縮合系ポリマーの分離膜への応用

中村 明日丸

Asumaru Nakamura, 宇部興産(株)研究開発本部

1. 膜素材の動向

分離膜応用の拡大を進めるために、そこで必要とされる諸特性をもつ高性能の膜をつくり出そうとしてポリマーの分子設計が行われてきた。膜材料に求められる主要な条件としては、実用性能との関連から表1の3つにまとめて考えることができる。これらの要件を達成すべくポリマーベースの分離膜の材料科学が展開されてきたといえよう。主要な一つの方向が芳香族系の剛直主鎖を有するポリマーであり、縮重合タイプの手法によって多様な分子設計が可能になってきたという高分子化学の進歩を背景としている。

湿式凝固による非対称性膜の製造が酢酸セルロースで最初に成功したのは、その良好な成膜性による所が大きい。そしてその故に逆浸透 (RO) 用膜から限外濾過 (UF) 用膜、精密濾過 (MF) 用膜、さらにはガス分離用膜にまで広く実用された。合成ポリマーの単一の種類でこれだけ広範囲に応用されているものはない。しかし芳香族ポリアミド、ポリスルホンなど多種類の縮合ポリマーによって広範囲の膜技術がカバーされている。それらは酢酸セルロースだけでは達成できない性能レベル、耐久限界によって応用範囲を拡大した。付加重合系ポリマーも膜材料として重要になっているが、そこでは UF 用、MF 用と多孔膜的应用の傾向がうかがえる。最近、ガス分離用膜の技術開発が進んでおり、シリコン系など空気分離用のを別としてここでも縮合系ポリマーの応用が中心になっており、高耐久性、高分離度の芳香族ポリアミドの膜も開発実用された。

そこで以下、最近進歩の著しい縮合系ポリマーのガス分離膜を中心にその周辺の背景と考え方をふりかえるとともに今後を展望してみたい。

2. 薄膜製造技術

透過させるべき成分の透過速度を大きくするために、欠陥をつくらないでどこまで分離活性層を薄膜化できるかが重要になる。この薄膜形成のために表2にあげたようなものが応用されている。分離層部で孔径が1nmのオーダーになるRO膜やガス用膜の実用膜ではこれらいずれかの方法によって0.1 μ 以下に薄膜化されている。酢酸セルロースをはじめ縮合系ポリマーの実用膜の大半は乾湿式製膜による非対称性膜によってこれを実現している。

乾湿式製膜の原理は図1に示すように適当なポリマー/溶媒/非溶媒の組み合わせにもとづいて、[ポリマー/溶媒/非溶媒の一部] からなる製膜原液 (ドープ) をキャストイングしたあと [非溶媒/溶媒の一部] からなる凝固液で湿式凝固させ、表面には脱溶媒ゲル化によってち密薄層を、内部には相分離によって多孔層を形成するというものである。

このような微細構造を形成して分離膜の高性能を発現するにはポリマー鎖が適当な剛直性を有していなければならない。そこで芳香族系の骨格にもとづく膜素材と製膜のデザインが求められることになる。近年高い使用可能温度を有する芳香族縮合ポリマーについて、特殊な溶媒系を用いて製膜加工する手段が開発されてきている。そこに図1のような湿式製膜系を構成でき

中村明日丸 宇部興産(株)研究開発本部 (107 東京都港区赤坂1-12-32) 主席本部員
昭和34年東大工学部応用化学科卒。34年宇部興産(株)入社、中央研究所、千葉研究所を経て61年6月より現職。ナイロン原料の合成、ポリマー合成、機能性膜の研究に従事。現在、分離膜のほか機能性樹脂製品開発担当。＜趣味＞ゴルフ、囲碁、テニス

Application of Aromatic Condensation Polymers for Membrane Materials

表 1 膜材料に求められる要件

特 性	関連実用性能
(A) 膜素材の透過特性 (B) 膜構造形成性	分離性能, 回収純度, 処理能力 薄膜化技術に対応する加工性, 相 分離法に適応したポリマー-溶液系 乾湿式法に適応したポリマー/溶 媒/非溶媒系
(C) 耐久性	使用可能場面, 条件範囲, ライフ

表 2 薄膜形成法

製 膜 法		膜 厚	例
ポリマーの 薄膜化	乾湿式製膜	0.25~0.05 μ の密層を有 する非対称性 膜	ポリマー/溶媒/非溶媒の 組合せ CA, ポリスルホン, PA, ポリイミド, PAN
	液面製膜	0.1~0.03 μ	水面延展性の溶媒系 変性シリコーン, ポリ メチルペンテン, 液晶 複合膜
	ポリマー溶液 コーティング	~0.1 μ	シリコーンコートポリス ルホン
In Situ 重合	モノマー塗布 重合, 界面重 合	~0.01 μ	縮合橋かけタイプ ジアミン/酸塩化物 IPN
	プラズマ重合 CVD	~0.1 μ	橋かけタイプ, 縮合タイプ

る要因がいくつもあったといえる。

3. 液用膜としてのポリアミド, ポリスルホン, ポリイミド

縮合系ポリマーの分離膜への実用は液用での応用がずっと先行しているので, 実用膜の例からそれらの製膜設計の要点をみてみよう。

縮合系合成ポリマーの実用膜の最初の成功例は Du Pont の Permasep[®] である。これは 1960 年前後より Du Pont の化学者たちによって開拓された酸塩化物とジアミンの重縮合物である芳香族ポリアミドを, RO 用膜に応用したものである。透水速度をあげるために共重合体として構造の対称性, 規則性を下げてポリアミドの結晶性を制御し, また親水性を増すためにヒドラジド構造が導入されているとみられている [1]¹⁾。

製膜ドープには DMac, NMP などの Aprotic Solvent と Lyotropic Salt として Li 塩などを用いるが, それらの組成やポリマーの親水性などが水性凝固

図 1 非対称性膜形成の説明図

における非対称性高次構造発現の重要な要因になっているとみられる。このころの中空糸技術の発達と相まって非対称性膜構造の中空糸膜が実用に供せられることになった。

ポリスルホン [2] は非晶性で各種の有機溶媒に溶けるが, ポリアミドのような親水性をもたないので乾湿式凝固によって密層を形成させると高い透過速度が得られない。ドープのポリマー濃度を下げる, ドープに水溶性の添加剤を加える, あるいはその他の凝固条件をかえて凝固速度を上げると多孔表面になりそこから凝固剤の浸入がおこってフィンガータイプの多孔層を有する膜が得られる^{2)~4)}。これによって高い透水速度が得られるので, UF 用膜あるいは複合膜の多孔支持層として広範囲に利用されるようになった。最近では耐熱型のポリエーテルスルホン [3] の膜もつくられ実用に供されている⁵⁾。

ポリイミドなどの複素環ポリマーの RO/UF 膜への応用の試みも数多くある。しかし成膜性が良好で均質安定なドープをつくるのが難しい場合が多いので広範囲に実用されているものは少ない。プリカーサーのドープを用いて膜構造を形成してからあと環化処理をうるとか, ポリマータイプをモディファイして可溶型

にして製膜系を構成するとかの工夫がされている。
[4] は NMP 溶液として湿式凝固製膜が可能で、耐熱性はそれほど高くないが有機溶媒用 RO/UF 膜として日東電工(株)から実用モジュールが供されている⁶⁾。

4. ガス分離用縮合系ポリマー膜

4-1. ガス分離膜の条件

ガス用膜の設計条件は液用膜とちがう面が多い。ポリマー分子間隙をガス分子が拡散する速度のちがいを利用するのであるが、この分子間隙はセグメント熱運動による自由容積のゆらぎによって生じるか、2次転位点 (T_g) 以下で自由容積が凍結されて存在する過剰容積にもとづいている。結晶部では H_2 のような小さいガス分子もほとんど透過しないのでわずかな構造のみだれは必要である。 H_2 分子の移動に必要なポリマーマトリックス中の過剰容積は $30 \sim 80 \text{ \AA}^3$ とみられている。 CO , N_2 などで $300 \text{ \AA}^3$ あるいはそれ以上とみられるから、分子間隙をこの中間に局限すれば H_2 分子だけを透過させることができる。

ゴム状ポリマーではゆらぎをこのように局限するのはむずかしいことになるので、 T_g の高い無定形のポリマーいいかえると耐熱性ポリマーが候補になる。また長期使用に耐えるには緩和による分子凝集状態の変化あるいはガス分子による可塑性に対する抵抗も重要であり、この面でも T_g の高いことが重要になる。こ

のようなガス用膜の素材としてポリスルホン、ポリイミド、ポリアミド、ポリエーテルイミドなどの縮合系ポリマーが試みられている。

4-2. 縮合系ポリマーの応用例

モンサント社 Prism[®] 膜は、ポリスルホン膜をシリコンでコートして表面孔からのリークを防いでポリスルホンの分離性を利用したものである⁸⁾。アミド変性のポリスルホンから高性能の非対称性中空糸膜の得られることが報告されている [5]⁹⁾。

特殊な構造のポリスルホン [6] が CO_2 分離膜として有用な素材となる可能性を示しているが、非対称性膜の試みが明らかでない¹¹⁾。

ポリフェニレンオキシドは側鎖があることによって高い透過速度が得られるが、これを臭素化したあと湿式製膜し、あと NH_3 橋かけしたものが、Prism[®] の新しいタイプ BPPO 膜 [7] といわれる。やはりシリコンコートがしてあるものとみられる¹⁰⁾。

ポリイミドの特殊な構造のもの [8], [9] は高性能を与える可能性が示されているが、非対称性膜の試みが明らかでない。

ポリエーテルイミド [10] の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CHCl}_3/\text{キシレン}$ /酢酸溶液からアセトン凝固浴を用いて非対称性膜とする試みがあり、シリコンコートによって $\text{He}/\text{N}_2 = 144$ (20°C) の分離比を与えている¹³⁾。今後中空糸膜化と耐久性向上が課題になろう。

最近、Du Pont は芳香族ポリアミドの中空糸膜を用いた H_2 分離膜モジュールを開発したと発表した¹⁴⁾。この芳香族ポリアミドがどのようなものかについての詳細は明らかにされていない。

4-3. 新しいポリイミド膜

ビフェニルテトラカルボン酸をベースとする芳香族ポリイミドが開発された。これはある特殊な溶媒には溶解して成膜性の良好なドーブを与え、またバランスのとれた重合反応性の故に多様な1次構造の材料設計が可能というものである⁷⁾。H₂分離用膜としては、コポリマーとすることにより構造の不規則性を増すとともに良好な成膜ドーブを与え、湿式凝固によって高性能の非対称性膜となるポリイミドのタイプが開発された。これはDMAcなどを含む多くの有機溶媒には不溶であり、フェノール系の特殊な溶媒によってのみ溶液になりこのドーブからアルコール含有の水性凝固浴を用いて湿式製膜する。あと溶媒置換と乾燥熱処理によってガス分離用中空糸膜とする。ポリイミドのタイプはガス分離の目的によって異なるが、H₂分離用の一つのタイプは[11]に示される。図2は中空糸膜の性能例を示している。150℃までの温度で長期使用に耐える耐久性と性能を有しており、20℃で300以上、120℃でも100以上のH₂/CH₄分離比を示している。有機蒸気その他の狭雑成分に対してもポリイミド本来の耐久性をもつことが確認されている。これらの技術開発にもとづいて既に石油精製におけるオフガスからのH₂ガス回収用の商業プラントも稼働している¹⁵⁾。

このようなポリイミド膜はCO₂分離用膜、水蒸気分離用膜としても圧力依存性や可塑化の影響が少なく優れた性能が確認されている。

5. 今後の方向

液分離用膜に比べ、ガス分離用膜の実用化は遅れてなされた。しかしポリマーの構造特性と気体透過の特性の相関については既に高分子化学の領域で論じられており、それらをふまえて新しい縮合系ポリマーの材料設計・製膜技術が開発されつつある。基本的には芳香族縮合系ポリマーの化学の進歩が製膜設計の余地を今後なお広げていくと考えられ、高性能化が進むと同時に耐久性の向上とモジュール技術、システム技術の進歩と相まって膜分離技術の実用場面が拡大されよう。空気分離の分野では高い透過速度を求める方向からシリコンベースの材料に検討の主眼がおかれていたが、ガラス状ポリマーの凍結自由容積を利用して透過速度の向上をはかる立場も考えられるわけで、複合膜技術と合わせここにも縮合系ポリマーが役割を果たす余地があるように考えられる。

図2 中空糸膜の気体透過速度のアレーニウスプロット

文 献

- 1) J.P. Agrawal, C.R. Antonson, N.W. Rosenblatt: *Desalination*, **11**(1), 71 (1972)
- 2) I. Cabasso, E. Klein, J.K. Smith: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2377 (1976)
- 3) H. Strathmann: In "Materials Science of Synthetic Membranes", D.R. Lloyd, Ed., ACS Symp. Ser., 269 (1985)
- 4) P. Aptel, N. Abidine, F. Ivaldi, J.P. Lafaille: *J. Membr. Sci.*, **22**, 199 (1985)
- 5) M. Kai, K. Ishii, H. Tsugaya, T. Miyano: In "Reverse Osmosis and Ultrafiltration", S. Sourirajan, T. Matsuura, Ed., ACS Symp. Ser., 281 (1985)
- 6) A. Iwama, et al.: *J. Membr. Sci.*, **11**, 297 (1982)
- 7) a) 中村明日丸: 高分子加工, **34**(3), 141 (1985) b) 中村明日丸: エネルギー・資源, **6**(3), 67 (1985) c) 中村明日丸: 高分子と水に関する研究会講座要旨集, p.33~48, 61. 6. 26, 高分子学会
- 8) J.M.S. Henis, M.K. Tripodi: *Separation Sci., Techn.*, **15**(4), 1059 (1980); 日特公告 59-51321 (モンサント)
- 9) 工業技術院, "大プロ成果発表会", 60-6-12, p.310, 大阪化学技術センター; 白田利勝, 分離技術, **15**(3), 145 (1985)
- 10) 日特公開 60-51525 (モンサント)
- 11) R.T. Chern, W.J. Koros, H.B. Hopfenberg, V.T. Stannett: In "Materials Science of Synthetic Membranes", D.R. Lloyd Ed., ACS Symp. Ser., 269 (1985)
- 12) 仲川 勤, 滝田耕太郎, 宮里 敦, 後藤幸平, *Polymer Preprints, Japan*, **35**(4), 1163 (1986)
- 13) K.V. Peinemann: *J. Membr. Sci.*, **27**, 215 (1986); 日特公開 61-82810
- 14) Chemical Week, April 23, 1986
- 15) 化学工業日報 61-8-7