

ポリイミド膜のオレフィン・パラフィンの分離性に及ぼす溶媒効果

明治大・理工 仲川 勤・○五十嵐友昭・佐藤宏樹・松井誉敏

1. 緒言

現在、石油精製プロセスでは、スルホラン法に代表されるような、溶媒抽出法や蒸留等の技術に依存しているが、高コスト・環境重負荷など多くの問題点が依然残されている。このことから、アメリカエネルギー省は、特にオレフィン・パラフィンの分離において、膜分離法を適用すると経済的効果が最も大きいと結論づけており、現在の膜分離プロセスにおいて、最重要課題の一つとされている。

本研究では、酸成分として高透過性を示すことが知られている、2,2-ビス(3,4-デカルポキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下6FDAと略)を有するポリイミドに着目し、特にジアミン成分に2,4,6-トリメチル-1,3-フェニレンジアミン(以下TMPDと略)とからなる、種々の溶媒から製膜が可能であるポリイミドにおいて、製膜時のキャスト溶媒を変化させることによる膜内の構造変化と、それに伴うオレフィンとパラフィンの気体透過選択性について検討した。

2. 実験

本研究で使用したポリイミドは、上述した6FDA、TMPDを当モル量、N,N-ジメチルアセトアミドを重合溶媒として重縮合反応を行い、無水酢酸とピリジンによる化学イミド化することによりポリイミドを得た。ポリイミド

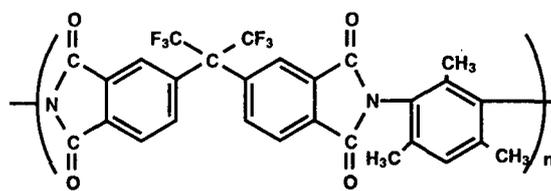


Fig. 1. Chemical structure of 6FDA-TMPD

膜の製膜は、表1に示すような高沸点を有するジメチルアセトアミド(以下DMAcと略)から低沸点を有する塩化メチレンまで、計4種類のキャスト溶媒にそれぞれポリイミドを溶解し、そのポリイミド溶液をシャーレ上にキャストすることにより行った。気体透過測定は、圧力法により行った。またプロパン・プロピレンの溶解度係数は、収着量測定により、また拡散係数は透過係数を溶解度係数で除することにより求めた。また、これら種々の溶媒を用いて調製したポリイミド膜の形態の違いを見るために、蛍光スペクトル、広角X線回折、粘度測定等のキャラクタリゼーションの測定を行った。

Table 1 Characterization of solvents dissolving 6FDA-TMPD polyimide and condition of evaporating them

Solvent	Casting condition		Boiling point [C°]	Solubility (a) parameter
	Temperature	Atmosphere		
DMAc	r.t.	under vacuum	165.5	10.8
THF	r.t.	atmospheric pressure	66.0	9.1
Chloroform	r.t.	atmospheric pressure	61.2	9.3
Dichloromethane	r.t.	atmospheric pressure	39.5	9.1

Solubility parameter of 6FDA-TMPD polyimide is 12.9 [(cal/cm³)^{1/2}]
(a) Unit: (cal/cm³)^{1/2}

3. 結果と考察

4種類の溶媒を用いて調製した6FDA-TMPD膜におけるプロパン・プロピレンの透過性・分離性を表2に示す。テトラヒド

ロフラン(以下THFと略)あるいはクロロホルムの溶媒を用いて調製した膜では、プロパンとプロピレンの理想的分離係数が130~140と過去最高の値を示し、透過係数も10⁻⁹[cm³(STP)・cm/cm²・s・cmHg]と高い値を示した。溶解選択性は、どの溶媒を用

いて調製した膜においても同程度の選択性を示したが、拡散選択性においては、THFやクロロホルム溶媒を用いた場合のみ非常に高い値を示したことから、非常に高い透過分離性は、拡散選択性に起因するものと考察した。他の報告における同じポリマーをDMAcを用いて調製された膜の透過データと、本研究においてDMAcをキャスト溶媒とし調製された膜のものとの相違が見られたのは、製膜方法が異なることに起因しているものと推察した。つまり、他報告では約3時間の加熱により製膜するのに対し、本研究では徐々に減圧し約1ヶ月かけて製膜していることから、透過性・分離性に違いが出たものと推察した。このことにより、種々のキャスト溶媒を変化させることにより膜内の高分子構造に違いが見られ、それは溶媒の蒸発速度に大きく起因するものと考察した。

種々のキャスト溶媒を変化させた膜における、プロパンの収着曲線から得られた膜のミクロポイド (C'_H) を表3に示す。高沸点溶媒で製膜した膜ほど未緩和体積は小さく、逆に低沸点溶媒で製膜した膜においては大きいといった沸点と C'_H との比例関係は見られなかったことにより、溶媒の蒸発速度以外にも膜内の高分子構造を決定する因子が存在するものと考察した。

ポリマー鎖がそれぞれの溶媒中でどのような状態として存在しているかを知るために、横軸にポリマー溶液の濃度を、縦軸に還元粘度をとることによる直線の傾きから考察した図を図2に示す。DMAcやクロロホルムにおいては、直線の傾きが他の溶媒と比較して大きいことから、これらの溶媒中において6FDA-TMPDポリマー鎖は非常に伸びきった状態として存在している一方で、THFや塩化メチレンでは、傾きが小さいことからポリマー鎖は屈曲した状態として存在しているものと推察できる。つまり、ポリマーに可溶性な溶媒でも溶解易さの度合いがあり、この6FDA-TMPDポリマーにおいては、THFと塩化メチレンは可溶性な貧溶媒ということになり、これは溶解度パラメーターが両者ポリマーの溶解度パラメーターと一番離れていることと一致する。従って、溶解性の異なる溶媒をそれぞれ用いることにより、ポリマー鎖の状態が異なっているものと考察した。

Table 2 Permeability, diffusion and solubility coefficients^(a) and their ratios for C_3H_6 / C_3H_8 of 6FDA-TMPD membranes prepared by using several solvents

Solvent	$P_{C_3H_6}^{(b)} / P_{C_3H_8}$	$S_{C_3H_6}^{(c)} / S_{C_3H_8}$	$D_{C_3H_6}^{(d)} / D_{C_3H_8}$
DMAc	$\frac{2.5}{0.10} = 25$	$\frac{0.57}{0.45} = 1.3$	$\frac{4.4}{0.23} = 19$
THF	$\frac{17}{0.12} = 142$	$\frac{0.39}{0.25} = 1.6$	$\frac{43}{0.48} = 90$
Chloroform	$\frac{30}{0.23} = 130$	$\frac{1.8}{0.67} = 2.7$	$\frac{16}{0.34} = 47$
Dichloro-methane	$\frac{30}{2.3} = 13$	$\frac{0.84}{0.58} = 1.4$	$\frac{36}{4.0} = 9.0$
DMAc ^(e)	$\frac{30}{2.7} = 11$	$\frac{0.23}{0.19} = 1.2$	$\frac{130}{14} = 8.8$

(a) Membrane thickness : 30-50 μ m

(b) P: Permeability coefficient [Barrer], data were determined at 30°C

(c) S: Solubility coefficient determined using sorption isotherm [$cm^3(STP) / cm^3 \cdot cmHg$]

(d) D: Diffusion coefficient $\times 10^{10}$ [cm^2/s]

(e) Data from reference, J.Memb.Sci.,121(1996)197-207

Table 3 Dual-mode sorption parameters for C_3H_6 and C_3H_8 of 6FDA-TMPD polyimide prepared by using several solvents

Solvent	Boiling Point	C_3H_6	C_3H_8
		C'_H ^(b)	C'_H
DMAc	165.5	12	10
THF	66.0	24	18
Chloroform	61.2	18	12
Dichloromethane	39.5	21	15
DMAc ^(c)	165.5	26	17

(a) Sorption data were determined at 30°C

(b) C'_H : cc(STP)/cm³

(c) Data from reference, J.Memb.Sci.,121(1996)197-207

一般的にポリイミドは、電荷移動錯体を形成することが知られており、その電荷移動錯体が形成されることによる高分子鎖の凝集性が、蛍光スペクトルのスペクトル強度により明らかになる。その350nm励起の470nm発光スペクトルを図3に示す。キャスト溶媒を変えた6FDA-TMPDポリイミドのスペクトルは、THF、クロロホルム、塩化メチレン、DMAcの順に蛍光強度が強くなっていることが分かる。このことは、溶媒の沸点が異なることから蒸発速度も異なり、

DMAcキャスト膜では、非常に蒸発速度が遅いため高分子鎖が集合体となりやすく電荷移動錯体も多く形成されるが、THFやクロロホルムといった溶媒を用いた場合のみ、高分子鎖間、あるいは高分子側鎖間の凝集性が他と比較して弱く、このことから、プロパン・プロピレンの分離に対して最適な凝集力、そして最適な高分子構造を有しているものと考察した。

そこで、単分子構造かつ非凝集性気体であるHe(2.57 Å)とAr(3.40 Å)の気体透過測定を行うことで、溶媒を変化させることによる膜構造の緻密さ粗雑さの定性的な検討を行った。その測定結果を表4に示す。溶媒の沸点が高くなるに従いHe/Arの理想的透過選択性が増加する傾向を示した。これは、Arの拡散性の低下によるものであり、このことから高沸点溶媒を用いて製膜する事により膜は緻密な構造をとり、逆に低沸点溶媒を用いることにより、粗雑な高分子構造をとることが推察できる。

また、種々のキャスト溶媒を変えた同一の膜厚における広角X線回折のハローを図4に示す。キャスト溶媒を変化させることにより、ハローの強度が変化していることが分かる。高沸点であるDMAcは、今までの傾

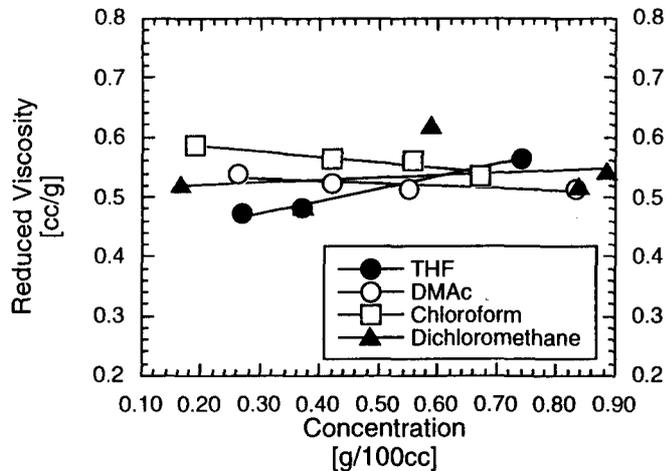


Fig. 2 Plots of concentration versus reduced viscosity of 6FDA-TMPD polyimide dissolved several solvents

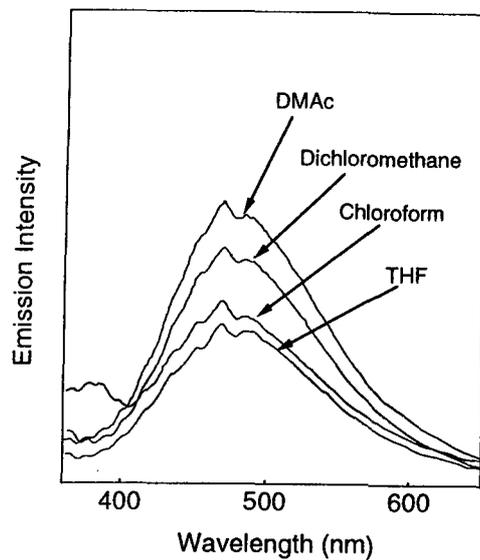


Fig.3 Emission spectra excited 350nm for 6FDA-TMPD membranes prepared from several solvents

Table 4 Permeability and Diffusion coefficients for He and Ar and their permselectivity of 6FDA-TMPD membranes^(a) prepared by using several solvents

Polymer	P_{He}	P_{Ar}	P_{He}/P_{Ar}	D_{Ar}
DMAc	88	6.5	14	437
THF	234	29	8.1	1459
Chloroform	376	55	6.8	2078
Dichloro-methane	276	47	5.8	1813

(a) Membrane thickness: 30-50 μ m

(b) P: Permeability coefficient [Barrer], data were determined at 30°C

(c) Diffusion coefficient $\times 10^{10}$ [cm/s]

向通り強度が一番強いことから、広角が示す所の高分子鎖間隙存在量が多い、つまり緻密であることが分かる。また以下、キャスト溶媒の沸点と同様の関係を示しながらハローの強度が低下していることから沸点と高分子鎖との緻密さ、そして粗雑さの関係があるものと考察できる。

以上の透過やキャラクターゼーションをまとめると表5のようになる。高沸点溶媒であるDMAcでは、高分子鎖は線状としてキャスト溶液中で存在し、その結果薄膜化した状態においても伸びきった状態であることから、 C'_H は一番小さく、また蛍光スペクトルやX線回折測定においても一番強度

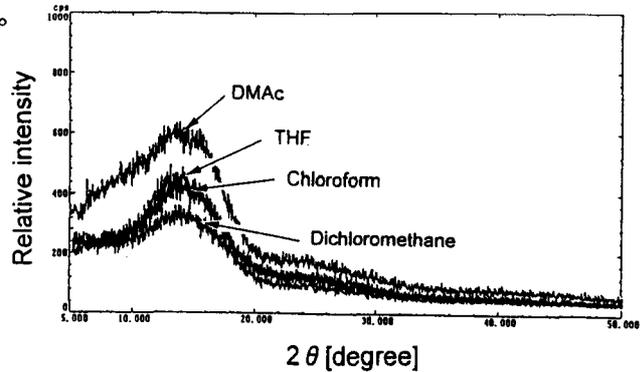


Fig.4 Wide angle X-ray diffraction patterns of 6FDA-TMPD membranes prepared by using several solvents, Cu-K α irradiation, $\lambda=1.54\text{ \AA}$.

が強くなっている為、緻密な膜構造を有しているものと推察でき、そのことはHe/Arの透過実験でも選択性が非常に高くなっていることから推察できる。一方で、沸点の一番低い塩化メチレンでは、高分子鎖は屈曲した状態で溶液中に存在し、また沸点が39.5度と非常に低いことから、薄膜化において C'_H が若干高い値を示したものと推察した。ただ蛍光スペクトルがDMAcについて強度が高くなっていることは、膜構造全体は非常に粗雑ながらも、局所的な高分子鎖の集合体が存在する事により、強度が強くと推察した。そして、THFやクロロホルムといった溶媒を用いた場合は、THFの C'_H が他と比較して最も高い値を示しているが、これはTHFが可溶性溶媒中でも貧溶媒であり、そのことが高分子鎖を屈曲した状態として存在させた事に起因するが、両溶媒とも沸点が近似していることから、蛍光スペクトルやX線ハローが同等の強度を示している。

このことにより、プロパン・プロピレン両気体において、最も適した高分子凝集構造を示し、非常に高い分離係数を示したものと推察した。

Table 5 Comparison of characterization and gas permselectivity of 6FDA-TMPD polyimide membranes prepared by using several solvents

Solvent	Boiling point (a)	C'_H	Polymer Style (b)	X-ray(c)	Fluorescence(c)	P_{He}/P_{Ar}
DMAc	134	10	L	H	H	13.6
THF	66	18	S	M	L	8.1
Chloroform	61	12	L	M	L	6.8
Dichloromethane	39	15	S	L	M	5.8

(a) °C
(b) L: linear, S: spherical
(c) H: high, M: medium, L: low

4. まとめ

溶媒可溶性である6FDA-TMPDポリイミドは、製膜時における溶媒効果が顕著に見られた。特にその溶媒効果は、プロパン・プロピレンの系において顕著に見られ、非常に高い分離係数と透過性を兼ね備えた分離膜を得ることができた。

このことは、種々の溶媒により溶解度パラメーター・沸点などが異なり、それにより高分子鎖の凝集性の制御が可能となり、THFやクロロホルムなどの溶媒によりプロパン・プロピレンの系で分子系を識別する膜を開発することに成功した。