

含ケイ素ポリ(ジフェニルアセチレン)の気体透過性の経時変化 に関する研究

増田俊夫*、矢敷 光浩**、阪口壽一***、橋本 保***、
天谷直之****、実生史朗****

Studies on Time Dependence of the Gas Permeability of a Silicon-Containing Poly(diphenylacetylene)

Toshio Masuda*, Mitsuhiro Yashiki**, Toshikazu Sakaguchi***,
Tamotsu Hashimoto***, Naoyuki Amaya****, and Shiro Mibae****

Abstract: Certain polyacetylenes having spherical substituents are known to exhibit high gas permeability. Poly[1-phenyl-2-(*p*-trimethylsilyl)phenylacetylene] (PTMSDPA) is one of such examples, and its oxygen permeability coefficient (P_{O_2}) has been reported to be about 1500 barrers. Though poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) is known to be most permeable among all the existing polymers, its gas permeability remarkably decreases with time. The purpose of the present study is to elucidate the time dependence of gas permeability of PTMSDPA. The initial values of P_{O_2} and P_{N_2} were determined to be 2200 and 1000 barrers. Further it was clarified that the gas permeability of PTMSDPA hardly changed even after six weeks irrespective of the method of preservation.

Keywords: Substituted Polyacetylene, Poly(diphenylacetylene), Gas Permeability, Gas Separation Membrane, Oxygen-enriching membrane, Time Dependence

1. 緒言

近年、われわれの社会において環境やエネルギーの問題が大きく注目されている。本研究のテーマである高分子気体分離膜はエネルギー分野で役立つ材料として重要視されている。気体分離に用いられる高分子膜は、膜生成の容易さ、良好な透過性と選択性などの長所を有する。

高分子膜の調製方法としてはキャスト法と熔融法がある。キャスト法とは、高分子を溶媒に溶かし、この高分子溶液をシャーレのような底の平らな基板に注ぎ溶媒を除々に蒸発させて高分子膜を得るというものであり、よく用いられる。それに対し、熔融法は高温で分解するのみで熔融しない高分子には適用できない。

種々の高分子の中で、かさ高い置換基をもつポリアセチレンは空気に対する安定性、優れた膜

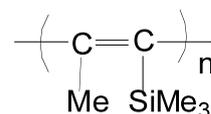
* 環境生命化学科, ** 環境・生命未来工学科, *** 福井大院工, **** 日油(株)

形成能、高い気体透過性などを有し、気体分離膜材料として注目を集めている¹⁻⁴⁾。置換ポリアセチレンの中で最も気体をよく通すポリマーはポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン) [ポリ(TMSP)]である⁵⁾。

ポリ(TMSP)に関する文献の数は、ケミカルアブストラクト検索によれば、現在約350報に達する(原著論文~150報, 特許~200報)⁶⁾。このポリマーには、 TaCl_5 、 NbCl_5 などを触媒とする1-トリメチルシリル-1-プロピンの重合により得られる。

タンタルおよびニオブの塩化物および臭化物が高収率で高分子量ポリマーを生成するのに対し、フッ化物やヨウ化物は有効な触媒とはならない。2成分触媒である TaCl_5 - Ph_3Bi を用いるとより高分子量(~400万)のポリマー得られ、また触媒として NbCl_5 を用いてアニソール溶媒中で重合を行うと分子量分布の狭いポリマーが生成する。出発モノマーのケイ素上のメチル基はその一つをエチル、フェニルなどに置換してもポリマーが得られるが、三重結合に直接置換したメチル基は他の基に置き換えられると立体障害のため重合しなくなる。

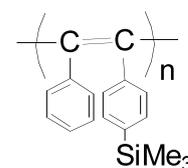
ポリ(TMSP)の分子量は数十万~数百万と非常に高くなり、むしろオリゴマーなど低分子量生成物を得るのは困難である。IRおよびNMRスペクトルによれば、ポリマー構造は異性化したものではなく、通常の前-尾構造を有し、シス、トランスの混合物である。このポリマーは無色の固体であり、トルエン($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、クロロホルム(CHCl_3)、テトラヒドロフラン(THF)など種々の溶媒に可溶で、粘稠な溶液となり、キャスト法により丈夫な膜を生成する。力学的特性としては、ヤング率630 MPa、破壊伸び73%、引っ張り強度400 MPaであり、動的粘弾性実験(-150~200℃)によればガラス転移温度は200℃以上である。X線回折によればこのポリマーは無定形であり、常温でガラス状態を取っている。TGA(熱重量分析)や熱処理による分子量変化の結果によると空气中100℃以下では比較的安定であり、空气中室温で長期間安定である。比電導度は $1 \times 10^{-17} \text{ S cm}^{-1}$ であり、ポリスチレンなどに近い電気絶縁体である。



ポリ(TMSP)

ポリ(TMSP)についてよく気体を通すポリマーとして、ポリ[1-(*p*-トリメチルシリルフェニル)-2-フェニルアセチレン] (PTMSDPA)^{7,8)}が知られている。

置換アセチレン類の中でジフェニルアセチレン(DPA)の重合は、五塩化タンタルとテトラブチルスズの混合物を触媒として用いると、高収率で進行する。得られたポリジフェニルアセチレン(PDPA)は、通常、空気下で500℃程度まで分解せず、高い熱安定性を有している。しかし、いずれの溶媒にも不溶なため、キャスト法により膜を調製することはできない。DPAモノマーの片方のフェニル基にかさ高い置換基を導入すると、ポリマーの表面積が増加することが仮定された。そこで、トリメチルシリル基を有するモノマーを用いてPTMSDPAが合成された。このモノマーは予想通り種々の溶媒に可溶で100万以上の高い分子量を有していることが分かった。キャスト法により製膜が可能であった。



PTMSDPA

トリメチルシリル基という球状の置換基をフェニル基のパラ位に有するPTMSDPAの酸素透過係数は非常に高い値を示す。一方、鎖状アルキル基や非常にかさ高い置換基などを有するPDPA

の酸素透過係数ははるかに小さく、置換基の形状やかさ高さが気体透過性に対して重要な役割を果たすことが明らかである。PTMSDPA のようなトリメチルシリル基を含有する二置換アセチレンのポリマーは、室温ではガラス状にもかかわらず種々の気体に対して非常に高い透過性を示すという特徴を示す。PTMSDPA は、大きな酸素透過係数と高い熱安定性を示すため、酸素富化膜材料として実際に使用され、酸素富化モジュール付エアロビックバイクやジェットバブルバスとして実用化されている。

図 1 ポリマーサンプル

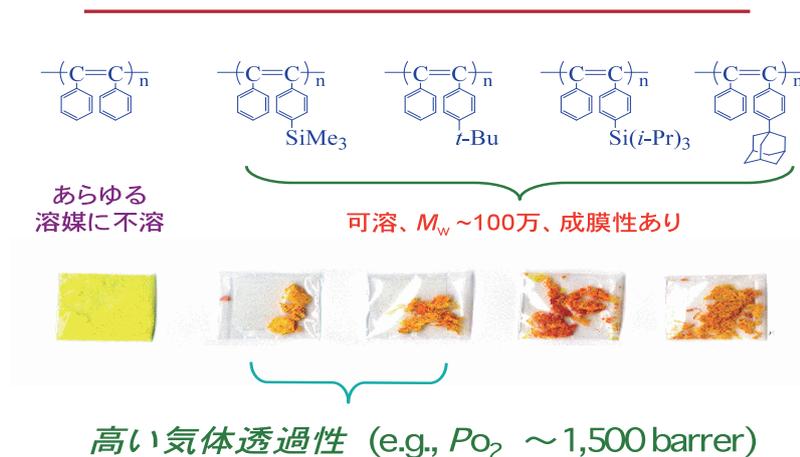


図 1 にポリマーサンプルの概観などを示す。PDPA と PTMSDPA のサンプルの色はそれぞれ黄色、オレンジである。また、PDPA 以外の 4 つのポリマーは片方のベンゼン環に球状のかさ高い置換基をもつので、高い気体透過性を示す。特に PTMSDPA と *t*-Bu 基をもつものは酸素透過係数が 1,500 barrer と非常に高い気体透過性を示す。

より最近の高気体透過性置換ポリアセチレンの結果として、数種のテトラメチルインダン基を有するジフェニルアセチレン誘導体が、他のジフェニルアセチレン誘導体と同様 TaCl_5 -*n*- Bu_4Sn を触媒として高収率で分子量 100 万程度の高重合体を生成することが明らかにされている⁹⁾。生成ポリマーはトルエンなどの通常の有機溶媒に可溶で、キャスト法により自立膜を生成する。空気中での熱重量損失開始温度は 400 °C 以上で、高い熱安定性を有することが分かる。これらのインダン含有ポリマーは、ポリ(TMSP)や PTMSDPA と異なりかさ高い球状置換基を有しないにも拘わらず、ポリ(TMSP)と同程度の高い酸素透過性を示すことが見出されている。たとえば、**1a** の P_{O_2} は 14,400 barrer であり、さらに **1b** と **1c** の酸素透過係数はそれぞれ 17,900 barrer, 18,700 barrer に達する (図 2)。これらの

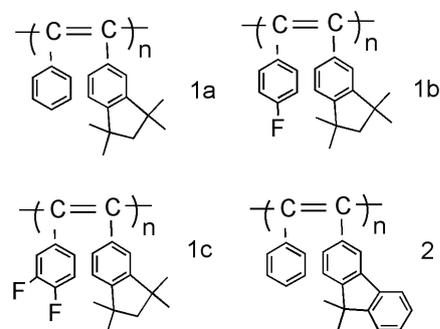


図 2 新規高気体透過性置換ポリアセチレン

ポリマー中のメチル基はインダンの平面からはずれており、これが高気体透過性を誘起する分子スケールポイドを生み出していると考えられる。さらに、9,9-ジメチルフルオレンを有するポリ(ジフェニルアセチレン) (2) が合成され、4,800 barrer というかなり高い酸素透過性を示すことが見出されている¹⁰⁾。

本研究では、高気体透過性ポリマーである PTMSDPA の気体透過挙動についてまず調査する。さらに、PTMSDPA の膜を実際に調製し、その酸素透過性を測定する。そして得られた結果について考察する。

2. 実験

2.1 高分子膜の調製

高分子膜の調製は、試料高分子と溶媒のトルエン (30 mL) を計りとり溶液を作製し、水平に保った底の平らなシャーレに移し、トルエンを徐々に蒸発させて行った。

高分子膜の調製の実験手順を次に示す。

- 1) 最初にポリマーサンプルである PTMSDPA の量と溶媒のトルエンの量を設定した。(本研究ではポリマー300 mg、トルエン 30 mL に設定)
- 2) ポリマーサンプルを設定量秤量し、秤量したサンプルとトルエン 30 mL をサンプル瓶に入れ、マグネティックスターラーで攪拌した。
- 3) 約 1 日攪拌し、均一な溶液になったことを確認したのち、サンプル溶液を平底型シャーレに移し、溶媒が蒸発するまで水平な板上で 4~5 日放置した。
- 4) サンプルから溶媒が完全に蒸発したことを確認したのち、メタノールを加えた。少し放置しておくとしシャーレから膜の一部が剥れた。ピンセットでその部分をつかんで破れないように静かに剥した。
- 5) 装置のセルのサイズに合わせて、サンプルを円形状にはさみでカットした。
- 6) 膜をメタノールに一晩以上浸漬した。その後、膜を 1 日風乾した。
- 7) 一定の半径の円形状のサンプル膜の中心上下左右の膜厚を測定し、その平均値を膜厚とした。
- 8) 膜 No.10 はポリエチレン製の袋に、膜 No.11 は濾紙にはさみ保存した。
- 9) 6 週間測定を続けた後、膜をメタノールに再度一晩浸漬した。その後、膜を 1 日風乾した。
- 10) 膜の中心上下左右の膜厚を測定し、その平均値を膜厚とした。気体透過性を、風乾直後と 1 週間後の 2 回測定した。

2.2 酸素および窒素透過係数の測定

図 3 に、「気体透過率測定システム」を示す(“ ”内はバルブ名)。以下に操作手順を述べる。

- 1) 測定する膜を直径 39mm に切断し、膜厚をマイクロメーターを使って測る。
- 2) 上蓋を開け、試料にパッキンをのせ、上蓋を閉める。
- 3) すべてのバルブが閉じているか確認したあと真空ポンプのスイッチをいれる。
- 4) “真空ポンプ ①”を開ける。

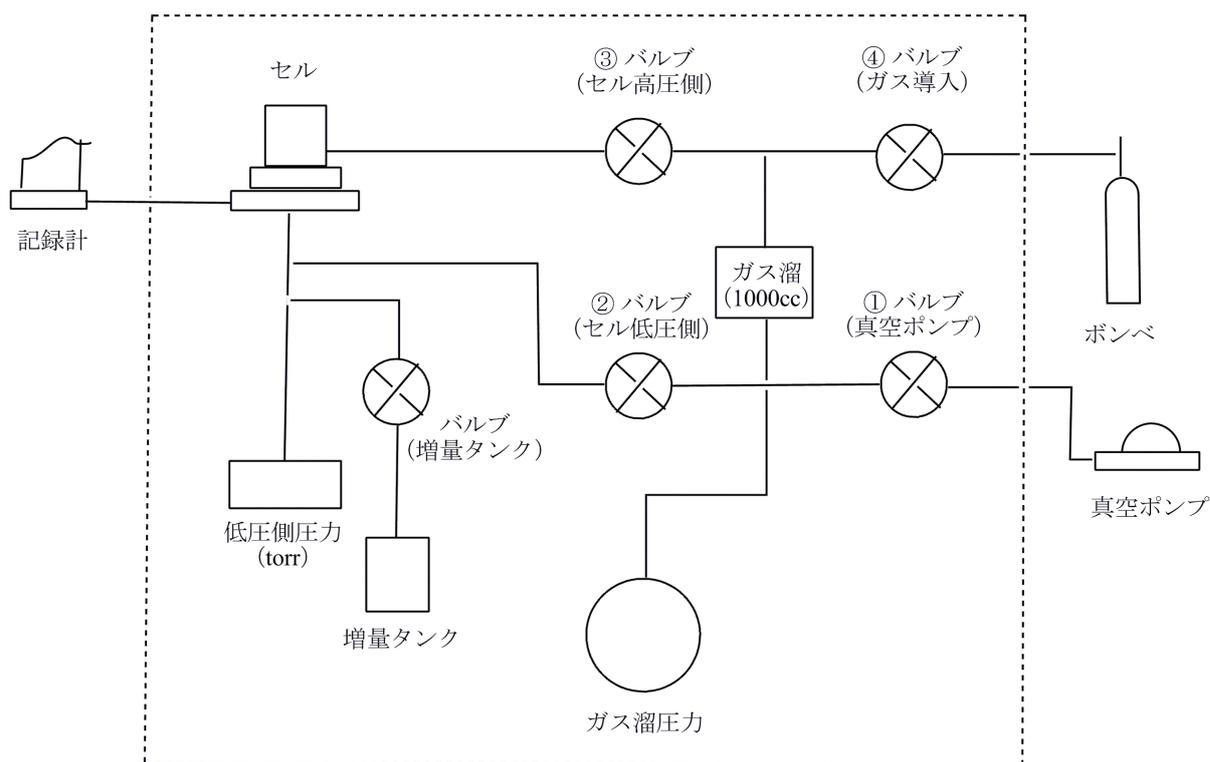


図3. 気体透過率測定システム

- 5) “セル低圧側 ②”を開け、低圧側圧力 約 0.5 torr になるまで引く。
- 6) “セル高圧側 ③”を開け、低圧側圧力 約 0.2 torr になるまで引く。
- 7) “セル高圧側 ③”を閉じる。
- 8) “セル低圧側 ②”を閉じる。
- 9) “ガス導入 ④”を開け、ガスボンベの減圧弁の部分まで排気する。
- 10) “真空ポンプ ①”を閉じ、ガスボンベの減圧弁を開けてガス溜圧力がおよそ 0 になるまでゆっくりとガスを入れてガス溜内を置換する。
- 11) さらにもう一度(9)、(10)を繰り返すが、今度はガス溜圧力が 0 より少し(1目盛り程度)高くなるようにする。
- 12) “ガス導入 ④”を閉じる。
- 13) レコーダーのレンジ(1 V/cm)・チャートスピード(通常 6 cm/min)・[Vernier は右回りで止まる所]に設定し、チャートをしばらく走らせる。
- 14) “セル高圧側 ③”を開け、測定開始。
- 15) 測定終了後は“セル高圧側 ③”を閉じ、チャートをとめる。
- 16) さらに測定を続ける場合は(3)にもどる。
- 17) 膜を取り出す場合は “セル高圧側 ③”、“セル低圧側 ②”の順で開けた後に取り出す。

3. 結果と考察

3.1 PTMSDPA 膜の調製

これまで、11回膜の調製を試み、そのうち自立膜を7枚作ることに成功した。残りの4枚の膜については、膜作製中に亀裂が入り、十分な広さのある膜が得られなかった。その原因としては、溶液をキャストしたのち長時間放置しすぎたために非常に固い膜が生成したことなどが考えられる。非常に固い膜にメタノールを加えると、一気に部分的な膨潤が起こると推定される。

表 1. 膜厚の測定

	膜厚 (μm)			
	膜 No.10	膜 No.11	膜 No.10 (二回目)	膜 No.11 (二回目)
中心	205	169	216	201
上	212	190	197	180
下	170	154	176	194
左	173	159	202	176
右	222	163	198	163
平均	196	167	198	183

得られた膜7枚のうち、面積が広く外見から膜の均一性の高い2枚（膜 No.10,11）の膜について膜厚測定を行った。測定は膜の中心および周辺4ヶ所で行い、その平均値を求めた。結果を表1に示す。この表から膜 No.10,11 は、中心部および周辺での膜厚のばらつきが非常に小さかった。したがって、これらの膜は特に測定に適しているといえる。1回目の測定は膜の調製乾燥後に行った。2回目の膜厚測定は、6週間後の気体透過率測定後、膜をメタノールに浸漬し乾燥したのち、行った。

3.2 PTMSDPA 膜の酸素透過性(P_{O_2})および窒素透過係数(P_{N_2})の測定

表2に、PTMSDPAの酸素透過係数(P_{O_2})および窒素透過係数(P_{N_2})の測定結果を示す。膜 No.10 はポリエチレン製の袋に、膜 No.11 は濾紙にはさみ保存した。ポリエチレン製の袋に保存した膜 No.10 では空気中の有機蒸気による影響を防ぐことができ、ポリマー構造の緩和の影響のみを観測できることが期待される。一方、濾紙にはさみ保存した膜 No.11 では気体透過性が減少した場合、空気中の有機蒸気による影響とポリマー構造の緩和の影響の両方が含まれていると考えられる。PTMSDPAの室温における酸素透過係数はこれまでに測定されており、約1,500 barrerであることがわかっている^{7,8)}。

この文献値と比較すると、膜 No.10, 11 の膜調製直後の P_{O_2} の測定結果は2,200~2,400 barrerで、いずれもやや大きいと比較的近い値である。 P_{N_2} の膜調製直後の値は1,000~1,200 barrerで P_{O_2} の約半分であった。また、表2でまとめた結果の他に複数枚の膜の透過測定を行った。しかし、測

表 2. PTMSDPA の酸素透過係数(P_{O_2})および窒素透過係数(P_{N_2})の測定結果

No.10									
時間 (週)	0	1	2	3	4	5	6	0*	1*
P_{O_2} (barrer)	2200	2100	2000	2100	2000	2000	2000	2200	2100
P_{N_2} (barrer)	1000	1100	1200	1200	1000	1000	1000	1200	990
P_{O_2} / P_{N_2}	2.2	1.9	1.7	1.8	2.0	2.0	2.0	1.8	2.1
No.11									
時間 (週)	0	1	2	3	4	5	6	0*	1*
P_{O_2} (barrer)	2400	2200	2300	2100	2000	2200	2200	2400	2300
P_{N_2} (barrer)	1200	1300	1200	1000	1100	1100	1000	1300	1100
P_{O_2} / P_{N_2}	2.0	1.7	1.9	2.1	1.8	2.0	2.2	1.8	2.1

* 膜をメタノールに浸漬し乾燥した後再測定を開始したもの

定開始時に一気に気体が透過してしまった。これは、外見上セルは密閉されているが、実際には膜に非常に小さな穴があるか、または膜と装置の蓋の間に僅かながら隙間が存在していたため、酸素および窒素が漏れて透過したと考えられる。

表 2 の結果を、経時変化が分りやすいように、次ページの図 4 に図の形で示した。これらの膜の P_{O_2} の経時変化は保存方法によらず、おおよそ 10~20% の減少であり、気体透過性の時間による低下は小さいことが分かった。この結果は、ポリ (TMSP) の気体透過性が時間とともに大きく低下することと大きな違いがあることを示しており、興味深い。酸素と窒素の透過係数の比 (P_{O_2}/P_{N_2}) は 1.7~2.2 であり、酸素のほうが約 2 倍透過しやすいことが明らかになった。

測定を 6 週間連続して行った後、メタノールに膜を浸漬して乾燥して膜を再調製した。その結果、酸素および窒素の透過性は元の値に近い値を示した (図 5)。これは、PTMSDPA 膜が時間と共に緻密化し分子スケールのボイドが減少したのちメタノール処理によりボイドが再生したためと推定される。このような傾向は、ポリ (TMSP) ですでに認められている。⁴⁾

4. まとめ

今後、さまざまな物質の分離に優れた高分子膜がますます求められるようになる。本稿で紹介した置換ポリアセチレン類は非常に高い気体透過性を示すという特徴を有しており、気体分離膜材料として有望である。また、高分子膜作製、モジュール化技術などがさらに発展し、近い将来、混合気体の分離において高分子膜分離が主流になることを期待したい。

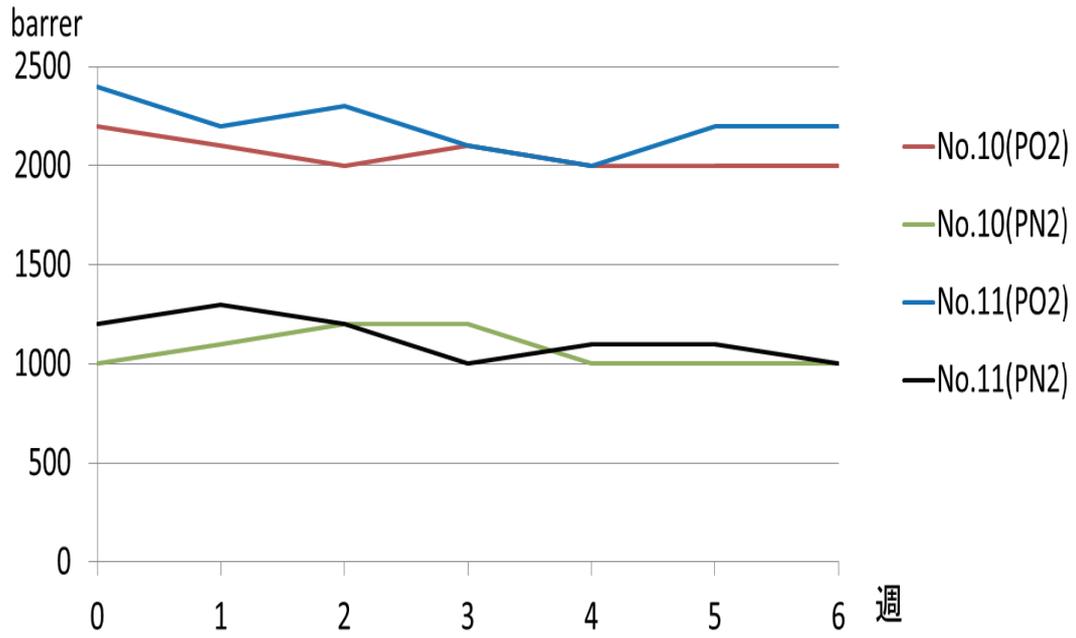


図4. PTMSDPA の酸素透過係数(P_{O_2}) および窒素透過係数 (P_{N_2})の経時変化

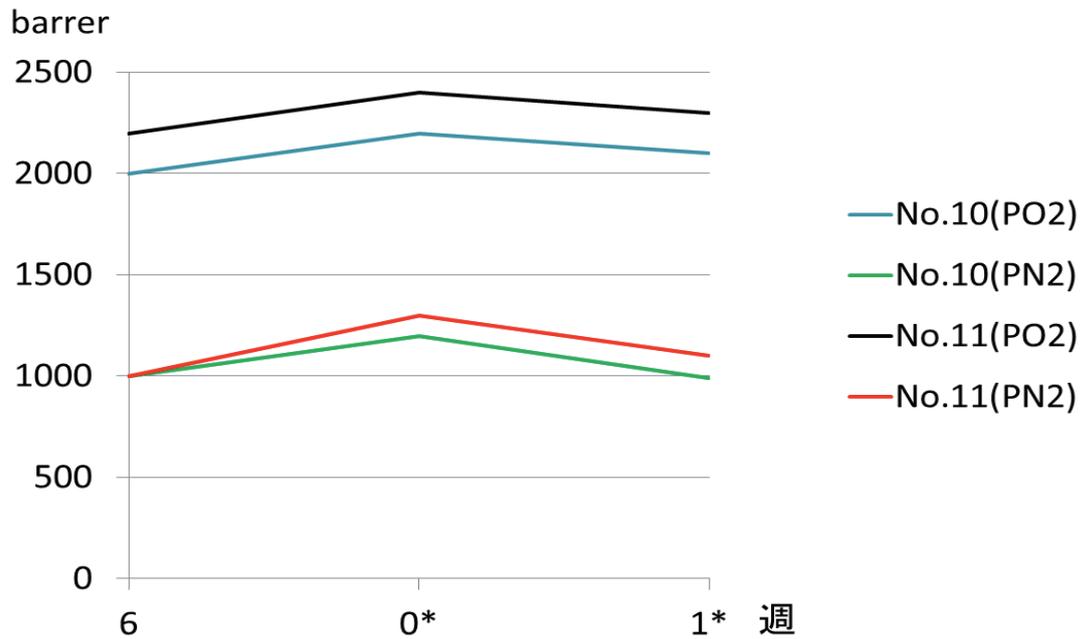


図5. メタノール処理後の PTMSDPA の酸素透過係数(P_{O_2}) および窒素透過係数(P_{N_2})

引用文献

- 1) Nagai, K.; Lee, Y.-M.; Masuda, T. In *Macromolecular Engineering*; Matyjaszewsky, K., Gnanou, Y.; Leibler, L. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007, Part 4, Chapter 19.
- 2) Masuda, T.; Nagai, K. In *Materials Science of Membranes*; Yampolskii, Yu., Pinnau, I., Freeman, B. D., Eds.; Wiley: Chichester, U.K, 2006, Chapter 8.
- 3) 増田俊夫、「膜 MEMBRANE」 **2001**, 26, 171-178.
- 4) 増田俊夫、阪口壽一「未来材料」 **2006**, 6, 27-28.
- 5) Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T.; Takada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7473-7474.
- 6) Nagai, K.; Masuda, T.; Nakagawa, T.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 721-798.
- 7) Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8548-8549.
- 8) Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1992**, 25, 5816-5820.
- 9) Hu, Y.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Freeman, B. D.; Masuda, T. *Macromolecules*, **2008**, 41, 8525-8532.
- 10) Fukui, A.; Hattori, K.; Hu, Y.; Shiotsuki, M.; Sanda, F.; Masuda, T. *Polymer*, **2009**, 50, 4159-4165.

(平成 24 年 3 月 31 日受理)