

相転換法による非対称ポリイミド浸透気化膜の製膜

物質工学工業技術研究所 化学システム部

柳下 宏*・北本 大・中根 堯

要旨

芳香族ポリイミド樹脂を用いて相転換法による非対称膜の作製を検討し、真空乾燥器中で300℃で熱処理することにより高性能な浸透気化膜が得られることを明らかにした。作製した非対称ポリイミド浸透気化膜は水選択透過性を示し、95vol%エタノール水溶液に対して、30℃で分離係数 α 1, 200膜透過流束0.11kg/m²・h、60℃で分離係数 α 900、膜透過流束0.44kg/m²・hと高い浸透気化性能を示した。

1. 緒言

現在すでに実用化されている、あるいは実用に供されようとしている浸透気化膜は、いづれもPAN系多孔質膜の表面にPVA等の比較的“軟らかい”分子構造の親水性高分子を塗布し、これを適当に架橋処理した複合膜である。¹⁾しかも、これまで浸透気化用の非対称膜の形成に関してはその研究例が比較的少なく、²⁾また、ポリイミド等の“剛直”な高分子で形成した膜は、³⁾親水性高分子で形成した膜に較べて一般にその膜透過流束がきわめて小さく、これらの高分子を用いての浸透気化膜の実用化は難しいとされている。

そこで本研究では、市販のポリイミド樹脂を用いて、相転換法で作製した非対称ポリイミド膜を300℃で熱処理を行うことにより、その耐溶剤性と分離性能を向上させ、水選択透過性を示す高性能の非対称型の浸透気化膜を得ることを検討した。さらに、原液であるアルコール水溶液の種類を変えて測定を行った。

2. 実験

非対称ポリイミド膜は、市販のポリイミド樹脂 (PI-2080) と溶媒であるDMFと添加剤であるジオキサンとを所定濃度で溶解させた製膜液をガラス板上に厚さ250 μ mで流延し、氷水中でゲル化させることにより作製した。その活性層の微細構造(粗密)は、ポリエチレングリコール (PEG) 水溶液に対する限外ろ過、逆浸透特性で評価した。熱処理は、膜をエタノール、2-プロパノール、n-ヘキサンで溶媒置換をしたのち乾燥させた非対称膜を、真空乾燥器中で200~350℃、3~6時間で行った。膜強度は、8 \times 1.5cmの膜を引張試験機で測定した。

また、分離膜の浸透気化性能は、分離係数 α と膜透過流束で評価した。実験は、原液としてメタノール、エタノール及び2-プロパノールの水溶液を用い、直径6cmの膜を装着できるFig. 1に示す装置を用いて30~60℃、2次圧4Torr以下で行った。

膜を透過した蒸気は液体窒素を用いて捕集し、膜透過流束を求めた。さらに、原液と透過液の濃度をガスクロマトグラフで分析し、次式から分離係数 α を求めた。

$$\alpha_{\frac{A}{B}} = \frac{\text{透過液の成分比} (Y^A / Y^B)}{\text{原液の成分比} (X^A / X^B)}$$

X : 原液濃度 Y : 透過液濃度
A : 水 B : エタノール

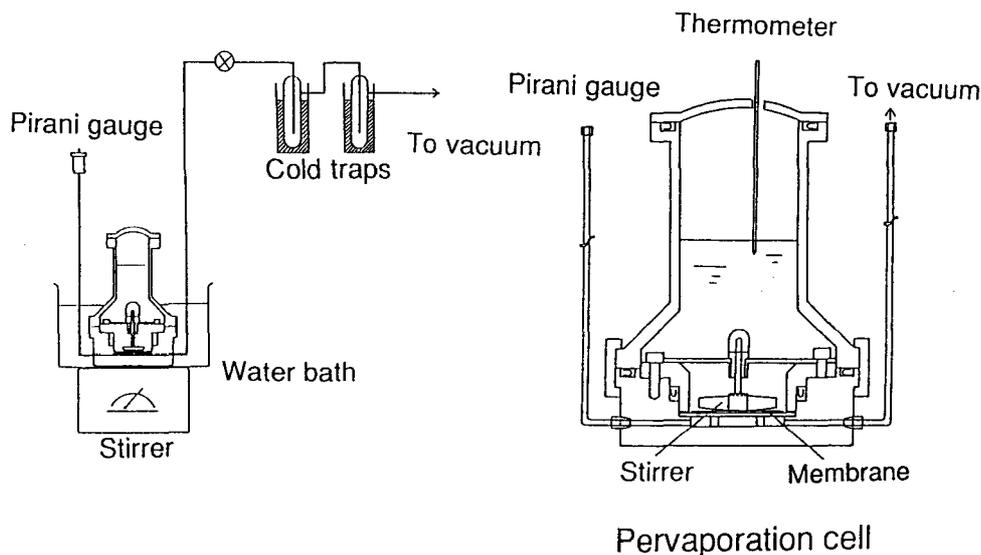


Fig.1 Schematic diagram of pervaporation apparatus

3. 結果及び考察

まず、ポリイミドとDMFとからなる製膜液を用いて作製した分画分子量2万程度の膜を用いて、熱処理温度が膜性能に与える影響を測定した。その結果をTable 1に示す。処理温度を高くすると膜が収縮し、引張強さが増加する傾向を示した。一方、分離性能においては膜透過流束は減少したが、分離係数は増加する傾向を示した。しかし、350℃で熱処理した場合は分離性能が著しく低下した。これはポリイミドのガラス転移点が

Table 1 Effect of annealing temperature on membrane performance.

Temperature (°C)	Strength (kgf / cm ²)	Pervaporation test	
		Flux (kg / m ² / h)	Separation Factor α
25	63	6.4	6.6
200	67	1.4	6.8
250	72	0.5	8.3
300	124	0.2	10.4
350	1047	0.1	6.8

Casting solution : Polyimide of 25 wt% and DMF of 75 wt%.
Annealing time : 6 hours.

315℃であるため、熱処理により膜構造が破壊されるものと推定される。この結果から、熱処理温度としては、300℃が適していると考えられた。

次に、膜の微細構造と膜性能の関係を詳しく検討するために、各種組成の製膜液を用いて作製した膜の限外ろ過、逆浸透特性と浸透気化性能の結果をTable 2に示

す。ここで、製膜液中のポリイミド濃度あるいは添加剤であるジオキサン濃度を高くすると膜構造が緻密になり、分画分子量が小さくなる。⁴⁾ それに伴い、浸透気化性能においても、分離係数は高くなり、膜透過流束は減少する傾向がみられた。しかし、分画分子量が600程度を境に逆に分離係数の低下が見られた。これは、分画分子量200の膜では、未処理の状態でも十分緻密な構造を有しており、さらに熱処理を行った結果、膜に部分的に歪みができ、分離性能が低下したものと考えられる。

そこで、最適な製膜液組成であるポリイミド25wt%、DMF35wt%、ジオキサン40wt%で作製し、300℃、3時間で熱処理した膜を用いて、原液濃度95vol%のエタノール水溶液に対して原液温度を変化させて浸透気化性能を測定した結果をFig. 2に示す。測定温度の上昇とともに、透過流束は単調に増加したが、分離係数は若干低下する傾向が見られ、30℃で分離係数 α 1,200、膜透過流束0.11kg/m²・h、60℃で分離係数 α 900、膜透過流束0.44kg/m²・hと高い浸透気化性能を示した。なお、60℃での浸透気化性能は、現在報告されている非対称型の高分子分離膜の中で最も高い値を示し、エタノールの脱水プロセスとしても実用化レベルである。さらに、原液のエタノール濃度を変化させて実験を行った結果、Fig. 3に示すように、どの原液濃度に対しても高い水選択透過性を示した。

次に、この膜を95vol%のアルコール水溶液に対して、25℃で測定した結果、アルコールの分子量が大きくなるにつれて、分離係数 α は増加する傾向が見られた。そこで、原液濃度95vol%の2-プロパノール水溶液に対して原液温度を変化させて浸透気化性能を測定した結果をFig. 4に示す。測定

Table 2 Effect of annealing in vacuum (300°C) on membrane performance.

Memb.	Before annealing	After annealing in vacuum	
	UF · RO performance (PEG rejection)	PV performance ***	
		Flux (kg / m ² · h)	α (H ₂ O / EtOH)
A	85% (PEG 6,000) *	0.35	10
B	97% (PEG 6,000) *	0.22	60
C	96% (PEG 600) **	0.10	1200
D	99% (PEG 200) **	0.02	120

* UF : 3 kg / cm², ** RO : 40 kg / cm², *** PV : 95 vol% EtOH, 30 °C

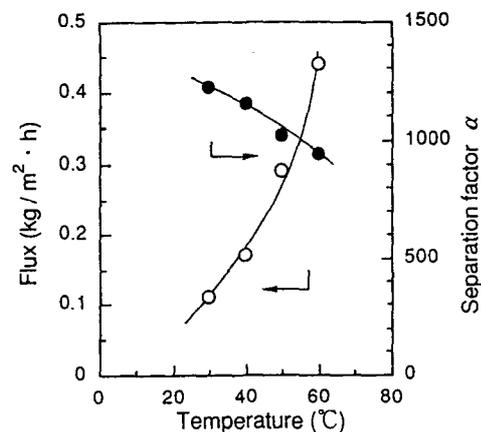


Fig.2 Effect of operating temperature on membrane performance.

Feed : 95 vol% ethanol aqueous solution.
Annealing condition : 300°C for 3 hours.
Casting solution : 25 wt% polyimide
35 wt% DMF and
40 wt% dioxane.

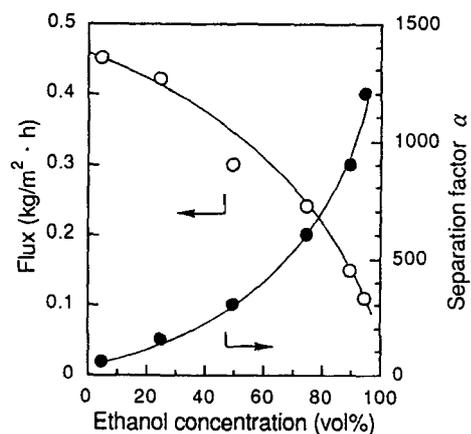


Fig.3 Effect of ethanol concentration on membrane performance.

Operating temperature : 30°C.
Annealing condition : 300°C for 3 hours.
Casting solution : 25 wt% polyimide
35 wt% DMF and
40 wt% dioxane.

温度の上昇とともに透過流束は単調に増加したが、分離係数は若干低下するというエタノールを原液に用いた場合と同様な傾向が見られた。しかし、膜透過液の2-プロパノール濃度は、0.2%以下と極めて低いために、分離係数はエタノールと比較して1桁高い値を示した。

膜断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果をFig. 5に示す。製膜液組成にジオキサンを添加すると、作製した膜はわずかに薄くなり、膜構造が全体的に緻密になった。さらに乾燥させて300℃で熱処理することにより、膜は収縮し、活性層はこの図からもはっきりとわかるようにとても緻密になっていることが観察された。

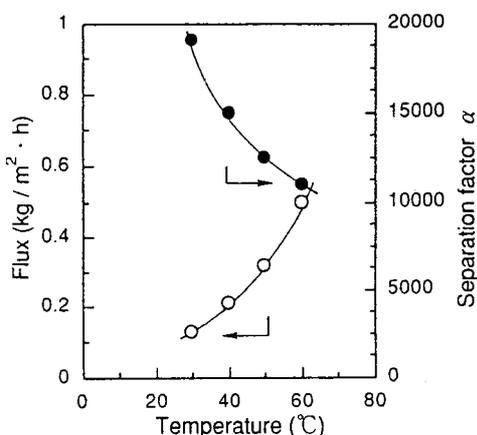
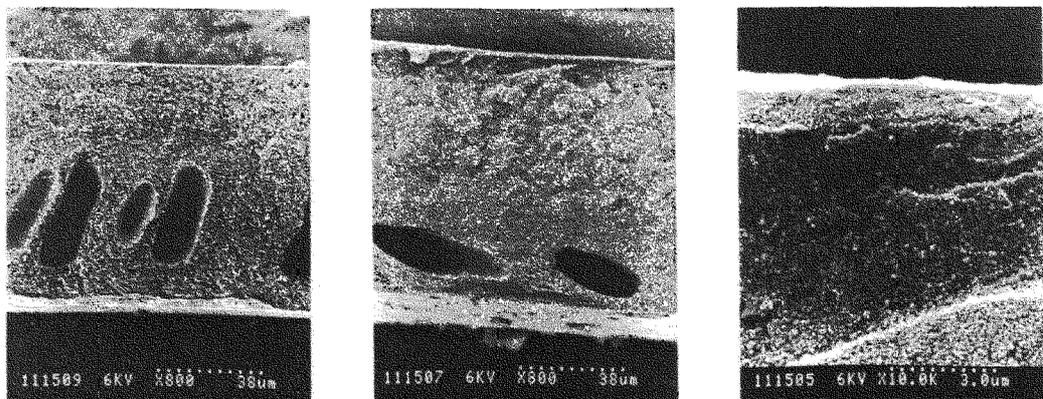


Fig.4 Effect of operating temperature on membrane performance.
 Feed : 95 vol% 2-propanol aqueous solution.
 Annealing condition : 300°C for 6 hours.
 Casting solution : 25 wt% polyimide
 35 wt% DMF and
 40 wt% dioxane.



(a) 25 °C ×800 (b) 300 °C ×800 (c) 300 °C ×10,000

Fig.5 Effect of annealing temperature on membrane morphology.
 Casting solution : 25 wt% Polyimide, 35wt% DMF and 40 wt% dioxane
 Annealing time : 3 hours

4. 結言

これまでポリイミド等の剛直な高分子から分離係数 α が高く、膜透過流束も高い高性能の浸透気化膜を作製することは一般に困難とされていたが、膜の微細構造を適切に制御することにより、そのような膜を作製できることがわかった。

5. 参考文献

- 1) West Germany Patent, P3220570. 8(1982).
- 2) R. Rautenbach and R. Albrecht, J. Memb. Sci., 19, 1(1984).
- 3) R. Y. M. Huang and X. Feng, J. Memb. Sci., 84, 15(1993).
- 4) 柳下 宏他, 高分子論文集, 49, 1015(1992).