

含フッ素ポリイミド非対称膜の作製とその気体透過選択性

川上浩良, ○美河正人, 長岡昭二

東京都立大学 工学部

〒192-03 八王子市南大沢1-1

E-mail:kawakami-hiroyoshi@c.metro-u.ac.jp

概要

化学イミド化法より可溶性芳香族ポリイミド(6FDA-m-DDS)を合成した。非対称膜は、ポリイミド、ジクロロメタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1-ブタノールを用い乾湿式相転換法により作製した。非対称膜の膜構造は極めて薄い表面Skin層と支持体である多孔層より形成された。気体(酸素, 窒素, メタン, 炭酸ガス)透過測定は、測定温度35℃, 測定圧力76cmHgで行なった。無欠陥な薄膜Skin層を有する非対称膜が作製でき、その気体選択性は熱処理温度に従って向上し、酸素/窒素>10, 炭酸ガス/窒素>40, 炭酸ガス/メタン>150を示した。蛍光スペクトルから測定した非対称膜の錯強度は緻密膜(50μm)より10倍大きく、気体選択性も緻密膜に比べ約20%向上した。これは非対称膜の表面Skin層が緻密膜より制御された凝集構造を形成したためである。

キーワード: 含フッ素ポリイミド, 化学イミド化法, 非対称膜, 表面Skin層, 気体透過性, 気体選択性, 電荷移動錯体

緒言

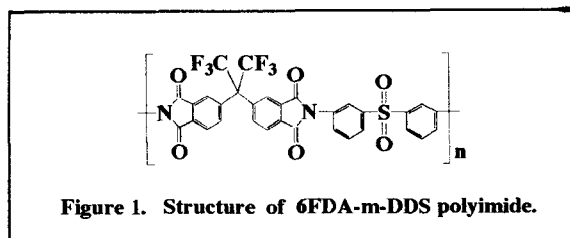
電荷移動錯体を形成する芳香族ポリイミドは、制御された高次構造を持つため極めて高い気体透過選択性を示す¹⁾。また電荷移動錯体の錯強度は非対称膜で促進され、非対称膜の気体選択性は緻密膜より向上する²⁾。従って、芳香族ポリイミドでは電荷移動錯体を効果的に形成させることが優れた気体分離膜を設計するうえで重要となる。

本研究では、化学イミド化法により合成した可溶性芳香族ポリイミドを用い乾湿式相転換法により薄膜Skin層からなる非対称膜を作製し、その気体透過挙動を評価した。さらに非対称膜の表面Skin層に注目し、その気体透過選択性に及ぼすSkin層の影響を検討した。

実験

【含フッ素ポリイミドの合成】

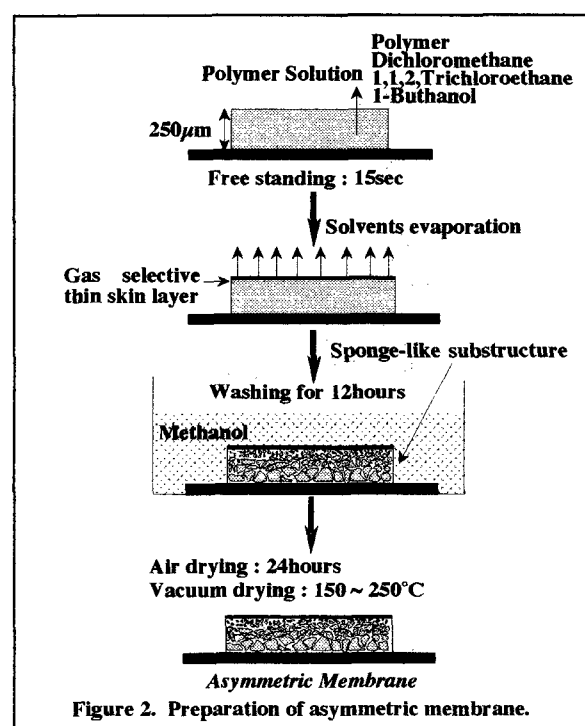
含フッ素ポリイミドは芳香族酸無水物と芳香族ジアミンより合成される。本研究では芳香族酸無水物には2,2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FDA)を、芳香族ジアミンには3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン



(m-DDS)を用い、化学イミド化法により合成した¹⁾。乾燥後¹H-NMRによりカルボン酸のピーク面積比からそのイミド化率を確認した。合成した含フッ素ポリイミドをFig.1に示す。

【ポリイミド非対称膜の作製】

非対称膜は乾湿式相転換法に従って作製した(Fig.2)^{2)~4)}。まず250μmに制御し展開したポリマー溶液を静置した。このとき、溶液の表面か



ら低沸点溶媒のジクロロメタンが蒸発し表面に無欠陥な薄膜Skin層が形成される。そして凝固浴へ浸漬しスピノーダル分解により多孔層の支持体を形成した。乾燥後得られた膜を気体透過測定に用いた。

【原子間力顕微鏡(AFM)測定】

作製したポリイミド非対称膜の表面構造は原子間力顕微鏡(AFM(セイコー電子工業(株):SPI3700))により観察した。AFM測定はシリコンナイトライト製カンチレバー(長さ:100 μm, バネ定数:0.38N/m)を用い走査速度2nm/sec, 走査領域500x500nmで行なった。

【気体透過測定】

気体(酸素, 窒素, メタン, 炭酸ガス)透過測定は, バラトロン計を用いた低圧真空法(理化精器工業(株):K-315-H)により行なった。測定条件は透過セル面積1cm², 測定温度は35℃, 測定圧力76mHgとした。

非対称膜の膜厚(L)は, 50 μmの緻密膜から得た透過係数(P)と, 非対称膜の透過流量(Q)から求めた。

$$L = P / Q \quad (1)$$

結果と考察

6FDA-m-DDS非対称膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をFig.3に示す。その断面構造は極めて薄い表面Skin層と, これを支える多孔層の支持体から形成されていることが確認できた。

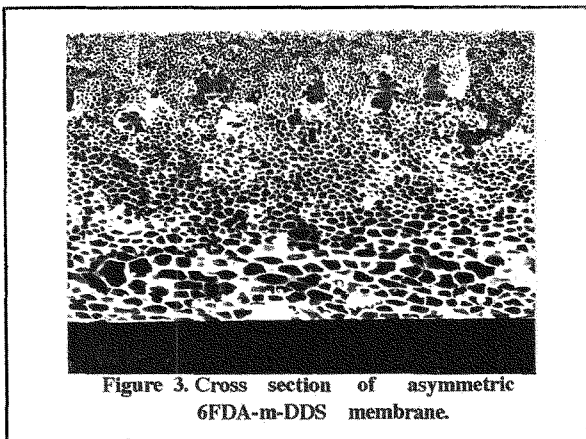


Figure 3. Cross section of asymmetric 6FDA-m-DDS membrane.

原子間力顕微鏡(AFM)より観察された非対称膜の表面形態をFig.4に示す。また観察した非対称膜の表面形態は再現性良く確認できた。その結果, 膜表面の形態は熱処理温度に従って凹凸が顕著となることが明らかとなった。これらの膜は溶液組成, 及び静置時間が同じであるため, この変化は熱処理温度によるものと思われる。またAFMより表面Skin層の深さに相当するΔZ (Fig.5)を測定した。Table.1に150℃, 200℃, 250℃で熱処理した6FDA-m-DDS非対称膜の透過測定より得た見かけの膜厚とΔZを示す。熱処理温度の異なる非対称膜の見かけの膜厚はほぼ等

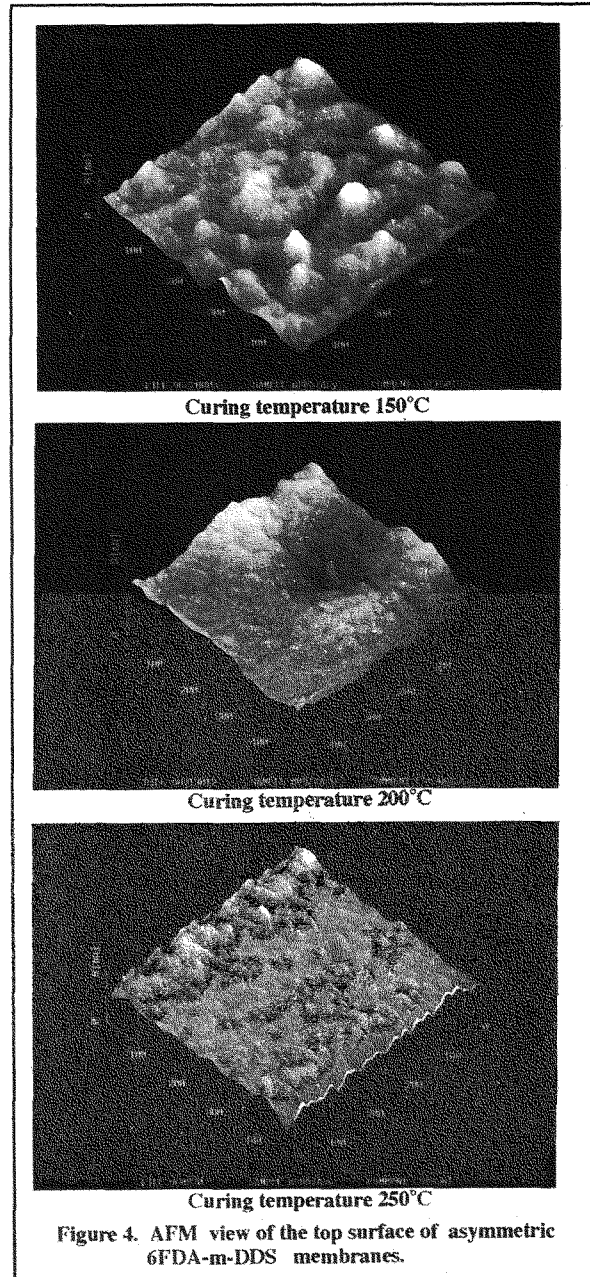


Figure 4. AFM view of the top surface of asymmetric 6FDA-m-DDS membranes.

Table 1. Apparent skin layer thickness and surface roughness of asymmetric 6FDA-m-DDS membranes.

Curing temp. (°C)	Thickness (μm)	ΔZ (Å)
150	1.84	65
200	1.80	42
250	1.91	27

ΔZ : The depth of surface roughness

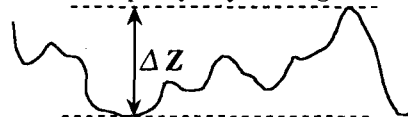


Figure 5. Cross section of the top surface of asymmetric polyimide membranes.

しい値を示したが、 ΔZ は温度と共に減少することが明かとなった。以上から、非対称膜の表面は熱処理温度と共に制御された高次構造を形成していることが推測される。

Fig.6にこれらの膜の酸素/窒素選択性、炭酸ガス/窒素選択性、及び炭酸ガス/メタン選択性と熱処理温度の関係を示す。気体選択性は温度に従って著しく向上し、250°C処理した膜の炭酸ガス/メタン選択性は150以上と優れた値を示した。気体の溶解度選択性はポリマーによらずほぼ一定の値を有することから、これらのポリイミド膜においても変化がないものと思われる。従って熱処理温度に従って拡散選択性が向上し、気体選択性が増大しことが考えられる。以上より膜の高温処理は、優れた気体選択性を有する分離膜を設計するうえで重要な手段であると思われる。

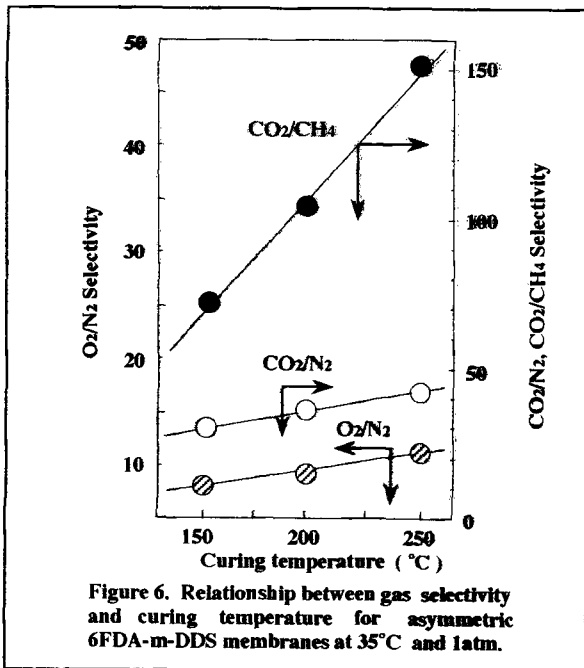


Table.2に150°C、及び250°C処理した50 μ mの緻密膜と非対称膜のそれぞれの気体選択性と透過流量の平均を示す。緻密膜においても気体選択性は熱処理温度に従って向上した。しかし非対称膜から得た気体選択性の平均は緻密膜の選択性より約20%大きいものであった。これより非対称膜の表面構造は緻密膜よりも制御された構造を形成していることが考えられる。

芳香族ポリイミドは高分子主鎖中に電子供与部、受与部を有するため、分子間、分子内において電荷移動錯体を形成し^{5,6}、膜中では凝集構造が促進される。蛍光スペクトルから推測した非対称膜の錯強度は製膜時の熱処理温度に従って強くなり、緻密膜の約10倍を示した。これより非対称膜の表面Skin層は緻密膜よりも密に形成されていることが明らかになった。

以上から非対称膜の選択性が緻密膜よりも向

Table 2. Average gas flux and selectivity of 6FDA-m-DDS membranes at 35°C and 76cmHg.

Polyimide Membr. Type	QO ₂	O ₂ /N ₂	QCO ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
6FDA-m-DDS D	1.2	6.4	4.8	42	26
150°C A	35	8.8	126	61	32
6FDA-m-DDS D	0.95	8.5	3.2	116	29
250°C A	17	9.4	69	136	40

D:Dense membrane, A:Asymmetric membrane.
 Q: 10⁻⁸[cm³(STP)/cm²sec cmHg]
 Thickness of Dense membrane: 50 μ m.

上したのは非対称膜の膜中における高次構造が気体の拡散選択性を向上させ、気体選択性が増大したためと考えられる。

結論

無欠陥な薄膜Skin層を有するポリイミド非対称膜が作製できた。また、非対称膜の気体選択性は酸素/窒素選択性>10、炭酸ガス/窒素選択性>40、炭酸ガス/メタン選択性>150を示し、その気体透過挙動は運動分子径(炭酸ガス>酸素>窒素>メタン)に従った。蛍光スペクトルから測定した非対称膜の錯強度は緻密膜(50 μ m)より10倍大きく、気体選択性も緻密膜に比べ約20%向上した。これは非対称膜の表面Skin層が緻密膜より制御された凝集構造を形成したためである。

参考文献

1. H. Kawakami, M. Mikawa and S. Nagaoka, *J. Membr. Sci.*, **118**, 223(1996).
2. H. Kawakami, M. Mikawa and S. Nagaoka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 965(1996).
3. I. Pinnau, J. Wind and K. V. Peinemann *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 2028(1990).
4. I. Pinnau and W. J. Koros, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1491(1991).
5. M. Hasegawa and I. Mita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **27**, 263(1989).
6. M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota and I. Mita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **31**, 1617 (1993).