

ポリイミド蒸着重合膜による水/エタノールの分離

物質研 柳下 宏、北本 大、野副 尚一、原谷 賢治、中根 堯
東理大 土屋 努、小浦 延幸

要旨

蒸着重合法によるポリイミド複合膜の作製条件の検討を行った。ポリイミドのモノマーとして3,3',4,4'ベンゾフェノンテトラカルベキリクゾアソイトライド (BTDA)、オキゾアリン (ODA) を用いた。2つのモノマーは 10^{-6} Torr程度の真空下で加熱され、基膜として用いたポリイミド非対称膜上へと同時に蒸着した。作製した蒸着層の厚さは0.05-0.4 μ mであった。

蒸着直後にはポリアミド酸となっていた蒸着層は、真空乾燥機中で200°C3時間熱処理することにより、ポリイミドへと脱水縮合させた。作製した複合膜の膜性能は、原液として95vol%エタノール水溶液を用いた浸透気化法で測定した。その結果、蒸着層の厚さが0.2 μ m以上のポリイミド複合膜は、同一構造を有する均質膜と同等の分離係数1300の水選択透過性を示した。

1. 緒言

現在、膜分離技術は多くの化学工業の分離プロセスに用いられている。そこで使われる高分子分離膜は、より大きい膜透過流束、より高い分離性能が望まれている。その結果、分離膜の研究は従来の非対称膜から複合膜へと移行している。複合膜は非対称膜での支持体に相当する基膜の表面上に、高い分離性能を持った緻密な薄膜層を有しており、非対称膜では困難であった大きい透過速度、高い分離性能を実現している。複合膜では分離性能は主として薄膜層の構造に依存し、より高性能な複合膜を作製するためには薄膜層の作製方法が非常に重要となり、現在までに幾つか研究がなされている。その例として、ポリマー溶液からのキャスト法、LB法、プラズマ重合法、真空蒸着法 (CVD)、蒸着重合法 (VDP) などがある。

その中で蒸着重合法は、真空下でモノマーを加熱し、気化させ、基板上へと蒸着、重合させる方法で、分子設計した高分子膜の作製が可能であり、真空中で反応するために不純物が混入しにくいなどの特徴がある。現在までにポリイミド^{1),2)}、ポリアミド、ポリウレア等の縮合系高分子膜の作製が報告されている。この蒸着重合法と一般的な方法である溶液キャスト法とを比較すると、蒸着重合法は幾つかの利点がある。膜形成条件が比較的簡単であり、別の化学構造を有する高分子が簡単に作れる。また、膜厚の制御が容易であり、真空中で高分子薄膜が形成されるため溶媒等の不純物の影響が少ない等である。

そこで我々は、この蒸着重合法を用いて分離用複合膜の作製を検討し、複合膜の作製が可能であることを既に報告した^{3),4)}。本研究ではBTDAとODAをモノマーとして用い、蒸着重合法による複合膜の作製条件について検討した。さらに、0.05-0.4 μ mの厚さで基膜上に蒸着層を作製して複合膜を作製し、95vol%エタノール水溶液を用いた浸透気化法で分離性能の検討を行った。

2. 実験

試作した蒸着重合装置は円筒型 (40cm ϕ x70cm) のステンレス (SUS-304) 製で、内部容積は75000cm³であり、ターボ分子ポンプによって 10^{-6} Torr程度の真空に保たれている。また、移送室を用いることにより、同一条件で連続して製膜

できるという特徴を有している。

ポリイミドのモノマーとして、東京化成工業(株)製のBTDAとODAを用いた。両モノマーは、装置下部に取り付けられた蒸発源に納められ、これを加熱し、気化させた。気化したモノマーは、装置上部に取り付けられた基膜の表面に蒸着される。蒸着速度と膜厚は内部に取り付けられた水晶振動式膜厚計を使って外部から計測した。モノマーの蒸着速度は、加熱温度と装置内部に取り付けられたバルブ、シャッターの開閉によって制御した。

複合膜の基膜には相転換法によって作製したポリイミド(Upjohn社製PI-2080)非対称膜を、真空乾燥機中300°C 3時間熱処理したものを用いた。蒸着後作製した複合膜は、真空乾燥機中200°C 3時間熱処理した。

作製した複合膜の分離性能は原液として25°Cの95vol%エタノール水溶液を用い、透過側を真空にする浸透気化法で評価した。原液及び透過液の濃度はガスクロマトグラフィーを用いて測定した。膜の分離性能は、膜透過流束及び分離係数から評価した。

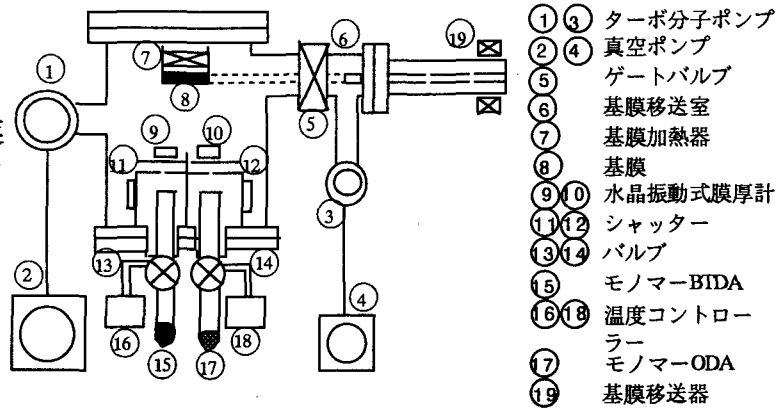


図1 蒸着重合装置図

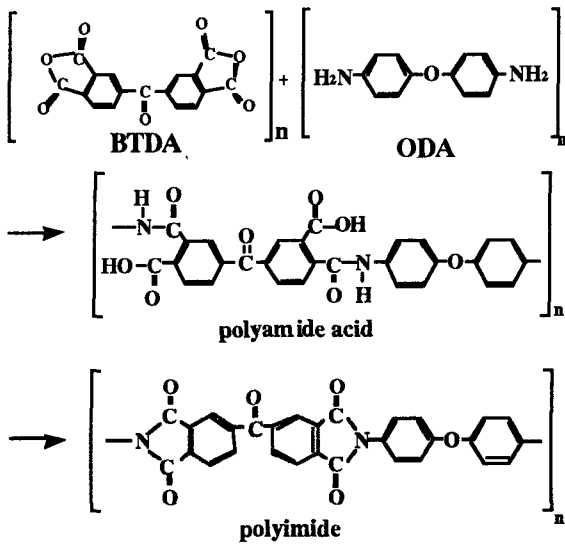


図2 BTDA、ODAのイミド化反応

3. 結果及び考察

3.1 装置特性

まず、モノマーの蒸着条件について検討を行った。2つのモノマーを単独に蒸着し、蒸着速度を水晶振動式膜厚計から計測した。図3に、モノマー加熱温度とその蒸着速度との関係を示す。加熱温度が高くなるにつれて蒸着が観察され、BTDAは225°C付近から、ODAでは130°C付近から蒸着されることがわかった。更に、加熱温度を上げると蒸着速度は急激に上昇した。しかし、蒸着速度をあまり速いと蒸着層にムラができやすく、逆に蒸着速度が遅いと蒸着時間が長くか

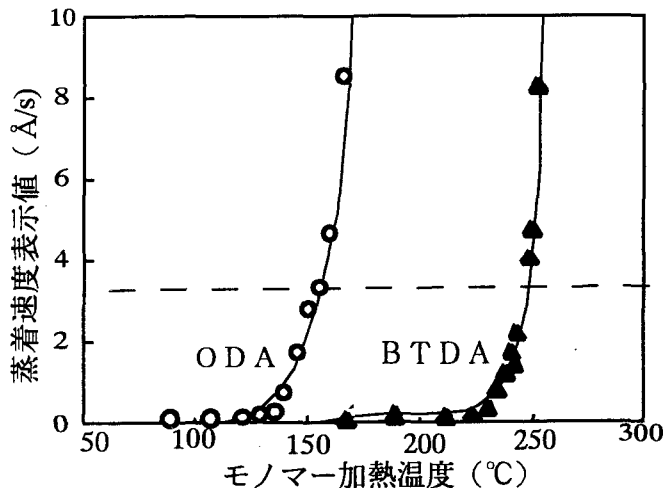


図3 モノマーの加熱温度と蒸着速度の関係

かった。この結果から、最適な蒸着速度は、膜厚計表示値で約 3 \AA/s であり、この速度になるように、二つのモノマーの加熱温度を制御した。なお、その時の加熱温度は、BTDAで 234°C 、ODAで 160°C であった。

次に、水晶振動式膜厚計の読みと実際の蒸着量との関係を調べた。両モノマーを単独でガラス板上に蒸着し、それをメタノール中に溶解させた。これをODSカラムを用いた液体クロマトグラフィーから定量した。その結果、蒸着量は蒸着時間と比例関係にあることがわかり、蒸着量は装置外部にある膜厚計から換算できることがわかった。

さらに分離膜を作製する上で非常に重要な蒸着層の均一性を調べるために、基膜表面での蒸着量の分布について調べた。直径 80mm の基膜表面上に直径 25mm のガラス板を位置を変えて置き、二つのモノマーを単独で膜厚計表示値で 100k \AA ずつ蒸着した。ガラス板に蒸着されたモノマーの蒸着量を測定した結果、基膜表面の各点で蒸着量は等しく、基膜上では蒸着量の分布に差がないことから、直径 80mm の分離膜の作製が十分可能であることがわかった。

3.2 蒸着層の化学構造の変化

蒸着層の化学構造を調べるために、BTDAとODAをアルミ板上に同時に蒸着し、その化学構造の変化をATR-FTIRを用いて解析した。蒸着層の赤外スペクトルを図4に示す。蒸着直後から 1660cm^{-1} のアミド酸のピークが存在していることから真空下で蒸着を行うことでモノマーが無触媒で反応し、ポリアミド酸になっていることがわかった。

そこで、イミド化を行うための重合条件を検討するために、加熱温度を変化させて3時間真空乾燥機中で熱処理を行い、そのスペクトルの変化を検討した。その結果、熱処理温度の上昇とともに、 1380cm^{-1} のイミド環のピークが現れ、 1660cm^{-1} におけるアミド酸のピークが消失していくことがわかった。そこで、 1210cm^{-1} のエーテル結合によるピークを基準として 1380cm^{-1} 、 1660cm^{-1} とのピーク強度比を測定した。その結果を図5に示す。 200°C 以上で3時間熱処理するとその強度比が一定値を示し、この結果から 200°C で3時間熱処理を行えば蒸着層がイミド化することがわかった。

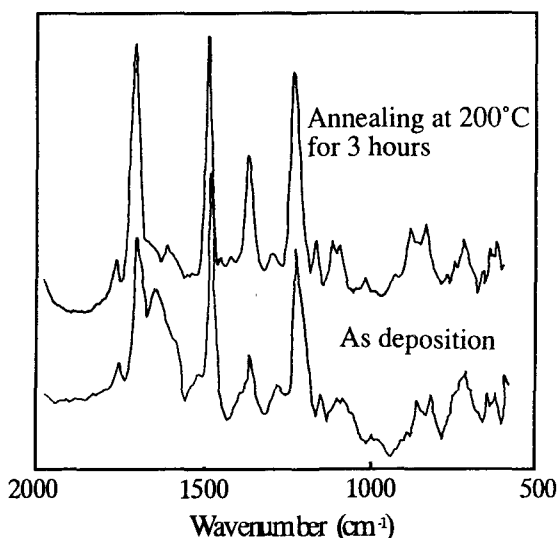


図4 FT-IR spectra of deposition layers

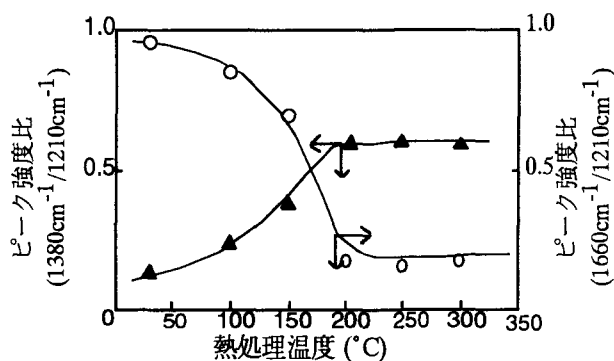


図5 熱処理によるピーク強度の変化
熱処理時間: 3時間

3.3 複合膜の分離性能

3.2までに蒸着重合装置を用いてポリイミド複合膜を作製できることがわかったので、 $0.05\mu\text{m}$ から $0.4\mu\text{m}$ の厚さで、基膜であるポリイミド非対称膜上に

蒸着して複合膜を作製し、真空中で200°C 3時間熱処理を行った。作製したポリイミド複合膜の分離性能は原液として25°Cの95vol%エタノール水溶液を用いた浸透気化法で評価した。その結果を表1に示す。基膜（ポリイミド非対称膜）は0.19(kg/cm²/h)の膜透過流束を示し、分離係数は40程度の水透過選択性を示した。この基膜に蒸着した複合膜の膜性能を測定した結果、蒸着層の増加に伴い膜透過流束は減少し、分離係数は増加する傾向を示した。更に

表1 蒸着重合法により作製した複合膜の分離性能

蒸着層の厚さ(μm)	Flux (kg/m ² /h)	分離係数 α
基膜	0.19	40
0.05	0.088	360
0.1	0.051	790
0.2	0.037	1300
0.4	0.012	1300
ポリイミド均質膜(20μm)	0.002	1300

蒸着層を厚くすると0.2μm以上の蒸着層を持つ複合膜では分離係数が一定値1300を示した。そこで、溶液キャスト法を用いて蒸着層と同じモノマーからなるポリイミド均質膜を作製し、同様の方法で熱処理を行い、浸透気化性能を測定した結果、分離係数1300を示した。

この結果から、基膜上に0.2μm以上の蒸着層を作製すれば、均質膜と同程度の分離係数が得られる膜が作製できることがわかった。なお、蒸着重合法によって作製した蒸着層は、均質膜と同等の緻密な薄膜層であると考えられる。

最後に、走査型電子顕微鏡を用いて観察した膜断面写真を図6に示す。なお、この膜の蒸着層の厚さは0.3μmであった。基膜は非対称構造を有しており、その表面には緻密な蒸着層が均一に形成されていることがわかった。さらに、基膜と密着性も良いことがわかった。

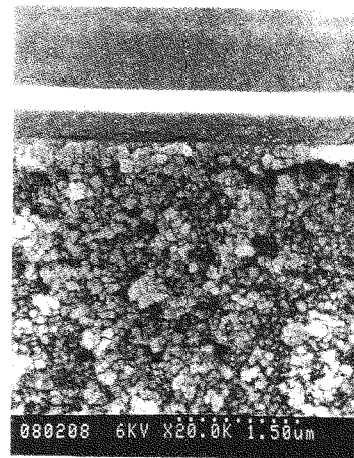


図6 SEMによる膜断面写真 (x 20000)

4. 結論

蒸着重合法を用いてポリイミド基膜表面に緻密なポリイミド薄膜層を作製する膜形成条件を決定した。さらに、分離性能を浸透気化法で測定した結果、0.2μm以上の蒸着層を基膜表面に有する複合膜は、分離係数1300の水選択透過性を示すことがわかった。この分離係数の値は、蒸着層と同じモノマーからなるポリイミドを溶液キャスト法で作製したポリイミド均質膜の分離性能と一致したことから、蒸着重合法によって作製したポリイミド蒸着層は、均質膜に相当する緻密な構造を有していることがわかった。

5. 参考文献

- 1) J. R. Salem, et. al., J. Vac. Sci. Technol., A4(3) (1986) 369-374
- 2) Y. Takahashi, et. al., J. Vac. Sci. Technol., A5(4) (1987) 2253-2256
- 3) H. Yanagishita, et. al., J. Appl. Polym. Sci., 49(1993) 565-572
- 4) H. Yanagishita, et. al., Desalination, 90(1993) 55-63