

# ポリアミドイミド／ポリジメチルシロキサングラフト共重合体の合成と パーベーパーレーション分離特性におけるシリカライト含有の効果

杉山 剛史<sup>\*1</sup>・長瀬 裕<sup>\*2</sup>・秋山 映一<sup>\*3</sup>・伊藤 仁士<sup>\*3</sup>

## Synthesis of Poly(amide-imide)/Polydimethylsiloxane Graft Copolymer and the Effect of Mixing with Silicalite on the Pervaporation Property

by

Tsuyoshi SUGIYAMA<sup>\*1</sup>, Yu NAGASE<sup>\*2</sup>, Eiichi AKIYAMA<sup>\*3</sup> and Hitoshi ITO<sup>\*3</sup>

(Received on March 31, 2004 & accepted on May 26, 2004)

### Abstract

The synthesis of a polydimethylsiloxane-grafted poly(amide-imide) (PAI-g-PDMS) copolymer was carried out by the polycondensation of a diamino-terminated PDMS macromonomer with trimellitic dianhydride chloride followed by chemical imidation. The copolymer membrane and the hybrid membrane with silicalite were prepared by a solvent casting method using NMP solutions, and the pervaporation properties of these membranes were evaluated. These membranes were found to exhibit the organic-permselectivity in the pervaporation of aqueous alcohols and acetone solutions, and the selectivity of PAI-g-PDMS membranes increased with an increase of PDMS content. In addition, the PAI-g-PDMS/silicalite hybrid membrane exhibited the higher organic-permselectivity than the PAI-g-PDMS membrane. Therefore, such a hybrid membrane is expected to be a highly selective and durable pervaporation membrane.

**Keywords:** Poly(amide-imide), Polydimethylsiloxane, Graft copolymer, Silicalite, Hybrid membrane, Pervaporation

## 1. 緒 言

パーベーパーレーション(pervaporation, PV)法は、浸透(permeation)と気化(evaporation)の2つの過程から成り、有機物水溶液、共沸混合物、有機溶媒や水に溶解している熱に弱い生理活性物質などの液体混合物を効果的に分離できる膜分離手段である。1961年にBinningらが初めてPV法を石油工業の分野での分離・濃縮という応用面に目を付けて工業化の検討を行ったのを契機に、PV法が大きな可能性をもつ膜分離技術として注目されるようになった<sup>1,2)</sup>。現在、バイオマス発酵分野でのアルコール精製や産業排水から有害な有機成分の除去などを目的とした膜材料の研究が多く行なわれている。一般の高分子膜で有機物水溶液の分離を行う場合、混合液中の水の分子サイズが有機物よりも小さいため膜内の水の拡散係数が高まる結果、水が優先的に透過する。しかしながら、廃水処理などにPV法

を利用する際には少ない成分を透過分離する方が有利なため、有機物選択性を示す膜材料が求められる。高分子膜が有機物選択性を示すには、水と有機物の拡散係数の差を極力小さくして膜表面の疎水性を高めるような高分子構造が必要となる。有機物選択性を示す高分子材料として、ポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)(PTMSP)<sup>3,4)</sup>とポリジメチルシロキサン(PDMS)<sup>5,6)</sup>が知られている。PTMSP膜は、剛直な分子鎖のため高分子鎖の緩和現象により時間の経過と共に透過性が低下するという問題点がある<sup>7)</sup>。これに対してPDMS膜は、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が-120℃と低くゴム状ポリマーであるため分子鎖が柔らかく、安定な高透過性を示すものの架橋膜であるため数μm以下の薄膜化は困難である。そこで、PDMSを種々のポリマーと共重合化することによりその問題点を解決する工夫がなされている。当研究室では、薄膜化が可能な加工性を併せ持ち耐久性に優れたPV膜材料を目指して、芳香族ポリマーを主鎖構造にもち側鎖にPDMSを有する各種グラフト共重合体の合成を行っている<sup>8-11)</sup>。その一例として、主鎖骨格がポリイミドからなり側鎖がPDMSからなるグラフト共重合体膜が、アルコールやアセトン、ジクロロメタンなどの有機物水溶液の分離において極めて高い有機物選択透過性を示し、充分な膜の耐久性を併せ持つこ

\*1 工学研究科工業化学専攻博士前期課程

\*2 工学部応用化学科教授

\*3 (株)荏原総合研究所化学研究室

とを報告している<sup>11)</sup>。

一方、高分子膜以外に無機材料を主とした膜材料の研究が行なわれている。無機材料として使用されるシリカライトは、分子ふるいとして知られているゼオライトの一種であり約0.6nmの固有の細孔を持ち、この細孔内は高い疎水性を示す<sup>12,13)</sup>。また、この細孔は種々のアルコールとの親和性が高く、シリカライト膜を用いて高分子膜を超えるアルコール選択性を示す結果が報告されている<sup>14,15)</sup>。Dongらは、PDMSにシリカライトを導入した複合膜を作成してPV法によるアルコール水溶液の分離を行ったところ、極めて高い分離係数を示すことを報告している<sup>16)</sup>。しかしながら、シリカライト膜は高い選択性を示すが、PDMSに比べ透過性が低く、膜をチューブ状、スパイラル状などの実用的なモジュールの形態に作成する事は不可能であるという問題点がある。

本研究では、耐久性、耐溶剤性、耐熱性に優れた芳香族ポリアミドイミド (PAI) を主鎖骨格とし、有機物選択透過性に優れたPDMSを側鎖に有する耐久性に優れた新規のグラフト共重合体の合成を試みた。さらに、その膜の選択性を高める目的で、疎水性ゼオライトとして知られるシリカライトを混入させた有機-無機ハイブリッド膜を作成し、シリカライトの混入がPV法による膜の有機物選択透過性にどのような影響を与えるかについて検討した。

## 2. 実験

### 2.1 片末端にヒドロシル基を有するポリジメチルシロキサン (H-PDMS) の合成

アルゴンガス雰囲気下、トリメチルシラノール(6.25ml, 56.2 mmol)を乾燥テトラヒドロフラン(THF, 50ml)に溶解させ、その溶液にブチリチウム(35.1ml, 56.2mmol)を加え、0℃で30分間反応させた。その後、ヘキサメチルトリシロキサン(D<sub>3</sub>, 50.5 g, 225 mmol)を乾燥THF(150ml)に溶解した溶液を加え、さらに室温で4時間反応させた。その後、反応溶液にジメチルクロロシラン(12.4ml, 112ml)を加えて室温で1.5時間反応させ、重合反応を停止させた。溶媒を減圧下留去した後、析出したリチウム塩を濾別し、さらに減圧下150℃で3時間過熱攪拌して低沸点留分を除去したところ、H-PDMS(42.3g)を無色透明の液体として得た。(収率：71.9%、平均重合度：13.5)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, s), 0.11 (6H, m), 4.63 (1H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 2963 (C-H), 2127 (Si-H), 1261 (Si-C), 1028 (Si-O-Si), 800 (Si-C), 689.

また、上記の反応において、トリメチルシラノールとD<sub>3</sub>のモル比を変えることにより平均重合度の異なるH-PDMSをそれぞれ合成した。(Table 1 参照)

### 2.2 3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジルアルコール (1) の合成

3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール(5.00g, 35.7mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF, 250ml)に溶解し、得られた溶液に炭酸カリウム(10.0g, 72.4mmol)および4-フルオロニトロベンゼン(11.0g, 78.0mmol)を加え100℃で6時間攪拌した。次に、反応溶液を蒸留水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、

有機相から溶媒を留去した。再結晶(クロロホルム/ヘキサン)による精製を行ったところ、化合物1(10.5g)を黄土色の固体として得た。(収率：77.0%)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 4.47 (2H, d, J=5.86Hz), 5.34 (1H, t, J=5.74Hz), 6.88 (1H, s), 6.95 (2H, s), 7.17 (4H, m), 6.95 (2H, s).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3518 (O-H), 3107, 3076 (C-H), 1578, 1506, 1487 (C=C), 1342 (NO<sub>2</sub>), 1223 (C-O-C), 1032, 847.

### 2.3 3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジルアリルエーテル (2) の合成

化合物1(5.00g, 13.1mmol)をTHF(25ml)に溶解し、この溶液にヨウ化テトラブチルアンモニウム(0.48g, 1.31mmol)、臭化アリル(15.8g, 131mmol)、水酸化ナトリウム水溶液(2.1g/5 ml)を加え室温で一昼夜攪拌した。次に、反応溶液を蒸留水に注ぎ込みクロロホルムで抽出した後、有機相を回収し無水硫酸ナトリウムで脱水した。クロロホルム/ヘキサン(1/20 vol.)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したところ、化合物2(4.87g)を黄色固体として得た。(収率：93.0%)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 4.08 (2H, m), 4.58 (2H, s), 5.22 (2H, m), 5.95 (1H, m), 8.32 (4H, m), 7.09 (1H, s), 7.10 (2H, s), 7.28 (4H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 3086, 2835 (ar. C-H), 1605, 1580 (C=C), 1344 (NO<sub>2</sub>), 1236 (C-O-C), 1165, 1117, 845, 750.

### 2.4 片末端に3,5-ビス(4-ニトロフェニルオキシ)ベンジル基を有するPDMS (3) の合成

アルゴンガス雰囲気下、化合物2(2.00g, 5.23mmol)とH-PDMS(5.62g, 5.23mmol)を乾燥トルエン(5.2ml)に溶解し、その溶液に5%-白金カーボン粉末(0.39g, 0.10mmol)を加え、80℃で一昼夜攪拌した。次に、セライトを通して白金カーボン粉末を濾別し、酢酸エチル/ヘキサン(1/30vol.)を展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製したところ、化合物3(5.97g)を粘性のある黄色液体として得た。(収率：76.4%)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, m), 0.47 (2H, m), 1.56 (2H, m), 3.41 (2H, t, J=3.48Hz), 4.43 (2H, s), 6.65 (1H, t, J=2.20Hz), 6.90 (2H, d, J=2.19Hz), 7.00 (4H, m), 8.16 (4H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat, cm<sup>-1</sup>): 2963, 2905, 2875 (ar. C-H), 1521, 1344 (NO<sub>2</sub>), 1448, 1412 (Si-C), 1254 (Ph-O-C), 1015 (Si-O-Si), 787 (Si-C), 687.

### 2.5 片末端に3,5-ビス(4-アミノフェニルオキシ)ベンジル基を有するPDMS (PDMSマクロモノマー)の合成

化合物3(5.97g, 5.57mmol)をエタノール(30ml)で溶解させ、この溶液に5%-パラジウムカーボン粉末(0.170g, 0.08mmol)を加え、アセトン/ドライアイス浴で冷却して反応容器内を減圧脱気後水素ガスに置換した。次に、反応溶液を室温で一昼夜攪拌した後、セライトを通して白金カーボン粉末を濾別した。濾液から減圧下溶媒を完全に除き、目的とするPDMSマクロモノマー(5.03g)を粘性のある茶褐色液体として得た。(収率：89.3%)

<sup>1</sup>H-NMR,  $\delta$  (400MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm): 0.02 ((6m+3)H, s), 0.44 (2H, m), 1.53 (2H, m), 3.30 (2H, t, J=6.84Hz), 4.28 (2H, s), 6.37 (1H, t, J=2.20Hz), 6.40 (2H, d, J=1.95Hz), 6.57 (4H, m),

6.78 (4H, m).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3369 ( $-\text{NH}_2$ ), 2963, 2873 (ar. C-H), 1261 (C-O-C), 1022 (Si-O-Si), 800 (Si-C).

## 2.6 ポリアミドイミド/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体(PAI-*g*-PDMS)の合成

上記の手順で得られた PDMS マクロモノマー(4.00g, 2.80 mmol)とトリメリット酸無水物クロリド(0.590g, 2.80mmol)を100ml ナスフラスコに入れ、アセトン/ドライアイス浴で冷却して系内を脱気した後アルゴン置換した。この容器に、無水 *N*-メチル-2-ピロリジノン(NMP, 8.0ml)を加え、徐々に昇温して溶媒を融解させながら室温で 4 時間攪拌した。次に、無水酢酸(0.530ml, 5.60mmol)とトリエチルアミン(0.780ml, 5.60mmol)を加え、さらに 80℃で 2 時間反応させた。反応終了後、反応液を過剰のメタノール中に注ぎ込み PAI-*g*-PDMS(3.25g)を黄色固体として得た。(収率: 74.2%)

$^1\text{H-NMR}$ ,  $\delta$  (400MHz, DMSO- $d_6$ , ppm): 0.02 (m, Si-CH<sub>3</sub>), 0.50 (m, -CH<sub>2</sub>-), 1.54 (m, -CH<sub>2</sub>-), 2.76 (m, -CH<sub>2</sub>-), 4.42 (m, -CH<sub>2</sub>-), 6.58 (m, -Ph-), 6.71 (m, -Ph-), 7.01 (m, -Ph-), 7.43 (m, -Ph-), 7.82 (m, -Ph-), 8.19 (m, -Ph-), 8.40 (m, -Ph-), 10.5 (s, NH).

IR,  $\nu$  (KBr, neat,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2963, 2907, 2874, 1724, 1508, 1452, 1385, 1261, 1225, 1169, 1096, 1022, 800.

## 2.7 シリカライトの合成

文献既知の方法<sup>12)</sup>に従い、以下の手順でシリカライト(MFI)を合成した。水酸化ナトリウム 0.83g およびテトラプロピルアンモニウムブロマイド 5.50g を蒸留水 268ml に溶解し、その溶液にコロイダルシリカ (カタロイド SI-30, 触媒化成製, SiO<sub>2</sub> = 30wt%) 41.3g を加え室温で 24 時間攪拌した。その後、混合物をオートクレーブに移し、175℃で 120 時間水熱合成を行った。室温まで冷却後、ろ過により生成した結晶を回収し、蒸留水にて中性になるまで洗浄した。その後、電気炉内で 600℃にて 48 時間加熱処理を行い、シリカライト(MFI)12.3g を白色粉末として得た。化合物の同定はX線回折測定にて行った。

## 2.8 キャラクタリゼーション

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは、日本電子 (株) 製 NM-TH5SK 400MHz FT-NMR を用い、標準物質としてテトラメチルシランを加え測定した。赤外吸収(IR)スペクトルは、島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR-8400 を用いて測定した。ポリマーの分子量は、東ソー (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) システム (ポンプ: CCPD、カラム: TSK gels Multipore HXL-M x 3 本、カラムオープン: CO-8010、示差屈折率計: RI-8010) を用い、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として 40℃にて測定した。なお、分子量の基準物質として標準ポリスチレンを用いた。膜表面および膜断面の観察は、日本電子 (株) 製 JSM-5800-LV 走査型電子顕微鏡を用いて行った。

## 2.9 溶媒キャスト法による高分子膜および複合膜の作製

得られたグラフト共重合体(1.2g)を NMP10ml に溶解し、その溶液を水平に置いた 10cm 四方のテフロンシート上に流延し、100℃にてゆっくりと溶媒を蒸発させて高分子膜を作製した。

得られた膜をテフロンシートから剥がし、さらに真空中 200℃にて熱処理を行った。(膜厚: 210  $\mu\text{m}$ )

複合膜については、グラフト共重合体(1.2g)を NMP10ml に溶解させた溶液を水平に置いた 10cm 四方のテフロンシート上に流延し、その上にシリカライト(0.5g)を均一にふりかけてから 100℃で溶媒を蒸発させることにより作製した。また、この場合も、得られた複合膜を真空中 200℃で熱処理を行った。

(膜厚: 399  $\mu\text{m}$ 、シリカライト含有量: 28.3 wt.%)

## 2.10 パーバレーション測定

上記の方法で得られた膜をそれぞれ直径 6.5cm の円形に切り取り、ソクバリカセイキ (株) 製 PV 測定装置の透過セル (透過面積: 28.3cm<sup>2</sup>) に挟み込み、この透過セルを 50℃に保ったウオーターバス内に設置した。膜の上部に有機物水溶液を循環させ、膜の反対側を真空ポンプで減圧することによって、減圧側に生じる蒸気を液体窒素で冷却させてトラップ管内に凝縮させ回収した。次に、透過液の重量を測定して、以下に示す計算式から透過流束(*J*)および透過係数(*P*)を算出した。また、透過液及び供給液の濃度はガスクロマトグラフィー (島津製作所製 GC-14B、カラム: Thermon-1000 5% Sunpack-A、キャリアーガス: ヘリウム) を用いて測定し、膜の分離係数( $\alpha$ )は以下の計算式から求めた。

透過流量  $J$  ( $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ):  $J = W/(A \cdot t)$

*W*: 透過液の重量、*A*: 膜の透過面積、*t*: 測定時間

透過係数  $P$  ( $\text{kg m m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ):  $P = (W \cdot L)/(A \cdot t)$

*W*: 透過液の重量、*L*: 膜厚、*A*: 膜の透過面積、*t*: 測定時間

分離係数  $\alpha$ :  $\alpha = (X_{\text{org}}/X_{\text{wat}})/(Y_{\text{org}}/Y_{\text{wat}})$

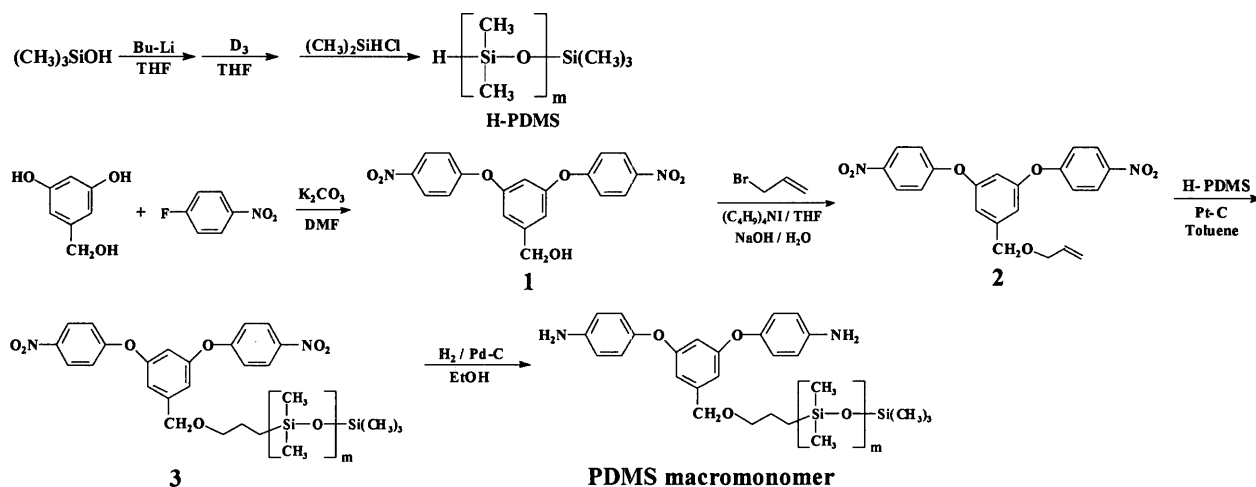
*X<sub>org</sub>*: 透過液中の有機物成分の重量分率、*X<sub>wat</sub>*: 透過液中の水成分の重量分率、*Y<sub>org</sub>*: 供給液中の有機物成分の重量分率、*Y<sub>wat</sub>*: 供給液中の水成分の重量分率

# 3. 結果および考察

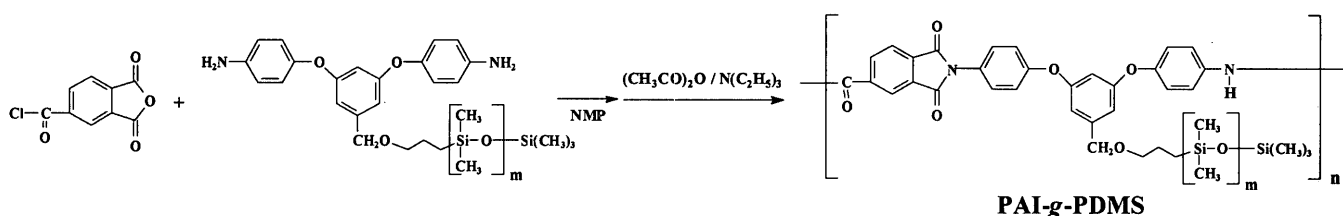
## 3.1 ジアミノ末端を有する PDMS マクロモノマーの合成

PDMS マクロモノマーの合成経路を Scheme 1 に示す。原料となる H-PDMS は、トリメチルシラノールとブチルリチウムとの反応で生じるトリメチルシラノレートアニオンを開始剤としてヘキサメチルトリシロキサン(D<sub>3</sub>)の開環重合を行い、ジメチルクロシランで反応を停止することにより得られた。H-PDMS の合成結果を Table 1 に示す。この表から判るように、この重合反応でモノマーとなる D<sub>3</sub> とトリメチルシラノールとのモル比を変えることにより、異なる平均重合度を持つ H-PDMS を合成することができた。H-PDMS の平均重合度 *m* の値は  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの PDMS 上のメチルプロトンと、末端のヒドロシリル基上のプロトンの積分値より算出した。しかし、Table 1 に示すように、H-PDMS の平均重合度は理論値よりもやや高い値を示した。これは、反応時にトリメチルシラノール同士の脱水反応が副反応として起きるため、重合に関わるトリメチルシラノールの量が減少したためと考えられる。

一方、Scheme 1 に示すルートに従いジニトロ基を有するアリルエーテル化合物 2 を合成し、2 と H-PDMS とのヒドロシリル化反応により、ジニトロ末端を有する PDMS 化合物 3 を合成した。ヒドロシリル化反応では一般に塩化白金酸が用いられる



Scheme 1 Synthesis of PDMS macromonomer



Scheme 2 Preparation of PDMS-grafted poly(amide-imide).

Table 1 Results of the syntheses of H-PDMS.

| Sample code | Mole ratio of $[D_3]/[(CH_3)_3SiOH]$ | $m^*$ |      |
|-------------|--------------------------------------|-------|------|
|             |                                      | Theo. | Obs. |
| H-PDMS(1)   | 1/1                                  | 4.00  | 6.83 |
| H-PDMS(2)   | 3/1                                  | 10.0  | 10.9 |
| H-PDMS(3)   | 4/1                                  | 13.0  | 13.5 |
| H-PDMS(4)   | 5/1                                  | 16.0  | 20.4 |

\* The theoretical value of the average degree of polymerization ( $m$ ) was calculated from the equation;  $m = 3 \times [D_3]/[(CH_3)_3SiOH] + 1$ , and the observed value of  $m$  was determined on the basis of the  $^1H$ -NMR spectra.

が、化合物 **3** の合成の際に塩化白金酸を用いると一部 PDMS 鎖の切断が副反応として起こり、PDMS 鎖の重合度のばらつきが大きくなることが判った。よって、この反応では白金カーボン粉末を触媒として用いることで、ねらい通りの重合度をもつ

4 種の化合物 **3** を得ることができた。次に、これらの化合物 **3** からパラジウムを触媒とした水素化還元により、それぞれジアミン末端を有する PDMS マクロモノマーを合成した。今回合成したマクロモノマーは、二つのアミノ基がそれぞれベンゼン環の  $p$  位に結合しているため反応性が高く、重縮合反応によるグラフト共重合体の合成に用いられる縮合系マクロモノマーとして利用価値が高いものと考えている。

### 3.2 ポリアミドイミド/ポリジメチルシロキサングラフト共重合体(PAI-g-PDMS)の合成と溶解性

グラフト共重合体の合成ルートを Scheme 2 に示す。重合度の異なる PDMS マクロモノマーとトリメリット酸無水物クロリドをそれぞれ重縮合反応させ、反応系内で続いて化学イミド化を行うことにより 4 種の PAI-g-PDMS を得た。得られた共重合体の合成結果を Table 2 に示す。Table 2 から判るように、得られた共重合体の数平均分子量( $M_n$ )は、PAI-g-PDMS(3)が最も高い値となり約 100,000 を示した。また、これらの共重合体

Table 2 Results of preparations of PAI-g-PDMS by using PDMS macromonomer

| Sample code   | Yield (%) | $m$ of PDMS <sup>a)</sup> | PDMS content <sup>b)</sup> (wt.%) | $M_n \times 10^{-4}$ <sup>b)</sup> | $M_w \times 10^{-4}$ <sup>b)</sup> | $M_w/M_n$ <sup>b)</sup> |
|---------------|-----------|---------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|
| PAI-g-PDMS(1) | 68.9      | 6.83                      | 52.7                              | 2.87                               | 19.1                               | 6.66                    |
| PAI-g-PDMS(2) | 72.4      | 10.9                      | 62.9                              | 1.49                               | 16.7                               | 11.2                    |
| PAI-g-PDMS(3) | 74.2      | 13.5                      | 67.4                              | 10.9                               | 28.6                               | 2.62                    |
| PAI-g-PDMS(4) | 55.6      | 20.4                      | 75.3                              | 1.20                               | 2.01                               | 1.68                    |

a) Average degree of polymerization of PDMS component in PAI-g-PDMS

b) Number-average molecular weight ( $M_n$ ) and weight-average molecular weight ( $M_w$ ) were determined by gel-permeation chromatography using DMF as eluent.

Table 3 Solubility of PAI-*g*-PDMS membranes (1)~(4) in various organic solvents. (○: soluble, △: partially soluble, ×: insoluble)

| MeOH | EtOH | <i>n</i> -PrOH | <i>i</i> -PrOH | <i>n</i> -BuOH | <i>t</i> -BuOH | Acetone | CHCl <sub>3</sub> | Benzene | THF | DMF | DMSO | NMP |
|------|------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|-------------------|---------|-----|-----|------|-----|
| ×    | ×    | ×              | ×              | ×              | ×              | ×       | ○                 | △       | ○   | △   | ×    | ○   |

はいずれも非プロトン系極性溶媒に可溶であり、実験項で述べた溶媒キャスト法により容易に膜を作製することができた。溶媒キャスト時に DMF を溶媒として用いると、膜の強度が弱く割れやひびを生じた。そのため、溶媒を NMP に変え製膜を行ったところ、それぞれの共重合体からしなやかな丈夫な膜を作製できた。製膜後の膜の溶解性を調べた結果を Table 3 に示す。作製した高分子膜はいずれも分離対象となるアルコール系溶媒には不溶であり、非プロトン系極性溶媒には可溶であった。したがって、この共重合体は溶媒キャスト法による製膜が容易で、本研究の目的である分離対象となる有機溶媒に対して耐溶剤性に優れた膜材料となり得る。

### 3.3 パーペーパーレーション結果

以上述べた方法により合成した PAI-*g*-PDMS 膜を用いて、PV 法による各種アルコール化合物の水溶液およびアセトン水溶液の膜透過実験を行った。PAI-*g*-PDMS(1)~(4)から作製した PDMS 鎖長が異なる 4 種の共重合体膜について試みたが、PAI-*g*-PDMS(4) は PDMS 含有率が高いために柔らかく測定に耐える薄膜を作製することが困難であった。よって、PV 透過実験は PAI-*g*-PDMS(1)~(3) の 3 種の共重合体膜について行った。また、アルコール化合物として、それぞれに分子サイズや極性が異なるメタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、プロピルアルコール (*n*-PrOH)、イソプロピルアルコール (*i*-PrOH)、ブチルアルコール (*n*-BuOH) および *tert*-ブチルアルコール (*t*-BuOH) を用い、それらの希薄水溶液の透過分離性の違いを検討した。

PAI-*g*-PDMS(1)~(3)膜の PV 測定の結果から分離係数の値を比較したものを Fig. 1(a)に示す。いずれの共重合体膜も有機物選透過性を示し、その分離係数は PDMS 鎖長が長くなるにつれて高くなる傾向が見られた。よって、PAI-*g*-PDMS(3)膜が最も高い分離性を示すことが判った。すなわち、共重合体の PDMS

鎖長が長くなるにつれて膜表面が疎水性の PDMS 鎖に多く覆われ、膜表面の有機物との親和性が増大するため分離性能が向上すると考えられる。一方、アルコール化合物の構造の違いによる分離係数の大小を比べると、*n*-BuOH > *n*-PrOH > *t*-BuOH > *i*-PrOH > EtOH > MeOH の順となり、炭素鎖が長い直鎖状のアルコール化合物の分離に特に効果的であることが判った。また、アセトン水溶液の分離ではさらに高い分離係数を示しており、PAI-*g*-PDMS 膜は疎水性の高い有機溶媒水溶液の分離に有効であると思われる。

次にシリカライト含有複合膜の PV 測定結果について述べる。複合膜は、最も高い選択性を示した PAI-*g*-PDMS(3)にシリカライトを混入させることにより作製した。複合膜を作製する際に、高分子溶液中でシリカライトの大部分は表面に浮き、結晶化度の高い大きな粒子は一部底に沈むため、膜の片面にシリカライトが偏った膜構造となった。複合膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig. 2 に示す。そこで、PV 測定は、複合膜の表面 (シリカライトが多い面) と裏面 (シリカライトが少ない面) をそれぞれ透過側にして行った。

各種有機物水溶液の分離係数の結果を、高分子単独膜の場合と比較して、Fig. 1(b)に示した。この図から判るように、表面を透過側にした場合、MeOH、EtOH およびアセトンの水溶液では、有機物選択性が高まることが明らかとなった。しかし、PrOH および BuOH 類の水溶液では、逆に選択性が低下する傾向が見られた。シリカライト特有の 0.6nm という細孔は *n*-PrOH の分子サイズと同程度である事が知られており、シリカライト膜の分離係数は *n*-PrOH > EtOH > *i*-PrOH > MeOH の順に増大すると報告されている<sup>12)</sup>。本実験で炭素数 3 以上のアルコールの分離では選択性が複合膜において増大しなかった原因として、*n*-PrOH のシリカライト内の拡散や膜の膨潤などの要因が考えられる。上記に述べたようにシリカライト特有の 0.6nm という細孔は *n*-PrOH の分子サイズと同程度であるため

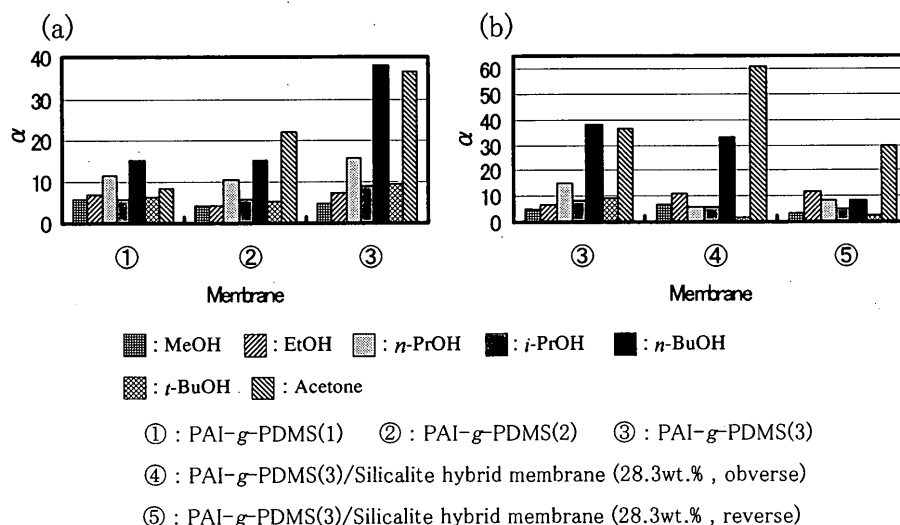
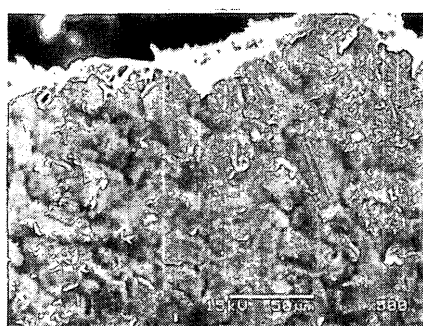
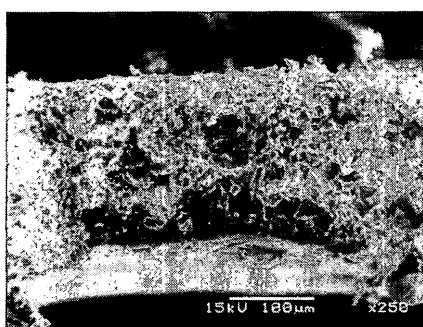


Fig. 1 Comparisons of separation factors in the pervaporation organic liquids/water mixtures through PAI-*g*-PDMS (1)~(3) membranes and PAI-*g*-PDMS/silicalite hybrid membrane.



Partial obverse surface (x 500)



Partial cross section (x 250)

Fig. 2 SEM pictures of PAI-g-PDMS/silicalite hybrid membrane.

細孔内での拡散過程がスムーズにいかず水分子の拡散が *n*-PrOH 分子に追いついてしまう結果、高い選択性が得られなかったのではないかと考えられる。また、今回作製した複合膜のシリカライト含有率 (28.3 wt.%) では、シリカライトの効果が十分に発揮されていないと考えることもできる。一方、複合膜の裏面を透過側にした場合には EtOH 水溶液以外はいずれも選択性が高分子単独膜に比べ低下していることから、このような複合膜ではシリカライトを透過側表面に集中させることで効果的な選択性の向上が発現するものと推察される。いずれにしても、今後シリカライトの含有率の高い複合膜を作製し、その効果を詳細に検討する必要があると考えている。

PAI-g-PDMS(3)膜およびシリカライト/PAI-g-PDMS(3)複合膜(表面、裏面)を用いた各種有機物水溶液の PV 測定結果を Table 4 および 5, 6 にそれぞれ示す。Table 4 から判るように、PAI-g-PDMS(3)膜は、*n*-PrOH、*n*-BuOH、*t*-BuOH およびアセトンの水溶液の分離において 10%程度の希薄有機物水溶液が 60%以上に濃縮されており極めて高い有機物選択透過性を示す。また、Table 4 と Table 5 の結果を比べると、MeOH、EtOH およびアセトンの水溶液の透過においては、高分子単独膜に比べ複合膜の選択性が向上していることが明らかである。また、膜の透過係数 *P* はいずれの有機物水溶液においても複合膜の方が高い値を示している。これは、シリカライトと高分子との界面が透過ルートとなり膜内の拡散係数が増大したためと考えら

Table 4 Results of pervaporations of aqueous organic liquid solutions through PAI-g-PDMS(3) membrane at 50°C. (membrane thickness: 210 μm)

| Organic liquid             | Composition of organic liquid (wt.%) |             | $\alpha^*$ | $J^* \times 10^2$<br>kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> | $P^* \times 10^6$<br>kg m m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------|------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                            | in feed                              | in permeate |            |                                                         |                                                           |
| Methanol                   | 9.89                                 | 34.2        | 4.74       | 2.13                                                    | 4.48                                                      |
| Ethanol                    | 9.44                                 | 43.2        | 7.30       | 2.40                                                    | 5.03                                                      |
| <i>n</i> -Propyl alcohol   | 9.83                                 | 63.1        | 15.7       | 4.08                                                    | 8.56                                                      |
| <i>iso</i> -Propyl alcohol | 10.0                                 | 49.7        | 8.89       | 2.74                                                    | 5.76                                                      |
| <i>n</i> -Butyl alcohol    | 7.08                                 | 74.4        | 38.1       | 8.37                                                    | 17.6                                                      |
| <i>tert</i> -Butyl alcohol | 14.3                                 | 61.3        | 9.49       | 4.59                                                    | 9.63                                                      |
| Acetone                    | 9.13                                 | 78.5        | 36.4       | 6.82                                                    | 14.3                                                      |

\*  $\alpha$ : separation factor, *J*: flux, *P*: permeability coefficient.

Table 5 Results of pervaporations of aqueous organic liquid solutions through the obverse side of silicalite (28.3 wt.%) /PAI-g-PDMS(3) hybrid membrane at 50°C. (membrane thickness: 399 μm)

| Organic liquid             | Composition of organic liquid (wt.%) |             | $\alpha^*$ | $J^* \times 10^2$<br>kg m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> | $P^* \times 10^6$<br>kg m m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------|------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
|                            | in feed                              | in permeate |            |                                                         |                                                           |
| Methanol                   | 9.81                                 | 43.3        | 7.02       | 2.18                                                    | 8.72                                                      |
| Ethanol                    | 9.89                                 | 53.9        | 10.7       | 1.94                                                    | 7.77                                                      |
| <i>n</i> -Propyl alcohol   | 10.1                                 | 40.6        | 6.08       | 4.08                                                    | 16.3                                                      |
| <i>iso</i> -Propyl alcohol | 11.2                                 | 44.9        | 6.46       | 1.66                                                    | 6.64                                                      |
| <i>n</i> -Butyl alcohol    | 7.08                                 | 71.3        | 32.6       | 4.71                                                    | 18.8                                                      |
| <i>tert</i> -Butyl alcohol | 11.9                                 | 34.6        | 3.92       | 2.15                                                    | 8.60                                                      |
| Acetone                    | 6.77                                 | 81.5        | 60.7       | 4.90                                                    | 19.6                                                      |

\*  $\alpha$ : separation factor, *J*: flux, *P*: permeability coefficient.

Table 6 Results of pervaporations of aqueous organic liquid solutions through the reverse side of silicalite (28.3 wt. %)/PAI-g-PDMS(3) hybrid membrane at 50°C. (membrane thickness: 399  $\mu\text{m}$ )

| Organic liquid             | Composition of organic liquid (wt. %) |             | $\alpha^*$ | $J^* \times 10^2$<br>$\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ | $P^* \times 10^6$<br>$\text{kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ |
|----------------------------|---------------------------------------|-------------|------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                            | in feed                               | in permeate |            |                                                      |                                                      |
| Methanol                   | 9.86                                  | 29.7        | 3.86       | 4.09                                                 | 16.3                                                 |
| Ethanol                    | 9.69                                  | 56.0        | 11.9       | 2.07                                                 | 8.27                                                 |
| <i>n</i> -Propyl alcohol   | 10.0                                  | 49.6        | 8.86       | 5.69                                                 | 22.7                                                 |
| <i>iso</i> -Propyl alcohol | 9.68                                  | 35.4        | 5.11       | 2.96                                                 | 11.8                                                 |
| <i>n</i> -Butyl alcohol    | 7.08                                  | 40.0        | 8.75       | 8.20                                                 | 32.7                                                 |
| <i>tert</i> -Butyl alcohol | 12.6                                  | 27.8        | 2.67       | 5.18                                                 | 20.7                                                 |
| Acetone                    | 9.63                                  | 76.1        | 29.9       | 2.93                                                 | 11.7                                                 |

\*  $\alpha$ : separation factor,  $J$ : flux,  $P$ : permeability coefficient.

れる。しかしながら、今回作製した複合膜は高分子単独膜に比べ膜厚が厚くなっているため、今後複合膜における膜厚の影響も検討する必要がある。

一方、Table 6 に示した裏面側での測定では、透過流束、透過係数は表面側より増大したものの、エタノール水溶液以外の分離係数に関しては表面側に比べ低下することが判った。裏面側には結晶化度が大きいシリカライトが分布していると考えられるが、表面側よりシリカライトの密度が小さいため、膜表面に溶解する時、種々の有機溶媒がシリカライトに吸着する事ができずシリカライト密度の高い表面側よりも選択性が低下したのではないかと考えることができる。また裏面側の透過流束の増大は、表面側に比べ膜内のシリカライト密度が大きいため拡散過程での透過性が高まったためと思われる。さらに、シリカライト密度が高い表面側では、シリカライトによる各種有機水溶液の膜表面への吸着過程があるため結果として透過係数が裏面側に比べ低くなったとも考えられる。いずれにしても、このような複合膜においては、膜透過の際の溶解-拡散過程におけるシリカライトの影響が明らかに見受けられる。特に、表面側、裏面側のいずれの場合でもエタノールの選択透過性は高分子単独膜に比べ大幅に向上しているため、その原因は明らかではないが、シリカライトはエタノール水溶液の透過において特異的な働きをしていると思われる。

#### 4. 結 論

以上述べたように、今回合成した PAI-g-PDMS 共重合体は溶媒キャスト法により容易に膜が作製でき、得られる膜は各種アルコールおよびアセトン水溶液の PV 透過において高い有機物選択透過性を示し、さらに多くの有機物水溶液の透過分離に有利な耐溶剤性を併せ持つことが判った。ただし、膜の溶解性の検討結果 (Table 3) から、この膜はアルコール類やアセトンには耐久性を示すものの、クロロホルムやベンゼン、THF などには溶解することが判明した。このような膜を工業廃水からの有害物質の除去などに利用する場合には、より幅広い有機溶媒に耐久性を示す必要があるが、今後このような PDMS-グラフト化共重合体の合成において主鎖構造を変化させることで耐溶剤

性を改善することが可能と考えている。

一方、本研究では PAI-g-PDMS 共重合体にシリカライトを含有させた複合膜の作製を試み、ポリマーマトリックス中にシリカライトを分散させても丈夫な膜が作製できることを示した。このシリカライト含有複合膜は、メタノール、エタノール、アセトンそれぞれの水溶液の PV 透過において、ポリマー単体膜よりも有機物選択透過性が向上することが判った。今後、シリカライトの含有率の効果や複合膜の膜厚の影響を検討する必要があるが、本研究の結果から、耐久性に優れ透過性の高い有機高分子膜にシリカライトなどの無機物を分散させた新しい有機-無機ハイブリッド膜が高い選択性と耐久性を併せ持つ実用的な PV 分離膜となる可能性が示されたものと考えている。

#### 参考文献

- 1) R. C. Binning, and R. J. Lee, U. S. Patent 2 953 502 (1960).
- 2) R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, Separation of refinery streams by membrane permeation, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45-50 (1961).
- 3) K. Ishihara, Y. Nagase, and K. Matsui, Pervaporation of alcohol/water mixtures through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membrane, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 43-46 (1986).
- 4) T. Masuda, B. Z. Tang, and T. Higashimura, Ethanol-water separation by pervaporation through substituted-polyacetylene membranes, *Polymer J.*, **18**, 565-567 (1986).
- 5) T. Kashiwagi, K. Okabe, and K. Okita, Separation of ethanol from ethanol/water mixtures by plasma-polymerized membranes from silicone compounds, *Journal of Membrane Science*, **36**, 353-362 (1988).
- 6) H. E. A. Brueschke, Removal of ethanol from aqueous streams by pervaporation, *Desalination*, **77**, 323-329 (1990).
- 7) A. Tanaka, K. Nitta, R. Maekawa, T. Masuda, and T. Higashimura, Effects of physical aging on viscoelastic and ultrasonic properties of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films, *Polymer J.*, **24**, 1173-1180 (1992).
- 8) Y. Nagase, A. Naruse, and K. Matsui, Chemical modification of polysulphone: 2, Gas and liquid permeability of polysulphone/

- polydimethylsiloxane graft copolymer membranes, *Polymer*, **31**, 121-125 (1990).
- 9) Y. Nagase, S. Mori, M. Egawa, and K. Matsui, Preparation of polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and its permeabilities for gases and liquids, *Makromol. Chem.*, **191**, 2413-2421 (1990).
- 10) E. Akiyama, Y. Takamura, and Y. Nagase, Studies on silicone-grafted copolyimides: 3. Synthesis of soluble polyimide/polydimethylsiloxane graft copolymer and the application to separation membrane, *Makromol. Chem.*, **193**, 1509-1519 (1992).
- 11) Y. Nagase, J. Kimura, M. Akimoto, H. Yamazaki, and A. Kinoshita, Separation property of pervaporation membrane prepared from polydimethylsiloxane-grafted polyimide, *Trans. of the Mater. Res. Soc. of Japan*, **26**, 1315-1318 (2001).
- 12) 佐野庸治、川上雄資、清住嘉道、柳下 宏、ゼオライト膜の合成と分離性能、*膜*, **19**, 171-181 (1994).
- 13) 小野嘉夫、八嶋建明、ゼオライトの科学と工学、講談社 (2002).
- 14) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation, *J. Membrane Sci.*, **95**, 221-228 (1994).
- 15) T. Ikegami, H. Yanagishita, D. Kitamoto, K. Haraya, T. Nakane, H. Matsuda, N. Koura, and T. Sano, Production of highly concentrated ethanol in a coupled fermentation/ pervaporation process using silicalite membrane, *Biotec. Tec.*, **11**, 921-924 (1997).
- 16) M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling, Preparation and characterization of thin-film zeolite-PDMS composite membranes, *J. Membrane Sci.*, **73**, 119-128 (1992).