

6FDAポリイミド非対称膜表面の凝集構造が 気体透過選択性へ与える影響

○美河正人, 長岡昭二, 川上浩良
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

6FDAポリイミド非対称膜の表面スキン層に注目し, その凝集構造が気体透過選択性へ与える影響を検討した。非対称膜は乾湿式相転換法を用いて作製した。非対称膜の膜厚は貧溶媒である1-ブタノールの重量比を変化させ制御した。非対称膜の断面構造は表面無欠陥なスキン層と支持体である多孔層より形成された。非対称膜の表面スキン層の膜厚は, 製膜時に凝固溶媒中で進行するスピノーダル分解速度の増加に伴い薄くなり, 多孔層の孔径は大きくなった。気体(酸素, 窒素, メタン, 炭酸ガス)透過測定は, 測定温度15~45℃, 測定圧力76cmHgで行なった。非対称膜の気体選択性は薄膜化と共に向上し, 超薄膜ほど促進された凝集構造が示唆された。非対称膜の活性化エネルギー(ΔE_q)も薄膜化と共に向上し, その変化は運動分子径に強く依存した。 ΔE_q の向上は特に気体の拡散機構へ反映されるため, 膜表面の緻密化が促進した超薄膜の凝集構造が, 気体の拡散挙動へ影響を及ぼし気体選択性が増大したことが考えられる。

キーワード: 6FDAポリイミド, 非対称膜, 表面スキン層, スピノーダル分解, 気体透過性, 気体選択性, 活性化エネルギー(ΔE_q), エンタルピー緩和(ΔH)

緒言

電荷移動錯体を形成する6FDAポリイミドは膜中において制御された凝集構造を形成し極めて高い気体透過選択性を示す^{1~2)}。また, 電荷移動錯体の錯強度は, 薄膜化に伴い向上し, 気体選択性も増大することが明らかになってきた。これは, 分子内・分子間の相互作用が向上し, 増大した膜中の秩序性が気体透過挙動へ反映されたためである。しかし, 非対称膜表面の凝集構造が気体透過選択性へ与える影響は報告されていない。

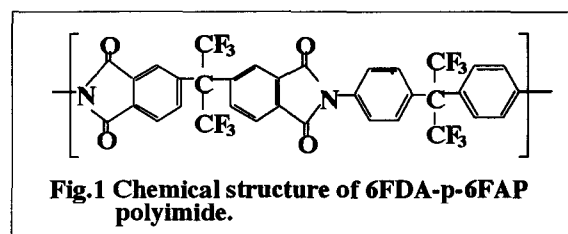
本研究では乾湿式相転換法を用いて, 先ず, 膜厚の異なる6FDAポリイミド非対称膜を作製し, それぞれの表面スキン層の構造を気体の活性化エネルギー, エンタルピー緩和から評価した。そして, 表面スキン層の凝集構造が気体透過選択性へ与える影響を検討した。

実験

【6FDAポリイミドの合成】

6FDA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2,2'-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)を用い, 温和な条件で反応が進行する化学イミド化法に従って合成した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6FDA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^{2)~4)}により作製した。合成したポリイミドに低沸点良溶媒のジクロロメタン, 高沸点良溶媒の1,1,2-トリクロロエタン, 貧溶媒の1-ブタノール(7.0wt%~9.5wt%)を溶解させポリマー溶液を得た。そして250 μ mに制御し展開したポリマー溶液を15秒静置した。ここで, 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スキン層を形成させた。次に表面スキン層の形成されたポリマー溶液を凝固溶媒であるメタノールへ浸漬させスピノーダル分解により多孔層の支持体を得た。15時間の浸漬後, 自然乾燥(24時間), 真空乾燥(150℃:15時間)し得られた膜を気体透過測定に用いた。

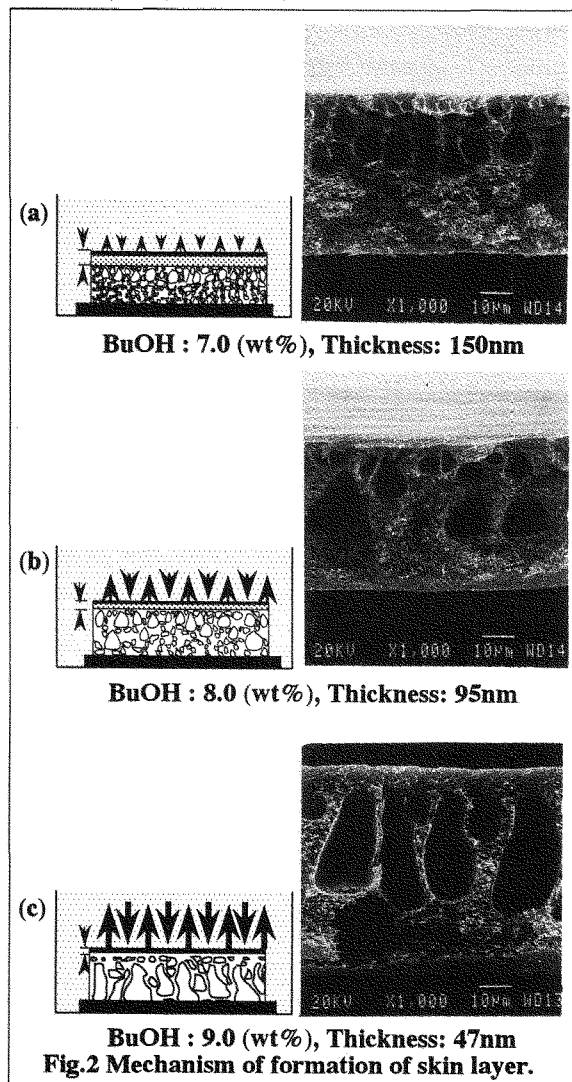
【気体透過測定】

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, 透過セル面積1cm²,

温度15~45℃, 圧力76cmHgで行なった。非対称膜の膜厚(L)は, 50μmの緻密膜の透過係数(P)と, 非対称膜の透過流量(Q)から求めた。
 $L = P / Q$ (1)

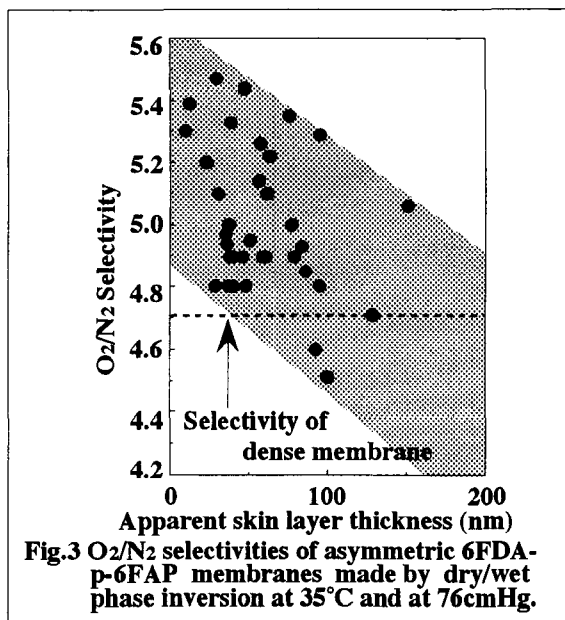
結果と考察

膜厚の異なる6FDA-p-6FAP非対称膜の走査型電子顕微鏡(SEM)写真をFig.2に示す。その断面構造



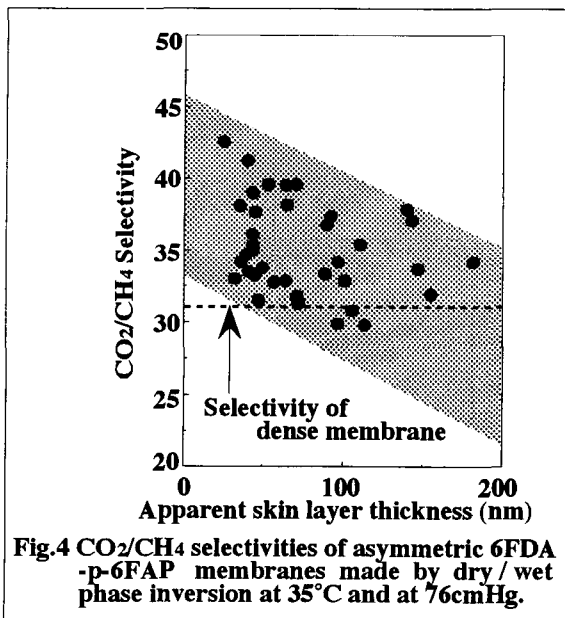
は極めて薄い表面スキン層と, これを支える多孔層の支持体からの形成が確認できた。また, 非対称膜の断面構造は1-ブタノールの重量比に強く依存し, 1-ブタノールの重量比が大きくなると超薄膜(Fig.2(c))ほど多孔層の孔径は大きく形成された。今回作製した非対称膜は, 膜厚を制御するうえで重要なパラメーターとなる静置時間が15秒と一定であるためこの膜厚の差, 及び多孔層形態の違いは凝固溶媒中で進行するスピノーダル分解の速度の差に起因していると言える。つまり, 凝固溶媒のメタノールと親和性の大きな貧溶媒である1-ブタノールの重量比が大きくなるほどスピノーダル分解の速度は速く進行し, 凝固浴中でのスキン層の成長を抑制できるため薄膜が得られたことが考えられる。

Fig.3に6FDA-p-6FAP非対称膜の酸素/窒素選択性と見かけの膜厚の関係を示す。図中に示した斜



線は溶媒キャスト法により作製した膜厚50μmの緻密膜の選択性である。理論的には超薄膜でも緻密膜でも膜厚に依存せず気体選択性は変わらないが, 今回作製した非対称膜の気体選択性は薄膜化に従って増大した。これらの気体選択性の違いは気体分離層の構造の違いを示唆している。また, 今回作製した無欠陥な最も薄い非対称膜は10nmの超薄膜スキン層を有する膜であり, その酸素透過流量は高く $8 \times 10^{-4} [cm^3 (STP) / cm^2 \text{ sec cmHg}]$ を示した。

Fig.4に6FDA-p-6FAP非対称膜の炭酸ガス/メタン選択性と見かけの膜厚の関係を示す。この薄膜化



に伴う気体選択性の向上は, 運動分子径の差が大きな炭酸ガス/メタン選択性において特に顕著に現れた。例えば, 膜厚が100nm以下の非対称膜の選択性は緻密膜と比べて平均で15%向上した。

これは、炭酸ガス、メタンの運動分子径の差が酸素、窒素の差と比べて大きいと思われる。また、膜厚が40nm以下の炭酸ガス透過流量は高く $10^{-3}[\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}]$ を上まわった。

次に膜厚の異なる非対称膜を用いて、膜表面の高次構造が顕著に反映される温度依存測定を行ないアレニウスの式を用いて気体の活性化エネルギー(ΔE_q)を算出した。測定には見かけの膜厚が47, 95, 150nmである無欠陥な非対称膜を用い、測定温度は15~45℃で行なった。Fig.5に ΔE_q と膜厚の関係を示す。その結果、薄膜化に従い Δ

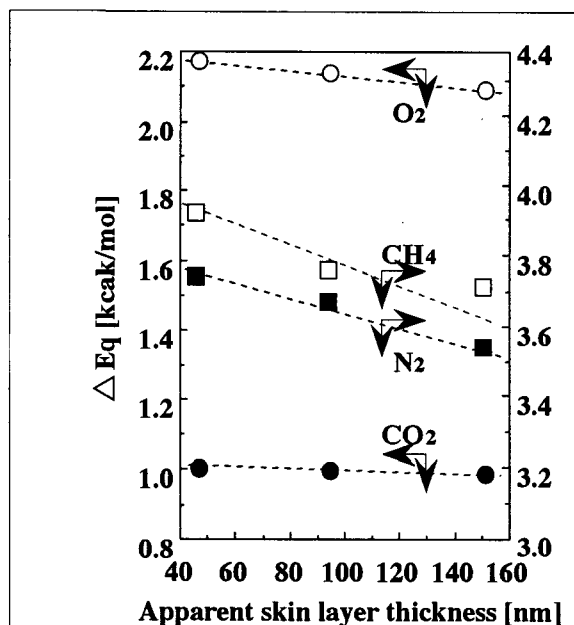


Fig.5 Relationship between activation energy and apparent skin layer thickness of asymmetric 6FDA-p-6FAP membranes.

E_q は大きくなる傾向を示した。 ΔE_q は膜中の透過経路を形成するのに必要なエネルギーを表しているため、この ΔE_q の変化は薄膜ほど高分子セグメント間の相互作用は強く、より密であることを意味している。さらに、 ΔE_q は運動分子径が大きな気体ほど大きく変化した。この ΔE_q の変化は膜中の気体の拡散機構を反映しているため、この気体選択性の違いは気体の拡散選択性の違いによるものと思われる。従って、薄膜化に伴い気体選択性が向上したのは、薄膜ほど分子の大きさを強く認識しより密な高次構造を形成しており、その構造が気体の拡散挙動へ反映されたためと思われる。

次に、スピノーダル分解に起因した高分子構造の凝集状態を調べるため、膜厚の異なる非対称膜と緻密膜のガラス転移温度(T_g)とエンタルピー緩和(ΔH)を示差走査熱量計(DSC)を用いて測定した。Table 1にそれぞれの膜の T_g と ΔH を示す。その結果、緻密膜に比べて非対称膜の T_g 、及び ΔH は大きく得られた。さらに非対称膜においても薄膜化に伴い T_g 、 ΔH は向上した。 T_g 、及び

ΔH の増大は分子構造がより平衡状態に近く密な構造であることを意味している。これより、熱分析からも薄膜化に伴う表面スキン層の緻密化が支持された。

Table 1 Glass transition temperature and enthalpy relaxation.

Membrane type	Thickness (μm)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH (mJ/mg)
Asymmetric	0.05	333	7.8
	0.10	331	5.7
	0.15	328	4.7
Dense	50	323	1.9

結論

乾湿式相転換法により表面無欠陥な超薄膜スキン層を有する非対称膜の作製が可能となった。また、表面スキン層の膜厚は貧溶媒の重量比に強く依存しその制御が可能となった。スピノーダル分解速度の増加に伴い表面スキン層の膜厚は薄くなり、多孔層の孔径は大きくなった。この結果は気体透過挙動へ反映された。つまり、気体選択性は分解速度が大きな超薄膜表面ほど促進された凝集構造が示唆された。非対称膜の活性化エネルギー、 ΔH もこの結果を支持した。 ΔE_q の変化は特に膜中の気体の拡散機構を反映しているため、気体選択性の向上は気体の拡散選択性が増大したためである。

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. L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski and I. Wang, *J. Membr. Sci.*, **103**, 73(1995).
6. K. C. Khulbe, B. Kruczek, G. Chowdhury, S. Gagnem and T. Matsuura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1151(1996).