

# 乾湿式相転換法の作製条件が含フッ素ポリイミド中空糸膜の 高分子構造と気体透過性に及ぼす影響

(東京都立大学大学院・工学研究科) 丹羽 基博・川上 浩良・長岡 昭二  
(物質工学工業技術研究所) 金森 敏幸・新保 外志夫

非対称構造を有する新規な含フッ素ポリイミド中空糸膜を乾湿式相転換法により作製し、気体透過率を低圧真空法により決定した。膜の表面スキン層は紡糸溶液中の低沸点溶媒の蒸発による乾式プロセスと、溶媒-凝固溶媒の交換による湿式プロセスが中空糸膜の破断面構造およびその表面スキン層の無欠陥性に極めて強く影響した。また薄膜化した膜の示す気体透過選択性が緻密膜の値を上回ったことから、この中空糸膜の表面スキン層が完全無欠陥であることが示され、透過流量と選択性を同時に向上させることが可能となった。

## 1. 緒言

高分子膜を用いた気体分離膜の性能は、気体透過性と選択性により決定される。一般に高い気体透過係数をもつ膜ほど選択性は減少する負の相関が成り立ち、高分子の化学構造を変えても両特性を満足させる高分子膜を得ることは難しい。<sup>1)</sup>

両特性を向上させる方法として、当研究室では高分子膜の薄膜化を検討してきた。剛直な主鎖構造とかさ高い置換基を有する含フッ素ポリイミドに注目、乾湿式相転換法を用いて表面に超薄膜スキン層を有するポリイミド非対称膜（表面無欠陥なスキン層とその支持体となる多孔質層からなる膜）を作製、表面スキン層のナノオーダーまでの薄膜化を可能とすることにより、選択性の低下を伴わない気体透過流量の飛躍的な増大が可能であることを報告してきた。<sup>2-4)</sup>

一方、膜の装置工学的な優位性を考慮すると、薄膜化された中空糸の作製が不可欠である。もし、含フッ素ポリイミド非対称膜と同程度まで

薄膜化した、非対称構造を有する中空糸膜を作製できれば、優れた気体分離性が実現できる。

これまでに多くの高分子膜が合成され中空糸膜への検討がなされたが、平膜に比べその作製プロセスの複雑さのため、中空糸化された膜は少なく、薄膜化された中空糸膜に関しては殆ど報告されていない。<sup>5,6)</sup> 表面コーティングを行わずに気体分離性を実現する無欠陥な表面スキン層を有する新規な中空糸膜が作製できれば、今後新しい気体分離膜を設計する上で極めて重要となる。

本研究では乾湿式紡糸プロセスを確立し、非対称構造を有する新規含フッ素ポリイミド中空糸膜の作製を行うことにより、その作製条件が相分離機構と表面スキン層の示す気体透過性および透過性に与える影響について明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験

溶媒に可溶な含フッ素ポリイミド6FDA-6FAP(Fig. 1)は化学イミド化法に

### Effect of Spinning Conditions of Dry/wet Phase Inversion Process on Gas Separation Property of Asymmetric fluorinated Polyimide Hollow Fiber.

Motohiro Niwa, Hiroyoshi Kawakami\*, Shoji Nagaoka (Department of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University \*1-1 Minami-Osawa, Hachioji, Tokyo 192-0397, JAPAN. Phone: 0426-77-1111 (ext. 4972), Fax: 0426-77-2821), Toshiyuki Kanamori and Toshio Shinbo (National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba, Ibaraki, JAPAN), E-mail: kawakami-hiroyoshi@c.metro-u.ac.jp

より合成した。7.8)

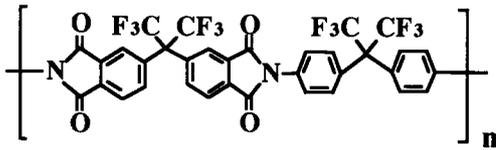


Fig. 1 Structure of 6FDA-6FAP.

非対称平膜および中空糸膜は、乾湿式相転換法<sup>9)</sup>により室温で作製した。良溶媒としてジクロロメタン(MC)、1,1,2-トリクロロエタン(TCE)を、貧溶媒として1-ブタノール(BuOH)を含む3種混合溶媒からなるポリイミド溶液を調整し、ドクターブレードを用いてガラス板上に薄く流延、もしくは二重管ノズルから空气中に吐出した。所定の時間、MCの蒸発による乾式相分離を誘引することにより、外表面にポリマーの高濃度層を形成させた。その後、凝固浴であるメタノール(MeOH)中に浸漬、湿式相分離による良溶媒と凝固溶媒の液-液交換によりスキン層の支持体となる多孔質層を得る。膜は浴中に3時間以上静置した後に取り出し、24時間の自然乾燥の後、150°C/15時間の熱処理を施した。

膜の気体透過率を、バラトロン計を用いる低圧真空法により決定した。測定には酸素、窒素、メタン、炭酸ガスを用い、測定圧力は10~760cmHg、測定温度は15~45°Cとした。

### 3. 結果と考察

紡糸原液の組成を検討した結果、中空糸膜の表面スキン層は ①エアギャップ中での低沸点溶媒の蒸発による乾式相転換 ②貧溶媒の存在および凝固溶媒であるメタノールの浸入により喚起される湿式相転換により制御可能であった。中空糸膜の(酸素/窒素)選択性は紡糸溶液中のMCの重量分率に依存し、20wt%以上で緻密膜の値を上回った(Fig. 2)。また、Air gap

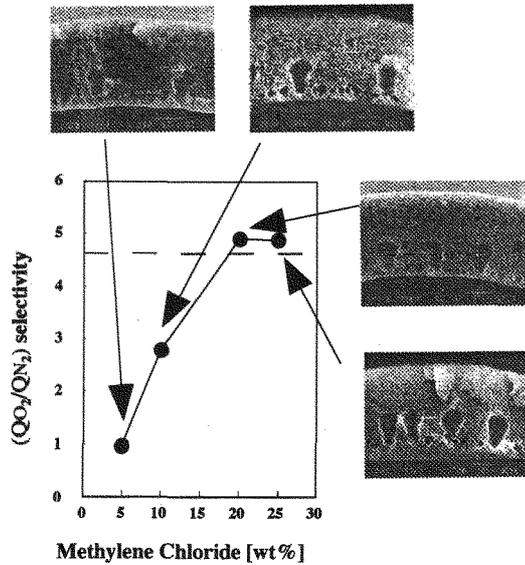


Fig. 2 Effect of MC content on  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity in asymmetric 6FDA-6FAP hollow fiber. Broken line is  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity calculated from dense 6FDA 6FAP membrane.

高さは25cm以上とることにより緻密膜の値を上回った(Fig. 3)。MCの蒸発量を調節して乾式プロセスを制御することにより表面無欠陥で最適な膜厚のスキン層を得ることができた。

一方、貧溶媒であるBuOHの重量分

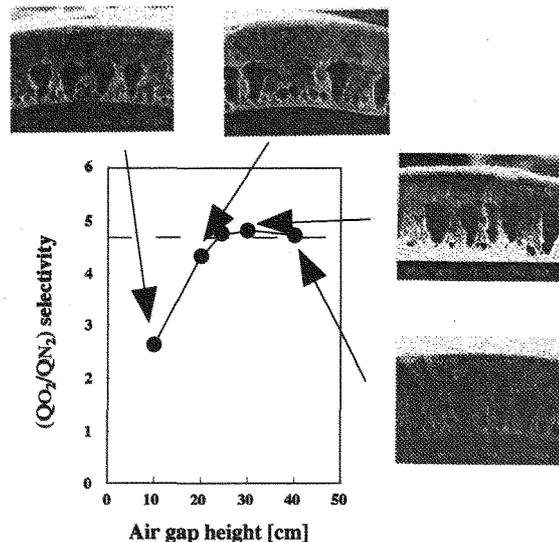


Fig. 3 Effect of air gap height on  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity in asymmetric 6FDA-6FAP hollow fiber. Broken line is  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity calculated from dense 6FDA 6FAP membrane.

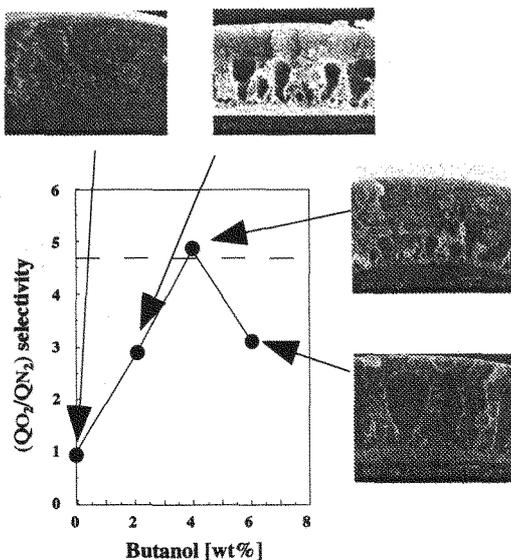


Fig. 4 Effect of butanol content on  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity in asymmetric 6FDA-6FAP hollow fiber. Broken line is  $(Q_{O_2}/Q_{N_2})$  selectivity calculated from dense 6FDA-6FAP membrane.

率を変化させて紡糸した中空糸膜では、わずかな変化量で破断面のFinger構造の大きさが劇的に変化した。Fig. 4は紡糸溶液中のBuOHの重量分率と得られた膜の示す(酸素/窒素)選択性の関係を示している。選択性はBuOHの重量分率4wt%の時に緻密膜の値を上回る極大値を示す。また、0wt%BuOHで作製した中空糸膜の破断面はOpen-cell構造であったが、BuOHを添加することによりFinger様の空孔が形成し、膜構造にも顕著な相違が見られた。これらはBuOHが芯液及び凝固溶媒であるMeOHと良溶媒との液-液交換に極めて強く影響するため、相分離挙動および表面スキン層を制御するのに重要であることを示唆している。

Table Gas transport properties of 6FDA-6FAP membranes at 35°C and at 76cmHg.

Membrane Type	$Q_{O_2}$	$Q_{CO_2}$	$\frac{Q_{O_2}}{Q_{N_2}}$	$\frac{Q_{CO_2}}{Q_{CH_4}}$	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]
Dense	0.16	0.75	4.7	33	50
Hollow fiber	37.4	180	5.6	45	0.21

Q:  $10^{-6}$  [ $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ sec cmHg}$ ]

紡糸溶液の吐出量と中空糸膜の示す気体選択性の間には、吐出量の増加に伴い選択性が向上する関係が明らかとなった。二重管ノズルを通過する際、紡糸溶液は吐出量と粘度に応じたせん断応力を受ける。紡糸した中空糸膜に吐出量の増加に伴う気体選択性の向上する吐出量依存性がみられたのは、二重管ノズル内で溶液が受ける表面せん断応力は膜形成時の湿式相分離を促進し、得られる膜の表面スキン層を薄膜化する効果を与えているためであると考えられた。薄膜表面の高分子構造と気体透過特性の相関については、今後さらに検討が必要である。

以上の結果を踏まえ、最適化した条件で紡糸した含フッ素ポリイミド膜は、SEMで破断面構造を観察した結果(Fig. 5)より中空糸外表面に薄膜スキン層を、内部にその支持体となる多孔質層を有する非対称構造をとり、外径および内径は480/400 $\mu\text{m}$ であることが明らかとなった。

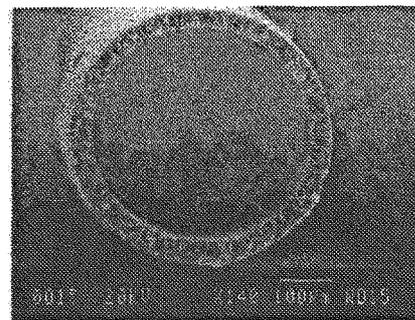


Fig. 5 SEM photograph of a cross section of asymmetric 6FDA-6FAP hollow fiber.

気体透過測定の結果、中空糸膜の示す気体透過選択性は緻密膜の(酸素/窒素)選択性( $Q_{O_2}/Q_{N_2}=4.7$ )を上回る

( $Q_{O_2}/Q_{N_2}$ )=5.6となった(Table)。また酸素の透過流量から見積った中空糸膜の見かけの膜厚は約210nmとなり、中空糸化することにより透過流量と選択性を同時に改善できた。しかし、これまでに得られている最も薄い非対称膜(見かけの膜厚:10nm)と比較すると20倍厚く、平膜と同程度までの薄膜化を可能となれば、透過流量のさらなる向上が期待できる。

#### 4. 結論

完全に表面無欠陥な含フッ素ポリイミド中空糸膜を作製し、スキン層を形成する高分子構造と気体透過性について、以下のような結論を得た。

(1) 紡糸溶液の組成を検討し、低沸点溶媒であるMCの蒸発による乾式プロセスと、溶媒-凝固溶媒の交換による湿式プロセスが中空糸膜の表面スキン層を制御するのに重要であることが明らかとなった。

(2) 紡糸原液の吐出量と巻取速度を制御することにより、膜形成時の液-液相分離を促進する二重管ノズル内で溶液が受ける表面せん断応力を制御し、得られる膜の表面スキン層を薄膜化することが可能であった。

(3) 紡糸条件を制御して作製した中空糸膜の示す気体選択性が緻密膜の値を上回ったことから、得られた中空糸膜の表面スキン層が完全無欠陥であることが明らかとなった。また、その表面スキン層の見かけの膜厚は210nmとなり、気体選択性と透過性を同時に改善することが可能となった。

#### 5. 参考文献

- [1] L. M. Robeson,; *J. Membr. Sci.*, **62** (1991) 165.
- [2] H. Kawakami et al. ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **62** (1996) 965.
- [3] H. Kawakami et al. ; *J. Membr. Sci.*,

**137** (1997) 241.

[4] H. Kawakami et al. ; *Macromolecules*, **31** (1998) 6636.

[5] T. S. Chung et al. ; *J. Membr. Sci.*, **75** (1992) 181.

[6] D. Wang et al. ; *J. Membr. Sci.*, **138** (1998) 193.

[7] H. Kawakami et al. ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **57** (1995) 789.

[8] H. Kawakami et al. ; *J. Membr. Sci.*, **118** (1996) 223.

[9] I. Pinnau et al. ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **43** (1991) 1491.