一面配向膜によるエタノール水溶液の浸透気化分離 - セルロースアセテート膜およびセルロース膜 -

元・京都工芸繊維大学繊維学部 松本喜代一・伊賀 徹

Separation of Aqueous Ethanol Solution by Pervaporation Using Uniplanar Oriented Membranes - Cellulose Acetate and Cellulose Membranes -

Kiyoichi Matsumoto^{*1} and Tohru Iga^{*1}

^{*1} Formerly, Faculty of Textile Science, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606-0962, Japan

Abstract : The separation of aqueous ethanol solution by pervaporation through uniplanar oriented cellulose acetate and cellulose membranes was investigated. For both of cellulose acetate and cellulose membranes, the permeation rates of uniplanar oriented membranes were considerably higher than those of unstretched membranes. On the contrary, the separation factors decreased with uniplanar orientation. Further, effect of uniplanar orientation on pervaporation was discussed in relation to molecular structure and affinity to ethanol and water of cellulose acetate and cellulose membranes.

(Received, 24 April, 2004 ; Accepted 26 November, 2004)

1. 緒 言

既報 [1,2] において、セルロースアセテートフィルム及びケン化セルロースフィルムを膨潤湿熱法によって二軸延伸した時の機械的性質の向上に対する全分子鎖及び結晶の分子配向効果を関連付けて検討した。本報告では、両者の同時二軸延伸に伴い発現する一面配向したフィルムを分離膜として利用した場合、これらの膜の浸透気化法によるエタノール水溶液の液々分離性の相違について検討することを目的とする。

近年、石油に代替し得るエネルギー源として、アルコールなどの再生可能なバイオマスエネルギーの有効エネルギーが注目されており、同時に省エネルギーの観点から膜による物質分離が種々行われている。中でも熱経済的に有効な膜分離法として、重要視されている浸透気化法についても既に多くの研究報告や文献がある[3~6]。浸透気化法は、要するに高分子膜を用いた有機液体混合物の分離法であり、単なる物理的手段による分離法とは異なる。この浸透気化法の非多孔質膜の非晶領域での分離機構は溶解-拡散理論で説明されており[7~11]、膜全体における供給液各成分の溶解性が作用して、一般に蒸留法よりもエネルギー的に有効な分離法と考えられている。この膜素材の設計・開発もまた、分子設計因子を基礎に多岐にわたって研究されているが、それらのほとんどが膜と被分離液中の1

成分との高い親和性を目指したものであり、分子配向膜構造内部での液体の拡散性に関連付けて膜構造体の立場から研究した例はほとんど知られていない。

一方、膜素材としてのセルロース系分離膜は、その材料が豊富な天然資源に由来しており、比較的安価に製造することが出来て、その有効利用が期待され、さらにセルロース系材料からの新規な機能性素材の開発が注目されている。しかし、一般に使用されている無配向セルロース系膜は膜としては比較的脆弱であり、前述のように、延伸膜を膨潤湿熱法で同時二軸延伸加工すると、膜面内での機械的性質は等方的に強度が増大し、引張時や収縮時における応力に対して特定方向への破壊を防ぎ、比較的強靱になる。また、この分子鎖が一面配向した膜は、既報 [12] の染料分子のフィルム内への拡散の考え方を導入すれば、膜構造体内での液体の拡散性の増大が期待できるであろうと考えられる。

2. 実験法

2.1 液々分離膜用試料

供試した分離膜は、既報 [1,2] のように、置換度 2.5 のセルロースアセテート(以下 CA と略)フレークをアセトンに溶解して 15wt% ドープを調製した後、ガラス板上でキャストして調製した CA キャスト(以下①CA-cast と略)膜およびそれを常法によってアルカリケン化して調製した再生

未延伸キャストセルローズ(以下②Cell-cast と略)膜である。さらに、①CA-cast 膜を膨潤湿熱法で、最高延伸倍率(MD × TD = 機械方向 × 横方向 = 約 2 × 2)に近い(MD × TD = 1.7 × 1.7, 面積比で約 3 倍)まで同時二軸延伸して、全分子鎖と微結晶を膜面内に一面配向させた同時二軸延伸 CA 膜(以下③CA-SB と略)および面配向 CA 膜を処理過程で収縮しないように円形状の枠に固定してケン化処理したセルローズ膜(以下④Cell-SB と略)の 4 種類である。これらの膜の厚さは、20 ~ 30 μm である。

2.2 供給液の調製

供給液は、種々の濃度(0 ~ 96wt%)に調製したエタノール水溶液を用いた。ここで、エタノール水溶液の濃度 96wt% は、よく知られている共沸混合物の濃度である。

2.3 浸透気化法実験

Fig. 1 に示すようなセル(断面図)を装着した通常の浸透気化法実験装置を用いて、30 ~ 60 の各種温度で実験した。実験装置のダイアグラムを Fig. 2 に示す。

なお、延伸膜は、膨潤液に浸漬すると延伸時に伸長した分子鎖が膨潤液によって応力緩和を受けて収縮し、膨潤度

の測定が不可能であり、浸透気化法実験の際には膜を固定枠に入れて収縮を避けた。

膜の液透過分離性は、比透過速度 R 及び分離係数 α によって評価した。 R は供試した膜の単位厚さ、単位時間、単位面積当たりの透過液体の重量($\text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{hr}$)で算出し、 α は供給液と透過液の組成をガスクロマトグラフィーを用いて定量し、式(1)によって算出した。

$$\alpha_{B-A} = (Y_B / Y_A) (X_B / X_A) \quad \dots\dots(1)$$

ここで、 X_i , Y_i (i は A あるいは B) は、それぞれ供給液中および透過液中の i 成分の重量分率を示す。

2.4 平衡膨潤度の測定

試料膜のエタノール水溶液に対する常温時の膨潤度は、各種組成の混合液を入れたサンプル瓶中に、あらかじめ絶乾重量を計測した試料膜片を浸漬して、所定時間ごとに取り出し、素早く表面付着液を拭き取ってから膨潤試料の重量を精計して、重量膨潤度 D_{sw} を式(2)によって算出した。

$$D_{sw} = (W_t - W_0) / W_0 \times 100 [\%] \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 W_0 は試料の絶乾重量、 W_t は t 分後の膨潤試料の重量を示し、膨潤度の経時変化がなく、一定となった時の値を平衡膨潤度 $D_{sw,eq}$ で示した。

2.5 ESCA スペクトルの測定

膜の表面構造を調べるために、Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) スペクトルを島津製作所製 ESCA-750, Mg K α (1253.6eV) 8KV, 30mA によって測定した。

この測定用試料は、膜表面を n -ヘキサンで超音波洗浄し、乾燥してから測定に供した。

3. 結果と考察

3.1 膜の同時二軸延伸加工による分子配向性と物性の変化

①CA-cast 膜および②Cell-cast 膜を同時二軸延伸加工すると、既報 1,2 で報告したように、側鎖のアセチル基の有無によって全分子鎖配向の程度が異なる。すなわち、両者の未延伸膜を MD, TD 両方向へ同時二軸延伸した場合、いずれも膜面内での厚さ方向基準軸の複屈折 Δ_z が延伸倍率に関係なく 0 であり、全分子鎖は膜面内で均等ランダムに配向し、かつ、MD, TD 両方向基準軸の両方の複屈折 Δ_x および Δ_y の絶対値がいずれも延伸に伴い増大して、全分子鎖は厚さ方向に垂直な方向に充填し、膜面内にランダムに平行に配向する。すなわち、この配向膜の全分子鎖は未延伸の膜内における無配向から同時二軸延伸によって一面配向へと変化する。

また、膜内の微結晶配向も未延伸時の無配向から同時二軸延伸によって、セルローズの主軸方向にあるピラノース環が膜面に平行に配向して典型的な一面配向が進行する。

Fig. 1 Section view of pervaporation cell.
1; thermistor, 2; N₂ bubbling tube,
3; air condenser, 4; teflon packing,
5; glass filter, 6; membrane.
7, 8; o-rings.

Fig. 2 Diagram of the liquid permeation apparatus.
1; circulation pump, 2; feed tank,
3; pervaporation cell, 4; pirani gauge,
5, 6, 7; cold traps, 8; vacuum pump.

この時、延伸に伴い微結晶が細分化して、結晶化度はほとんど増加しないが、延伸に伴い機械的性質は向上する[1,2]

このように未延伸膜を同時二軸延伸加工すると、分子構造の変化および機械的性質の向上などの多くの成果をもたらすことから、分離膜においても液々分離性能の向上が期待され、また、CA 膜とセルロース膜との間には化学構造の相違によって液透過分離性に対する影響も大きく変化すると期待される。

3.2 同時二軸延伸セルロースアセテート膜における分離性への分子配向の影響

まず、MD, TD および ThD の 3 方向への分子配向がすべて 0 で、ランダム配向である CA 膜の未延伸膜(①CA-cast 膜)と同時二軸延伸によって一面配向した膜(③CA-SB 膜)との両者間の配向の相違について生ずるであろうと考えられる浸透気化法での液々分離性の変化について、30 ~ 60 における各種濃度のエタノール水溶液に対する R と α の結果を Fig. 3(a), (b) に示す。これら未延伸および

Fig. 3 Effects of feed concentration on flux of permeate, R and separation factor, α for ethanol/water solutions through (a) cellulose acetate cast membranes, and (b) simultaneous biaxially stretched membranes.

一面配向した CA 膜ともに R のプロフィールは、供給液の濃度に依存する一般的な傾向とは著しく異なり、複雑な変化を示す。すなわち、①CA-cast 膜における R は、水単独の場合よりもエタノール濃度 25 ~ 75% の混合液の方が同程度ないし高温時において増大し、エタノール濃度 25 ~ 75% における R の温度依存性は、高温になるほど増大する。また、③CA-SB 膜は、①CA-cast 膜の R と比べて全般的に大きく、温度依存性も一層大きい。一方、①CA-cast 膜における α の温度依存性は、エタノール濃度 50% 以上の時に 40 ~ 60 では顕著な差異は見られないが、30 の場合には値が 8 ~ 24 に達して大きい、そして、③CA-SB 膜の α についての温度依存性はエタノール低濃度領域ではほとんど差異が認められない。このように、同時二軸延伸加工は分離速度に対してのみ顕著な効果があり、 α に対する改質効果は全般的に乏しい。

次に、ESCA スペクトルによって①CA-cast 膜と②CA-SB

Fig. 4 ESCA C_{1s} and O_{1s} spectra of cellulose acetate cast membranes and simultaneous biaxially stretched membranes.

膜の同時二軸延伸による表面構造の変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。同時二軸延伸に伴い C_{1s} に関するピークから C-O-C のピーク強度に対して $>C=O$ のピーク強度が 36.2 から 37.1 にわずかに増大している程度であるが、 O_{1s} に関するピークは、延伸によって側鎖のカルボニル基が表面に多く存在して配列していることが示唆された。

さらに、①CA-cast 膜へのエタノール水溶液の収着実験の結果を Fig. 5 に示す。この場合、単蒸留に関する気液平

Fig. 5 Relationships between water concentration in swelling agent and in sorbed liquid for cellulose acetate cast membranes, and plots of selective adsorption factor, β .

衡のグラフに似せて、膨潤剤の水濃度を横軸に、膨潤における平衡組成での膜内の収着液体中の水濃度を縦軸に示す。図中の曲線 PV(30) は 30 でのエタノール水溶液の浸透気化実験の結果である。また、黒丸のプロットは、選択収着係数 β であり、浸透気化実験の α に対応する。図中

の白丸のプロットで示した膨潤剤～収着液組成曲線から CA 膜が水を選択的に収着していることが分かる。しかし、浸透気化実験における供給液～透過液組成曲線の結果とは傾向は似ているが、値はかなり差が見られる。この図では、中央の斜めの破線に近づくほど選択性が低くなることを示すゆえに、収着のみではあまり選択性は高くなく、浸透気化の方が分離性が高いことになる。この結果、選択収着係数 β は分離係数 α に比べて $1/3 \sim 1/4$ 倍とかなり低い値を示すが、濃度変化による β の変化は α のそれと類似しており、混合液の膜による分離性に及ぼす供給液濃度の影響は、収着実験からもある程度予測することが出来ると考えられる。

収着よりも浸透気化実験の方が分離性が高くなるのは、膜内でのエタノールの低い拡散性に起因しており、溶解の過程ではエタノールもある程度溶け込んでいるが、拡散性が水よりも低いために透過性は水に比べてかなり低くなると考えられる。従って、CA 膜によるエタノール水溶液の透過分離実験においては、供給液成分の膜への溶解性のみならず、膜内での拡散性も比較的大きな影響を及ぼしていることが分かる。

3.3 同時二軸延伸セルロース膜における分子配向の分離性への影響

まず、30 と 40 における各種濃度のエタノール水溶液の浸透気化膜のセルロース膜、②Cell-cast 膜および④Cell-SB 膜の両者についての R および α の結果を Fig. 6(a), (b) に示す。この両方の膜ともに供給液中のエタノール濃度の増大に伴って、 R は一般的な傾向のように単調に低下

Fig. 6 Effects of feed concentration on flux of permeate, R and separation factor, α for ethanol/water solutions through
(a) cellulose cast membranes, and
(b) simultaneous biaxially stretched membranes.

する。ただし、④Cell-SB 膜の R は、全濃度において②Cell-cast 膜の場合よりも約 1 桁大きく、かつ、エタノール濃度の増大に伴い R の低下の程度が小さい。これはセルロース膜において、供給液中のエタノールよりも親和性の高い水の膨潤効果によると考えられ、④Cell-SB 膜では同じエタノール濃度のときに、延伸によって膜中の分子鎖が拡大

して大きな網目を形成している分子配向効果の方が水による膨潤効果よりも大きいと考えられる。

一方、 α は、両者の比透過速度 R の傾向と相反する一般的な傾向を示す。すなわち、 α は②Cell-cast 膜よりも④Cell-SB 膜の方が小さく、エタノール濃度 75wt% 以上では、さらに小さくなる。これは、膜の膨潤効果と膜内の網目構造の広がりや分子鎖の易動性の増大に起因して急激に低下するためと考えられる。

次に、②Cell-cast 膜の各種濃度のエタノール水溶液に対する平衡膨潤度の変化を Fig. 7 に示す。この平衡膨潤度の変化は、供給液濃度に大きく依存し、濃度 50wt% で最大値を示して明らかな相違が認められる。しかし、エタノールの高濃度領域においては、濃度の増大に伴い平衡膨潤度が低下するが、この傾向は、 R の傾向と類似しており、この範囲では水の膨潤効果が大きいことを示唆する。他方、水の高濃度領域では、供給液濃度と膨潤度との間に単純な比例関係が認められない。

このように、エタノール水溶液の浸透気化法による液々

Fig. 7 Effects of ethanol concentration in swelling agents on degree of equilibrium swelling of cellulose cast membranes.

分離において、セルロース膜に比べて、アセチル基のような比較的小さな側鎖を持つ CA 膜であっても、同時二軸延伸加工によって①CA-Cast 膜から③CA-SB 膜へと全分子鎖の網目構造が拡大しても R のエタノール濃度依存性の傾向は大きく変化しないが、 α はエタノールの高濃度領域では減少する。このことから、同時二軸延伸膜の分離性に対する側鎖の役割が重要であることが分かる。それゆえに、③CA-SB 膜の場合のようなアセチル基よりも大きな側鎖を有するセルロース系分離膜においては、全分子鎖を一面配向させる同時二軸延伸加工が液々分離膜のより有効な改質手段の一つであることが示唆される。

3.4 セルロースアセテート膜とセルロース膜との分離性の相違

CA 膜とセルロース膜との液々分離性の相違は、セルロース主鎖に対する側鎖アセチル基の有無に起因する。すなわち、側鎖にアセチル基が存在しないセルロース膜では親水性が高く、透過性は供給液中の水の濃度に強く依存し、

水濃度の増加に伴って R が増大する。これに反して、アセチル基を側鎖に持つ CA 膜は、エタノールの濡れ性が非常に高いゆえに、このエタノールが膜への水の溶解を誘発し、逆にその水の膨潤効果によってエタノールが膜に溶解しやすくなるという複雑な機構が考えられる。このために、CA 膜においては、水単独よりもエタノール水溶液の方が R が増大したと考えられる。

CA 膜は、化学構造上グルコース単位当たり 2.5 個のアセチル基を有し、セルロース膜に比べると疎水性の膜である。従って、①CA-cast 膜の場合は、供給液中のエタノールとの相溶性が②Cell-cast 膜よりも若干高く、むしろ水よりもエタノールに濡れていることから、 R は供給液濃度の変化に対応しないで、複雑なプロフィールを示した。しかし、CA 膜はセルロース膜と類似して水が膨潤剤としての役割をして、水とエタノールの両者がいずれも膨潤剤として働く濃度範囲では、水単独の場合よりも R が大きくなる。CA 膜の透過分離性は、セルロース膜に比べて α が高く、 R が低い。しかも③CA-SB 膜の場合には、膜構造体内部でのエタノールに対する透過分離性への影響は比較的小さい。

一方、②Cell-cast 膜は、セルロース分子の化学構造に基づいて高い親水性を示し、水選択透過性を示したが、高い親水性のために供給液中の水成分が膜に対して膨潤効果を示し、エタノール成分の透過も比較的容易になるゆえに、 R は大きく、 α は小さい。しかし、④Cell-SB 膜は、同時二軸延伸によって膜強度が増大するとともに、一面配向した膜構造体内の非晶領域の分子鎖の拡大した網目構造と分子運動に伴うわずかな屈曲性に起因して、温度上昇と溶液濃度の増大によって膜内での液体の拡散を容易にするゆえに、 R が増大し、 α が低下したと考えられる。

4. 結 語

本研究において、①CA-Cast 膜を膨潤湿熱法で同時二軸延伸した場合の③CA-SB 膜およびそれらをケン化した②Cell-Cast 膜及び④Cell-SB 膜について、エタノール水溶液の浸透気化法による液々分離性に及ぼす膜構造体内の全分子鎖が形成する分子構造の影響について検討した結果をまとめると、このような CA 膜のアセチル基よりもさらにかさ高い側鎖を持つ化学修飾セルロース系膜については、同時二軸延伸加工によって液々分離に対する R の顕著な増大及び α の改変などの新たな機能性の発現が期待でき、今後の研究課題に対する興味深い知見が得られた。これに関連する研究成果の一部を引き続いて報告する。

謝 辞 本研究における実験と討論にご協力された当時の京都工芸繊維大学繊維学部清造剛教授、堤直人博士らに感謝します。

付 記 本論文の一部は、第 36 回高分子学会年次大会(1987.5, 京都)、第 37 回高分子学会年次大会(1988.5, 名古屋)、繊維学会・セルロースに関するシンポジウム(1988.6, 京都)、繊維学会国際セルロースシンポジウム(1988.11, 京都)において、逐次発表した。

文 献

1. K. Matsumoto, Y. Tachibana, T. Kawamura; *Sen'i Gakkaishi*, 56, 52(2000)
2. K. Matsumoto, Y. Tachibana, T. Kawamura; *Sen'i Gakkaishi*, 57, 375(2001)
3. T. Nakagawa; "Kohbunshi Maku niyoru Ekitai-Kongoubutsu no Bunri" ("Separation of Liquid Compound by Polymer Membrane") Alcohol Ind. Assoc(1983)
4. T. Nakagawa; "Maku no Hataraki" ("Function of Membrane") Kyoritsu Pub., Chemistry, One Point(1985)
5. T. Nakagawa; "Bunrimaku" ("Separation Membrane") Industrial Books(1987)
6. H. Ohya, M. Niwa; "Kohkinou Bunrimaku", ("Highly Functional Separation Membrane" Kyohritsu Pub., Polymer New Materials, One Point Series(1988)
7. H. Fatache, G. Histi; *J. Membrane Sci.*, 8, 105(1981)
8. J. Neel, Q. T. Nguen, R. Clement, L. Le Blang; *J. Membrane Sci.*, 15, 43(1983)
9. T. Uragami, Y. Sugitani, M. Sugihara; *Polymer Bulletin*, 4, 299(1981)
10. T. Uragami, Y. Sugitani, M. Sugihara; *Polymer*, 23, 192(1982)
11. M. Yoshikawa, T. Ohsawa, M. Tanigaki, W. Eguchi; *J. Polymer Sci., C*, 26, 89(1988)
12. K. Matsumoto, H. Kawano, N. Utsumi; *Sen-i Gakkaishi*, 33, T-529(1977)
13. H. Kawai, H. Takahara, S. Nomura; *J. Polymer Sci., A-2*, 6, 197(1968)
14. T. Takahara, H. Kawai, S. Nomura; *Sen-i Gakkaishi*, 21, S120,(1965)
15. T. Takahara, H. Kawai, S. Nomura; *Sen-i Gakkaishi*, 21, S177(1965)
16. T. Takahara, H. Kawai, S. Nomura; *Sen-i Gakkaishi*, 22, S266(1966)
17. K. Matsumoto; "Film o tsukuru" ("Produce of Films") Kohbunshi Gakkai Ed. Polymer Processing, One Point Series(1993)