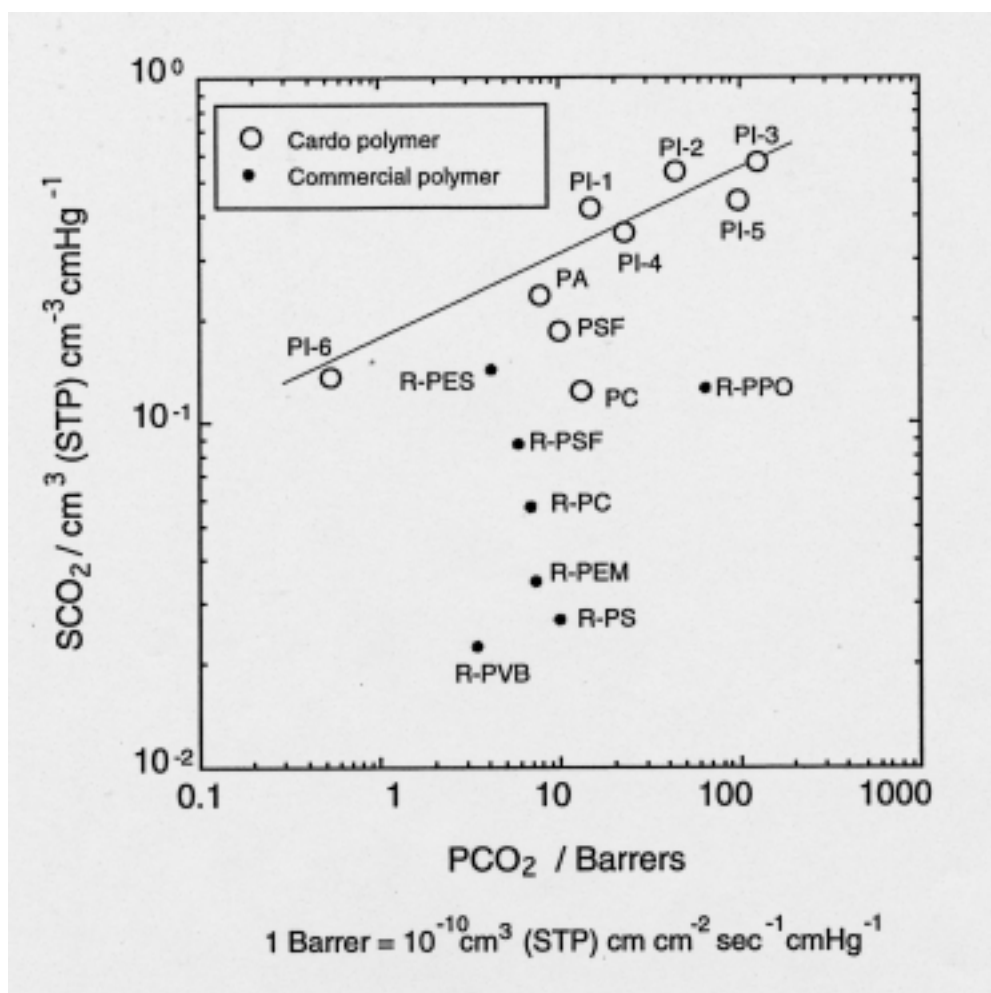


図 3 - 8 CO_2 透過係数と CO_2 溶解度係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

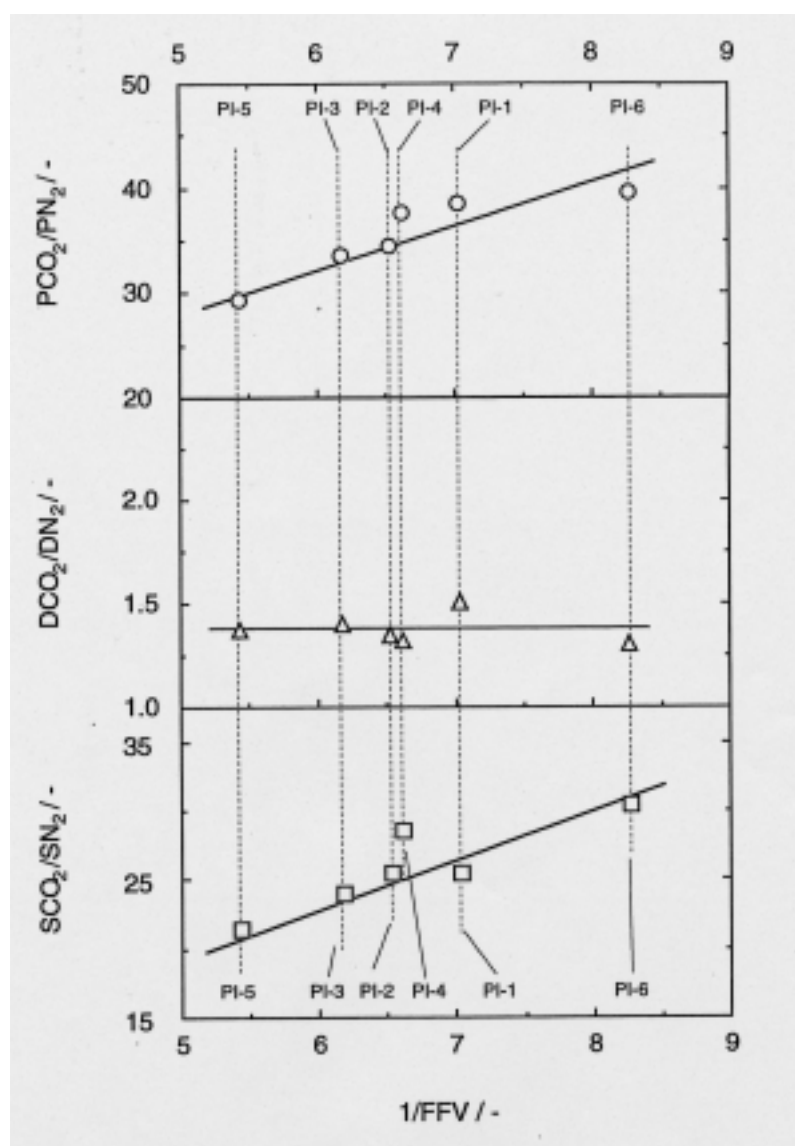


図 3 - 9 自由体積分率と CO_2/N_2 透過選択性、拡散選択性、溶解度選択性の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

3 - 3 - 5 O_2/N_2 分離性能

表 3 - 2 に、純 O_2 の透過データを示す。

図 3 - 10 に、 O_2 透過係数と O_2/N_2 透過選択性の関係を示す。図では、 O_2 透過係数を横軸に、 O_2/N_2 透過選択性を縦軸に示す。前述の CO_2 分離性能で述べたとおり、この図は、高分子の O_2 分離性能を表わし、 O_2 透過速度と O_2/N_2 透過選択性が大きい高分子が、優れた O_2/N_2 分離性能を有すると言える。従って、図の右上に位置するポリマーが O_2/N_2 分離性能に優れる。

図で、カルド型ポリイミドが、他のカルド型ポリマーであるポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホンの右上に位置する。図の実線はカルド型ポリマーの O_2/N_2 分離性能の上限を示し、 O_2 透過係数が大きいポリマーで O_2/N_2 透過選択性が低下するトレードオフの関係を認める。この関係は、上述の CO_2/N_2 分離性能においても認められた。カルド型ポリマーは O_2/N_2 分離性能でトレードオフの関係を認めるが、 O_2 透過係数が 18Barrer で O_2/N_2 透過選択性が 4.8 の高い値を維持している。

ポリイミドの O_2 透過係数は、ポリイミドの化学構造の違いで、0.13Barrer から 18Barrer まで変化し、透過係数が大きい順に次の通りであった。

PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	(PI-3)	>
PI-BAFL-6FDA	(PI-5)	>
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	(PI-2)	>
PI-BAFL-BPDA	(PI-4)	>
PI-BAFL-BTDA	(PI-1)	>
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	(PI-6)	

この順位は、前述の CO_2 透過係数の順位と同じであった。 CO_2 分離性能で議論した様に、この順位はポリイミドの剛直性と相関している。即ち、より剛直な化学構造を有するポリイミドで O_2 透過係数が大きかった。

表 3 - 2 カルド型ポリマーの O₂ 透過物性

カルド型ポリマー	PO ₂ ^a (Barrer)	DO ₂ ^b x 10 ⁻⁸	SO ₂ ^c x 10 ⁻³	PO ₂ /PN ₂ (-)	DO ₂ /DN ₂ (-)	SO ₂ /SN ₂ (-)
ポリアミド						
PA-BAFL-TPDC	1.26	1.22	10.3	6.2	4.8	1.3
ポリカーボネート						
PC-BPFL/BisPA(80/20)-TCMF	2.20	3.33	6.63	5.3	3.6	1.5
ポリイミド						
PI-BAFL-6FDA	16.9	7.42	22.7	5.2	4.2	1.2
PI-BAFL-BPDA	3.49	2.13	16.4	5.8	4.4	1.3
PI-BAFL-BTDA	2.54	1.27	19.9	6.5	5.4	1.2
PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA	0.125	0.183	6.83	9.2	6.0	1.5
PI-BAFL-PMDA/BTDA(50/50)	6.77	2.64	25.7	5.4	4.4	1.2
PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10)	18.0	6.36	28.3	4.8	4.0	1.2
ポリスルホン						
PSF-BPFL-DCPS	1.49	2.48	6.00	5.9	5.8	1.0

測定温度 25 °C、圧力差 1.01 x 10⁵ Pa (=76 cmHg)

a P: 透過係数(Barrer)

(1 Barrer = 1 x 10⁻¹⁰ cm³(STP) cm / cm² s⁻¹ cmHg⁻¹
= 7.50 x 10⁻¹⁸ m³(STP) m / m² s⁻¹ Pa⁻¹)

b D: 拡散係数 (cm² s⁻¹)

(1 cm² s⁻¹ = 1 x 10⁻⁴ m² s⁻¹)

c S: 溶解度係数(cm³(STP)cm⁻³cmHg⁻¹)

(1 cm³(STP)cm⁻³cmHg⁻¹ = 7.50 x 10⁻⁴ m³(STP) m⁻³ Pa⁻¹)

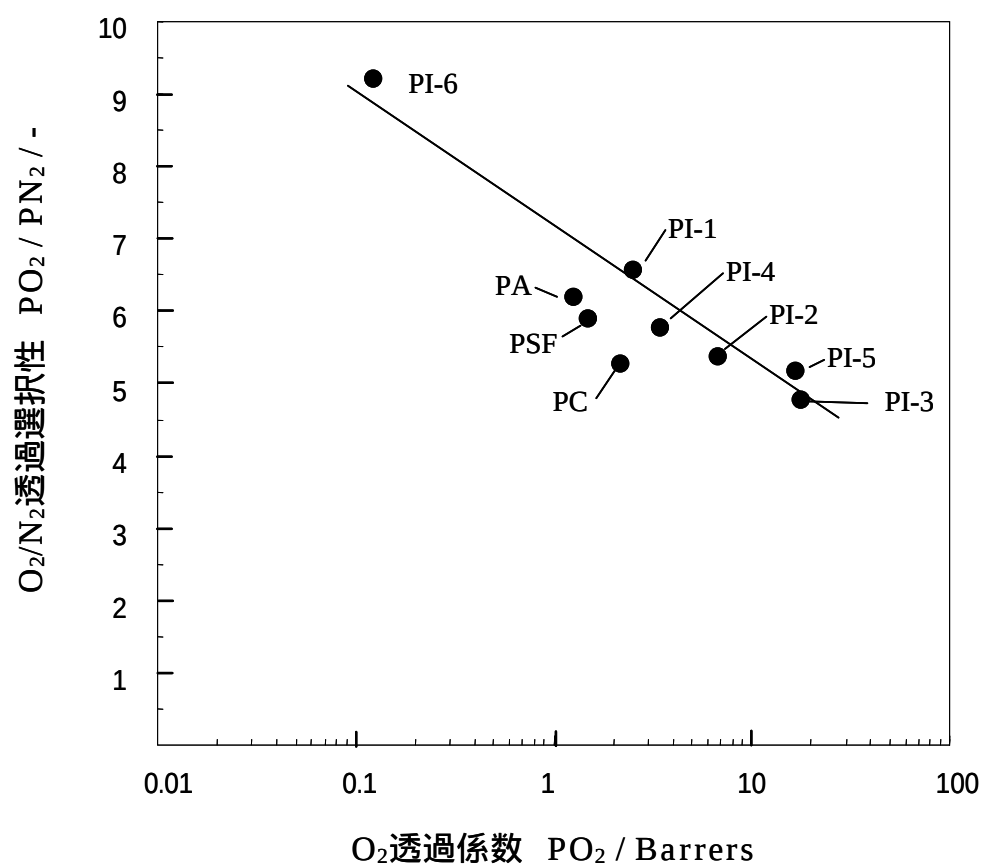


図 3 - 10 カルド型ポリマーの酸素 / 窒素分離性能
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

3 - 3 - 6 自由体積分率と O_2 透過係数、拡散係数、溶解度係数

自由体積分率と O_2 の透過係数、見掛けの拡散係数、見掛けの溶解度係数の関係を、図 3 - 11、図 3 - 12、図 3 - 13 に示す。比較の為に、 N_2 の値を合せて示した。この図では、前述の CO_2 分離性能で述べた様に、藤田の自由体積モデル⁽³⁻⁵⁾を考慮して、自由体積分率の逆数を横軸に取った。

図 3 - 11 において、カルド型ポリイミドの O_2 透過係数は、実線で示す通りに自由体積分率の逆数と負の相関を認めた。一方で、ポリアミドはこの直線から大きく左下に外れた。ポリカーボネートはポリイミド線上あり、ポリスルホンには僅かに右下に位置した。

図 3 - 12 に示す自由体積分率の逆数と O_2 拡散係数の関係で、カルド型ポリアミドは、ポリイミドの直線関係の大きく左下に位置した。これは、上述したとおり、ポリアミドの高分子鎖の運動が水素結合により抑制されている結果、自由体積分率から予想される O_2 拡散係数に比較して実際の拡散係数がかなり小さくなっている為であると推測する。

図 3 - 13 の自由体積分率の逆数と O_2 溶解度係数の関係で、ポリイミドの溶解度係数が他のカルド型ポリマーであるポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホンに比較して大きかった。

自由体積分率と O_2 透過係数、 O_2 拡散係数、 O_2 溶解度係数の関係は、先の CO_2 と N_2 の場合と同じ傾向を得た。

ポリイミドの剛直性を制御することで O_2 の拡散係数、溶解度係数を変更でき、その結果、拡散係数と溶解度係数の積である透過係数を変更できる。本研究では、最も O_2 透過係数が大きい PI-BAFL-PMDA/BTDA(90/10) (PI-3)と最も小さい PI-BAFL/HMDA(50/50)-BTDA (PI-6)で O_2 透過係数が 18 から 0.13 に変わり、その比率は約 140 であった。 O_2 拡散係数は 6.4 から 0.18 に変わり、その比率は約 36 であり、また、溶解度係数は 28 から 6.8 に変わりその比は約 4.1 であった。このことから、ポリイミドの剛直性が変わり O_2 透過係数が変

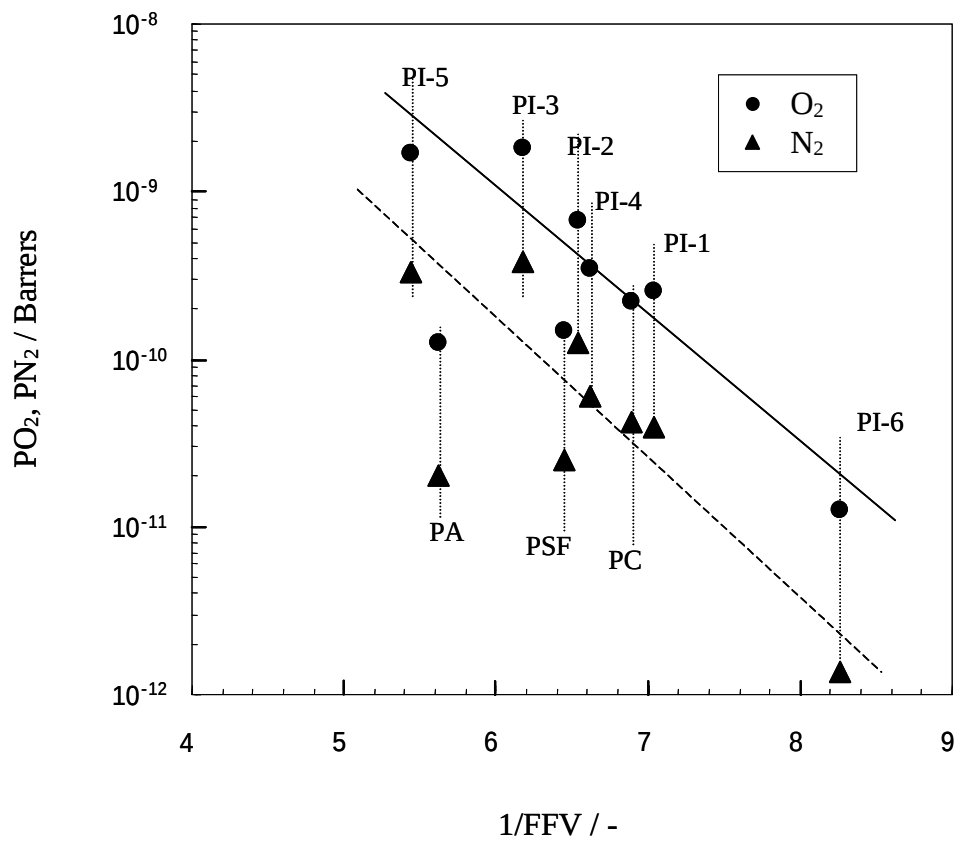


図 3 - 11 自由体積分率と O_2 、 N_2 透過係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

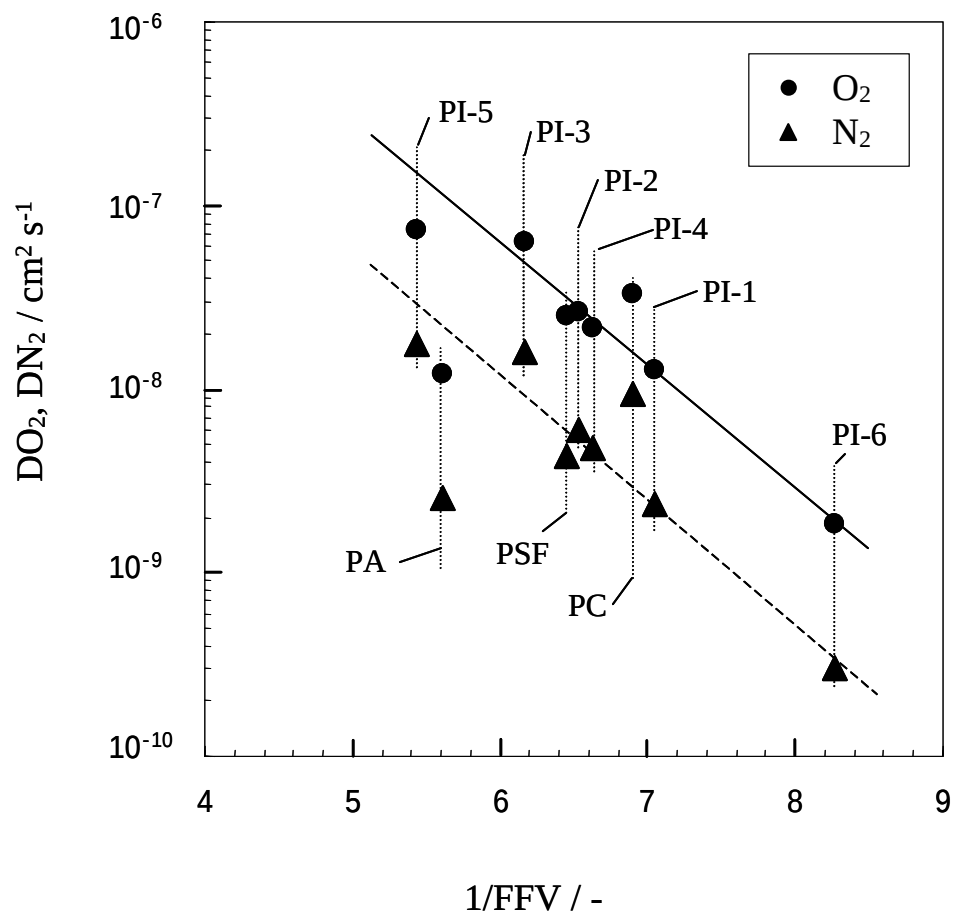


図 3 - 12 自由体積分率と O_2 、 N_2 拡散係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

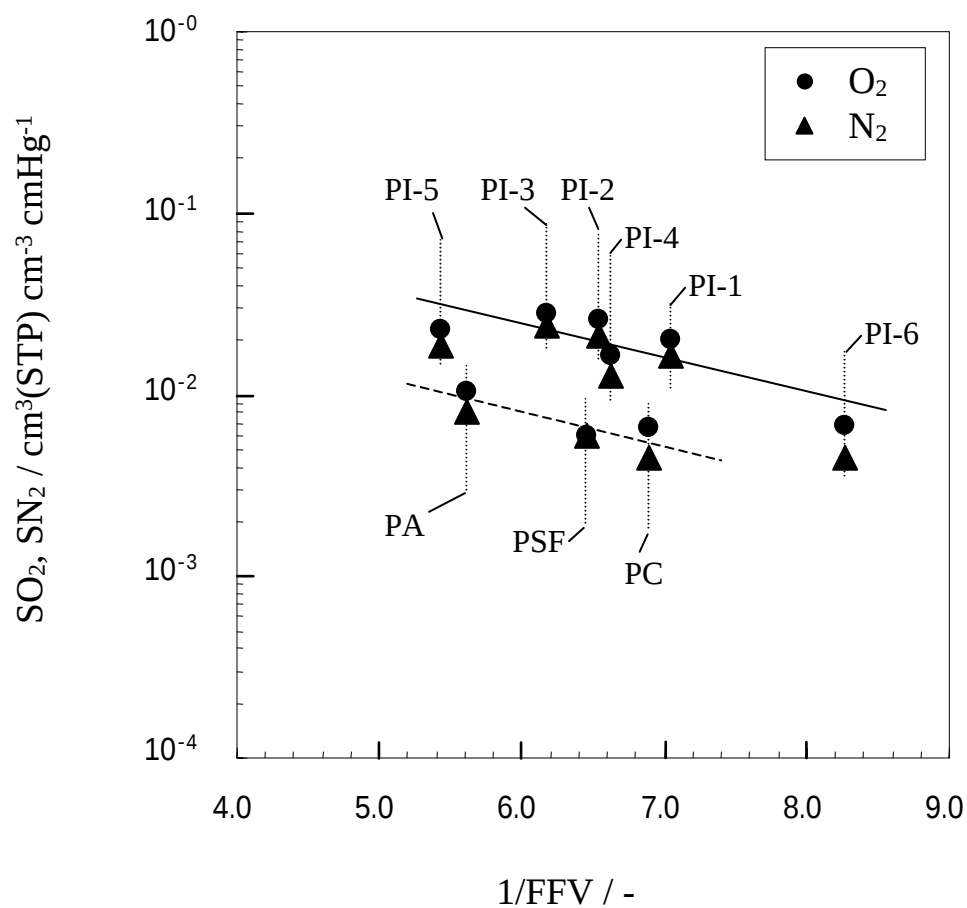


図 3 - 13 自由体積分率と O_2 、 N_2 溶解度係数の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

化するの、主に拡散係数が変化することが原因であった。

図 3 - 11 の自由体積分率と O_2 透過係数の関係、図 3 - 12 の自由体積分率と O_2 拡散係数の関係で、6FDA 骨核を含むカルド型ポリイミドは、直線関係から左下に位置し、 CO_2 と N_2 と同じ結果を得た。

O_2/N_2 透過選択性は、 O_2/N_2 拡散選択性と溶解度選択性の積で表わされる。図 3 - 14 に、カルド型ポリイミドの自由体積分率と O_2/N_2 透過選択性、 O_2/N_2 拡散選択性、 O_2/N_2 溶解度選択性の関係を示す。図において、自由体積分率の逆数が大きい程、言い換えれば、自由体積が小さいポリイミドで、 O_2/N_2 拡散選択性が大きく、 O_2/N_2 溶解度選択性も僅かに大きく、その結果として、 O_2/N_2 透過選択性が大きかった。6FDA 骨核を含む PI-BAFL-6FDA (PI-5) の O_2/N_2 拡散選択性は、他のポリイミドの相関関係を示す直線から上方に外れた。

図 3 - 15 に、 O_2 透過係数と O_2/N_2 拡散選択性と溶解度選択性の関係を示す。図より、 O_2 透過係数が大きいカルド型ポリイミドで O_2/N_2 拡散選択性が低下して、一方で溶解度選択性は一定であることが分かる。この結果より、カルド型ポリイミドの O_2/N_2 分離性能を示す図 3 - 10 で認めた、 O_2 透過係数が大きいポリイミドで O_2/N_2 選択性が低下するのは拡散選択性が低下する為であった。

上述した CO_2/N_2 分離と O_2/N_2 分離の場合を比較すると、剛直な化学構造のポリイミドで CO_2/N_2 透過選択性と O_2/N_2 透過選択性が共に低下するが、 CO_2/N_2 透過選択性の低下は主に CO_2/N_2 溶解度選択性が低下することが原因であり、一方で O_2/N_2 透過選択性の低下は、主に O_2/N_2 拡散選択性の低下に起因した。剛直な化学構造のポリイミドで CO_2/N_2 溶解度選択性が低下する原因として、自由体積が大きくなり、分子サイズが小さい CO_2 分子のみが選択的に収着できるサイト数が低下することを考えることができる。

例えば、図 3 - 16 において、自由体積分率が小さいポリマーには、 CO_2 分子は入れるが N_2 分子が入れない収着サイトが存在する。図では、その収着サイトに、 CO_2 が 2 分子、 N_2 は入り口に留まる形で 1 分子が収着している。一方で、自由体

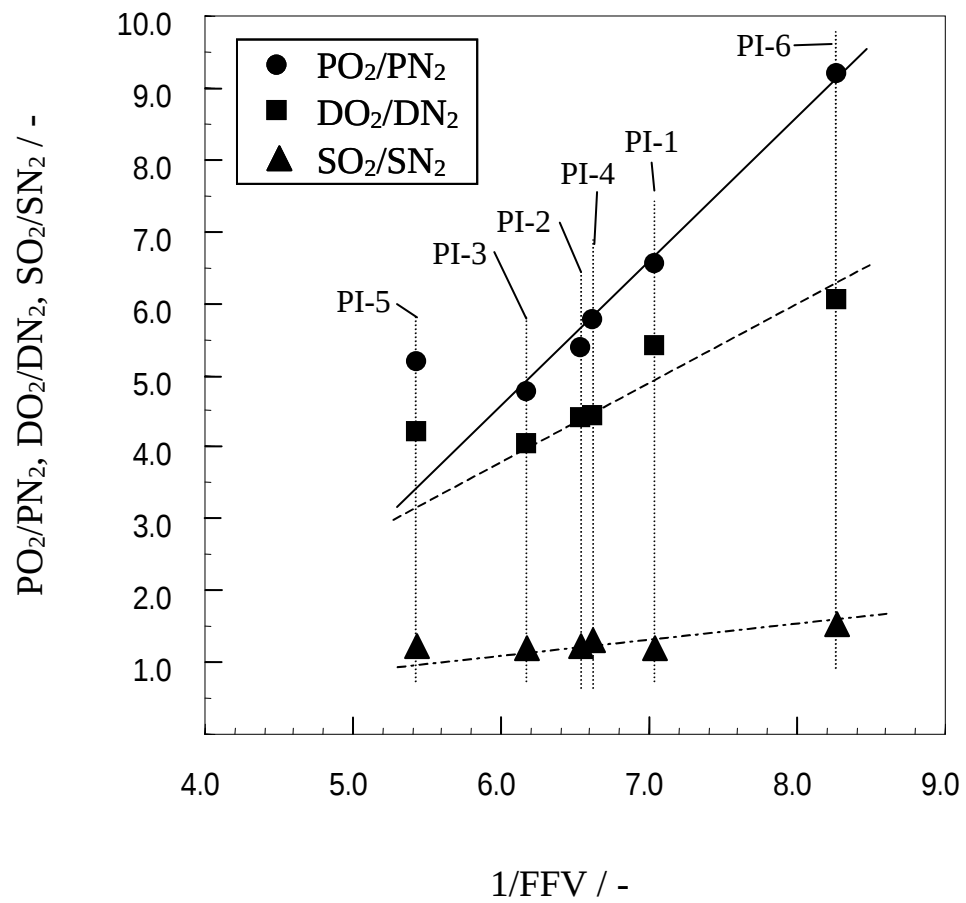


図 3 - 14 自由体積分率を O_2/N_2 透過選択性、拡散選択性、溶解度選択性の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

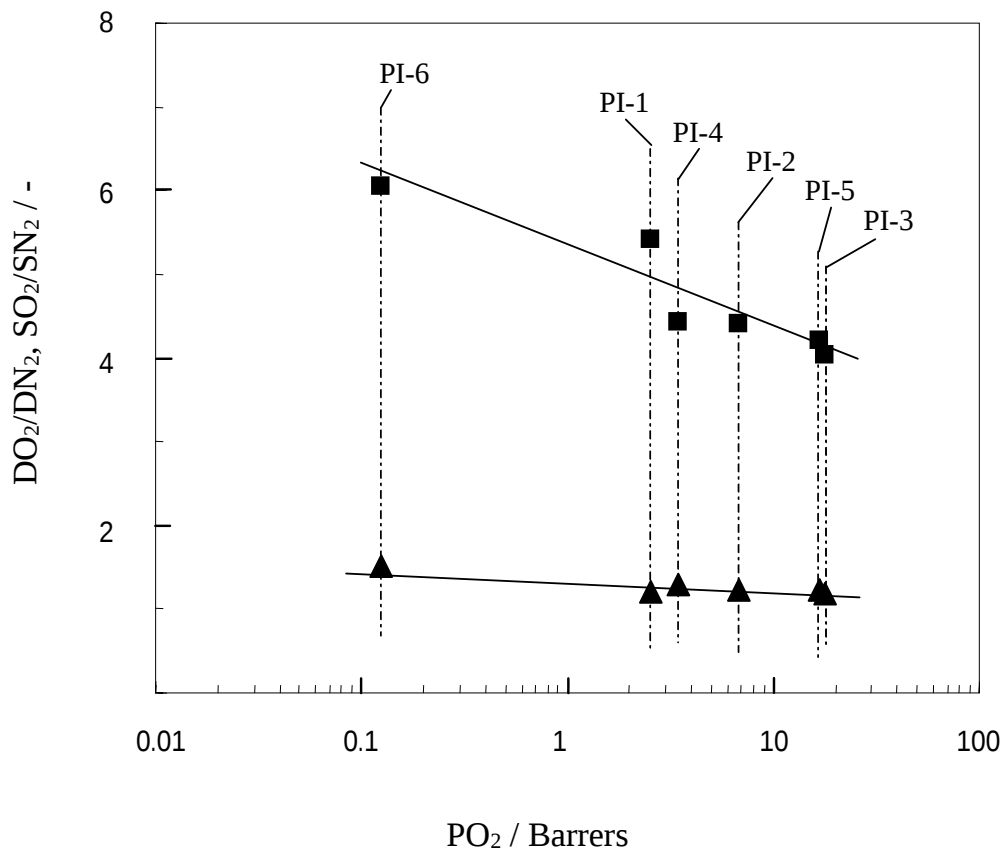


図 3 - 15 O₂ 透過係数と O₂/N₂ 拡散選択性、
溶解度選択性の関係
(図中の略号は図 2 - 1 の通りである。)

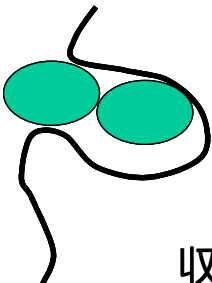
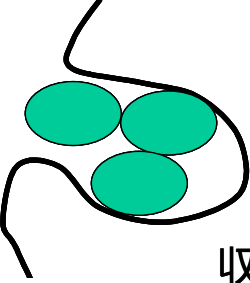
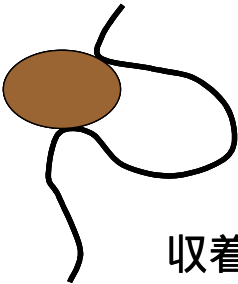
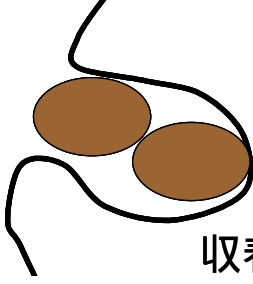
二酸化炭素	 収着量: 2	 収着量: 3
窒素	 収着量: 1	 収着量: 2
収着量比	2	1.5
自由体積分率	小さい	大きい

図 3 - 16 自由体積分率と収着量、収着量比

積分率が大きいポリマーでは、吸着サイトが大きくなり、 CO_2 も N_2 もサイト内に入り、 CO_2 が 3 分子、 N_2 が 2 分子吸着している。吸着した CO_2 と N_2 の数の比は、自由体積分率が小さいポリマーで 2 であるのに対して大きいポリマーでは 1.5 である。気体の溶解量は気体の吸着量に対応するので、 CO_2 溶解量は、小さな自由体積分率のポリマーで小さく、大きな自由体積分率のポリマーで大きい。逆に、 CO_2/N_2 溶解選択性は、小さな自由体積分率のポリマーで大きく、大きな自由体積分率のポリマーで小さくなる。

一方で、 O_2/N_2 拡散選択性が低下する原因は、自由体積が大きくなり、 O_2 と N_2 を分子サイズで選別する性能が低下する為と考える。

3 - 3 - 7 気体の見掛けの分子サイズ

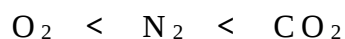
高分子材料中の気体の拡散係数は気体の分子サイズと相関を有し、小さい気体分子の拡散係数が大きいことが知られている⁽³⁻¹⁴⁾。本研究で用いたカルド型ポリマーで、 O_2/N_2 拡散選択性は 3.6 から 6.0 の範囲であり、一方で CO_2/N_2 拡散選択性は 1.1 から 1.5 の範囲にあった。カルド型ポリマーの気体透過実験から判断すると、気体分子の大きさは、



の順になる。一般に、気体分子の大きさは動的直径かファンデルワールス体積で示される^(3-14,15)。動的直径は、



であり、また、ファンデルワールス体積は、



であり、本研究のカルド型ポリマーの透過実験の結果と異なる。この結果の解明は今後の課題である。

3 - 4 ま と め

ビスフェニル骨核を有するカルド型ポリマーの CO_2 透過係数、 N_2 透過係数は、ビスフェニルイソプロパン型のポリマーに比べて大きかった。この大きな気体透過性はカルド型ポリマーが大きな気体溶解性を有することに起因した。一方で、カルド型ポリマーの窒素に対する二酸化炭素の透過選択性はほとんど等しく、二酸化炭素 / 窒素の分離性能はカルド型ポリマーがビスフェニルイソプロパン型のポリマーに比べて優れた。

化学構造が異なるカルド型ポリイミドの CO_2 透過係数は、0.54 から 130 Barrer の広い範囲にあった。ポリイミドの中で、最も大きな CO_2 透過係数は最も剛直な構造のポリイミドで観察され、そのポリイミドの CO_2/N_2 透過選択性が 34 の値を保った。

カルド型ポリイミドの CO_2 透過係数、拡散係数、溶解度係数は、自由体積分率 (FFV) と相関があった。即ち、第一に、自由体積分率から判断して分子鎖のパッキングの程度が低い場合は、主に大きな拡散性により大きな透過性を示す。第二に、分子鎖のパッキングの程度が低いことは、気体溶解性を向上させる。第三に、分子鎖のパッキングの程度が低いことは小さな CO_2/N_2 透過選択性になり、これは CO_2/N_2 溶解選択性が低下することが原因であり、一方で、 CO_2/N_2 拡散選択性はほぼ一定であった。

酸素 / 窒素の分離に関しては、カルド型ポリイミドは、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルホンに比べて O_2/N_2 分離性能が高かった。化学構造が異なるポリイミドの O_2 透過係数は、0.13 から 18 Barrer の広い範囲にわたった。ポリイミドの中で、最も剛直なポリイミドが、比較的大きな O_2/N_2 透過選択性である 4.8 を保ちながら、最も大きな O_2 透過係数を与えた。一方で、最も柔軟なポリイミドが最も高い O_2/N_2 透過選択性である 9.2 を与えた。

O_2 透過係数、拡散係数、溶解度係数は、 CO_2 と同様に自由体積分離と相関があった。即ち、第一に、自由体積分率から

判断して分子鎖のパッキングの程度が低い場合は、主に大きな拡散性により大きな透過性を示した。第二に、分子鎖のパッキングの程度が低いことは、気体溶解性を向上させた。以上は、CO₂透過の場合と同じであった。

第三に、分子鎖のパッキングの程度が低いことは小さなO₂/N₂透過選択性になり、これはO₂/N₂拡散選択性が低下することが原因であり、一方で、O₂/N₂溶解選択性はほぼ一定であった。この拡散選択性を溶解度選択性が透過選択性に及ぼす影響は、二酸化炭素/窒素分離と酸素/窒素分離で異なった。

引用文献

(3 - 番号)

- 1) K. Mizoguchi, K. Terada, Y. Naito, T. Hirose and Y. Kamiya, Measurement of small diffusional time lags in gas permeation, *Sen-i Gakkaishi*, **46** (1990) 568.
- 2) K. Haraya and S.-T. Hwang, Permeation of oxygen, argon and nitrogen through polymer membranes, *J. Membrane Sci.*, **71** (1992) 13.
- 3) J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press, London, 1968.
- 4) K. Tanaka, H. Kita, M. Okano and K. Okamoto, Permeability and permselectivity of gases in fluorinated and non-fluorinated polyimides, *Polymer*, **33** (1992) 585.
- 5) H. Fujita, Diffusion in polymer-diluent systems, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, **3** (1961) 1.
- 6) M. R. Coleman and W. J. Koros, The transport properties of polyimide isomers containing hexafluoroisopropylidene in the diamine residue, *J. Polym. Sci.: Part B; Polym. Phys.*, **32** (1994) 1915.
- 7) K. Tanaka, Y. Osada, H. Kita and K. Okamoto, Gas permeability and permselectivity of polyimides with large aromatic rings, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 1907.
- 8) A. Morisato, K. Ghosal, B. D. Freeman, R. T. Chern, J. C. Alvarez, J. G. de la Campa, A. E. Lozano and J. de Abajo, Gas separation properties of aromatic polyimides containing hexafluoroisopropylidene groups, *J. Membrane Sci.*, **104** (1995) 231.
- 9) M. R. Pixton and D. R. Paul, Gas transport properties of polyarylates Part II: Tetrabromination of the bisphenol, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 1353.
- 10) K. Ghosal, R. T. Chern, B. D. Freeman and R. Savariar, The effect of aryl nitration on gas sorption and

- permeation in polysulfone, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 657.
- 11) K.Toi, H.Suzuki, I.Ikemoto, T.Ito and T.Kasai, Permeation and sorption for oxygen and nitrogen into polyimide membranes, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 777.
 - 12) K.A.Lokhandwala, S.M.Nadakatti and S.A.Stern, Solubility and transport of water vapor in some 6FDA-based polyimides, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **33** (1995) 965.
 - 13) W. W. Brandt, Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers, *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 1080.
 - 14) E. Rogers 'Permeation of Gases and Vapours in Polymers' in J. Comyn (ed) Polymer Permeability. London: Elsevier Applied Science (1988)
 - 15) R. E. Kesting and A. K. Fritzsche Polymeric gas separation membranes, John Wiley & Sons, Inc. (1993)

第4章 中空糸膜の構造と気体分離性能

4 - 1 はじめに

Loeb と Sourirajan は相転換法を開発し、分離機能を有する超薄膜層（スキン層）を有する酢酸セルロースの非対称膜を作成することに成功した⁽⁴⁻¹⁾。相転換法は分離機能を有する超薄膜を得る為の優れた方法として認められ、その後多くの種類の非対称分離膜がこの方法を用いて製造されている^(4-2 ~ 8)。

乾湿相転換法では、ノズルやキャストイング用ナイフで膜形状に押出された高分子溶液は、凝固液に浸漬されるまでの間に、溶液から溶媒の蒸発が起こり、溶液表面の空気界面で高分子の濃度が高くなり、この界面近傍に高濃度に存在する高分子の層が非対称膜のスキン層を形成する。従って、高分子溶液の気液界面における溶媒の蒸発を制御することが分離機能層であるスキン層の性質を決める重要な因子である⁽⁴⁻⁹⁾。一方で、最近、溶媒の蒸発を行わずにスキン層を形成する方法が報告されている^(4-10,11)。

非対称膜の構造を解析する目的で、透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いた観察が行われており、スキン層が高分子の粒状構造であることが明らかにされている^(4-12 ~ 16)。

実際の非対称膜は非常に複雑な形状をしているが、簡素化して、膜断面は2つの部分に分類される。気体分離機能を有するスキン層とそのスキン層を支える多孔質な層で、フィンガー層とスポンジ層に大別される。スキン層を更に細かく分けて、分離機能層と遷移状態層に分類される⁽⁴⁻¹⁷⁾。

本章では、カルド型ポリアミドを用いて非対象中空糸膜を作り、その気体分離性能を調べた。更に、スキン層の微鎖構造を透過型顕微鏡の薄切片法を用いて観察し、膜構造と気体分離性能の関係を求めた。

4 - 2 実験

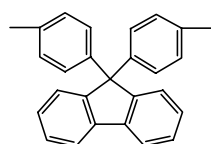
4 - 2 - 1 中空糸膜の製造

カルド型ポリマー（図 4 - 1）は、第 2 章で合成したカルド型ポリアミドを用いた。図 4 - 2 に、カルド型ポリアミドを用いる中空糸膜製膜用の高分子溶液の作成方法を示す。

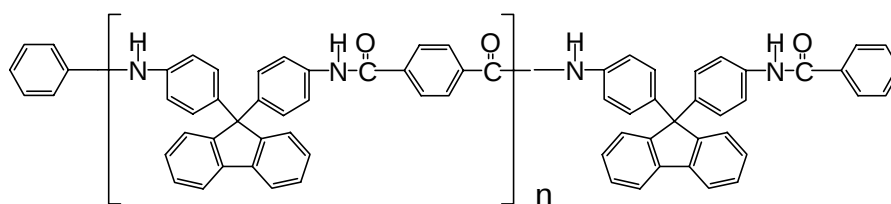
図 4 - 3 に、中空糸製膜装置の模式図を示す。紡糸に用いる高分子溶液をポリマードープと称する。本研究では、100 重量部のジメチルアセトアミドに 20 重量部のポリアミドと 5 重量部の塩化リチウム加えて、ガラス容器で、N₂気流下、室温で十分に攪拌した後、公称孔径が 10 μ m のフィルターを用いてろ過した溶液をポリマードープとした。塩化リチウムは高分子鎖間の水素結合を切り、ポリアミドの溶媒溶解性を向上させる効果を有する。

ポリマードープの粘度は、ロータリー式の粘度計（E 型粘度計）を用いて 25 で測定した。

ポリマードープは二重環構造の中空糸紡糸ノズルの環状孔から押出し、同時に円状孔から芯液としてイオン交換水を押出した。ノズルの孔径サイズは図 4 - 4 に示した通りである。本研究では、孔径が異なる 2 種類のノズルを用いた。ノズルから押出されたポリマードープを空中走行後に水道水を入れた凝固槽に浸漬し、凝固した中空糸膜をドラムで巻き取った。ここで、ノズルから押出された中空糸は空中走行後に凝固液に浸漬したが、中空糸膜の内部は芯液が充填されており、湿润状態が保たれている。中空糸膜の紡糸は 25 で行った。ドラムに巻き取った中空糸膜は、適当な長さにドラムから切り離し、少なくとも 24 時間水道水に浸漬して洗浄し、紡糸に用いた溶媒を除去した。中空糸を大気中で乾燥後、更に 140 で 1 時間乾燥した。



bis(phenyl)fluorene moiety



PA-BAFL-TPDC

図 4 - 1 カルド型ポリアミドの化学構造

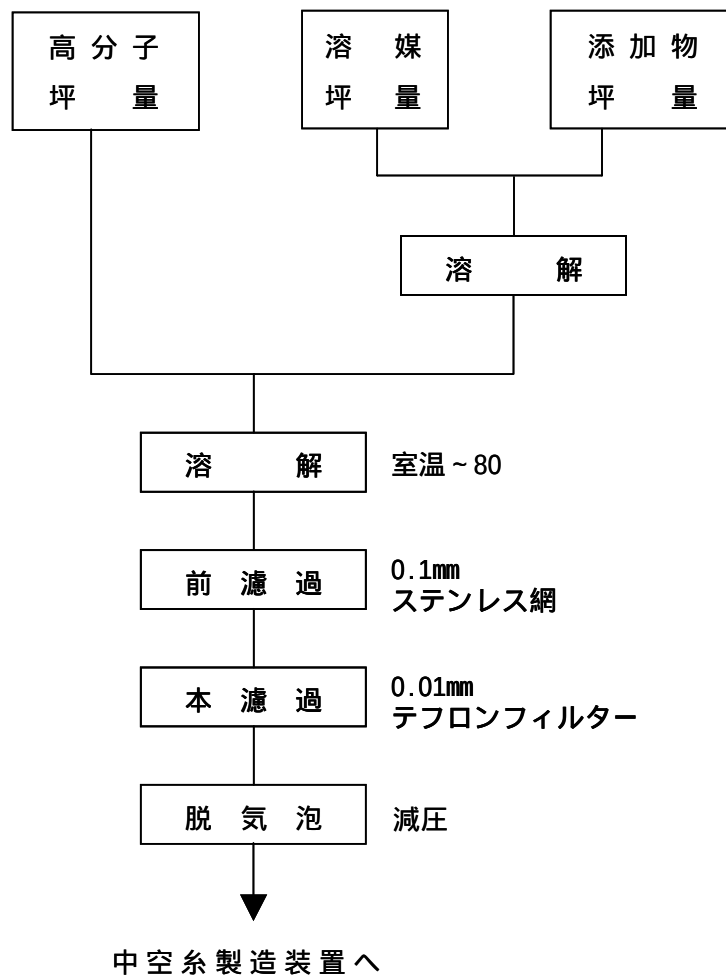


図 4 - 2 カルド型ポリアミドの製膜溶液
(ポリマードープ)の製造手順

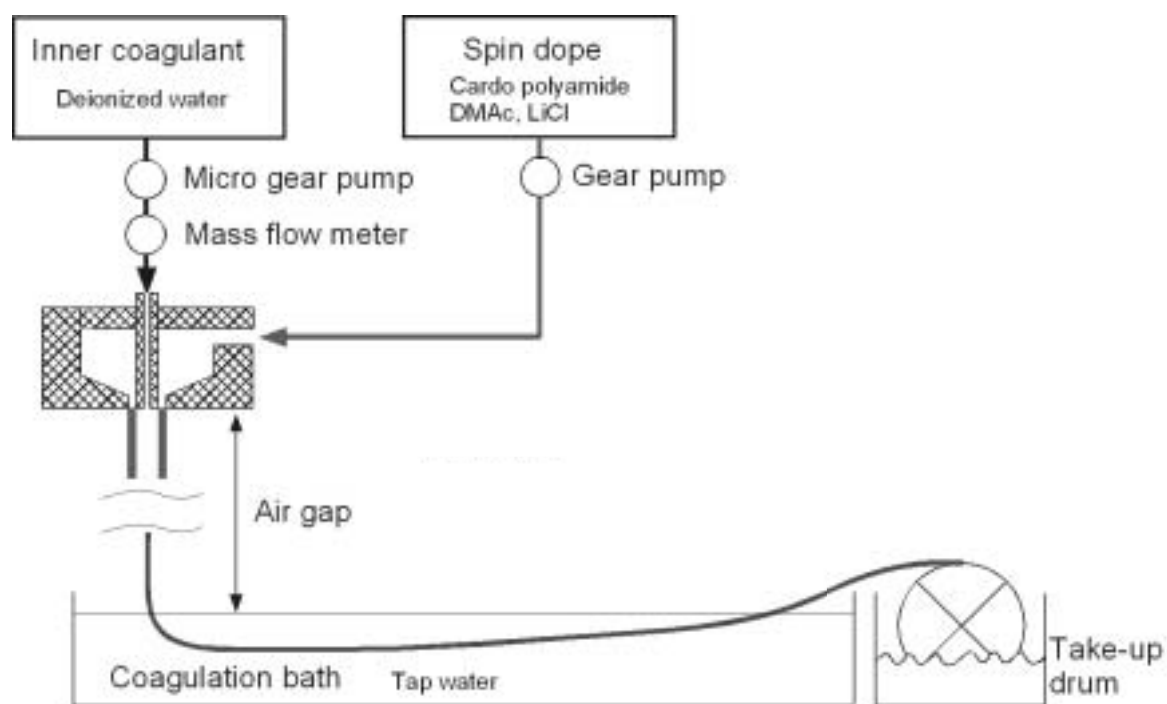


図 4 - 3 中空系膜紡糸装置の概念図

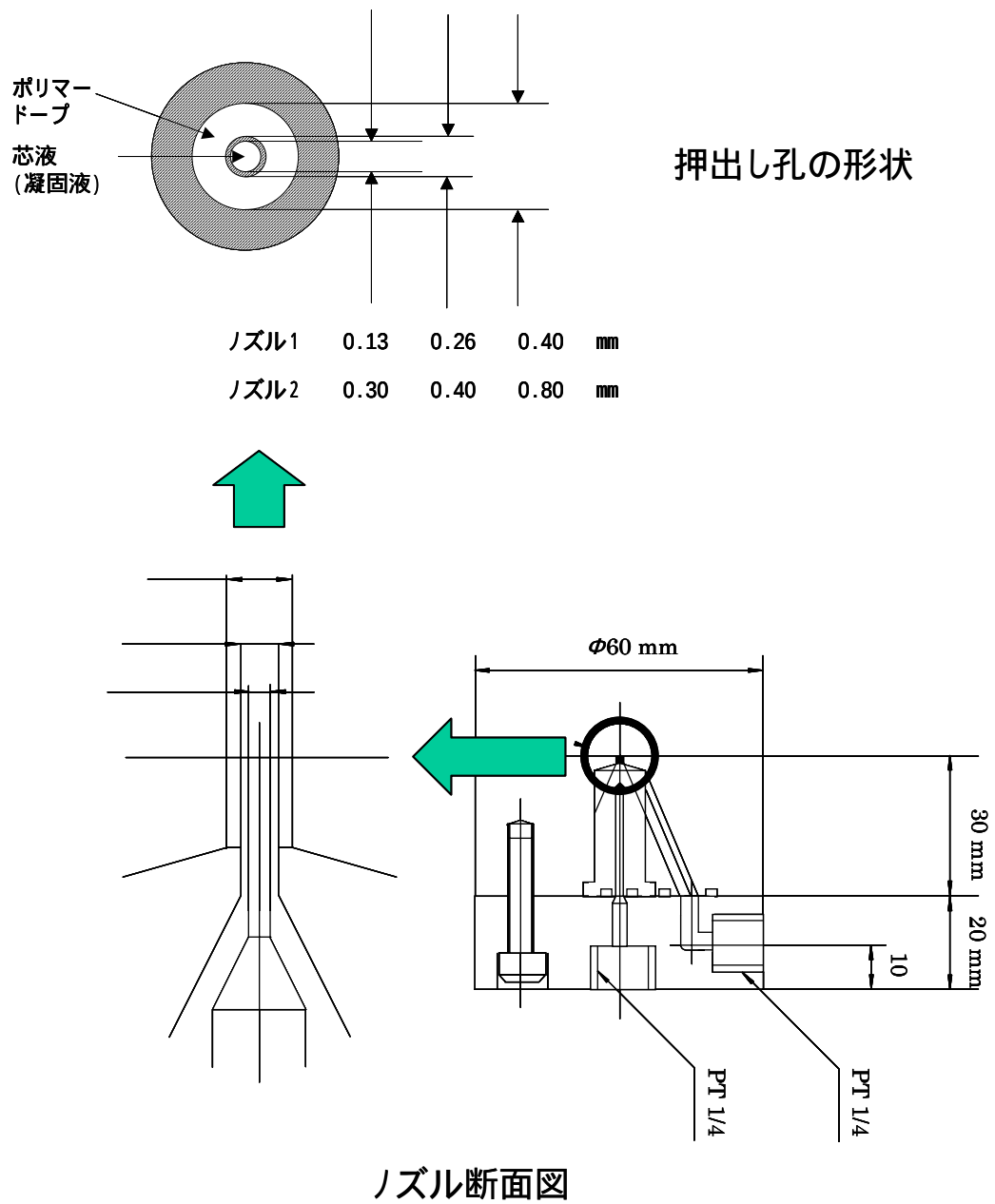


図 4 - 4 紡糸ノズルの形状

4 - 2 - 2 中空膜の気体透過性能測定

長さが 15cm の中空系膜 50 本を束ねて試験モジュールを作成した (図 4 - 5)。試験ガスとして、Ar, CO₂, He, N₂ or O₂ の純ガスを中空系膜の内表面側に 2.0kgf/cm² (=1.96 x 10⁵ Pa) で供給し、透過側は大気圧とした。ガスの透過量は石鹼膜流量計で求めた。同様に O₂ 濃度 21%、N₂ 濃度 79% の混合ガスを用いた測定を行った。混合ガスの供給ガス量は、透過流量の 100 倍以上として、中空系膜の内部で供給ガスの濃度ムラが発生しないようにした。透過ガスの組成はガスクロマトグラフで測定し、全体の透過流量と透過ガスの組成から O₂ と N₂ の膜透過速度を求めた。透過速度の単位はガスパーミエーションユニット (GPU) を用いた。ここで

$$\begin{aligned}\text{GPU} &= 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg}) \\ & (= 7.5 \times 10^{-12} \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa}))\end{aligned}$$

である。

4 - 2 - 3 中空系膜の電子顕微鏡観察

電子顕微鏡観察に用いる試料は以下の方法で作成した⁽⁴⁻¹⁸⁾。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 用のサンプルは、乾燥した中空系膜を数分間エタノールに浸漬して、エタノールと一緒にゼラチンカプセルに封じ込めた。このゼラチンカプセルと液体窒素で凍結した後にメスで凍結したエタノールを共に中空系膜を切断し、SEM 観察に適する良好な中空系膜の断面を得た。中空系膜に導電性を付与する目的で 10nm の厚さで白金パラジウム (Pt-Pd) をスパッタした。

透過型電子顕微鏡の観察では、電子染色剤として四酸化オスミウムを用いた。手順を図 4 - 6 に示す。湿潤状態の中空系膜を 1wt% タンニン酸、1.5wt% グルタルアルデヒド水溶液に 10 分間浸漬して水道水で洗浄した。試料を 2wt% 四酸化オスミウム水溶液の中で、室温で 12 時間ゆっくりと攪拌し、引き続き、1 時間以上水道水で洗浄した。この操作を 2 回繰

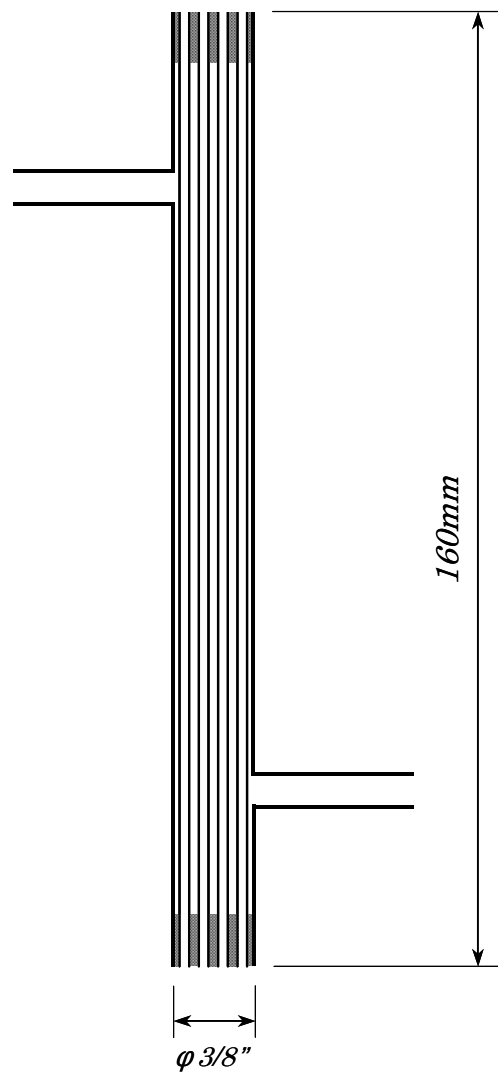


図 4 - 5 中空系膜性能測定用のミニモジュール

透過電子顕微鏡（TEM）試料作成法

- （１）１％タンニン酸 - １．５％ グルタルアルデヒド水溶液中１０分間攪拌。
 - （２）水洗１時間以上。
 - （３）２％ オスミウム酸水溶液中１２時間。
 - （４）水洗１時間以上。
 - （５）５０％ → ７０％ → ９０％ → ９５％ → １００％ エタノールで脱水。
 - （６）エポキシ樹脂（Epon812）：ブチルオキサリレート = １：１溶液中１２時間。
 - （７）エポキシ樹脂（Epon812 A液：B液 = 1:1）に包埋。デシケーター中１２時間放置。
 - （８）６０℃で１５時間硬化。
 - （９）ミクロトームによる薄切片化（５０～７０nm）。
- （１）から（４）を繰り返すことで染色効果が増大する。

走査型電子顕微鏡（SEM）試料作成法

- （導電性を向上させる場合に行う）
- （１）から（５）はSEM試料作成法に同じ。
 - （６）ゼラチンカプセル中にエタノールと共に入れ液体窒素温度で割断。
 - （７）SEM試料台の孔にドータイトを用いて固定。
 - （８）真空乾燥器で８０℃５時間乾燥。
 - （９）Pt-Pd 蒸着（約３０nm）。
- （１）から（４）を繰り返すことで導電性が向上する。

図 4 - 6 電子染色方法のフロー

り返した。試料のミクロボイドにある水を包埋樹脂で置換する目的で、以下の操作を行った。水を混ぜたエタノール中で 20 分間放置→エタノール中で 20 分間放置→包埋するエポキシ樹脂とプロピレンオキサイドの 50:50 混合溶液に 12 時間浸漬→包埋するエポキシ樹脂に 12 時間浸漬。包埋樹脂には、シェル製のエポン 812 を使用した⁽⁴⁻¹⁹⁾。次に、サンプルを包埋樹脂と一緒に型に流し込み、60℃で 15 時間掛けて樹脂を硬化させた。硬化したブロックをトリミングして試料面を露出させた後、ミクロトーム (Microm GmbH、型番: MICROM HM335E) を用いて、膜厚が約 50nm の超薄切片を切り出した。超薄切片試料は、銅製のメッシュホルダー上に直接すくい上げた。

非対称中空系膜の微細構造を日立 (製) 走査型電子顕微鏡 S-700 と透過型電子顕微鏡 H-700 を用いて観察した。加速電圧は SEM が 15kV、TEM が 100kV とした。

4 - 3 結果と考察

4 - 3 - 1 中空系膜の気体分離性能

非対称中空系膜における分離性能の目標は、均質膜（フィルム）の透過選択性と均質膜の気体透過係数の約 10^5 倍の気体透過速度である。

本研究では、環状孔の外径が 0.4mm と 0.8mm の 2 種類の紡糸ノズルを用いて中空系膜を製膜した。

環状孔の外径が 0.4mm であるノズルを用いた中空系膜の紡糸条件を表 4 - 1 にまとめる。ここではインヘレント粘度が 0.65dl/g であるカルド型ポリアミドを用いた。

得られた中空系膜の外径は 300 μ m であり内径は 225 μ m であった。

表 4 - 2 に、カルド型ポリアミドの均質膜（フィルム）と非対称中空系膜の気体透過性能を示す。気体分子の動的直径は文献から引用した⁽⁴⁻²⁰⁾。非対称中空系膜の分離性能は、均質膜と比較して、 O_2/N_2 透過選択性が 3.2% 小さく、 CO_2/N_2 透過選択性が 8.1% 小さく、また He/N_2 が 14% 小さかった。ここで、 O_2 、 CO_2 、 He の動的直径はそれぞれ、0.346nm、0.33nm と 0.26nm であり、非対称膜における N_2 に対する透過選択性の低下は気体の動的直径が小さい場合に大きかった。この非対称膜の透過選択性が均質膜に比べて低下する現象は、分離機能層（スキン層）の下部にあるサブストラクチャーの抵抗と相関付ける報告がある⁽⁴⁻²¹⁾。この様に、カルド型ポリアミド非対称中空系膜の透過選択性は均質膜に比較して若干小さいものの、均質膜の値に近く、本研究の方法で製造した非対称膜で欠陥の無い分離機能層が形成されたと考える。

膜素材の透過係数を非対称膜の透過速度で除した値は、気体透過実験から求めたスキン層の膜厚となり、カルド型ポリアミド非対称中空系膜の場合に、その値は約 100nm であった。このスキン層の厚さは、他の非対称膜の値と同等であった⁽⁴⁻²²⁾。測定温度 25 で、 O_2/N_2 混合ガスを用いて求めた O_2 透過速度、 O_2/N_2 透過選択性は、純 O_2 と N_2 を用いて測定した値と一致した。高分子膜の気体の透過モデルは、溶解 - 拡

散モデルである。純ガスの値と混合ガスの値が一致したことで、非対称膜での O_2 、 N_2 の溶解と拡散が独立に起こっており、双方の気体が干渉していないことが分かった。

表 4 - 1 中空系膜の製造条件

	unit	
Polymer Dope		
Composition		
Polyamide	wt parts	20
Inherent viscosity	dl/g	0.65
LiCl	wt parts	5
DMAc	wt parts	100
Viscosity	Pa-s	4.0
Coagulant		
Bore Fluid (=Inner Coagulant)		deionized water
Coagulation Bath		tap water
Spinning Parameters		
Dope flow rate	ml/min	0.64
Bore flow rate	ml/min	0.52
Take-up rate	m/min	7.2
Temperature		
Spinneret	° C	ca 25
Internal coagulant	° C	ca 25
Coagulation bath	° C	ca 25
Air gap	cm	30

表 4 - 2 カルド型ポリアミドの均質膜と非対称中空糸膜の
気体透過性能

気体	動的直径 nm	測定温度 °C	均質膜(フィルム)		非対称中空糸膜		
			透過係数	N ₂ に対する 透過選択性 PX/PN ₂	透過速度	N ₂ に対する透過選択率性	
			P Barrer ¹⁾	(-)	Q GPU ²⁾	QX/QN ₂ (-)	均質膜からの 減少率 %
純ガス							
O ₂	0.346	25	1.26	6.2	12	6.0	3.2
CO ₂	0.33	25	7.60	37	68	34	8.1
He	0.26	25	12.8	63	108	54	14
Ar	0.34	25	-	-	4.33	2.1	
N ₂	0.364	25	0.204	-	2.0	-	
混合ガス							
O ₂		25	-	-	12	6.0	
N ₂		25	-	-	2.0	-	

1) Barrer: $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}) = 7.5 \times 10^{-18} \text{ Nm}^3 \text{ m}/(\text{cm}^2 \text{ sec Pa})$

2) GPU: $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}) = 7.5 \times 10^{-12} \text{ Nm}^3/(\text{cm}^2 \text{ sec Pa})$

図 4 - 7 にカルド型ポリアミド非対称膜の O_2 、 N_2 透過速度と O_2/N_2 透過選択性の温度依存性（アレニウスプロット）を示す。測定は O_2/N_2 混合ガスを用い、20 ～ 240 の温度範囲で実施した。測定温度の上限は、試験用のモジュールを製造する為に用いたエポキシ樹脂の耐熱性から決定した。

図 4 - 7 から、温度の上昇に従い、 O_2 、 N_2 透過速度が共に直線的に増加して、一方で、 O_2/N_2 透過選択性が低下した。240 の O_2 透過速度は、20 の約 20 倍も大きく、240 の O_2/N_2 透過選択性は 2.3 であった。この優れた中空系膜の耐熱性は、カルド型ポリアミドの優れた耐熱性、ガラス転移温度；419 、10%重量現象温度；480 に起因している⁽²⁻⁷⁾。そして、カルド型ポリアミドの優れた耐熱性は、第 2 章で述べた様に、嵩高いカルド構造がポリマー鎖の熱運動性を抑制する効果とポリマー主鎖間の水素結合に起因すると考える。

非対称膜の O_2 透過速度の活性化エネルギーは 14.9kJ/mol であり、均質膜（フィルム）の値は、17.5kJ/mol であった。この結果から、非対称膜で気体透過性を律するスキン層の構造は、均質膜に比べて、疎な構造であると推測される。また、非対称膜における O_2 の N_2 に対する透過選択性は均質膜に比較して 3.2%小さかった。更に、 CO_2 と He の N_2 に対する透過選択性は、非対称膜でそれぞれ 8.1%、14%小さく、気体分子の動的直径が小さい程、均質膜に比べて透過選択性が減少する傾向が見られた。これらの結果は、非対称膜で気体透過性を律するスキン層の構造が、均質膜に比べて疎な構造であることを意味している。

以上から、カルド型ポリアミドは非対称膜において均質膜に比べて疎な構造を取っていると思われる。一方で、ポリスルホン、ポリカーボネート等の非対称膜における気体透過の活性化エネルギーが均質膜に比較して大きい場合も報告されている⁽⁴⁻²³⁾。 O_2 透過の活性化エネルギーは製膜条件に依存すると思われる。

4 - 3 - 2 中空系膜の SEM 観察

図 4 - 8 にカルド型ポリアミド中空系膜の断面の SEM 写真

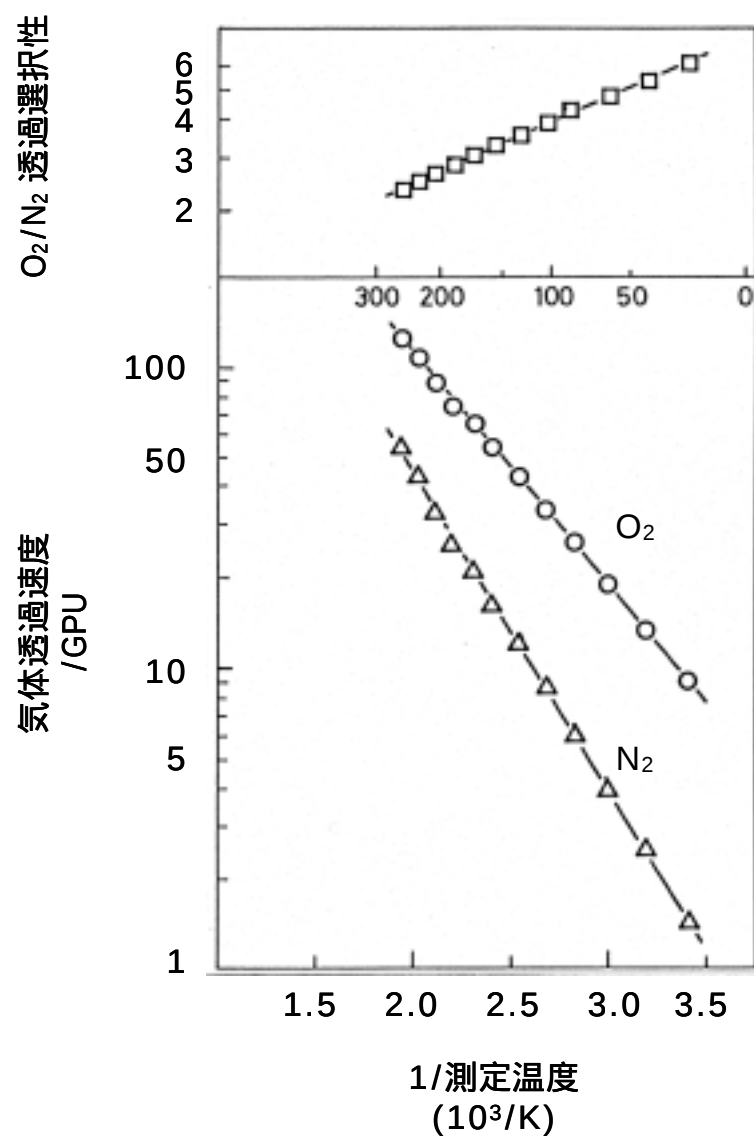
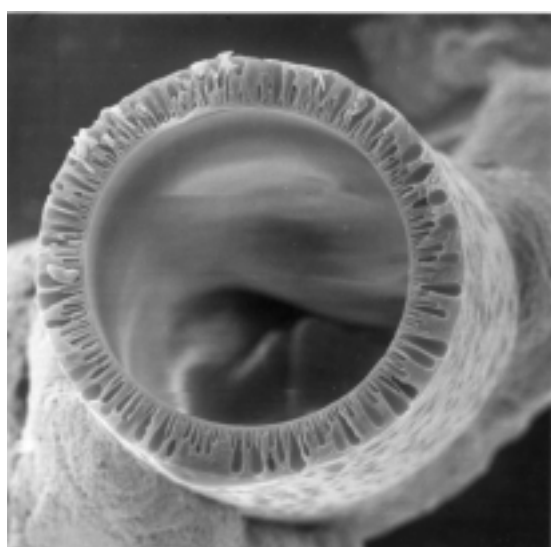
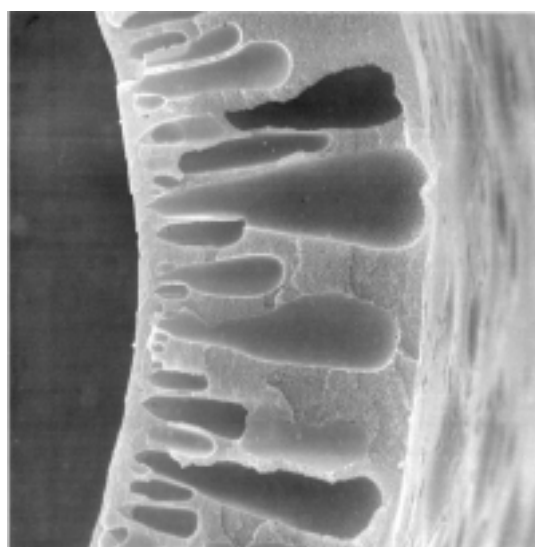


図 4 - 7 気体透過速度の温度依存性



50 μm



5 μm

図 4 - 8 カルド型ポリアミド非対称中空糸膜の
SEM 像

を示す。図において、大きな孔が内表面の近傍から外表面に達している。ノズルから押出されたポリマードープは芯液と接して内部からゲル化が始まる。本研究において、ノズルから凝固槽までに 30cm のエアギャップを取っているので、この間に、内部から始まったゲル化が外表面に達したことが考えられる。

図 4 - 9 に中空系膜の外表面と内表面の拡大写真を示す。この写真から外表面は荒れていて多孔性であることが伺える。一方で、内表面に欠陥の無いスキン層が認められる。これらの電子顕微鏡写真は、内表面のスキン層が気体分離機能層であることを示唆している。

4 - 3 - 3 中空系膜の TEM 観察

「膜断面の観察」

SEM 観察からカルド型ポリアミド中空系膜の内表面スキン層を確認した。しかし、SEM 観察では、このスキン層の微細構造が明確では無かった。この微細構造を可視化する目的で、TEM を用いた観察を行った。図 4 - 10 に、カルド型ポリアミド中空系膜の断面の TEM 像を示す。この像は SEM の観察結果と一致した。TEM 像において、大きな孔が中空系膜の壁の大部分を占めており、その大きな孔は内表面の下部構造から概ね外表面までに広がっており、その幾つかは、外表面を突き抜けて開口部を形成している。また、外表面の近傍ではセルが開いたスポンジ状の構造を形成している。一方で、内表面では比較的に緻密な構造を認める。この結果はカルド型ポリアミド非対称中空系膜が内スキン層を有することを示している。

「内表面のスキン層の観察」

図 4 - 11 にカルド型ポリアミド中空系膜の内表面の拡大 TEM 像を示す。図で、黒い部分は電子染色に用いた酸化オスミウムであり、白い部分がカルド型ポリアミドを示す。膜表面の黒い堆積物は、電子染色で発生した人工産物である。この写真から、内面スキン層がポリマーの粒状構造から構成さ

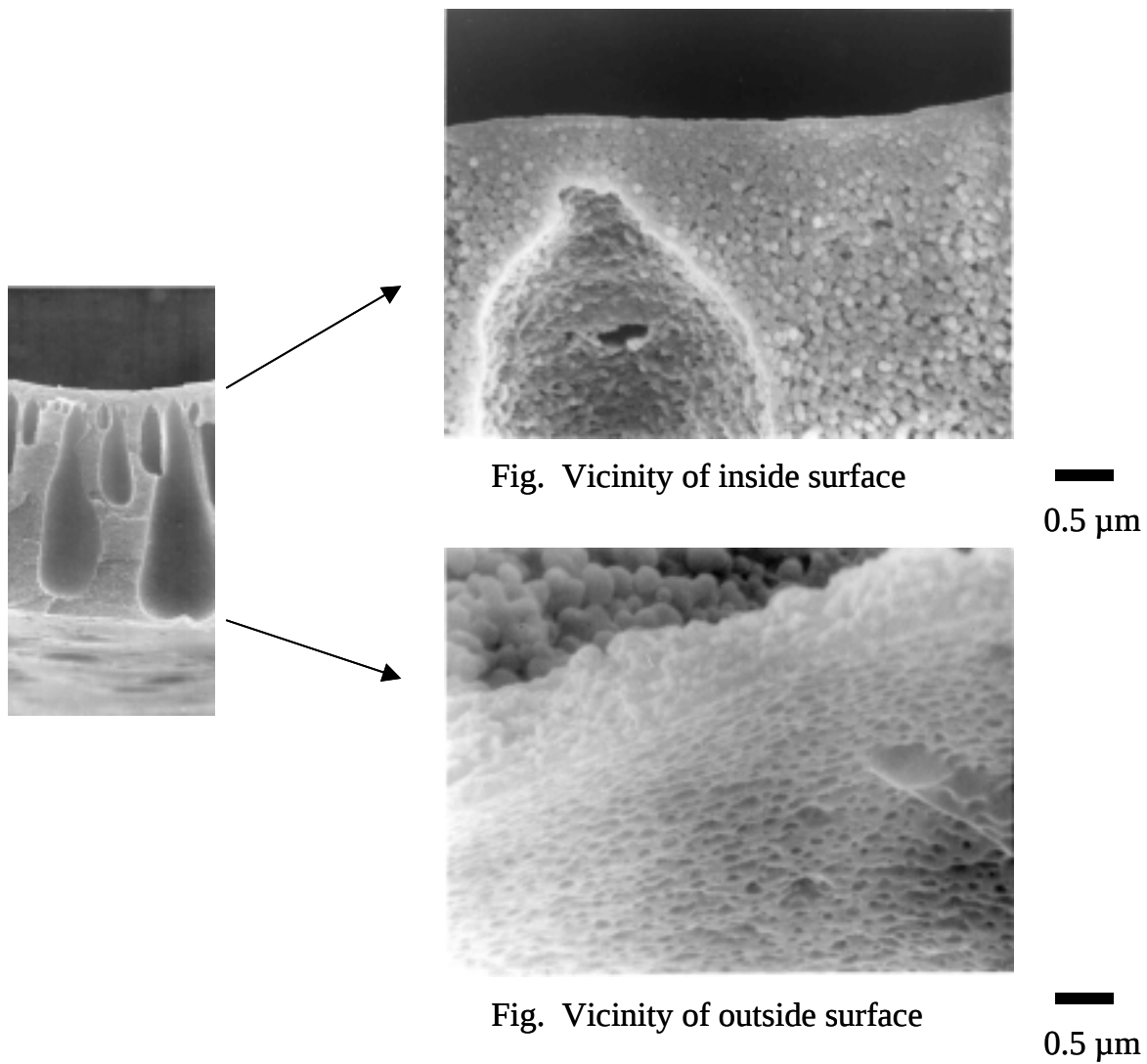


図 4 - 9 カルド型ポリアミド非対称膜の拡大
SEM 像

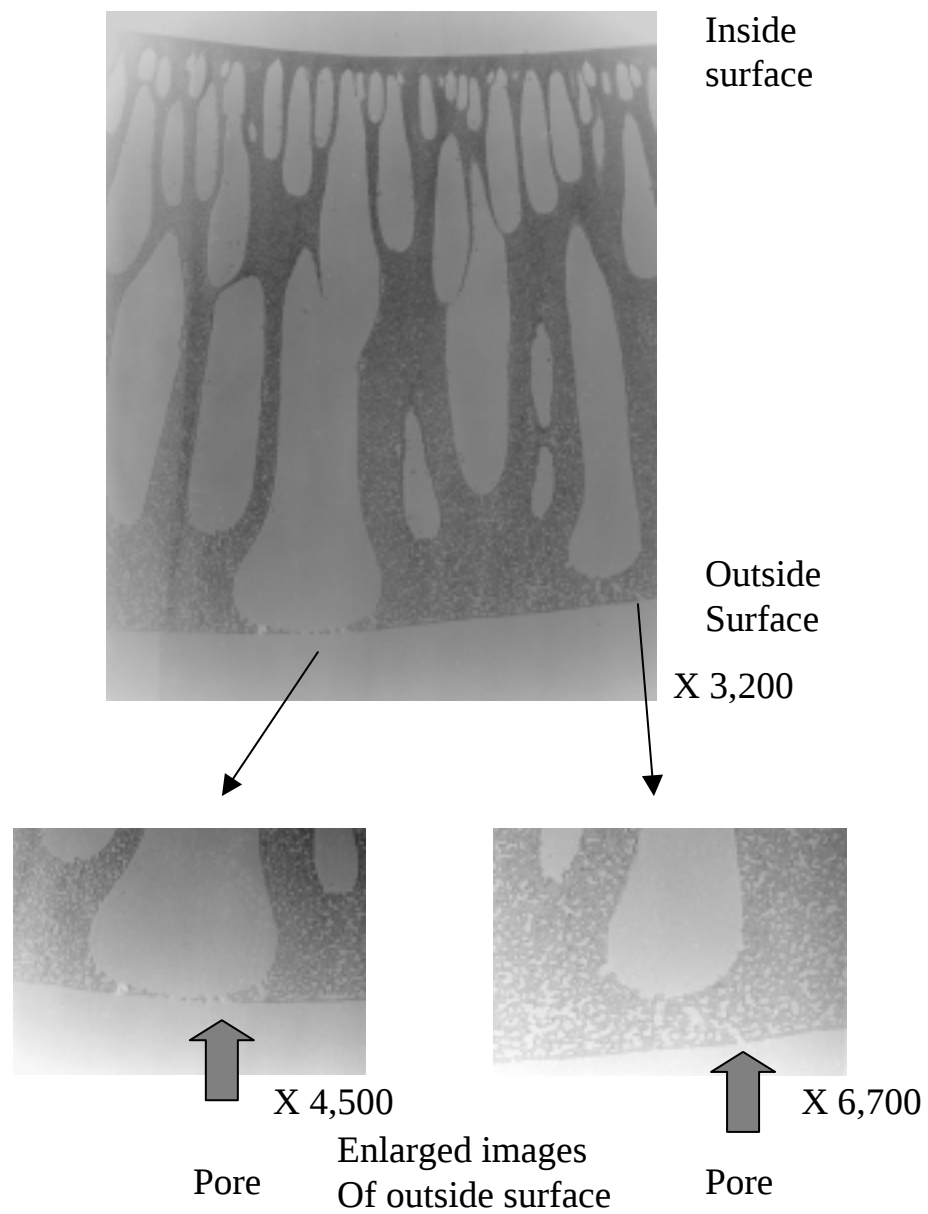


図 4 - 10 カルド型ポリアミド中空系膜の断面の TEM 像

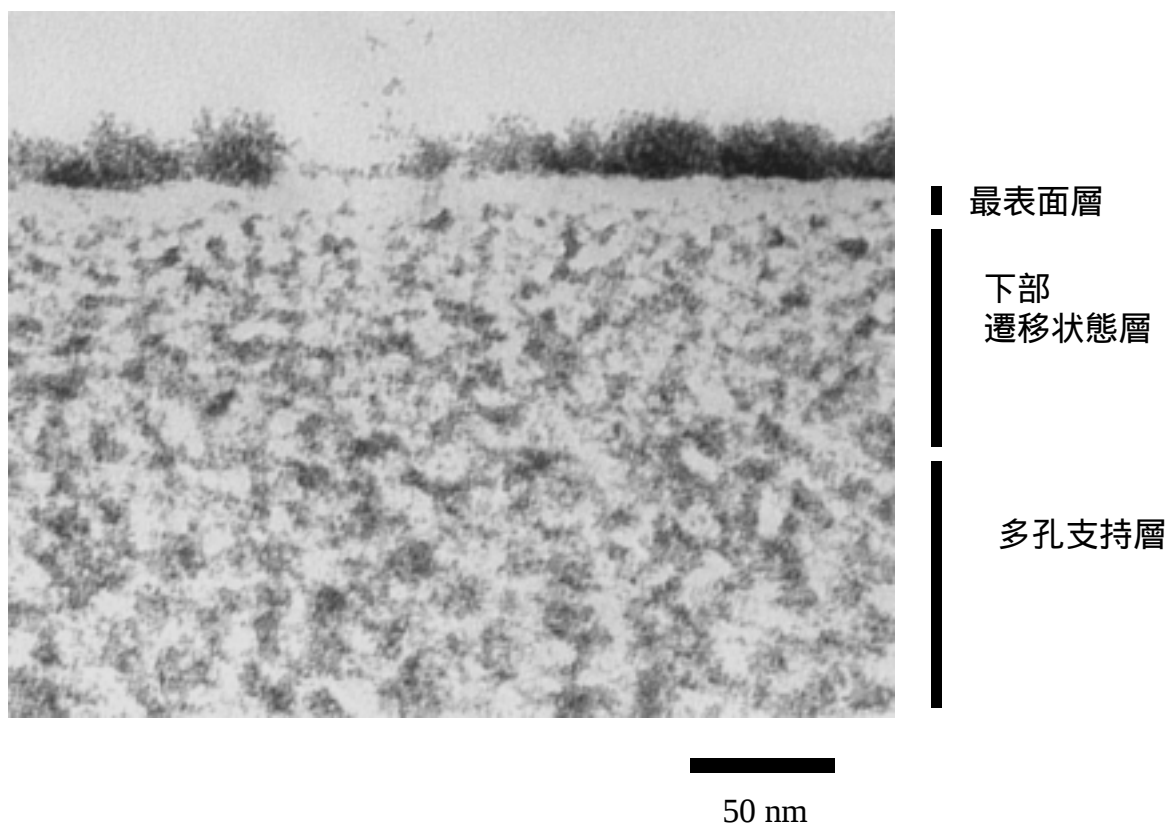


図 4 - 11 カルド型ポリアミド非対称中空糸膜
の内面スキン層の微細構造(超薄切片 TEM 像)

れていること、そして、内面スキン層が構造の異なる最表面層、遷移状態層、多孔支持層の3層構造からなることが確認される。最表面層は、高分子粒子の直径が $6.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ であり、この粒子が交互に2層に積み重なった層で、その厚さは $11 \pm 2 \text{ nm}$ である。その下に存在する遷移状態層では、ポリマー粒子の大きさは最表面層と同じであるが、そこには多くの微細な孔を認めた。そして、多孔支持層では、粒子サイズが大きく、内部ほどその粒子サイズが大きかった。遷移状態層と多孔支持層の境界は明確では無いが、膜の表面から 90 nm 以内では高分子の粒子サイズがほぼ同じである。従って、遷移状態層の厚さは約 80 nm と見積もった。

酸化オスミウムで染色した同一サンプルを SEM で観察すると、最表面層と遷移状態層を分離して観察することは出来ず、同一の分離機能層として観察された。これは、SEM の分解能の限界であると思われる。カルド型ポリアミド非対称中空系膜の TEM の観察結果は、SEM の観察で分離機能層として認識される層が、更に、最表面層と遷移状態層を有することを明らかにした。更に、TEM 観察で言う多孔支持層は SEM 観察では、スキン層とは異なるが多孔性を認めない遷移層として観察される。本研究の TEM 観察法は非対称膜のスキン層の構造を解析する上で有効であった。

本研究で観察された様に、非対称膜のスキン層が粒子状の構造であることは、ポリアミド - ヒドラジン膜、酢酸セルロース膜等でも観察されている^(4-24, 25)。その粒状構造の直径は、ポリアミド - ヒドラジン膜で $40\text{-}80 \text{ nm}$ 、酢酸セルロース膜で 18.8 nm であり、カルド型ポリアミド非対称膜で観察された $6.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ は、これらに比べて小さかった。

酸化オスミウムを用いた染色方法は、乾燥状態の中空系膜の染色が難しかったので、湿潤状態の膜を処理した。従って、図 4-11 の TEM 像は乾燥膜の状態を表わしていない可能性がある。換言すると、乾燥状態のスキン層の構造は、この TEM 観察結果と異なるかも知れない。実際に、湿潤状態のカルド

型ポリアミド中空系膜は乾燥時に長さが 10%程収縮する。しかし、たとえ 10%の収縮を考慮しても、最表面層と遷移状態層の形態が大きく異なるので、TEMで観察された形態は乾燥膜の本質的な構造を反映していると考える。従って、乾燥状態のカルド型ポリアミド中空系膜において、最表面層が気体分離の重要な役を担っていると考える。

「紡糸方向と平行な断面での観察」

スキン層の紡糸方向と平行な断面を TEM で観察した。その TEM 像を図 4 - 12 に示す。この図において、紡糸方向に平行な断面試料を作成することが難しく、従って、像が図 4 - 11 の断面像に比較して不明瞭である。しかし、この TEM 像でも、最表面層と遷移状態層が観察され、両方の層が粒状構造からなることが観察された。最表面層をその近傍で、粒子が紡糸方向に伸びた楕円状構造が観察された。最表面層において、楕円状構造の長径は $15 \pm 4 \text{ nm}$ であった。

「スキン層の模式的構造」

TEM 観察により、カルド型ポリイミド非対称中空系膜の内表面スキン層の微細構造が明らかになった。図 4 - 13 に、TEM の観察結果を基に、内面スキン層の構造を模式的に示す。粒子形状は複雑であるが、この図では簡素化して角の取れたシリンダー状の構造で表わした。最表面層においては、紡糸方向に配向した角の取れたシリンダー状の粒子が密に交互に 2 層に重なった構造で、欠陥の無い膜厚が $11 \pm 2 \text{ nm}$ の層を形成している。この紡糸方向への粒子の配向は他の非対称膜でも観察されている⁽⁴⁻²⁶⁾。そして、大きさがほぼ等しいシリンダー状の粒子が疎な状態で存在し、その厚さが約 80 nm である遷移状態層が存在する。更に内部には、多孔支持層が存在し、高分子の粒状構造は、最表面層や遷移状態層に比較して大きく、内部に行くほど粒子が大きく複雑な構造になる。膜の内部で高分子粒子が凝集して複雑な構造になることは、Kesting により提案されている⁽⁴⁻²⁵⁾。

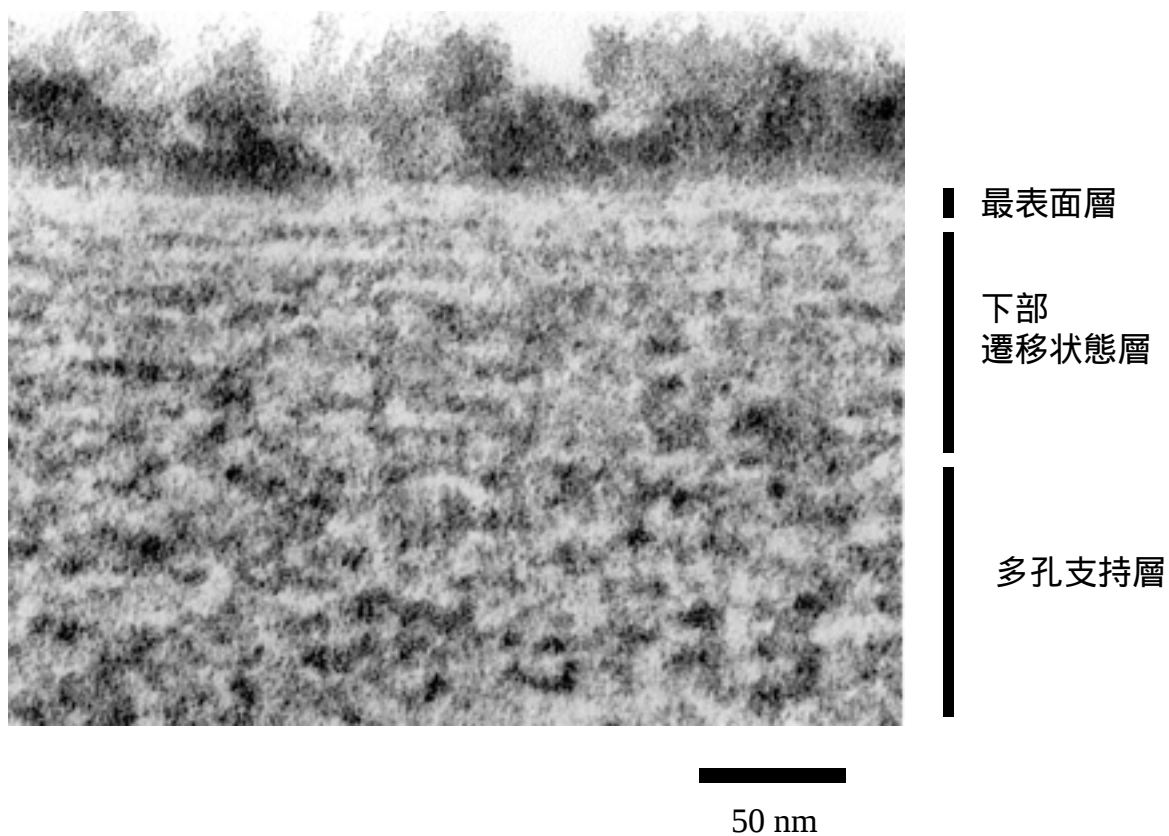


図 4 - 12 カルド型ポリアミド非対称中空糸膜
の内面スキン層の微細構造(紡糸方
向に平行)

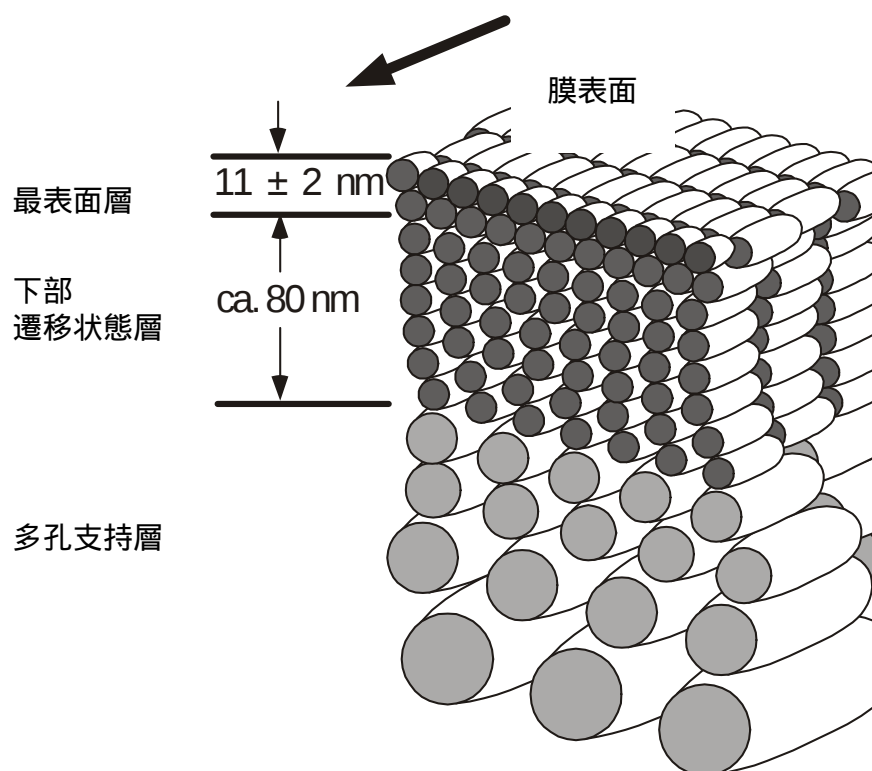


図 4 - 13 カルド型ポリアミド非対称中空系膜の内面スキン層の模式的構造

「粒子サイズに関する考察」

最表面層とその下部の遷移状態層を含む膜表面から 90nm の部分における高分子粒子のサイズはほぼ等しかった。この 2 つの層の粒子サイズはポリマードープ中でのカルド型ポリアミド高分子鎖の状態を反映しているのかも知れない。仮に、この高分子粒子の密度が均質フィルム の値である $d=1.231\text{g/cm}^3$ に等しいとすると、直径が 6.5nm で長さが 15nm であるシリンダー状の粒子は、カルド型ポリアミドの 770 の反復単位を含むことになる。カルド型ポリアミドの単位ユニットの分子量は 479 であるので、770 の反復単位を有するカルド型ポリアミドの分子量は約 370,000 である。一方で、インヘレント粘度が 0.65dl/g のカルド型ポリアミドの分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の測定で、ポリスチレン換算の分子量が 200,000 であった。従って、一つのポリマー粒子はカルド型ポリアミドの高分子鎖の 2 本を含む計算になる。濃厚な高分子溶液において、2 本の高分子鎖が螺旋状に絡み合っている可能性がある。ポリマードープと芯液 (凝固液) がノズルから吐出した直後に接触した際に、ポリマードープと凝固液である芯液に界面から 90nm の領域で非常に早い凝固が起こり、最表面層と遷移状態層では、ポリマードープにおける高分子鎖の存在状態を反映した同じ大きさの粒子が析出したものと考えられる。換言すると、最表面層と遷移状態層の領域では、ポリマー粒子の析出が著しく早いので、高分子溶液中の高分子鎖が凝集して大きな粒子に成長出来ずに、高分子溶液中で存在するそのままの状態に析出したと言えるだろう^(4-27~29)。一方で、多孔支持層の領域では、よりゆっくりとした析出が起こり、高分子鎖が凝集してより大きなサイズの粒子構造を作り出したのであろう。膜の表面から内部に行くほど、高分子鎖の析出が遅くなり、その結果、高分子鎖が凝集して成長し、大きく複雑な形状の粒子を作るのであろう。

「スキン層の厚さに関する考察」

最表面層と遷移状態層の厚さは、それぞれ 11nm と 80nm であり、2 つの層を合わせた厚みは約 90nm であった。この

90nm の値は、透過実験の結果から求めた分離機能層の膜厚の値である 100nm に近い。この膜厚の一致は、最表面層と遷移状態領域がカルド型ポリアミド非対称膜の気体透過性を決定することを意味する。

TEM 観察の結果から、気体の選択性は主に最表面層に起因に、下部の遷移状態領域はガス透過のバリアー層であると推測できる。他の非対象膜に於いても。スキン層の下部層がガス透過の抵抗になることが知られている^(4-21,30)。

「芯液への溶媒添加の影響」

顕微鏡観察により、カルド型ポリアミド非対称中空系膜の分離機能層が中空系膜の内表面に存在することを確認した。この結果を確認する目的で、芯液と凝固槽の液に添加物を加えて、分離性能に及ぼす影響を調べた。添加物として、ポリマードーブの溶媒である DMAc を用いた。DMAc を芯液に添加した場合、DMAc の添加量を増やすと O_2/N_2 透過選択性が低下し、10wt% の DMAc を添加すると O_2/N_2 透過選択性を示さなくなった。一方で、凝固槽に DMAc を添加した場合は、 O_2/N_2 透過選択性に影響を及ぼさなかった。この結果は、カルド型ポリアミド非対称膜において、内表面のスキン層が気体選択性を有することを示唆している。

4 - 3 - 4 最表面層の形成モデルの考察

本研究では、湿式相転換法を用いて、欠陥の無いスキン層をカルド型ポリアミド中空系膜の内表面に形成した。この方法では、ポリマードーブはノズルから吐出した直後に内部凝固液（芯液）に接して、直ちに凝固が起こる。換言すると、ポリマーの溶媒が蒸発する過程は存在しない。一般に、欠陥の無いスキン層を得る為にはポリマードーブの表面近傍で高分子濃度が高いことが必要で、この状態を得る目的でポリマードーブからの溶媒の蒸発が必要であると考えられ、積極的に溶媒を飛ばす工夫が行われている^(4-9,31)。その状態を得る目的で、蒸発が容易な溶媒を用いることもある。溶媒の蒸発がスキン層を形成する上で重要であることから、中空系膜の

外表面の制御する方法が、選択性に優れた中空系膜を開発する上で重要な検討課題であった。しかし、本研究により、カルド型ポリアミドに代表される高分子材料は、溶媒の蒸発を必要とせず欠陥のないスキン層を形成することが証明された。

溶媒の蒸発を行わずに、密で欠陥のない最表面層を形成するモデルを考えてみよう。上述の通り、ポリマー溶媒の積極的な蒸発過程を取らずにスキン層を形成する方法が報告されている^(4-10,11)。しかしながら、カルド型ポリアミド非対称中空系膜で内スキン層が形成されるモデルは明らかでない。

紡糸ノズル内部で既に最表面層の前駆体が出来ている仮説を考えることが出来る。それは、高分子溶液とノズルの壁の界面で、その界面エネルギーを最小にする目的で、カルド型ポリアミドが高分子溶液 - ノズルの界面に存在するものである。この様に、溶液との界面の高分子が集まる例として、ポリジメチルシロキサンのトルエン溶液で、溶液の空気界面でポリジメチルシロキサンの濃度が増加することが報告されている⁽⁴⁻³²⁾。今回のケースは、溶液と固体表面（ステンレス）の界面の現象であるが、一つの可能性とした考えることができるだろう。何れにせよ、カルド型ポリアミド非対称中空系膜で内スキン層が形成される機構の解明には更なる検討が必要である。

4 - 3 - 5 最表面層の粒子サイズと分離性能

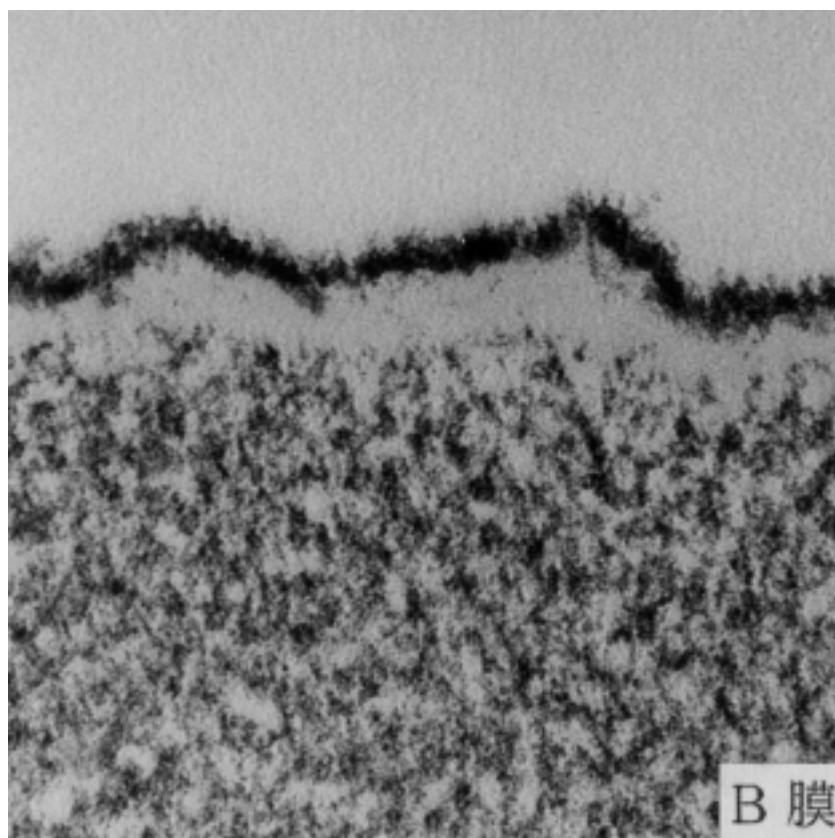
中空系紡糸ノズルの環状孔の外径が、0.8mmであるノズルを用いてカルド型ポリアミドの非対称中空系膜を製造した。

得られた中空系膜の40 におけるCO₂分離性能は以下であった。

O₂透過速度： 27 GPU

O₂/N₂透過選択性： 2.3

この中空系膜の内表面スキン層の構造を上述した方法でTEM観察した。図4-14に、透過選択性が2.3である中空系膜におけるスキン層の断面TEM像を示す。図で、白色部分



50nm

図 4 - 14 O_2/N_2 透過選択性が 2.3 のカルド型
ポリアミド中空糸膜の内表面スキン層
断面 TEM 像

が高分子材料で、黒色部分は染色に用いた酸化オスミウムである。図で、ポリマー粒子の2層からなる最表面層が存在し、 O_2/N_2 透過選択性が2.3(40)の中空系膜の最表面層のポリマー粒子の平均直径は約20nmであった。

図4-15で、 O_2/N_2 透過選択性が異なるカルド型ポリアミド非対称中空系膜の最表面層の粒子サイズを比較する。前述の中空系膜は、測定温度40 で透過選択性5.3を示す。ここでは、同じ測定温度の透過選択性で表示する。図において、透過選択性が5.3の膜で粒子サイズが小さいことが分かる。カルド型ポリアミド非対称膜で、最表面層の粒子サイズが小さい場合に、高い透過選択性を与えることが分かった。

非対称膜のスキン層はポリマー粒子で構成され、湿潤状態では粒子の間に孔が存在する(図4-16)⁽⁴⁻³³⁾。この孔が乾燥時に水の表面張力で収縮して無孔化すると考えられる。粒子径が大きいとポリマー粒子に挟まれた孔が大きく、乾燥時に完全に無孔化できずに微細な孔が残ると考えられる。一方で、粒子径が小さい場合は、孔が小さく乾燥時に、より完全に無孔化するものと考えられる。

湿潤状態の中空系膜の水を表面張力が小さいヘキサンに溶媒置換した後に乾燥する分離性能を示さなくなる。これは、表面張力が小さいヘキサンでは、孔が完全に塞がらない為と考える。一方で、ヘキサンを用いることで、高分子表面のコンホーメーション変化が起こる可能性がある。

4 - 3 - 6 内スキン層と外スキン層の比較

図4-8に示したカルド型ポリアミド中空系膜は、ノズルから押出し直後に凝固液と接する中空系の内側に気体分離機能を有するスキン層が形成された。この中空系膜の紡糸では、図4-3に示した通りに、ノズルから押出された中空系は空中を走行した後に凝固槽に浸漬する。その為、中空系膜の形状に押出されたポリマードープの外表面は、空気に接触した後に凝固液である水と接触する。

ここでは、ノズルを凝固槽に浸漬して、ノズルから押出された中空系状のポリマードープの外表面と内表面が直ちに凝

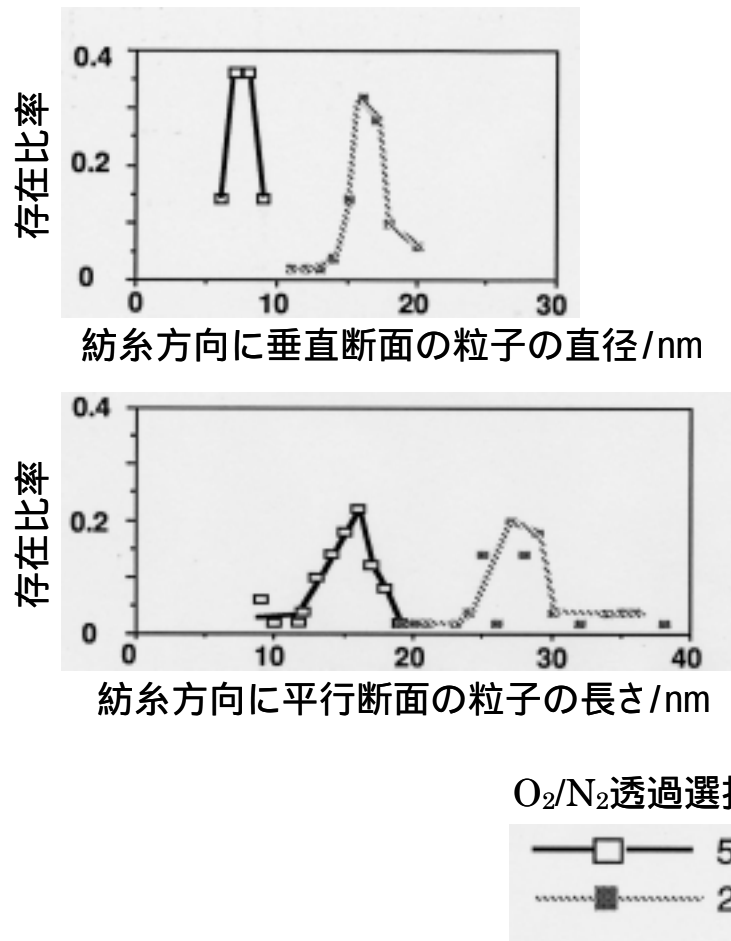


図 4 - 15 最表面層の粒子サイズと O₂/N₂ 分離性能の関係

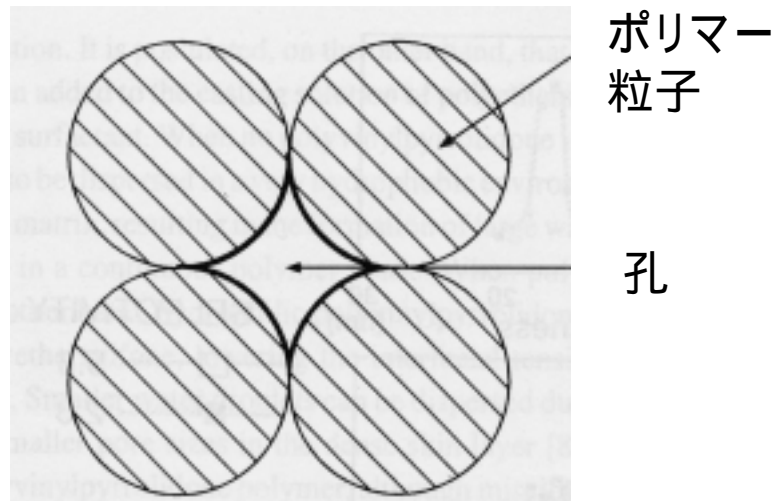


図 4 - 16 ポリマー粒子の間に形成される孔

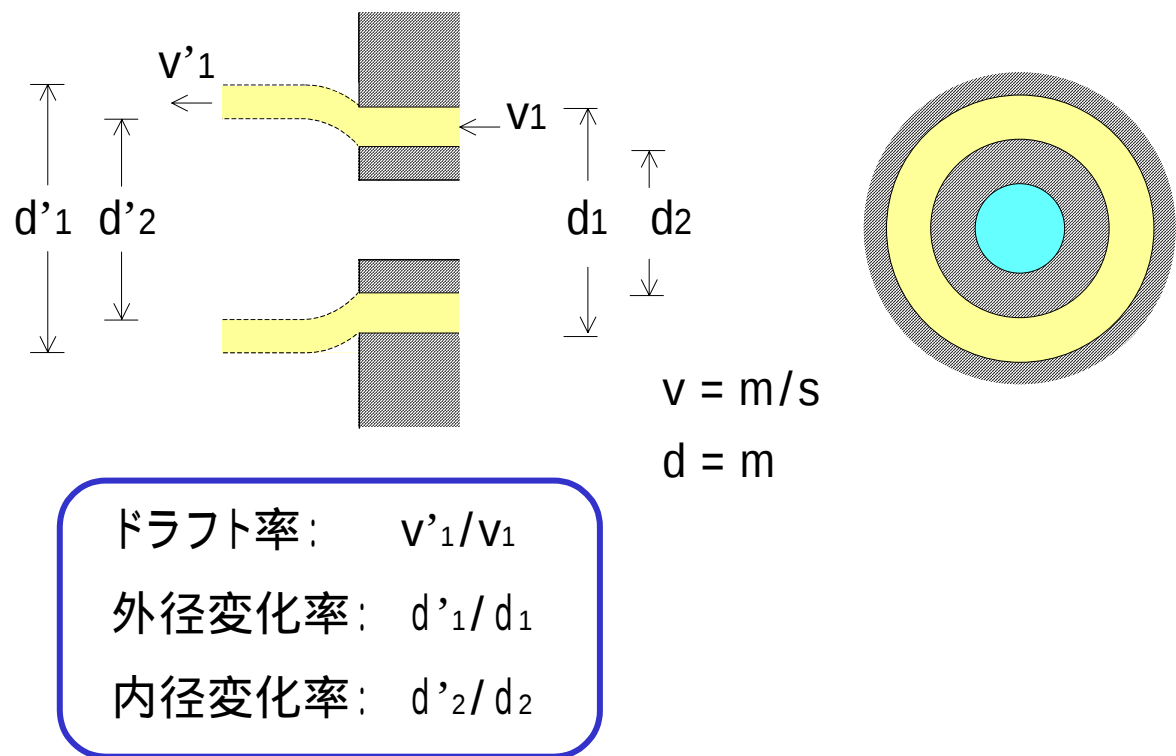


図 4 - 17 ノズル押出し直後のポリマードープの形状
 ドラフト率、外径変化率、内径変化率の定義

固液に浸漬する条件で中空系を製膜した後に、外スキン層と内スキン層の構造を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて観察した。

図 4 - 17 に、紡糸ノズルから押出されたポリマードープの形状の変化を示す。図で、紡糸ノズルの環状孔の外径を d_1 、内径を d_2 として、ノズルから押出された直後の中空系状のポリマードープの外径を d'_1 、内径を d'_2 とする。また、ノズル内部でのポリマードープの移動の速度（線速度）を v_1 、ノズル押し出し後のポリマードープの移動の速度（線速度）を v'_1 とする。ここで、 v_1 はポンプの押し出し速度で、 v'_1 は中空系の巻取りの速度で決定される。ここで、

$$\begin{aligned}\text{ドラフト率} &: v'_1 / v_1 \\ \text{外径変化率} &: d'_1 / d_1 \\ \text{内径変化率} &: d'_2 / d_2\end{aligned}$$

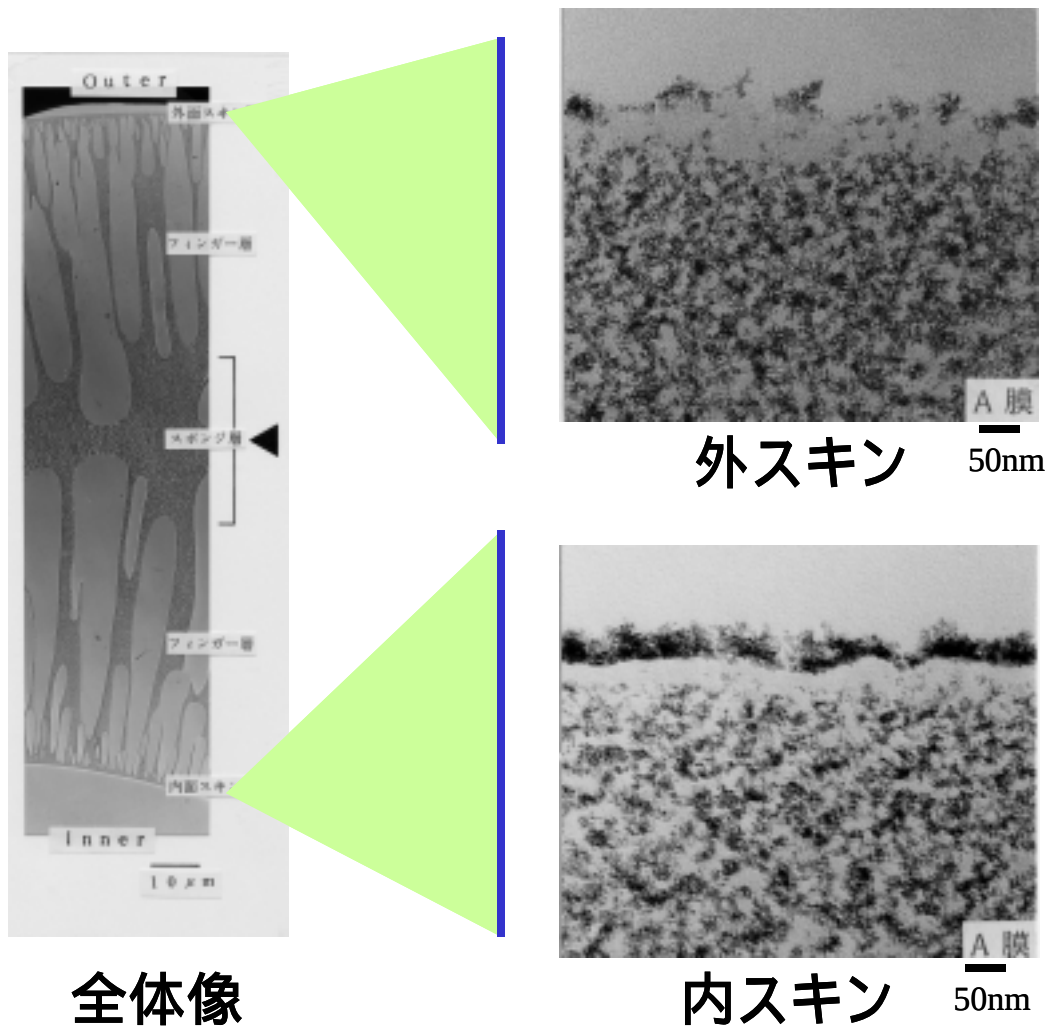
が定義される。図では、ノズルから押出されたポリマードープが芯液を制御することで膨らんだ状態を表わしており、この場合には、

$$\begin{aligned}\text{外径変化率} &: d'_1 / d_1 > 1 \\ \text{内径変化率} &: d'_2 / d_2 > 1\end{aligned}$$

である。ドラフト率、外径変化率、内径変化率が全て 1 であると言うことは、ノズルから押出されたポリマードープがそのままの形状を維持しながらゲル化して非対称中空系膜となることを意味している。

図 4 - 18 に、ドラフト率、外径変化率、内径変化率を 1 として、水中にノズルを浸漬して製膜したカルド型ポリアミド非対称中空系膜の内表面と外表面の TEM 像を示す。図で、白色部分がポリマーである。この中空系膜の O_2 透過速度は 65 GPU であり、 O_2/N_2 透過選択性は 1.3 であった。

図 4 - 18 から、水中で製膜した中空系が外スキン層と内スキン層を有し、更に、外と内のスキン層にポリマー粒子から形成される最表面層が観察される。中空系膜の内表面に形成



全体像

内スキン

図 4 - 18 水中で製膜した中空系膜の構造

ドラフト率 ($v'1/v1$): 1

外径変化率 ($d'1/d1$): 1

内径変化率 ($d'2/d2$): 1

せれた最表面層は、ポリマー粒子が規則正しく配列し緻密で欠陥の無い構造である。一方で、中空系膜の外表面に形成された最表面層は、ポリマー粒子の配列が乱れ、図において黒色で表わされる欠陥が多数存在している。

今回の紡糸条件は、ドラフト率、外径変化率、内径変化率が全て 1 であり、また、ノズルから押出されたポリマードープは、外表面、内表面共に直ちに凝固液である水に接している。即ち、ポリマードープの外表面と内表面を同じ条件に制御したにも係わらず、内表面には規則正しく粒子が配向した欠陥のない緻密な最表面層が形成され、一方で、外表面に形成された最表面層は粒子の配向が乱れ欠陥の多い構造であった。

ノズルの細孔からポリマードープを押出す際に、製膜条件にも依存するが数 kgf/cm^2 の圧力をポリマードープに印加する。圧力が掛かったポリマードープがノズルから吐出すると、その圧力が開放されてポリマードープが膨張するバラス効果が起こる。図 4 - 19 に、ノズル吐出前後のポリマードープの形状の変化を、バラス効果を考慮して模式的に記す。図でポリマードープの上部が中空系膜の外側となり、下部が内側となる。ノズルを通過するポリマードープとノズルの界面では、上述の 4 - 3 - 4 での考察した理由により、ポリマー粒子が界面に集まった状態となると思われる。このノズル内での状態は、中空系状のポリマードープの外表面の内表面の同じであると思われる。ポリマードープがノズルから吐出されると、バラス効果により、ポリマードープの体積が膨張する。ポリマードープの内表面には、内径変化率を 1 とする条件で芯液が供給されており、ポリマードープの膨張が抑制されて、ノズルから押出された形状を維持しながらゲル化が進行する。その結果、ノズル内部で形成されたポリマー粒子の状態を維持した、粒子が配向した緻密な最表面層が形成される。一方で、外表面ではバラス効果によりドープが膨張して、その結果、ノズル内部で形成されたポリマー粒子の配向状態が乱れ、図 4 - 18 で観察された通りに、配向が乱れ欠陥の多い最表面層が形成されると推測する。

上述の 4 - 3 - 4 で考察した理由に加えて、今回の実験に用

いたカルド型ポリアミドのアミド結合のアミンと、ステンレス製のノズル表面にある水酸基で水素結合が形成されて、カルド型ポリアミドがノズル近傍に集まることを考えることができる。ポリマー粒子が界面に集まるためには、約 5 cm のノズル管長をポリマードープが移動する間に、ポリマー粒子が界面に向かって、平均で約 30nm を移動する必要がある。ポリマー粒子のポリマードープ中の拡散速度を考えると、30nm の移動は十分に起こり得ると言える。

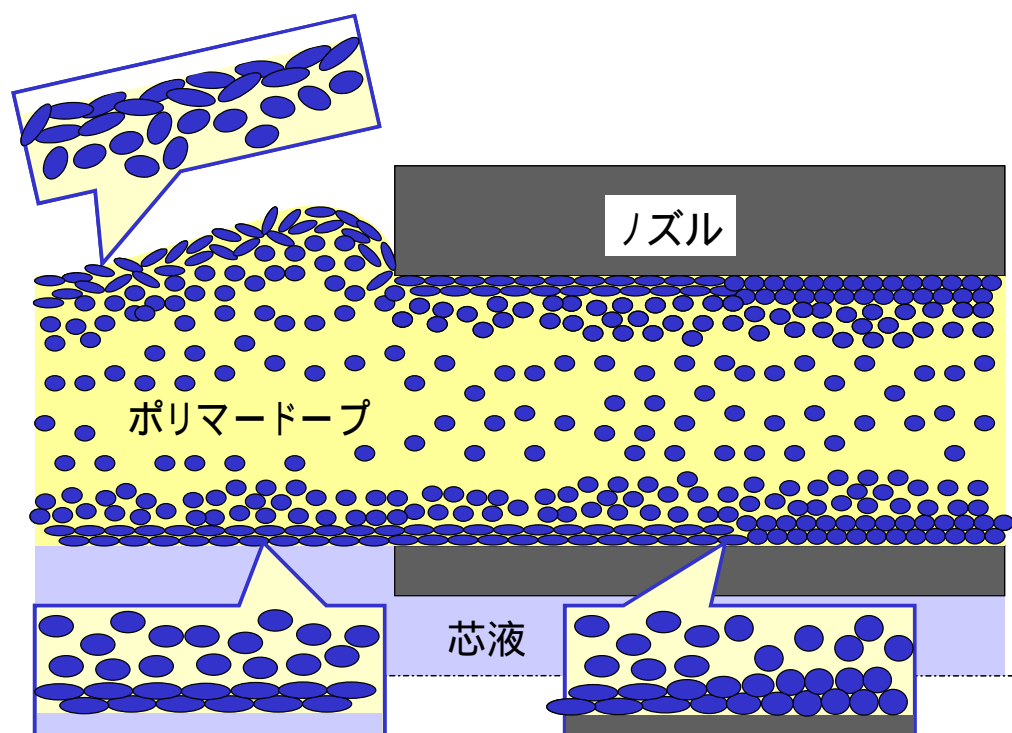


図 4 - 19 ノズル吐出前後のポリマードープ形状の変化

図で粒状物質はポリマー粒子を表わす。

4 - 4 ま と め

湿式相転換法を用いて内スキン層を有するカルド型ポリアミド非対称中空系膜を得た。本研究の製膜条件では、カルド型ポリアミド、塩化リチウムと NMP からなるポリマードロップはノズルから押出された直後に凝固液である芯液（水）と接触する。接触後にポリマーの析出が直ちに起こり、内表面に気体分離機能を有する中空系膜を形成する。即ち、分離機能を有するスキン層を形成するのにポリマー溶媒の蒸発を必要としない。

カルド型ポリアミド非対称中空系膜の内スキン層は粒状のポリマーで構成され、形態が異なる、最表面層、下部の遷移状態層、多孔支持層の 3 つの部分から構成されていた。40 の O_2/N_2 透過選択性が 5.3 である中空系膜の最表面層は、直径が $6.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ の粒子が密に交互に積層した 2 段の層で、その厚みは $11 \pm 2 \text{ nm}$ である。その下部の遷移状態層は約 80 nm の厚みで、この層のポリマー粒子の大きさは最表面層とほぼ同じであるが、多数のミクロボイドが存在する。更に、膜内部には多孔支持層があり、ここではポリマー粒子が大きく、内部に行くほど粒子が大きくなり、形状が複雑になる。

一方で、中空系膜の外表面は多孔である。

ガス透過の実験データから、欠陥のないスキン層の厚さを 100 nm であると算出した。この実験結果から、最表面層とその下部の遷移状態領域がガス透過速度を律する領域であると考えられる。しかし、TEM 観察から、遷移状態領域には微小空隙が存在し、最表面層が分離機能に重要な役を演じていると推測できる。

カルド型ポリアミド非対称中空系膜は 20 で O_2/N_2 透過選択性が 6.0 であり、 O_2 透過速度が 12 GPU's ($= 9.0 \times 10^{-11} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$)であった。透過選択性は、均質膜（フィルム）の値とほぼ等しく、欠陥の無いスキン層が形成されたことが伺える。この中空系膜の 240 まで安定で、240 での O_2/N_2 透過選択性は 2.3 であった。

最表面層の粒子径が小さいポリアミド非対称中空系膜が高い O_2/N_2 透過選択性を与えた。

中空系膜の内表面には欠陥の無い最表面層が形成されるが、同じ製膜条件で形成した中空系膜の外表面の最表面層は欠陥の多い構造であった。最表面層を形成するポリマー粒子の規則正しい配向は、ドープ内のノズル界面で形成され、内表面では芯液の効果で、その配向状態を維持してゲル化することができる。これに対して、外表面では、バラス効果でポリマードープが膨張し、その結果、その配向が乱れて欠陥の多い構造になると推測できる。

引用文献

(4 - 番号)

- 1) S. Loeb, S. Sourirajan, Sea water demineralization by means of an osmotic membrane, *Adv. Chem. Ser.* **38** (1962) 117
- 2) R. Kesting, "Synthetic polymeric membranes: A structural perspective", Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1985.
- 3) I. Pinnau, M.W. Hellums, W.J. Koros, Gas transport through homogeneous and asymmetric polyestercarbonate membranes, *Polymer* **32** (1991) 2612.
- 4) H.J. Kim, A. Tabe-Mohammadi, A. Kumar, A.E. Fouda, Asymmetric membranes by a two-stage gelation technique for gas separation: formation and characterization, *J. Membrane Sci.*, **161** (1999) 229
- 5) A. Yamasaki, R.K. Tyagi, A.E. Fouda, T. Matsuura, K. Jonasson, Effect of gelation conditions on gas separation performance for symmetric polysulfone membranes, *J. Membrane Sci.*, **123** (1997) 89
- 6) M. Niwa, H. Kawakami, S. Nagaoka, T. Kanamori, T. Shinbo, Fabrication of an asymmetric polyimide hollow fiber with a defect-free surface skin layer, *J. Membrane Sci.*, **171** (2000) 253.
- 7) J. N. Barsema, G. C. Kapantaidakis, N. F. A. van der Vegt, G.H. Koops, M. Wessling, Preparation and characterization of highly selective dense and hollow fiber asymmetric membranes based on BTDA-TDI/MDI co-polyimide, *J. Membr. Sci.*, **216** (2003) 195
- 8) O. M. Ekiner, G. Vassilatos, Polyaramide hollow fiber membranes for gas separation-spinning and properties, *Polym. Mater. Sci. and Eng.* **86** (2002) 120
- 9) Y. Wang, W.W.Y. Lau, S. Sourirajan, Membrane morphology - a model correlating thickness of membrane surface skin layer with solvent

- evaporation time, *Separation Sci. Tech.* **30** (1995) 189
- 10) J.A. van't Hof, A.J. Reuvers, R.M. Boom, H.H.M. Rolevink, C.A. Smolders, Preparation of asymmetric gas separation membranes with high selectivity by a dual-bath coagulation method, *J. Membrane Sci.* **70** (1992) 17
 - 11) S.-G. Li., G.H. Koops, M.H.V. Mulder, T.v.d. Boomgaard, C.A. Smolders, Wet spinning of integrally skinned hollow fiber membranes by a modified dual-bath coagulation method using a triple orifice spinneret, *J. Membrane Sci.*, **91** (1994) 329.
 - 12) M. Panar, H. Hoehn, R. Herbert, Nature of asymmetry in reverse osmosis membranes, *Macromolecules*, **6** (1973) 777
 - 13) A.K. Fritzsche, B.L. Armbruster, P.B. Fraundorf, C.J. Pellegrin, The structure of the effective separating layer of asymmetric hollow fiber membranes with graded density skins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39** (1990) 1915.
 - 14) K.C. Khulbe, C. Feng, T. Matsuura, G. C. Kapantaidakis, M. Wessling, G. H. Koops, Characterization of polyethersulfone-polyimide hollow fiber membranes by atomic force microscopy and contact angle goniometry, *J. Membrane Sci.*, **226** (2003) 63
 - 15) S.B. Carruthers, G.L. Ramos, W.J. Koros, Morphology of integral-skin layers in hollow-fiber gas-separation membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90** (2003) 399
 - 16) I. Pinnau, W.J. Koros, Structures and gas separation properties of asymmetric polysulfone membranes made by dry, wet, and dry/wet phase inversion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43** (1991) 1491.
 - 17) D. R. Paul, Yu P. Yampol'skii, "Polymeric gas separation membranes", CRC Press, Inc., 1994.
 - 18) L.C. Sawyer, D.T. Grubb, "Polymer microscopy",

Chapman and Hall, London, 1987.

- 19) H. Luft, Improvements in epoxy resin embedding methods, *J. Biophys. Biochem. Cytology*, **9** (1961) 409.
- 20) W.S.W. Ho, K.K.Sirkar ed., "Membrane handbook", 1992, Chapman & Hall
- 21) D.T. Clausi, S. A. McKelvey, W.J. Koros, Characterization of substructure resistance in asymmetric gas separation membranes, *J. Membrane Sci.*, **160** (1999) 51
- 22) D.T. Clausi, W.J. Koros, Formation of defect-free polyimide hollow fiber membrane for gas separations, *J. Membrane Sci.*, **167** (2000) 79
- 23) P.H. Pfromm, I. Pinnau, W.J. Koros, Gas transport through integral - asymmetric membranes: a comparison to isotropic film transport properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (1993) 2161
- 24) M. Panar, H. Hoehn, R. Herbert, Nature of asymmetry in reverse osmosis membranes, *Macromolecules*, **6** (1973) 777
- 25) R.E. Kesting, The four tiers of structure in integrally skinned phase inversion membranes and their relevance to the various separation regimes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41** (1990) 2739.
- 26) R. Wang, T.-S. Chung, Determination of pore sizes and surface porosity and the effect of shear stress within a spinneret on asymmetric hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* **188** (2001) 29
- 27) D. M. Koenhen, M.H.V. Mulder, C. A. Smolders, Phase separation phenomena during the formation of asymmetric membranes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21** (1977) 199
- 28) J. G. Wijmans, J. Kant, M.H.V. Mulder, C. A. Smolders, Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation, *Polymer* **26**

(1985) 1539

- 29) W. R. Burghardt, L. Yilmaz, A. J. McHugh, Glass transition, crystallization and thermoreversible geletion in ternary PPO solutions; relationship to asymmetric membrane formation, *Polymer* **28** (1987) 2085
- 30) C.J.M. Bauer, J. Smid, J. Olijslager, C.A. Smolders, The resistance towards gas transport of the sublayer of asymmetric PPO hollow fiber membranes determined by plasma-etch, *J. Membr. Sci.* **57** (1991) 307
- 31) C.S. Tsay, A.J. McHugh, A rationale for structure formation during phase inversion, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **30** (1992) 309
- 32) X. Sun, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, Concentration gradient near the surface of a polymer solution observed by neutron reflection, *Physica B*, **156 & 157** (1989) 407.
- 33) T. Matsuura, "Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes", CRC Press, Inc(1994)

第 5 章 地球温暖化対策技術への応用

5 - 1 はじめに

地球温暖化ガスの主因と考えられる二酸化炭素の大気放散を抑制する技術として、二酸化炭素の地中貯留技術、海洋隔離技術がある。この技術は化石燃料の燃焼で発生する二酸化炭素を分離回収して、地中、或いは海洋に隔離する技術である。同技術では、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離・回収する作業が最初の工程であり、この二酸化炭素を分離回収するコスト・動力の削減が重要であることを、第 1 章の緒言で述べた。

前章までにカルド型ポリマーの合成と同ポリマーを用いる気体分離膜の開発を述べた。その中で、カルド型ポリマー膜が二酸化炭素分離性能に優れること、特にカルド型ポリイミドで優れることを論じた。本章ではカルド型ポリイミド膜を用いて、地球温暖化の主因と考えられている二酸化炭素を分離回収する可能性に関して検討する。

5 - 2 カルド型ポリイミド膜の改良

第 3 章でカルド型ポリイミドの化学構造と二酸化炭素分離性能に関して論じた。その中で、カルド型ポリイミドの二酸化炭素透過係数と二酸化炭素の窒素に対する透過選択性 (CO_2/N_2 透過選択性) にトレードオフの関係が認められ、即ち、 CO_2 透過係数が大きい場合に CO_2/N_2 透過選択性が低下した。透過選択性を拡散選択性と溶解度選択性に分割すると、 CO_2 透過係数の増加で CO_2/N_2 溶解度選択性が低下し、一方で、 CO_2/N_2 拡散選択性はほぼ一定であった。即ち、 CO_2 透過係数を向上させる目的でカルド型ポリイミドの化学構造を剛直にすると CO_2 透過係数は増加するが、反面、 CO_2/N_2 溶解度選択性の低下により CO_2/N_2 透過選択性が低下した。

このトレードオフの関係を脱して二酸化炭素分離性能に優れたカルド型ポリイミド膜を開発するには、 CO_2/N_2 溶解度選択性を向上させる化学構造を導入することが必要である。二酸化炭素と窒素の分離を考えると、二酸化炭素は、炭素と酸素の原子間で電気陰性度の違いにより分極が生じている⁽⁵⁻¹⁾。この二酸化炭素内の分極を利用することで、分極の無い窒素に比べて親和性を増加することが可能となる。ここでは、官能基の導入で CO_2 分離性能の向上を試みた。

図 5 - 1 ~ 3 に、二酸化炭素と親和性を有する官能基を導入したカルド型ポリイミドの化学構造とその合成フローを示す。

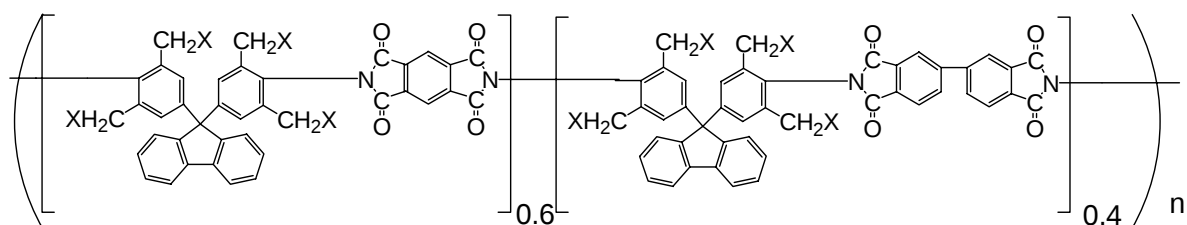
図 5 - 1 で、PI-PMBP64(4Me)-Br におけるブロム基、及び、PI-BT-COOMe におけるメチルカルボキシル基を、二酸化炭素と親和性を有する官能基として導入した⁽⁵⁻²⁾。

図 5 - 2 の Br 化カルド型ポリイミド(PI-PMBP64(4Me)-Br)の合成フローにおいて、その前駆体となるカルド型ポリイミド PI-PMBP64(4Me): 24.7 g を 500 ml の 1,2 - ジクロロエタンに投入して、室温下で 1 時間攪拌・溶解した後に、N-ブロモスクシンイミド (NBS) 51.3 g、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.5 g を加えて、その後、溶液の温度を約 90 ~ 100 に保ち還流条件下で 5 時間反応させた。反応終了後に、反応溶液をメタノール 4.5 リットルに加えて析出させ、洗浄して目的とするポリマーを得た⁽⁵⁻³⁾。

図 5 - 3 のメチルエステル化カルド型ポリイミドの合成フローにおいて、9,9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン - 4 - カルボン酸メチル 40.6 g (0.1 モル) とベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 32.2 g (0.1 モル) を N-メチルピロリドン 400 g に加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら、190 に加熱して 8 時間熱イミド化反応を行った。反応終了後に、反応溶液をメタノールに加えて析出させ、洗浄して目的とするポリマーを得た⁽⁵⁻⁴⁾

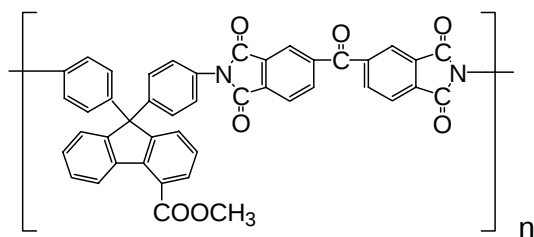
得られたポリマーは、溶媒に N-メチルピロリドンを用いて第 2 章で述べた方法に従い、均質膜 (フィルム) とした。この際、Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br) は、図 5 - 4 に示す手順に従った。

図 5 - 5 に、PI-PMBP64(4Me)-Br と PI-BT-COOMe の二酸化炭素分離性能を示す⁽⁵⁻²⁾。測定は第 3 章で述べた高真空タイムラグ法を用い、測定温度 25 、圧力差 76cmHg (=1.01 x 10⁵ Pa) で行った。図で横軸は CO₂ 透過係数、縦軸は CO₂/N₂ 透過選択性であり、図の右上に位置するポリマーで CO₂ 透過係数と CO₂/N₂ 透過選択性が共に大きく、従って二酸化炭素分離性能に優れる。参考に、他のカルド型ポリイミドを合せてプロットした。図で、メチルエステル化カルド型ポリイミド PI-BT-COOMe は、メチルエステル基を導入する前の BTDA 系のカルド型ポリイミド (PI-BAFL-BTDA) に比較して、CO₂ 透過係数が同じで、CO₂/N₂ 透過選択性が約 49 に大きく向上している。以上から、二酸化炭素と親和性を有すると考えて導入したカルボン酸メチルエステル基が二酸化炭素分離性の向上に有効であることを確認した。一方で、Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br) は、CO₂ の親和性官能基を導入する前のカルド型ポリイミドの二酸化炭素分離性能の上限 (図中の直線) の右上に位置した。カルド型ポリイミドの骨核をなすビスアニリンフルオレンのアミノ基のオルト位にメチル基を導入して、更にそのメチル基の水素の 80% を臭素 (ブロム) で置換することで、CO₂ 透過係数と CO₂/N₂ 透過選択性のトレードオフの関係を克服する優れた二酸化炭素分離性能を得ることが出来た。特に、Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br) は CO₂ 透過係数と CO₂/N₂ 透過選択



X の 80% が Br 基

PI-PMBP64(4Me)-Br



PI-BT-COOMe

図 5 - 1 CO₂ 親和性の官能基を有するカルド型
ポリイミドの化学構造

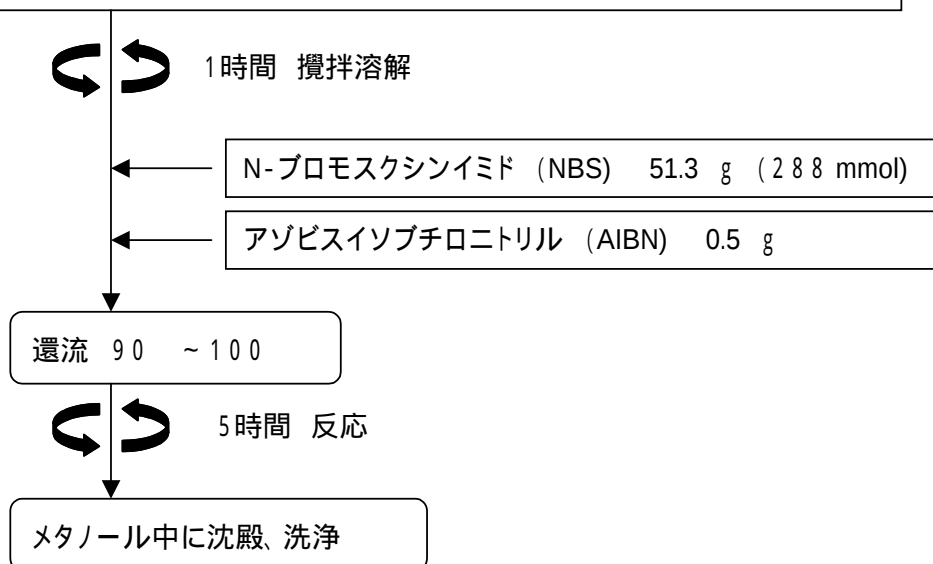
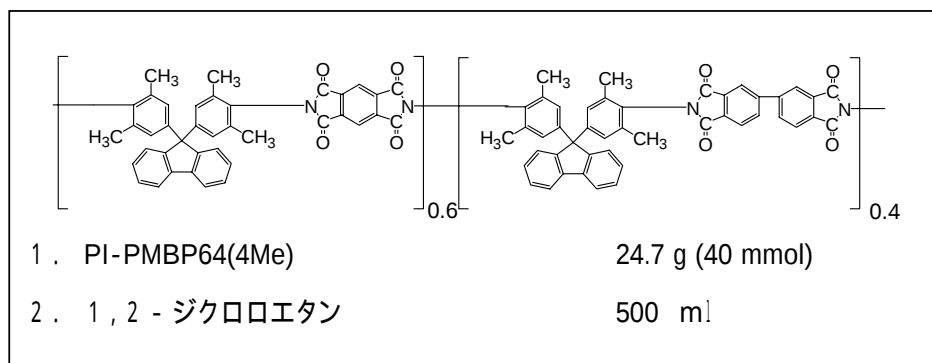


図 5 - 2 Br 化カルド型ポリイミド(PI-PMBP64(4Me)-Br)の合成フロー

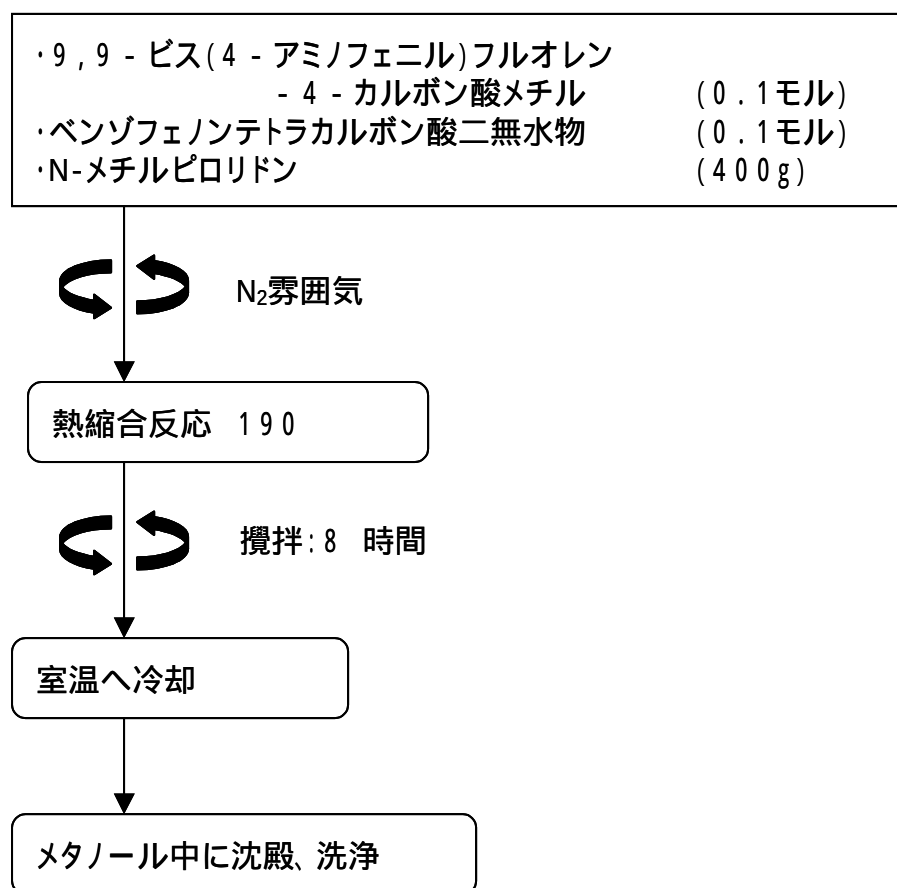


図 5 - 3 メチルエステル化カルド型ポリイミド
 (PI-BT-COOMe)
 の 合 成 フ ロ ー

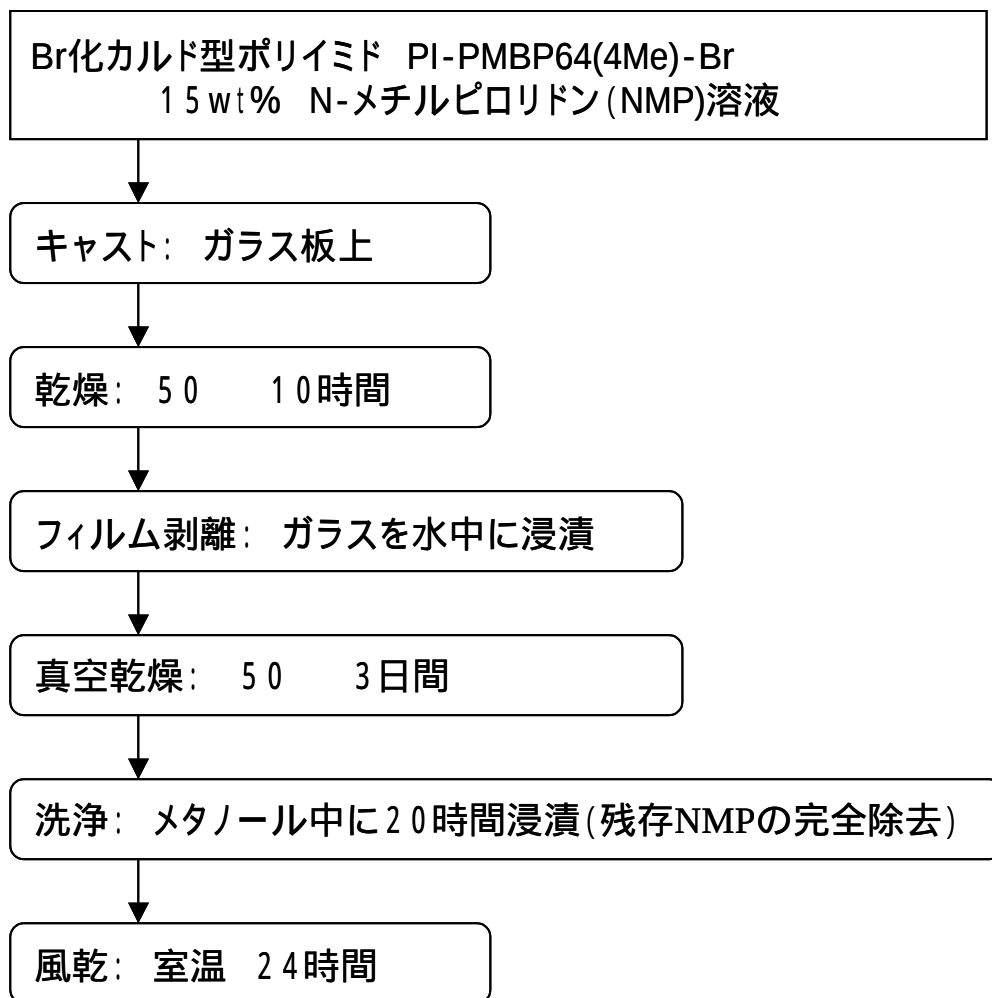


図 5 - 4 Br 化カルド型ポリイミ (PI-PMBP64(4Me)-Br)
の均質膜の作成方法

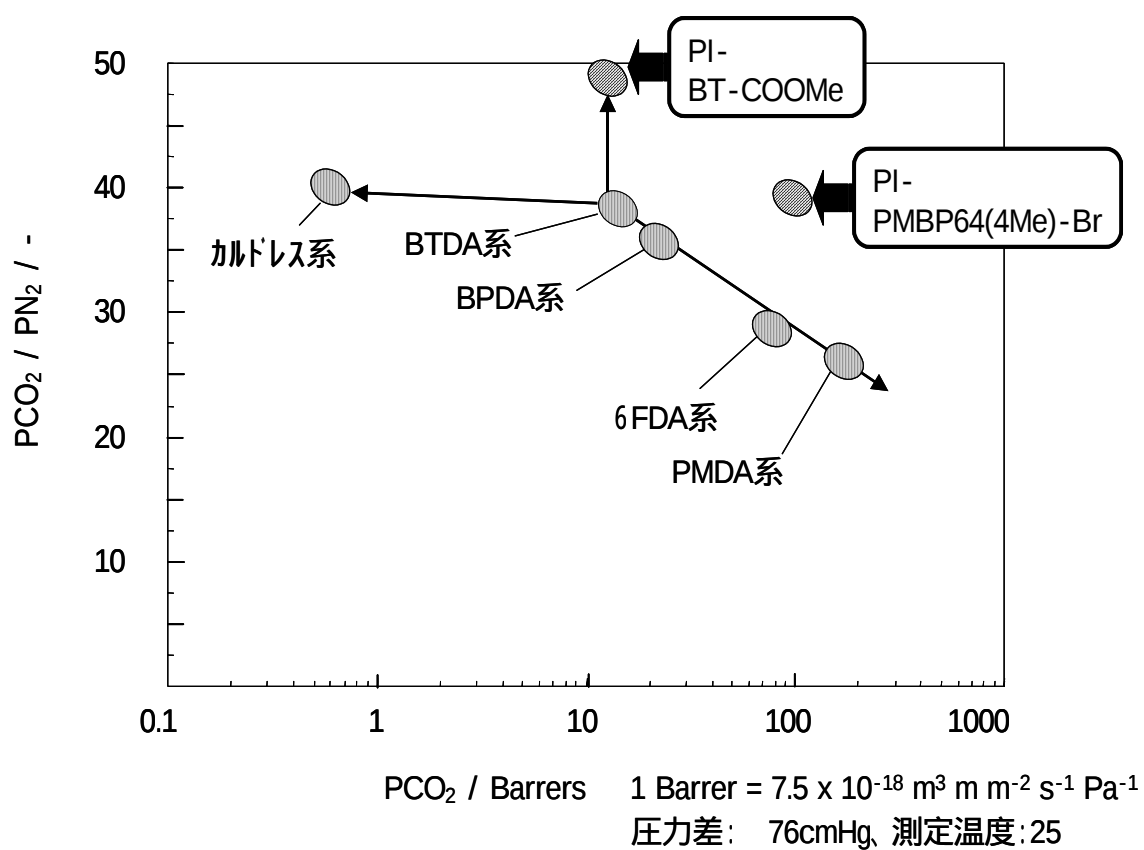


図 5 - 5 CO_2 親和性の官能基を有する
カルド型ポリイミドの CO_2 分離性能

性のバランスに優れた。

この CO_2 透過係数と CO_2/N_2 透過選択性のバランスに優れた Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br) を用いて非対称中空系膜を製造した。N-メチルピロリドン (=N-メチル-2-ピロリドン) をポリマードープの溶媒に用いて、Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br) の濃度は 17wt% とし、第 4 章で述べた中空系膜の製造方法に従って製膜した。以下に主な製膜条件を記す。

ポリマー	Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br)
溶媒	N-メチル-2-ピロリドン
濃度	17wt%
芯液	イオン交換水 2
凝固槽	第 1: イオン交換水 70 第 2: イオン交換水 50
空中走行	30cm
巻取り速度	30m/min
ドラフト率	1
膨らまし率	1

製膜した中空系膜は、イオン交換水 (室温) に 24 時間浸漬した後に、乾燥機の中を連続的に通して、水分の乾燥と同時に 240 で 1 分間の熱処理を行った。

得られた中空系膜はミニモジュールに組み込み、その性能を測定した。測定に用いたミニモジュールの中空系膜の有効長は約 15cm、本数は 6 本、有効膜面積は約 10cm^2 である。

ミニモジュールの中空系膜の内側に、 CO_2 濃度が 10%、 N_2 濃度が 90% の混合ガスを 5kgf/cm^2 で供給して、中空系膜を透過した気体 (大気圧) の流量を石鹼膜流量計で測定した。また、透過した気体の組成をガスクロマトグラフで測定し、透過流量と組成から、 CO_2 透過速度と N_2 透過速度を計算した。 CO_2/N_2 透過選択性は、 CO_2 透過速度と N_2 透過速度の比である。

以下に Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64(4Me)-Br)

非対称中空系膜の二酸化炭素分離性能を記す⁽⁵⁻²⁾。

CO ₂ 透過速度	1300 GPU
	$(1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg}))$
	$(9.8 \times 10^{-9} \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \text{ s Pa}))$
CO ₂ /N ₂ 透過選択性	41
測定温度	25

Br 化カルド型ポリイミド非対称中空系膜は、素材である Br 化カルド型ポリイミド (PI-PMBP64 (4Me)-Br) を反映して、優れた二酸化炭素分離性能を示した。

既存の CO₂ 分離膜の性能は、CO₂ 透過速度が 300 ~ 500 GPU、CO₂/N₂ 透過選択性が約 30 と推測される。Br 化カルド型ポリイミド非対称中空系膜は現存する二酸化炭素分離膜の中で最高性能を有している。

5 - 3 二酸化炭素分離回収システムの検討

開発したカルド型ポリイミド CO₂ 分離膜を用いて、大規模 CO₂ 固定発生源から二酸化炭素を分離回収するシステムにおける所要動力を検討した。

二酸化炭素固定発生源は、火力発電所、セメントプラント、鉄鋼プラントが三大発生源であり、この内、鉄鋼プラントから排出される排ガス中の CO₂ 濃度が一番高い。二酸化炭素の分離回収を考える場合に、排出源の CO₂ 濃度が高い方がエネルギー的、コスト的に有利である。従って、本研究では、二酸化炭素の発生源として鉄鋼プラントを想定した。

分離回収した二酸化炭素の性状は、気体と液体を考えることが出来る。日本国内で炭素隔離を実施する場合を考えると、二酸化炭素の発生源と隔離サイトが必ずしも近接するとは考えに難く、船舶を用いる輸送が必要となる場合が想定される。海洋隔離の場合は船舶での輸送が必須であり、この場合には船舶 1 隻当りの CO₂ 輸送量を大きくする為に、液化した二酸化炭素を運ぶことが必要となる。

本研究では、国内の粗鋼製造能力 710 万トン / 年の平均的な鉄鋼プラントから発生する二酸化炭素のカルド型ポリイミド膜を用いて分離し、液化するシステムを想定して、その為の所要動力を求めた。

5 - 3 - 1 システム計算の条件

システムの基本設計と基本条件は既存の報告書を参考とした⁽⁵⁻⁵⁾。ここでは、カルド型ポリイミド膜の二酸化炭素分離回収システムへの適用の可能性を確認する。

本研究で用いた CO₂ 分離・回収・液化システムのブロックフローを図 5 - 6 に、プロセスフローダイアグラムを図 5 - 7、8 に示す。プロセスフローで用いた諸条件の内、主要な条件は以下の通りである。図 5 - 6 において、数字で表わした箇所のマテリアルバランスを表 5 - 1 に示す。

図 5 - 6 で、鉄鋼プラントの燃焼排ガスに前処理を施した後に、分離膜を用いて燃焼排ガスから CO₂ を分離・濃縮して

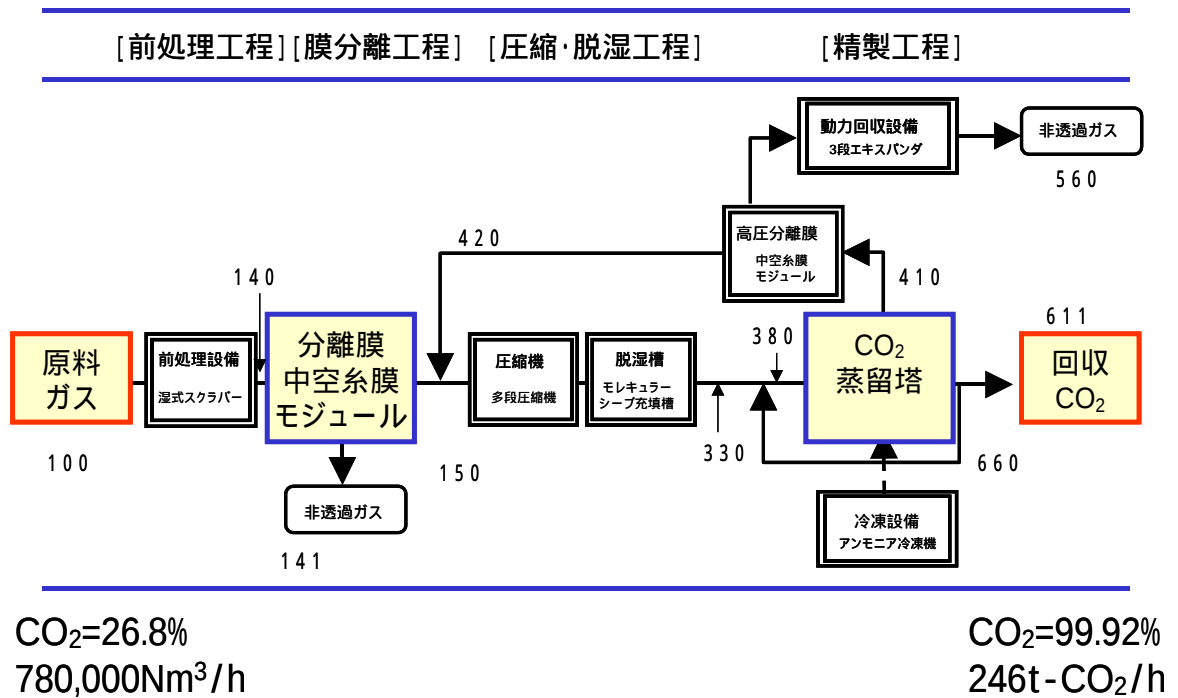


図 5 - 6 鉄鋼プラント排ガスから分離膜を用いて
CO₂を分離回収プラントのブロックフロー図

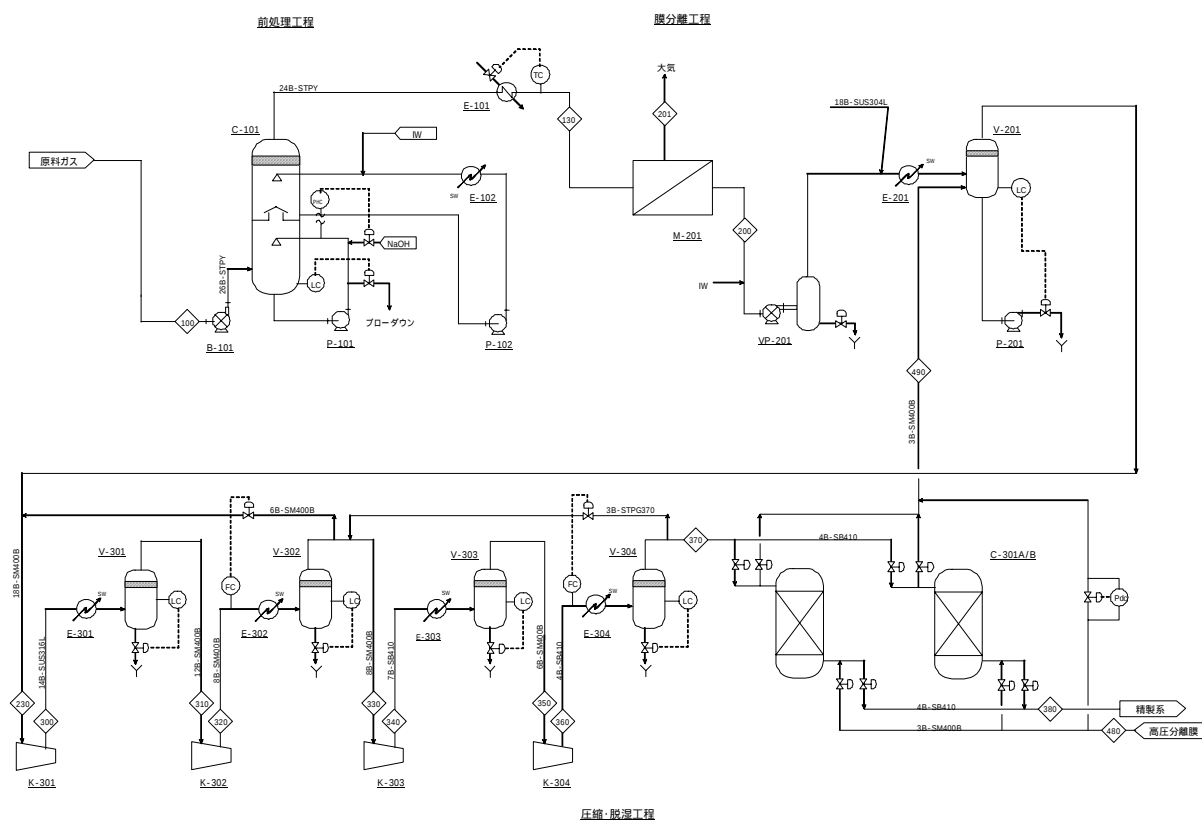


図 5 - 7 鉄鋼プラント排ガスから分離膜を用いて CO₂ を分離回収プラントのプロセスフロー図
(前処置、膜分離、圧縮・脱湿工程)

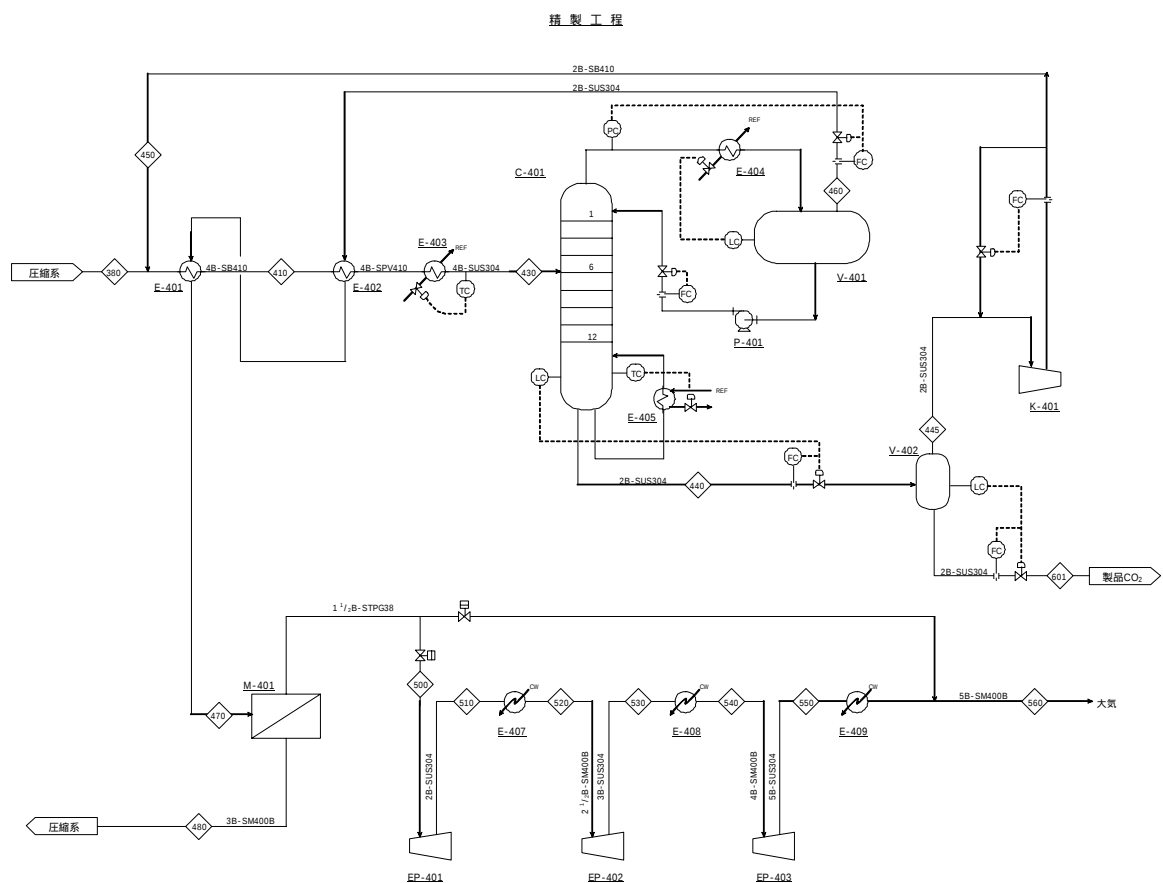


図 5 - 8 鉄鋼プラント排ガスから分離膜を用いて CO₂ を分離回収プラントのプロセスフロー図 (精製工程)

CO₂ 蒸留塔に導かれ、液化 CO₂ を得る。

(1) 鉄鋼プラント排ガス

温度： 250
流量： 780,000Nm³/h
(粗鋼 710 万トン / 年の鉄鋼プラントに相当)
組成： CO₂ 26.8vol%
 N₂ バランス
 O₂ 0.9vol%
 H₂O 3.9vol%

(2) 回収した二酸化炭素

温度： -40
圧力： 9 kg/cm²G
流量： 排ガス中の CO₂ の 60% 回収
 回収量： 246 ton/h
組成： CO₂ 99.92vol%
 N₂ 0.01vol%
 O₂ 0.03vol %
 H₂O 0.04vol %

(3) CO₂ 回収率

全体で 60% とした。この条件は動力が小さく、回収率が大
きい条件である⁽⁵⁻²⁾。

(4) 膜分離システム

既報⁽⁵⁻²⁾に準拠し、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離する為
の分離膜（排ガス用分離膜）と、CO₂ 蒸留塔の塔頂ガスから
の二酸化炭素の回収為の分離膜（高圧分離膜）を用いた。

燃焼排ガスから二酸化炭素を分離回収する分離膜の条件は
以下である。

a) (主) 排ガス用分離膜 (燃焼排ガスから CO₂ を分離)

膜性能 :

CO₂ 透過速度 : $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

分離係数 : CO₂/N₂ 35

H₂O/CO₂ 30

CO₂/O₂ 7

b) (副) 高圧分離膜

膜性能 :

CO₂ 透過速度 : $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^2 \text{ s cmHg})$

分離係数 : CO₂/N₂ 45

あ H₂O/CO₂ 30

あ CO₂/O₂ 9

c) 膜モジュールの計算条件

フローモデル : 十字流

モジュール長さ : 有効 1 m

(5) 機械効率

各機器の効率は以下とした。

真空ポンプ (湿式ロータリー型) の効率 : 圧力パラメーターとする次式の効率を使う。

$$0.32 \times (P_a / P_b) + 0.636$$

透過側圧力 0.1555 kg/cm²A の場合

P_a は吸引側圧力

P_b は吐出側圧力を示す。

ブロー : 87%

圧縮機 : 5%

5 - 3 - 2 システム計算の結果

上記の条件で、プロセスシミュレーター (株) インベンシスシステムス (株) ProII) を用いて、膜分離部分と液化部分を合わ

せた動力が最小値となる様に、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離する際の透過側の圧力条件を求めた。

その結果、以下の条件で、膜分離部分と液化部分を合わせた動力が最低となる結果を得た。

供給圧力：	1.107 kg/cm ² A
透過側圧力：	0.193 kg/cm ² A

この条件下での膜透過前後のガス組成は以下であった。

膜透過後のガス組成

CO ₂	65.36% (Dry 77.47%)
N ₂	バランス
O ₂	0.90%
H ₂ O	15.63%

この条件における、ブロックフロー図に示した箇所のマテリアルバランス（主要成分）を表 5 - 1 に示めす。また、表 5 - 2 に各工程の所要動力を示す。表 5 - 2 から、鉄鋼プラントの燃焼排ガスから液化 CO₂ を得る為の全所要動力は、0.30 kWh/kg-CO₂ であった。この値は、既存のモノエタノールアミン吸収法を用いて微粉炭焚火力発電所から二酸化炭素を分離回収する場合が 0.34 kWh/kg-CO₂ であるので⁽⁵⁻⁶⁾、この値に比べて小さい。カルド型ポリイミド膜が、既存技術である化学吸収法に対抗し得ることが確認された。

また、この条件での燃焼排ガスから CO₂ を分離する際に必要となる分離膜の所要膜面積は、1,190,000 m² であった。

カルド型ポリイミド膜は、燃焼排ガスに含まれる微量成分である SO_x に対する耐性を有しており、SO_x 等の酸性ガスと安定な塩を形成して劣化するアミン吸収液に比較して安定性の観点で有利である。

燃焼排ガス量が 780,000 Nm³/h である鉄鋼プラントから、回収率が 60% で CO₂ を分離・回収する為の所要膜面積は 1,190,000 m² であった。この膨大な所要膜面積を低減することが、分離膜を用いて燃焼排ガスから CO₂ を分離回収する際

の課題である。膜面積を低減する方策して、第一に考えなければならないのが、CO₂透過速度の向上である。第4章で述べた様に、分離機能を有する最表面層の膜厚は、10～20nmであり、気体透過速度から計算した分離機能層の膜厚である約100nmに比べて、一桁小さい値である。従って、ガス透過のバリアとなっている構造を取り除くことが出来れば、更なるCO₂透過速度の向上を図ることが出来ると考える。

表 5 - 1 プロセスフローにおけるマテリアルバランス

STREAM	100	140	141	150	330	380
KG-MOL/HR	3.482E+04	3.482E+04	2.611E+04	8.707E+03	8.948E+03	9.877E+03
TEMPERATURE, C	250.0	40.0	40.0	40.0	40.0	-29.3
PRESSURE, KG/CM ²	1.03	1.11	1.03	0.19	21.93	21.46
MOLECULAR WEIGHT	31.95	31.95	30.28	36.96	40.77	41.05
VAPOR FRACTION	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.70
ENTHALPY, KCAL/KG-MOL	4.143E+03	1.204E+03	6.497E+02	2.764E+03	2.474E+03	9.216E+02
CP, KCAL/KG-C	0.435	0.236	0.455	0.423	0.235	0.333
FLOWRATES, KG-MOL/HR						
1-CO ₂	9.331E+03	9.331E+03	3.638E+03	5.693E+03	7.105E+03	8.019E+03
2-N ₂	2.381E+04	2.381E+04	2.224E+04	1.575E+03	1.723E+03	1.733E+03
3-O ₂	3.134E+02	3.134E+02	2.350E+02	7.839E+01	1.198E+02	1.241E+02
4-H ₂ O	1.358E+03	1.358E+03	0.000E+00	1.358E+03	0.000E+00	0.000E+00
COMPOSITIONS						
1-CO ₂	0.2680	0.2680	0.1393	0.6539	0.7940	0.8119
2-N ₂	0.6839	0.6839	0.8516	0.1809	0.1925	0.1754
3-O ₂	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0134	0.0126
4-H ₂ O	0.0390	0.0390	0.0000	0.1560	0.0000	0.0000

STREAM	410	420	560	611	660
RATE, KG-MOL/HR	3.347E+03	1.601E+03	1.746E+03	5.601E+03	9.287E+02
TEMPERATURE, C	25.0	25.0	25.0	-40.9	16.0
PRESSURE, KG/CM ²	21.48	1.21	1.03	10.00	21.50
MOLECULAR WEIGHT	35.35	42.22	29.05	44.00	43.78
VAPOR FRACTION	1.00	1.00	1.00	0.00	1.00
ENTHALPY, KCAL/KG-MOL	1.219E+03	2.806E+03	-6.547E+01	-9.839E+02	2.847E+03
CP, KCAL/KG-C	0.239	0.206	0.242	0.485	0.239
FLOWRATES, KG-MOL/HR					
1-CO ₂	1.506E+03	1.412E+03	9.405E+01	5.599E+03	9.140E+02
2-N ₂	1.721E+03	1.475E+02	1.574E+03	1.107E+00	1.033E+01
3-O ₂	1.187E+02	4.138E+01	7.737E+01	9.989E-01	4.283E+00
4-H ₂ O	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
MOLAR COMPOSITIONS					
1-CO ₂	0.4500	0.8818	0.0539	0.9996	0.9842
2-N ₂	0.5143	0.0921	0.9016	0.0002	0.0111
3-O ₂	0.0355	0.0258	0.0443	0.0002	0.0046
4-H ₂ O	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

表のストリーム番号は、ブロックフロー図の番号の箇所を表わす。

表 5 - 2 動力計算の結果

	分離回収部 液化精製部	総計	動力 kWh/kg-CO ₂
液化動力 [kWh]	0 44,815	44,815	0.182
海水動力 [kWh]	995 1,005	2,000	0.008
ブロワ動力 [kWh]	6,322 0	6,322	0.026
冷却水動力 [kWh]	11 0	11	0.000
真空ポンプ [kWh]	20,173 0	20,173	0.082
その他 [kWh]	586 136	722	0.003
動力総計 [kWh]	28,078 45,956	74,043	<u>0.300</u>

動力は回収 CO₂ 量：246 トン / 時の値を示す。
表の右端は kg-CO₂ 当たりを示す。

5 . 4 ま と め

鉄鋼プラント排ガスからの回収率 60%で CO_2 を分離回収して液化する為の所要動力は、今回の検討に持ちいたカルド型ポリイミド膜の性能の場合に、 0.30kWh/kg -回収 CO_2 であった。この値は、代表的な化学吸収法であるアミン吸収法を用いて微粉炭焚火力発電所から二酸化炭素を分離回収する場合に比べて小さい。この結果から、膜分離法が化学吸収法に對抗し得る技術である可能性を得た。

膜分離法を用いて、燃焼排ガスから二酸化炭素を分離回収する本システムにおいて、膜分離工程の真空ポンプと液化工程（精製工程）が動力の大半を占める結果となった。この動力を減らす方策として分離膜の透過選択性を高め、分離膜で回収した二酸化炭素の濃度を上げることが考えられる。しかし、透過選択性を上げるとは、所要膜面積の増加につながり、二酸化炭素分離回収のコストを考えた場合に、必ずしも有利ではない。

液化工程の動力を減少する方策としては、回収した二酸化炭素の純度を下げることが考えられる。貯留サイトまでの輸送と貯留サイトでの処理に不利にならない程度に純度を下げることにも検討に値すると思われる。

引用文献

(5 - 番号)

- 1) 北野兼、市川勝、長哲郎、井上祥平、浅田浩二、「炭酸ガスの化学」(共立化学ライブラリー 11) 共立出版 (1976)
- 2) (財)地球環境産業技術研究機構「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」平成 11 年度成果報告書 (NEDO)(平成 12 年 3 月)
- 3) (財)地球環境産業技術研究機構「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」平成 10 年度成果報告書 (NEDO)(平成 11 年 3 月)
- 4) (財)地球環境産業技術研究機構「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術研究開発」平成 5 年度成果報告書 (NEDO)(平成 6 年 3 月)
- 5) (財)地球環境産業技術研究機構「高濃度二酸化炭素発生源適応型分離回収実用技術の開発」平成 15 年成果報告書、NEDO-03000789-0-1
- 6) (財)地球環境産業技術研究機構、DOE 炭素隔離ロードマップに於ける二酸化炭素分離回収技術に関する調査研究、NEDO-03001106-0(2003)

第 6 章 結語

分離膜は究極の気体分離の方法と考えられて居り、今までに幾多の研究開発が行われてきている。そして、その成果は幾つもの用途で実用化されている。しかし、実用化されている分離膜において、膜が保有する潜在能力を十分に引出しているとは言い難く、分離膜には更なる改良の余地が多く残っている。気体分離膜の開発は、

- 1) 膜素材の開発 (素材)
- 2) 欠陥の無い超薄膜層の開発 (プロセス)
- 3) 膜を用いる最適システムの開発

を必要としており、この内の一つでもが掛けると膜の特長を十分に引出さない。

本研究は、気体分離膜を開発するに当たり、1) 素材と 2) プロセスに主眼を置いた。それは、膜素材と分離膜への加工技術の開発が発展期にあり、過去の研究開発成果に立脚して、未踏の開発目標を達成出来るとの考えに基づいている。嵩高い構造を有するカルド型ポリマーが、気体分離性能と非対称膜への加工性に優れた素材であることを見出し、更に、従来は不可能であった中空系膜の内表面に気体分離機能層を形成させることに成功した。以下に本研究の成果を総括する。

(1)カルド型ポリマーの合成と気体透過性に関する物性の評価

嵩高いビス(フェニル)フルオレン骨核を有するカルド型ポリマーに着目して、カルド型ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリスルホンのガラス転移温度、自由体積分率、 d -スペーシングを求め、ポリマーの化学構造とこれら諸物性の関係を明らかにした⁽⁶⁻¹⁾。更に、カルド型構造を有さないポリマーと比較して、嵩高いカルド構造がガラス転移温度の向上と d -スペーシングの増加に有効であることを示した。ガラス転移点の増加は、嵩高いカルド構造がポリマー主鎖の

熱運動を抑制する効果であると考えられる。d - スペーシングの増加は、嵩高いカルド構造がポリマー主鎖のパッキングを抑制する為であると考ええる。一方で、自由体積分率の増加には、必ずしも嵩高いカルド構造の導入が有効ではなく、カルド型構造を導入するポリマー主鎖の構造に影響されることを見出した。ビス(フェニル)フルオレン骨核のカルド型構造が、自由体積分率を増加させずにポリマー主鎖の間隔を広げる、従来の嵩高い構造とは異なる特徴を有することを確認した。

(2) カルド型ポリマーの気体透過・分離性能の評価

カルド型ポリマーの気体透過・分離性能を調べ、自由体積分率等との相関を明らかにした^(6-1,2)。ビスフェニル骨核を有するカルド型ポリマーの気体透過性は、カルド骨核を持たないポリマーに比べて大きく、それはカルド型ポリマーで気体溶解性が大きいことに起因し、拡散性の増加の寄与は少なかった。従来、嵩高い構造の導入は拡散性の増加に有効であると言われており、上述の自由体積分率が増加しない結果と合せて、カルド型構造が従来の嵩高い構造と異なることを見出した。

気体透過性と選択性から判断される気体分離性能は、カルド型ポリマーがカルド型構造を有さないポリマーに比べて大きく、カルド型構造の導入が気体分離性能の点で有効であることを確認した。

カルド型ポリイミドの自由体積分率と気体透過の諸物性に関して以下の知見を得た。即ち、第1に、自由体積分率から判断して分子鎖のパッキングの程度が低い場合は、拡散性が大きくなり、その結果、大きな透過性を示す。第2に、分子鎖のパッキングの程度が低い場合、気体溶解性が向上する。第3に、分子鎖のパッキングの程度が低い場合、透過選択性が小さくなり、これはCO₂/N₂分離の場合は、CO₂/N₂溶解選択性が低下することが原因であり、一方で、O₂/N₂分離の場合は、O₂/N₂拡散選択性の低下が原因であった。

以上より、カルド型ポリマーの化学構造と気体透過性・分離性能の相関を見出し、更なる気体分離性能の向上の為の指

針を得た。

(3) 中空系膜の構造と気体分離性能の解明

湿式相転換法を用いて、欠陥のないスキン層を有するカルド型ポリアミド非対称中空系膜を開発し、構造を解析して、分離性能との相関を明らかにした^(6-3,4)。得られた中空系膜は、カルド型ポリアミドの均質膜の選択性とほぼ等しい選択性を有し、透過速度は均質膜の透過係数の 10^5 倍であり、欠陥の無い超薄のスキン層が形成された。また、カルド型ポリアミドの優れた耐熱性を反映して 240℃ まで安定であった。

「欠陥のないスキン層を形成する為には製膜過程において溶媒の蒸発が不可欠」との従来の定説に反し、溶媒を蒸発させることなくスキン層を形成することに成功した。その結果、中空系膜の内表面に分離機能層(スキン層)を形成させ得た。

スキン層の微細構造を解析して、スキン層がポリマー粒子から形成されていること、(1) その粒子が緻密に積層した最表面層、(2) その下部の粒子間に微細な空隙を有する遷移状態層、(3) 更に内部の多孔支持層からなることを明らかにした。また、その形態の違いから、気体の分離には最表面層が重要な役割を有することを明らかにした。更に、ポリマー粒子サイズと分離性能の関係を明らかにし、ポリマー粒子が小さい場合に、気体選択性が高いことを見出した。

(4) 地球温暖化対策技術への分離膜の応用の検討

カルド型ポリマーの化学構造と気体分離性能に関する知見を活用し、 CO_2 親和性を有するカルド型ポリイミドを開発して、その非対称中空系膜で CO_2/N_2 分離に関して世界トップ性能を達成した。

開発した中空系膜を用いて、鉄鋼プラントから二酸化炭素を分離・回収・液化するシステムを検討し、その所要動力が、 0.30 kWh/kg-CO_2 であることを確認した。従来技術であるアミン吸収法に比較して、小さな動力で二酸化炭素を分離回収できる可能性を見出した⁽⁶⁻⁵⁾。

本論文の「カルド型ポリマーを用いる気体分離膜に関する研究」では、上述した、素材の開発、分離膜への加工の研究開発を行い、更に、得られた膜を用いるシステムの検討を行い、地球温暖化対策技術としての二酸化炭素分離・回収に有効な気体分離膜の開発に成功した。開発したカルド型ポリマー膜は、天然ガスからの二酸化炭素の除去等にも有効であり、更に、酸素／窒素の分離にも有効であると考ええる。今後は、カルド型ポリマー膜に用途に適した改良を加え、分離膜としての完成度を高めたい。

嵩高いカルド型ポリマーは、「ポリマー主鎖の間隔を広げるが自由体積分率は増加させない」という今までの嵩高い構造とは異なる挙動を示した。本研究では、カルド構造の特徴を十分に解明できなかったが、引続き、気体透過現象の観点からカルド構造の特徴を解明し、新たな気体分離膜の開発に結び付けたいと考える。

緒言の冒頭に述べた通り、気体分離膜は「マックスウエルの悪魔」に限りなく近い分離を提供する可能性を秘めている。このような理想的な気体分離膜を追求して、国内外で多くの研究がなされており、本研究の成果が、理想的な気体分離膜の開発の一助となることを祈願する。

引用文献

(6 - 番号)

- 1) S. Kazama, T. Teramoto and K. Haraya, Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, **207**(1) (2002) 91-104.
- 2) S. Kazama, T. Teramoto and K. Haraya, Oxygen separation properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes, in print in *High Performance Polymers*.
- 3) S. Kazama and M. Sakashita, Gas Separation Properties and Morphology of Asymmetric Hollow Fiber Membranes made from Cardo Polyamide, in print in *Journal of Membrane Science*.
- 4) S. Kazama, T. Kaneta and M. Sakashita, Gas separation membranes of cardo type polyamides, Process Technology Proceedings, *Gas Separation Technology* (1990), **8**, 429-436.
- 5) H. Mano, S. Kazama and K. Haraya, Development of CO₂ Separation Membranes (1) Polymer Membrane, *Greenhouse Gas Control Technologies, Volume II*, (2003), 1551-1554.

謝 辞

本論文を結ぶに当たり、懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 垣内喜代三教授に深く感謝し、心からお礼を申し上げます。

また、本論文をまとめるに際し、詳細なるご検討と貴重なご助言を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 藤木道也教授、山田耕一教授、中野環助教授に深厚な感謝をささげます。

(独)産業技術総合研究所環境化学技術研究部門 原谷賢治副部門長には、第2章、第3章における気体透過性能の測定とデータ解析で多大なるご助言とご指導を賜りました。謹んでお礼を申し上げます。同部門の溝口敬信主任研究員には、第3章のタイムラグ装置の設計でご指導とご助言を頂きました。心よりお礼を申し上げます。

(株)日鉄技術情報センター 坂下雅雄常務取締役には、第4章の非対称中空系膜の開発で、新日本製鐵(株)において研究の機会を与えて頂き、多くのご指導とご助言を賜りました。謹んでお礼を申し上げます。

新日鐵化学(株) 寺本武郎参与には、第2章のカルド型ポリマーの合成と第4章の非対称中空系膜の開発で、同 坂本哲雄部長には第4章の非対称中空系膜の開発で、新日本製鐵(株)において研究の機会を与えて頂き、多大なるご指導とご鞭撻を賜りました。心からお礼を申し上げます。同 安藤秀樹統括マネージャー、川里浩信統括マネージャー、古川雅也マネージャー、白石和人マネージャーには、カルド型ポリマーの合成と提供でご指導とご協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。

宮崎大学工学部物質環境化学科 八嶋建明教授、田畑研二教授には、(財)地球環境産業技術研究機構にて、奈良先端科学技術大学院大学の博士後期課程に入学する機会を与えて頂き、本論分の執筆に当たりご指導とご鞭撻を賜りました。心から感謝致します。

(財)地球環境産業技術研究機構(RITE)の真野弘主任研究員、森本慎一郎研究員(現：東京理科大学理工学部経営工学科助

手)には、第5章の地球温暖化対策技術への応用で、多くのご助言とご協力を賜りました。謹んでお礼を申し上げます。

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構からRITEが委託を受けた「接触水素化反応利用二酸化炭素固定化・有効利用技術開発」の一環として実施しました。その間、平成3年4月から同7年3月まで、旧工業技術院 物質工学工業技術研究所(化学技術研究所)に出向し、多くの方々と出会い、ご指導、ご助言とご鞭撻を賜りました。これらの方々との出会いが、本論文の執筆に繋がったものと心より感謝しています。また、私が出向元へ戻った後も、RITEの研究員の方々が、私の研究を引き継いでカルド型ポリマー膜を更に発展させてくれました。この努力と熱意に心から感謝の意を表します。

新日本製鐵株式会社に昭和59年に入社し、当時の第一技術研究所でカルド型ポリマー膜の研究開発に着手して20年が過ぎました。この間に新日本製鐵(株)の諸先輩、同僚から、ご指導、ご助言、ご鞭撻とご協力を賜りました。特に、当時の分析研究センター 坂田茂雄課長研究員を始めとする電子顕微鏡棟グループの方々には、電子顕微鏡の観察を一からご指導頂き、ご助言を賜りました。心から感謝致します。

東京工業大学資源化学研究所 故田附重夫教授、北海道大学大学院理学研究科化学専攻 喜多村昇教授には、私の研究者としての基礎を築いて頂きました。ここに改めて感謝の意を表します。

現職の(財)地球環境産業技術研究機構の茅陽一所長、樋口正治専務には、私の社会人大学院への入学を快諾して頂き、温かいご支援を賜りました。また、同化学研究グループの方々には論文を執筆するに当たり支援を賜りました。皆様方に心から感謝致します。

最後に、両親と家族に感謝の意を表し、謝辞を結びます。

2004年9月17日

風間伸吾

研究業績リスト

以下に、本論文に関連する論文、国際学会発表、国内学会発表、特許についてまとめる。

【学位に用いた学術雑誌掲載論文リスト】

- 1 . S. Kazama, T. Teramoto and K. Haraya, Carbon dioxide and nitrogen transport properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, **207**(1) (2002) 91-104.
- 2 . H. Mano, S. Kazama and K. Haraya, Development of CO₂ Separation Membranes (1) Polymer Membrane, *Greenhouse Gas Control Technologies, Volume II*, (2003) 1551-1554.
- 3 . S. Kazama, T. Teramoto and K. Haraya, Oxygen separation properties of bis(phenyl)fluorene-based cardo polymer membranes, in print in *High Performance Polymers*.
- 4 . S. Kazama and M. Sakashita, Gas Separation Properties and Morphology of Asymmetric Hollow Fiber Membranes made from Cardo Polyamide, in print in *Journal of Membrane Science*.

【参考とする学術雑誌掲載論文リスト】

- 1 . S. Tazuke, S. Kazama, N. Kitamura, Reductive photocarboxylation of aromatic hydrocarbons, *Journal of Organic Chemistry*, **51**(24) (1986) 4548-53.
- 2 . S. Kazama, T. Kaneta and M. Sakashita, Gas separation membranes of cardo type polyamides, Process Technology Proceedings, *Gas Separation Technology*, **8** (1990) 429-436.
- 3 . M. Nakabayashi, K. Okabe, E. Fujisawa, Y. Hirayama, S. Kazama, N. Matsumiya, K. Takagi, H. Mano, K.

- Haraya and C. Kamizawa, Carbon dioxide separation through water-swollen-gel membrane, *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9) (1995) 419-22.
- 4 . Y. Hiarayama, S. Kazama, E. Fujisawa, M. Nakabayashi, N. Matsumiya, K. Takagi, K. Okabe, H. Mano, K. Haraya and C. Kamizawa, Novel membranes for carbon dioxide separation, *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9) (1995) 435-8.
- 5 . S. Kazama, C. Ohno, S. Morimoto, S. Tanaka, T. Yashima, K. Yamada and K. Haraya, Cardo Polyimide Membranes for CO₂ Capture, submitted to *Greenhouse Gas Control Technologies*.

【主な国際学会発表】

- 1 . S. Kazama, T. Kaneta and M. Sakashita, International Symposium on Gas Separation Technology, Belgium (1989).
- 2 . S. Kazama, Y. Sumiyama, Y. Matsuzaki, K. Okabe, H. Mano, K. Haraya and C. Kamizawa, Cardo polymer membrane for carbon dioxide separation, ICOM'93, Germany (1993).
- 3 . Y. Hirayama, Y. Matsuzaki, S. Kazama, K. Okabe, H. Mano, K. Haraya and C. Kamisawa, Water swollen gel membranes for the separation of CO₂ from combustion gas, ICOM'93, Germany (1993).
- 4 . Y. Hiarayama, S. Kazama, E. Fujisawa, M. Nakabayashi, N. Matsumiya, K. Takagi, K. Okabe, H. Mano, K. Haraya and C. Kamizawa, Novel membranes for carbon dioxide separation, ICCDR2, Kyoto (1994).
- 5 . M. Nakabayashi, K. Okabe, E. Fujisawa, Y. Hirayama, S. Kazama, N. Matsumiya, K. Takagi, H. Mano, K. Haraya and C. Kamizawa, Carbon dioxide separation through water-swollen-gel membrane, ICCDR2, Kyoto (1994).

- 6 . K. Okabe, Y. Matsuzaki, Y. Hirayama, S. Kazama, Y. Sumiyama, K. Takagi, H. Mano, K. Haraya and C. Kamisawa, Water swollen gel membranes for the separation of CO₂ from combustion gas, 第3回日韓合同分離技術シンポジウム、ソウル (1994).
- 7 . H. Suda, S. Kazama and K. Haraya, Gas separation with carbon molecular sieve membranes prepared from several types of polyimides, ICOM'96, Yokohama (1996)..
- 8 . H. Mano, S. Kazama and K. Haraya, Development of CO₂ Separation Membranes (1) Polymer Membrane, GHGT-6, Kyoto (2002).
- 9 . S. Kazama, CO₂ Separation & Capture Technology in RITE, 6th International CO₂ Capture Network, Trondheim (Norway) (2004).
- 10 . S. Kazama, CO₂ Separation with Molecular Gate Membrane, GCEP Energy Workshop, Stanford (USA) (2004). 【招待講演】

【主な国内学会発表】

- 1 . 風間伸吾、喜多村昇、田附重夫、二酸化炭素を用いる芳香族炭化水素の光カルボキシル化反応 2、光化学討論会、金沢(1982).
- 2 . 風間伸吾、金田勉、坂下雅雄、ガラス状ポリアミド気体分離膜の製造と分離性能、化学工学協会、九州(1988).
- 3 . 風間伸吾、坂下雅雄、カルド型ポリアミド酸素富化膜の細孔構造と酸素富化性能、電子顕微鏡学会、大阪(1989).
- 4 . 金田勉、風間伸吾、寺本武郎、坂下雅雄、耐熱性カルド型高分子気体分離膜の開発、日本鉄鋼協会、仙台(1990).
- 5 . 風間伸吾、住山芳行、松崎裕志、岡部和弘、真野弘、原谷賢治、神沢千代志、カルドポリマー膜の CO₂

- 分離性能、化学工学会、東京(1992).
6. 風間伸吾、住山芳行、松崎裕志、岡部和弘、真野弘、原谷賢治、神沢千代志、カルドポリマー膜の CO₂ 分離性能 2、化学工学会、鹿児島(1993).
 7. 風間伸吾、カルドポリマーを用いた CO₂ の膜分離、高分子学会機能材料研究会、東京(1993).
 8. 風間伸吾、松崎裕志、平山祐誠、高木健次、岡部和弘、梨本貴裕、柳下宏、原谷賢治、神沢千代志、カルドポリマー膜の CO₂ 分離性能、Japan Polyimide Conference、東京(1993).
 9. 風間伸吾、岡部和弘、中林誠、藤沢映志、平山祐誠、松宮紀文、高木健次、真野弘、原谷賢治、カルド型ポリイミド膜の化学構造と CO₂ 透過性の関係、化学工学会つくば大会、つくば(1994).
 10. 岡部和弘、中林誠、藤沢映志、平山祐誠、風間伸吾、松宮紀文、高木健次、真野弘、原谷賢治、含水ゲル膜による二酸化炭素の分離、化学工学会つくば大会、つくば(1994).
 11. 中林誠、岡部和弘、藤沢映志、平山祐誠、風間伸吾、松宮紀文、高木健次、真野弘、柳下宏、原谷賢治、含水ゲル膜を用いた CO₂ 促進輸送膜の開発、日本膜学会、膜シンポジウム'94、京都(1994).
 12. 岡部和弘、松崎裕志、平山祐誠、風間伸吾、高木健次、真野弘、原谷賢治、二酸化炭素回収用膜分離技術の開発、繊維学会平成 6 年度年次大会、東京(1994).
 13. 高木健治、風間伸吾、平山祐誠、松宮紀文、藤沢映志、中林誠、岡部和弘、真野弘、原谷賢治、高分子中空系膜による CO₂ 分離の基礎特性、化学工学会 60 年回、大阪(1995).
 14. 風間伸吾、田中重利、森本慎一郎、真野弘、丸山忠、八嶋建明、カルド型ポリイミド膜を用いる CO₂ 分離回収技術、分離技術年会 2003 年技術・研究発表会、千葉(2003).
 15. 風間伸吾、全体シンポジウム「環境・エネルギー

問題と膜」温暖化ガス削減技術と膜利用、日本膜学会第26年会、東京(2004).【招待講演】

【講演】

1. 風間伸吾、CO₂分離回収技術の開発、地球環境産業技術動向調査報告会((財)RITE主催)、名古屋国際会議場(2003).
他

【主な特許】

1. 坂下雅雄、坂本哲雄、風間伸吾、原田佳幸、寺本武郎、ポリアミド分離膜、特願昭 62-18237.
2. 風間伸吾、坂下雅雄、原田和明、寺本武郎、ポリイミド分離膜、特願昭 63-15844.
3. 風間伸吾、寺本武郎、金田勉、古川雅也、坂下雅雄、ポリスルホン非対称気体分離膜の製造方法、特願平 1-223089.
4. 風間伸吾、原谷 賢治、エステル置換基を有する気体分離膜、特願平 7-143061.
5. 風間伸吾、山本 博之、佐々木 健了、佐藤 浩史、石戸谷 昌洋、カラーフィルター保護膜用組成物、特願平 11-207782.
他 30 件、出願。