非対称ポリイミド限外濾過膜 の製膜条件の検討

柳下 宏・中根 堯・渡辺 聡・吉留 浩

化学技術研究所 プロセス開発部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

Preparation of Asymmetric Polyimide Ultrafiltration Membranes

H. YANAGISHITA, T. NAKANE, S. WATANABE and H. YOSHITOME

National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe, Ibaraki 305

(Received June 8, 1985)

The preparation of polyimide ultrafiltration membranes has been investigated. The asymmetric solvent-resistant membranes were prepared from casting solutions composed of aromatic polyimide (Upjohn's PI-2080) and solvent by the phase conversion process, and their separation performances were tested for aqueous polyethyleneglycol (PEG) solution by means of a batch type of ultrafiltration apparatus to evaluate the influences of the fabrication conditions. The parameters investigated were the composition of the casting solutions, casting thickness, casting temperature and evaporation time.

The membrane made from the casting solution of 20wt% polyimide and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) with evaporation time of 15min. at 80°C, exhibits a water flux of $0.5\text{ m}^3/\text{m}^2 \times \text{day}$ with a rejection of polyethyleneglycol (M.W. = 14,000) in excess of 95% at $3\text{ kg}/\text{cm}^2$, for PEG 3,000ppm feed solution. It was confirmed by immersion tests that the membranes were stable for many organic solvents such as alcohols, aliphatic and aromatic hydrocarbons.

Key words: Polyimide, Ultrafiltration, Asymmetric membrane,

Solvent-resistant, Phase conversion process

1. 緒 言

逆浸透法, 限外濾過法等の膜分離技術は, 水溶液系においてすでに完全に実用化され多くの分野で利用されている¹⁾. しかし, これらの膜分離技術の有機溶剤等の非水溶液系における分離への応用は, やっと一部でその端緒がついたばかりであり²⁾, その展開が今後の課題となっている.

逆浸透用の複合膜においても, 最近では優れた性能の膜が各種開発されているが³⁾, その基膜 (支持膜) にはいずれもポリスルホンの多孔質膜が使用されており, これらの複合膜の非水溶液系への応用は一般に困難である. また, In Situ 重合による超薄膜の形成など⁴⁾複合膜の製膜においてもポリスルホン製の多孔質膜は使用可

能な溶媒等に制限があるためこれに代わる耐有機溶剤性の基膜の開発が各方面で強く望まれている.

非水溶液系用の分離膜としては, すでに我が国のメーカーによりポリイミド製の限外濾過膜が実用化されており市販もされているが⁵⁾, 膜素材として脂肪族系の特殊なポリイミド樹脂を用いているため, 一般にはその樹脂を自由に入手して製膜することは困難である.

逆浸透法, 限外濾過法の応用が今日のように進んだ背景に, 研究者が容易に製膜することが可能なセルローズアセテート膜やポリスルホン膜などの非対称性膜が存在した事実を考えると, 非水溶液系における膜分離においても今後その応用を飛躍的に発展させるためには, 比較的容易に製膜できる非水系分離膜を開発することが必要不可欠と思われる.

そこでこの研究では、市販の全芳香族性ポリイミド樹脂を用いて、相転換法(キャスト法)による製膜を検討し、市販のポリスルホン膜などより分離性能が優れた耐溶剤性の限外濾過膜を作製する製膜条件等を明らかにした。

2. 実験

2.1 膜素材

膜素材は、我が国でも市販されているUpjohn社製の汎用ポリイミド樹脂(PI-2080)を用いた。この高分子は、ベンズフェノンテトラカルボン酸を、トルエンジシシアネートとメチレンビスフェニルイソシアネートの混合物と縮合重合させることにより得られその構造はFig.1の一般式であらわされる。

また、この高分子のガラス転移点は310℃と高く、かなり高温でも使用することができ、耐薬品性もよく、多くの有機溶剤や希酸に耐えるとされている。なお、分離膜素材としての利用は一応可能とされているが⁶⁾、膜性能や製膜条件等の詳細はまだほとんど明らかにされていない。

2.2 製膜方法

製膜は、相転換法による通常の湿式製膜法により行った⁷⁾。すなわち、上記ポリイミド樹脂と適当な溶媒から成る2成分系製膜液をガラス板上に流延し、80℃の恒温槽中でその溶媒の一部を蒸発させたのち、常温の水に浸漬してゲル化させることにより非対称構造の膜を作製した。その際、製膜時の膜厚、蒸発温度、蒸発時間等を変化させ、その最適製膜条件を探索した。製膜液は、15～25wt%のポリイミド樹脂にNMP(N-メチル-2-ピロリドン)、DMF(NN'-ジメチルホルムアミド)、DMA(NN'-ジメチルアセトアミド)、あるいはDMSO(ジメチルスルホキシド)等の溶媒を加えて、室温で十分溶解させたのちに120℃で2日間100rpmで撹拌しながら均一に溶解させることにより作製した。

2.3 膜性能の測定

膜性能の測定は、Fig.2に示す有効膜面積が12.6cm²(直径4.0cm)、内容量約1.2ℓの回分式限外濾過装置を用いて、温度は25℃で行った。操作圧力は3Kg/cm²を標準とした。試験溶液には、純水および、ポリエチレングリコール(PEG)の分子量4000、6000、14000、20000の各3000ppm水溶液を用いた。

この場合、濃度分極がおきないように本体下部のマグネチックスタラーを用いて膜面の撹拌子を800rpmで回転させながら実験した。

PEGの分析は全有機炭素分析計(島津製作所製 TOC-

PI-2080

Fig.1 Structural formula of polyimide.

Fig.2 Schematic diagram of batch type of ultrafiltration test cell.

(a) permeate outlet (b) O-ring (c) porous stainless support (d) membrane (e) stirrer (f) N₂ gas inlet (g) N₂ gas outlet (h) jacket (i) water inlet (j) water outlet

500)を用いて行った。

なお、溶質の分離率(Rej.)は、次式で求めた。

溶質の分離率(%)

$$\text{Rej.} = \left(1 - \frac{\text{透過液中の溶質の濃度}}{\text{原液中の溶質の濃度}}\right) \times 100$$

2.4 膜断面の観察

試作した膜の断面構造は走査型電子顕微鏡(島津製作所製 ASM-SX)を用いて観察した。

その試料は、まず試作したポリイミド膜を液体窒素中で凍結させて適当な大きさに割り、エタノール、イソプロピルアルコールにそれぞれ6時間ずつ浸漬し、濾紙にはさんで風乾したのちに真空乾燥器の中で、室温で約6時間乾燥させ、その破断面に金を蒸着させることにより作製した。

3. 結果および考察

3.1 製膜条件の検討

(1) 溶媒の選定

NMP, DMF, DMA, あるいはDMSO等の溶媒を用

いて20wt%のポリイミド濃度で製膜液の溶媒の影響を検討した。まず、DMSOを用いたところ、他の溶媒と比較して膜欠陥が生じやすいことがわかった。そこでDMA、NMPを用いた場合について詳しい検討を行った。その結果をFig.3に示す。DMAを用いて蒸発時間が5分(80°C)の膜では、水の透過流束は事実上ほとんど認められなかった。これは、NMPよりDMAの方が沸点が低く、蒸気圧が高いためと思われ、NMPの方が蒸発時間を長くすることができるため膜性能をコントロールしやすい。また、DMFを用いた場合には、蒸発時間に対しての傾向はDMAと同様であったが、時間の経過とともに、局部的に溶媒が蒸発したりゲル化したりする傾向が見られた。したがってこれらの結果から、製膜液に用いる溶媒としては、検討した溶媒の中で、NMPが最もすぐれていると判断された。

(2) 高分子濃度の影響

次に、NMPを溶媒とする製膜液を用いて膜性能に及ぼすポリイミド濃度の影響を調べた。その結果をFig.4に示す。

ポリイミド濃度が増えるにつれて、PEG14000の分離率は向上したが、逆に水の透過流束は減少し、セルロースアセテート膜等の他の非対称膜の製膜の場合とはほぼ同様な傾向が見られた。ポリイミド濃度が15wt%以下では膜の強度が極めて弱いため、その膜性能を試験することができなかった。また、ポリイミドの濃度が15~20wt%では膜性能は濃度とともに比較的ゆるやかに変化して、

Fig.3 Effects of evaporation time on membrane performances.
casting solution: 20 wt% polyimide and solvent
evaporation temperature: 80°C
applied pressure: 3Kg/cm² at 25°C

ポリイミドの濃度を増加させることにより膜性能を向上させることができた。しかし製膜液の粘度も著しく上昇するため、25wt%以上では製膜が困難であった。したがって、製膜液の濃度としては15~20wt%程度が適当と判断された。

(3) 蒸発時間と温度の影響

ポリイミド20wt%の製膜液を用いて、80°Cで行った溶媒の蒸発時間の影響を調べた。その結果を、Fig.5に示す。蒸発時間が長くなるにつれて製膜液中のNMPが蒸発して緻密層の形成が進み、PEGの分離率は向上したが、水の透過流束は減少した。PEG14000の分離率は、蒸発時間0分の25%から15分の95%まで、蒸発時間の経過とともに次第に増加しており、蒸発時間を変化させることにより、膜性能をコントロールすることができる

Fig.4 Effect of polyimide concentration on membrane performance
evaporation time: 0 min at 25°C
applied pressure: 3Kg/cm² at 25°C

Fig.5 Relationship between pure water and rejection of PEG 14,000 in the polyimide membranes prepared.
casting solution: 20 wt% polyimide and 80 wt% NMP
applied pressure: 3Kg/cm² at 25°C

Fig.6 Effect of casting thickness on membrane performance.
 casting solution: 20wt% polyimide and 80wt% NMP
 evaporation temperature: 80°C
 applied pressure: 3Kg/cm² at 25°C

ことを示している。

製膜液の流延を60°C、および100°Cで行った場合、膜性能に関する傾向は、80°Cの場合とほぼ同様であった。しかし、80°Cで15分の場合と同程度の性能の膜を得るために、60°Cでは20分以上を必要とした。また、100°Cにおいては、ゲル化させるときの温度差が大きすぎるためか、膜欠陥が生じやすい傾向が見られた。したがって、蒸発温度としては80°C程度が適当と判断された。

(4) 製膜時の膜厚の影響

流延時の膜厚を75~200μmに変化させた場合の結果

(a) evaporation time: 0 min; (X200)

Fig.7 Influence of casting thickness and evaporation time on rejection of PEG14,000.
 casting solution: 20wt% polyimide and 80wt% NMP
 evaporation temperature: 80°C
 applied pressure: 3Kg/cm² at 25°C

をFig.6に示す。流延した製膜液の厚さが厚くなるにつれて、やや水の膜透過流束が大きくなる傾向が見られたが、Fig.7に示すように、蒸発時間を長くすることにより、100μmでの膜性能を150μmでも得られることがわかった。

したがって流延時の膜厚は、膜性能にはあまり本質的な影響を与えないが、膜厚を大きくするほど膜性能はいくらか安定する傾向が見られた。しかし、同じ膜性能を持つ膜を得るためには、流延時の膜厚を大きくするほど蒸発時間を長くする必要があり、結局、このポリイミドを用いた限外濾過膜の流延時の膜厚としては150μm程度

(b) evaporation time: 15 min; (X500)

Fig.8 SEM photomicrographs of polyimide membranes.
 casting solution: 20 wt% polyimide and 80 wt% NMP
 evaporation temperature: 80°C

Fig.9 Effect of applied pressure on pure water flux.

casting solution: 20 wt% polyimide and 80 wt% NMP

evaporation condition: 15 min at 80°C

が適当であると判断された。

(5) 膜断面の観察

Fig.8に、試作したポリイミド限外濾過膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。(a)は、製膜時の膜厚が150 μ m、蒸発時間が0分の膜の断面写真であるが、上側は薄いスキン層でその下にきれいな縦型の指状構造が見られる。この観察結果は、M.Sarboloukiの結果と一致している⁸⁾。しかし、蒸発時間を長くすると(b)に示すようにスキン層が厚くなり、指状構造もしっかりしてくる。このように比較的均一な指状構造を持つ膜は、6Kg/cm²程度の圧力下においても圧密化現象は観察されなかった。(Fig.9)

3. 2 膜特性の検討

(1) 水の膜透過流束と分離率

Figs.3,5に示すように、本研究の対象としているポリイミド膜も、他の膜と同様に一般に分離率が高くなると水の膜透過流束は少なくなり、分離率のバラツキも小さくなる。そして、分離率の低い膜ほど分離率も水の膜透過流束もともにバラツキが大きくなる傾向を示す。また、蒸発時間が短いほどこの膜性能のバラツキは大きくなる傾向が見られる。これは蒸発時間が長くなるほど表面活性層の形成が進み、膜欠陥等が少ない安定した性能の膜が得られるためと思われる。なお分離率対水の透過流束を両対数でプロットすると(Fig.10)直線関係が得られ、これらの直線はある分散値の間におさまるため異なる高分子膜同志の相対的な評価に利用できる可能性が示唆された。

Fig.10 Relationship between water flux and rejection of PEG.

(2) 分子量分画特性

試作したポリイミド膜の分子量分画特性を調べたところ、Fig.11に示すような結果が得られた。いずれの膜においてもPEG20000以上では90%以上の分離率を示しており、蒸発時間を変えることにより分子量分画特性の異なる膜を得ることができ、蒸発時間を長くすることにより、低分子量カットの膜が得られることがわかる。また、本研究で試作したポリイミド膜が、市販のポリスルホン膜や文献等に報告されているポリスルホン膜と比較して⁹⁾、少なくとも同程度以上の性能を有することがわかった。

(3) 耐有機溶剤性

試作したポリイミド膜を、各種の溶媒に室温で1週間浸漬した結果をTable 1に示す。ほとんどの溶媒には耐えるが、ニトロベンゼンやジオキサンには使用できないことがわかる。しかし少なくとも、現在、種々の複合膜の基膜としてよく使用されているポリスルホン膜より、はるかに耐有機溶剤性はよく、今後、複合膜の基膜として使用することが十分可能と思われた。

4. まとめ

市販の全芳香族ポリイミドと溶媒から成る2成分系の製膜液を用いて相転換法による製膜を検討し、次のような結果を得た。

① 溶媒としてはDMF等よりNMPの方が膜性能のコントロールが容易であり、ポリイミド濃度としては15~20wt%程度が適当であると判断された。

② 流延時の膜厚は、膜性能自体には本質的な影響を与えないが、膜厚が厚い方が膜性能の安定した膜が得られる傾向が見られた。

Table 1 Effect of organic solvent on membrane

solvent	diameter (mm)	shrinkage (%)	observation
acetone	49.7	0.6	unchanged
benzene	50.4	-0.8	"
chloroform	47.6	4.8	"
dioxane	--	--	destoryed
ethanol	50.1	-0.2	unchanged
formamide	49.9	0.2	harden
glycerin	50.0	0.0	unchanged
n-hexane	50.0	0.0	"
cy-hexane	49.9	0.2	"
methanol	49.3	1.4	"
nitrobenzene	--	--	destoryed
n-propanol	50.0	0.0	unchanged
iso-propanol	50.0	0.0	"
tetrahydrofuran	50.3	-0.6	harden
toluene	50.1	-0.2	"

casting solution: 20wt% polyimide and 80 wt% NMP

Fig.11 Properties of molecular cut-off of polyimide membranes.
 casting solution: 20 wt% polyimide and 80 wt% NMP
 evaporation temperature: 80°C
 PS: commercial polysulfone membrane

③ 20wt%のポリイミドを含むNMPを溶媒とする製膜液を用いて、蒸発時間15分(80°C)で製膜した場合、

分子量14000のPEG(3000ppm)に対して操作圧3Kg/cm²で約95%の分離率と約0.5m³/m²・dayの水の膜透過流束(純水の場合、0.9m³/m²・day)を示す限外濾過膜が得られた。

④ 浸漬試験により耐溶剤性を調べた結果、試験したポリイミド膜はいずれもアルコール、炭化水素等の各種の有機溶剤に対して十分安定であることがわかった。

文 献

- 1) R&D レポート No.18 “機能性膜の最先端技術”, CMC (1981)
- 2) 岩間昭男ほか: 化学工場, 27 (4), 110 (1983)
- 3) 神沢千代志: 化学工業資料, 19 (3), 16 (1983)
- 4) 栗原 優: 高分子, 32 (2) 101 (1983)
- 5) A. Iwama, et al.: *J. Memb. Sci.*, 11, 297 (1982)
- 6) Ronald L. Fox: PB 80-214570
- 7) S. Lobe, et al.: *Adv. Chem. Ser.*, 38, 117 (1962)
- 8) M. Sarbolouki: *J. Appl. poly. Sci.*, 29, 743 (1984)
- 9) 西村ほか: 高分子論文集, 34 (10), 713 (1977)