相転換法による CO₂ 分離用ポリエーテルスルホン膜の製膜

柳下 宏・外赤隆二・中山 昇*・北本 大・中根 堯

化学技術研究所化学システム部 ☎ 305 茨城県つくば市東1-1

*NKK (株) 応用技術研究所 川崎 2 研究部化工 A チーム ☎ 210 川崎市川崎区南渡田町1-1

Preparation of Asymmetric Polyethersulfone Membrane for CO₂/CH₄ Separation by Phase Inversion Process

H. Yanagishita, R. Sotoaka, N. Nakayama* D. Kitamoto and T. Nakane

National Chemical Laboratory for Industry, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305

*NKK Corporation Research Engineer Chemical Process A Engineering
Research Center, 1-1 Minamiwatarida, Kawasaki, Kawasaki 210

The preparation of asymmetric polyethersulfone (PES) membranes by the phase inversion process was investigated. Interactions among the polymer, solvents and gelating solutions were also investigated to determine the suitable solvent and gelating solution on the basis of the physicochemical criteria. For such purpose, viscosity change of the polymer solutions in dissolution process of the polymer, mixing heat of a solvent and a gelating solution, effusion rate of a solvent from a casting solution in gelation process, and gelation point were measured, respectively. The results obtained from those physicochemical measurements and membrane preparation experiments showed that NMP was suitable for the solvent and ethanol for the gelating solution.

The membrane prepared from the casting solution composed of 30 wt% polyethersulfone and 70 wt% NMP, using ethanol as a gelating solution by the phase inversion process exhibited the separation factor α (CO₂/CH₄) of 40 with the CO₂ flux of 1.1×10^{-6} [cm³ (STP)/cm²·sec·cmHg].

Key words : Asymmetric membrane/Phase inversion process/Polyethersulfone/CO₂ gas separation/

1. 緒 言

坑井からの天然ガス中には、通常炭酸ガス (CO₂) がかなり含まれており、配管の腐食防止やガスの熱的価値を上げるため、その除去が必要である。除去する方法としては、現在のところアミン系物質を用いる吸収法が主流であるが、より経済的なプロセスとして、膜によるガス分離法も検討されている¹⁾。米国等では既に一部でその実用化が図られているが、使用されている膜の耐久性等はまだまだ必ずしも十分ではない。国内でも、10% 程度以下ではあるが天然ガス中に CO₂ が含まれており、そ

の精製を効率的に行うため、天然ガスの主成分であるメタン (CH₄) と CO₂ の分離係数が高く、CO₂ の透過流束が大きい耐久性に優れた分離膜の開発が望まれている。

そこでこの研究では、均質膜特性で CO₂/CH₄ の分離係数 α が約 40 と報告されている²⁾ 市販のポリエーテルスルホン (PES) 樹脂を用いて、相転換法によるその非対称膜化を検討した。なお、相転換法による非対称膜の開発は、現在、製膜液用の溶剤やゲル化液の選択等の各種製膜条件を試行錯誤で求めているため、その最適製膜条件を得るのにきわめて長い研究期間と経験を要して

Fig. 1 Schematic diagram of measurement system of solvent effusion rate in gelation process.

いる。これらの技術的問題点を解決するため、この研究では、単に PES を膜素材とする高性能な非対称膜を得るのみではなく^{3, 4)}、その製膜条件を適当な物理化学的基準で選定できる方法を確立することも目的として、各種溶剤間の混合熱、高分子の溶解挙動、ゲル化速度、ゲル化ポイント等を各々測定することにより高分子-溶剤-ゲル化溶液間の各相互作用を定量的に評価し、その可能性を検討した。

2. 実 験

膜素材としては、ICI 社製のポリエーテルスルホン樹脂 (VICTLEX 4800) を用いた。なお、この PES 樹脂のカタログ値の分子量は約 23,000 である。

PES 樹脂を溶解する溶剤としては、*N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) あるいは、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド (DMA), *N*, *N*-ジメチルホルムアミド (DMF), γ -ブチロラクトン (γ -BL) を、ゲル化剤としては、99.5 および 95 vol% のエタノール、メタノール、水の 4 種類を用いた。

最適な製膜条件を効率的に求めるための物理化学的基準として、振動子式粘度計による高分子の溶解挙動、微少熱量計による溶媒とゲル化浴との混合熱量、製膜液か

ら溶剤ゲル化液への溶出速度および、希薄高分子溶液へゲル化液を滴定することより求めたゲル化ポイントの測定を行い、それらの測定結果から、高分子-溶剤-ゲル化溶液間の各相互作用を検討した。

まず、最適な溶剤の選定を行うために、振動子式粘度計 (秩父セメント (株) CJV 2001) を用いて、高分子の溶剤中への溶解挙動を粘度の経時変化より測定し、高分子と溶剤の相互作用を検討した。

溶剤とゲル化溶液との混合熱量は、双子差動型電導方式に基づく微少熱量計 (レスカ (株) 製 CM-204 D 2) を用いて、30°C で測定した。その際、溶剤の混合容量は 3 cm³ で、ゲル化溶液の混合容量は 30 cm³ で行った。

ゲル化速度の測定は、Fig. 1 のような装置を試作し、ゲル化液の温度を 20°C で行った。まず、25 wt% の高分子と 75 wt% 溶剤とからなる 4 種のキャスト液を作製し、シャーレ上に約 0.7 mm の厚さにキャストした膜をゲル化溶液に浸漬し、液体クロマトグラフを用いて、溶剤がゲル化溶液に溶出した量を 2 分間隔で測定することにより行った。

ゲル化ポイントの測定は、温度 25°C で 1 vol% 以下の所定濃度に調整したポリエーテルスルホン溶液約 8 cm³ を 25 cm³ の三角フラスコに入れ、その溶液を攪拌しながらビュレットを用いて滴下溶液を滴下し、最初に

Table 1 Dissolution of PES in some kinds of solvent

Solvent	Solubility		after 1 day
	①20°C 3h	①+65°C 1h	
NMP	◎transparent	◎transparent	◎transparent
DMA	◎transparent	◎transparent	◎transparent
DMF	◎transparent	◎transparent	◎transparent
γ -BL	△partly gelation	◎transparent	×white (gelation)
Acetylacetone	×indissoluble	×indissoluble	×white (gelation)
Chloroform	×white (gelation)	——	×white (gelation)

沈澱が生じた点を終点、すなわち、ゲル化点とした。

なお、その溶液を1日放置し、その溶液のもつ濁度を測定することにより完全に沈澱が起こっていることを確認した。

非対称膜の製膜は通常の相転換法を用いて行った。PES樹脂の濃度を30 wt%にした4種類のキャスト液を用いて、膜厚250 μ mで30°Cでキャストし、5°C以下まで低温に下げた4種類のゲル化液に浸漬し、非対称膜を作製した。

作製した非対称膜の評価には、膜強度、CO₂とCH₄の気体の透過量から得られたCO₂/CH₄の分離係数 α の測定と、膜断面の観察を行った。

作製した膜の膜強度は、ゲル化溶剤中に浸漬している膜を8×1.5 cmの短冊状に切り、その膜を水に置換し、東洋ボールドウィン社製の引っ張り試験機に装着して測定した。

CO₂/CH₄の分離性能は、作製した非対称膜を2-プロパノール、*n*-ヘキサンと溶媒を置換し、自然乾燥させた後、さらに真空乾燥器を用いて十分乾燥させ、その後、加圧式気体透過装置（日本分光社製 Gasperm-100）を用いて測定した。実験は、操作圧力1.0 kg/cm²、測定温度25°Cで、純度99.9%のCO₂ガスと純度99.99%のCH₄ガスを単独でその膜透過量を測定し、その各ガスの気体透過速度比からCO₂/CH₄の分離係数を求めた。

また、膜の断面構造は、ゲル化溶剤中に浸漬している膜を膜性能の測定と同様の処理を行い、*n*-ヘキサンに浸漬してある膜を液体窒素下で割り、真空乾燥器を用いて十分乾燥させた後、その破断面に金を蒸着し、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

3. 結果および考察

3.1 キャスト液の主溶剤の検討

相転換法で製膜を行う場合、まず、高分子を溶解させるキャスト液の主溶剤の選定を行う必要がある。本研究で用いたPES樹脂は種々の溶剤に可溶であるため、Table 1に示した6種類の溶剤のPES樹脂の溶解性を検討するため、25°Cで50 cm³の三角フラスコにPES樹脂5 g、溶剤15 gの割合で混合し、回転子による攪拌後の溶液の状態を目視で判定した。

その結果、Table 1に示すように溶剤としてDMA、DMF、NMPを用いた場合では透明な溶液が得られ、1日放置したあとでもその状態に変化は認められず十分な溶解、安定性を示したが、 γ -BLを用いた場合では、室温（25°C）での攪拌において部分的に未溶解のPES樹脂が認められた。この溶液を60°Cに加熱したところ、完全に溶解したように観察されたが、室温で1日放置したあと、溶液はゲル化をおこした。なお、Pinnauらは⁴⁾、メチレンクロライドを用いて非対称膜の製膜を行っているが、この研究では、クロロホルム、ジクロロエタン等ハロゲン化炭化水素系溶剤などを用いて溶解性の実験を行ったが、どの溶剤を用いても透明な溶液は得られず、二相分離した状態が観察された。

次に、この結果をさらに定量的に検討するために、振動子式粘度計を使って高分子溶液との溶解挙動を測定した。Fig. 2に、約5, 10, 15 wt%のPESを含むDMA溶液の粘度の経時変化を30°Cで調べた結果を示す。どの濃度においても時間と共に粘度は上昇し、ある一定値に収束すること、さらに、この安定するまでの時間は濃度が薄いほど速いことがわかった。

Fig. 2 Dissolution behavior of PES in DMA.

Table 2 Mixing heats between solvents and gelation media.

Solvent	Gelation media			
	H ₂ O	MeOH	EtOH (99.5 vol%)	EtOH (95 vol%)
NMP	+4.48	+0.16	-0.37	+0.43
DMA	+3.06	+0.05	-0.58	+0.37
DMF	+2.06	-1.43	-0.68	+0.43
γ -BL	+0.44	-0.43	-1.54	-1.30

(kcal/mol)

このことより、この振動子式粘度計を用いて、安定な状態のキャスト液の溶剤を選定する指標となりうることがわかったので、高分子に4種類の溶液を加え 30°C で攪拌し、15 vol% の高分子溶液の粘度が一定になるまでの溶液の粘度の経時変化の測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。この図から明らかなように、DMA, NMP, DMF の順に完全に溶解するまでの時間が短く、DMA と NMP ではあまり差がないことがわかった。なお、この溶解するまでの時間の順は、希薄溶液を用いて測定した極限粘度の値の順と一致した。しかし、 γ -BL を用いた場合は、この濃度においては完全に溶解するに溶液自体がゲル化を起し、この方法で粘度測定を実施することができなかった。

以上の高分子に対する溶解性、作製した溶液の安定性

Fig. 3 Effect of solvents on dissolution of PES.
PES Conc. : 15 wt%

の実験結果より、高分子である PES を溶解する主溶剤は、DMA と NMP が良いことがわかった。

3.2 ゲル化液の選定方法の検討

相転換法においては、製膜液をガラス板などにキャストしたあと、ゲル化浴に浸漬する過程は、作製した非対称膜の膜性能とモルホロジーと密接な関係がある。一般に、緻密な膜はゲル化浴中で高分子のゲル化速度が遅い系において得られると考えられる。そこで、ゲル化溶剤の選択を行うために、この研究では、高分子のゲル化過程に関して高分子を溶解させた主溶剤とゲル化溶液との置換速度と高分子自体のゲル化過程に分けて考察を行った。

Strathmann ら⁵⁾ は、溶剤とゲル化溶剤間の親和力が大きい、つまり、溶剤とゲル化溶剤間で大きな混合熱を生じる系ではゲル化媒体中で高分子のゲル化が早く進み、フィンガーライク構造の膜が得られ、逆に、溶剤とゲル化溶剤間で小さな混合熱を生じる系ではゲル化媒体中で高分子のゲル化が遅く進み、スポンジ構造の膜が得られると報告している。ここで、われわれは、Strathmann らの報告した混合熱を溶剤とゲル化液との置換速度として考えることにした。そこで、目視観察による溶媒の選定で高分子を溶解することができた DMA, DMF, NMP, γ -BL の主溶剤とゲル化溶液として利用可能な水とメタノールとエタノールにおいて、微少熱量

Fig. 4 A pattern of solvent effusion measurement by liquid chromatograph.
Casting solution : 25 wt% PES in DMA
Gelation medium : Water (20°C)

Table 3 Effusion rate of solvents from casting solutions into gelation media.

Solvent	Gelation media			
	H ₂ O	EtOH (99.5 vol%)	EtOH (95 vol%)	MeOH
NMP	26	54	36	31
DMA	94	51	43	36
DMF	43	52	54	61
γ -BL	9.9	1.4	20	21

($\times 10^{-3} \text{g}^2/\text{min}$)

Casting solution : 25 wt% PES in solvent.

計を用いて、16種類の系において混合熱量を測定した。その結果を Table 2 に示す。水をゲル化浴として使用する系では発熱を、エタノールをゲル化浴として使用する系では吸熱を示す傾向を示した。

本研究では、高分子の主溶剤とゲル化溶液との置換速度に関する解析を混合熱量の他に、キャスト膜中の溶剤がゲル化液中へ溶出する速度からも考察した。一例として、溶剤として DMA、ゲル化液として水を用いて得られた溶剤の溶出曲線の一例を Fig. 4 に示す。この溶出曲線を拡散律速をとまなう金属被膜ができる反応（放物

Fig. 5 Relation between square amounts of effused solvent and elapsed time.
Casting solution : 25 wt% PES in DMA
Gelation medium : Water (20°C)

線法則)、つまり、溶出濃度の 2 乗に比例する関係で整理すると、Fig. 5 のように浸漬直後から約 10 分間経過する範囲において直線関係が得られ、この傾きを計算し実験結果を解析した。他の組み合わせについても同様に実験を行い、整理した結果を Table 3 に示す。

混合熱量による解析では、ゲル化液として 99.5 vol% のエタノールを用いた系においては、すべての溶剤の組み合わせで吸熱を示し、溶剤とゲル化液との置換速度が遅く、そのためゲル化速度が小さいように推測された。また、ゲル化液として水を用いた系では、アルコール類を用いる系より混合熱量が大きな発熱量を示すため、流出速度が大きくなると考えられた。また、 γ -BL を溶剤として用いた系では、発熱量が少ないために流出速度が他の溶媒と比較して遅い傾向を示した。なお、メタノールをゲル化液として、DMF を溶剤として用いた系は、大きな吸熱量を示すが、大きな流出速度を示す特殊なケースであった。

溶媒の流出速度からの解析では、混合熱量による解析と同様に γ -BL を溶媒とした系においては、いずれの組み合わせよりも傾きが小さく、溶媒とゲル化溶液との置換速度が遅いため、ゲル化速度が小さいように推測された。しかしながら、混合熱量では、ゲル化溶液に 99.5 vol% のエタノールを用いた系の置換速度が最も遅いように解

Fig. 6 Relation between precipitant (water) volume at gelation point and polymer (PES) concentration for various solvent.

析されたにもかかわらず、溶出速度の場合 95 vol% のエタノールやメタノールを用いる系の置換速度が 99.5 vol% のエタノールより遅い場合があるなど、二つの解析結果は一致していない。この現象は、溶媒とゲル化溶液との置換速度が溶媒のゲル化溶液への溶出速度だけでなく、ゲル化溶液のキャスト膜への流入速度をも考慮した解析を行う必要があると考えられる。したがって、今回測定した溶媒の溶出速度からは、 γ -BL の系のように他の系よりもゲル化速度が大きく異なる条件などの判定、すなわちゲル化溶液の一次選定に適用できると考えられる。

以上の溶媒とゲル化溶液との置換速度に関する考察から、ゲル化溶液としては、水よりもアルコール系が緻密な非対称膜を作製する上で適していると考えられる。

次に、高分子自体のゲル化過程を知るために、溶剤を NMP, DMA, DMF, γ -BL を用いて希薄な高分子溶液を作製し、ゲル化液として用いる水を滴下溶液としてゲル化ポイントの測定を行った。この実験結果を沈澱滴定と同様に次式で整理した結果を Fig. 6 に示す。

$$K = [C] [\gamma]^n \quad (1)$$

ここで、 K はゲル化定数、 C は高分子濃度 (g/l)、 γ は滴下溶液の濃度 (g/l)、 n は高分子をゲル化させるの

Table 4 Gelation parameters of polyethersulfone obtained from data of gelation point.

Solvent	Gelation media			
	H ₂ O	MeOH	EtOH (99.5 vol%)	EtOH (95 vol%)
	n			
NMP	48.9	74.5	68.6	58.2
DMA	40.8	66.9	49.2	44.8
DMF	33.7	39.0	36.7	34.5
γ -BL	15.6	39.7	20.4	27.3
	log K			
NMP	-44.5	-39.9	-36.2	-32.2
DMA	-43.2	-46.2	-33.0	-31.3
DMF	-42.7	-32.0	-27.8	-28.0
γ -BL	-25.6	-32.0	-19.9	-21.7

$$K = [C] [\gamma]^n$$

$$\log [C] = -n \log [\gamma] + \log [K]$$

Table 5 Influence of solvent and gelation media on membrane strength and membrane thickness.

Solvent	Gelation media			
	H ₂ O	EtOH 99.5 vol%	EtOH 95 vol%	MeOH
NMP	86	119	110	75
	143	122	135	142
DMA	97	116	120	96
	125	110	108	122
DMF	126	170	187	117
	103	80	89	110
γ -BL	167	410	350	193
	109	55	64	86

Upper : Membrane strength (kg/cm²)

Lower : Membrane thickness (μ m)

に必要なゲル化液の量に関係するパラメーターであり、 n が大きいほどよい組み合わせであると考えた。

つまり、溶液中の高分子濃度と滴下溶液の濃度の積がゲル化定数 K の値を越えたときに高分子がゲル化すると考えられる。そして、 n が大きいほどポリマー 1 分子

NMP

DMA

DMF

γ -BL

Fig. 7 Effect of solvent on membrane morphology. ($\times 1,000$)
Gelation medium : 99.5 vol% ethanol

NMP

DMA

DMF

γ-BL

Fig. 8 Effect of solvent on membrane morphology. ($\times 1,000$)
Gelation medium : water

NMP

DMA

DMF

γ -BL

Fig. 9 Effect of solvent on membrane morphology. ($\times 1,000$)
Gelation medium : 95 vol% ethanol

NMP

DMA

DMF

γ-BL

Fig. 10 Effect of solvent on membrane morphology. ($\times 1,000$)
Gelation medium : ethanol

99.5vol% ethanol

95vol% ethanol

methanol

water

Fig. 11 Effect of solvent on membrane morphology. ($\times 1,000$)
Casting solvent : DMA

Table 6 Performance of asymmetric polyethersulfone membranes.

Solvent	Gelation media			
	H ₂ O	EtOH 99.5 vol%	EtOH 95 vol%	MeOH
NMP	2.0	0.96	2.2	>3.8
	27.9	42.9	5.2	—
DMA	2.4	1.6	2.5	>3.8
	24.6	27.8	11.5	—
DMF	1.8	1.3	0.74	>3.8
	32.9	28.4	42.9	—
γ -BL	0.13	0.08	0.11	0.26
	23.2	23.5	14.9	32.0

Upper : Permeability (CO₂) ($\times 10^{-6}$ cm³/cm²·sec·cmHg)Lower : Separation Factor α (CO₂/CH₄)

当りに配位する滴下溶液の分子が多くなり、ゲル化するまでに高分子の再配列が可能であるため、相転換法で作製した膜の表面層が緻密になると考えた。

他のゲル化液として用いるメタノール、95 vol% と 99.5 vol% のエタノールを滴下溶剤に用いて実験を行い、上記の方法で整理した結果を Table 4 に示す。この結果より、溶剤としては NMP または DMA が、ゲル化液としては、水よりもメタノールおよびエタノールの方が n の値が大きく、ゲル化するまでに時間がかかり、緻密な膜が得られる可能性があることがわかった。

以上のことより、ゲル化溶液としてはアルコール類を用いた系は、溶剤とゲル化溶液との混合熱量が小さく、また、ゲル化ポイント n が大きいため、緻密な非対称膜の得られる可能性が大きいと考えられた。また、混合熱量、溶媒の溶出速度及びゲル化ポイント n を総合的に判断すると、主溶剤としては DMA および NMP が適していると思われる。

3.3 膜性能と膜構造

物理化学的基準に関する測定値から想定される膜性能および膜構造と実際に作製した膜のそれらとの整合性について検討した。このとき、相転換法によって作製した非対称膜は、4 種類の溶剤と4種類のゲル化液とを組み合

わせた 16 水準とした。

Table 5 に作製した膜の膜厚と引っ張り強度を、Fig. 7~11 に走査型電子顕微鏡による膜断面の観察結果を示す。

まず、ゲル化液として 99.5 vol% のエタノールを用いた系では、どの溶剤に対しても、Table 2 の結果からわかるように混合熱量が吸熱を示すために、全体的に膜が緻密になり、膜厚は薄く、スポンジ構造を有すると推測された。この系の膜構造は、Fig. 7 に示すように膜の上層が緻密で下層が粗いスポンジ層になっており、非対称性が認められ、さらに、Table 5 に示すように膜厚は薄い、膜強度が強くなった。ただし、溶剤として、 γ -BL を用いた系では他の溶剤を用いた系と比較して混合熱量も大きな吸熱を示し、さらに溶剤の溶出速度が遅いため、全体の膜厚は薄く、表層に数 μ m の緻密な層が形成されていたが、高分子のゲル化に関するパラメータである n が小さいのでミクロ的にみた場合、この見掛け上緻密な層には欠陥が存在すると考えられる。

次に、ゲル化液として水を用いた系では、主溶媒として NMP, DMA, DMF を用いた場合、混合熱量が大きな発熱を示し、さらに溶出速度も早いために、物理化学的基準から推測される膜断面構造は、多孔性になると考えられた。Fig. 8 に示すように、フィンガーライク構造を有しており、他のゲル化液で作製した膜よりも全体の膜厚は厚く、逆に表面層は薄い膜が得られ、これは、混合熱量が大きな発熱を示し、溶出速度が早いことより推測した結果と良く一致した。なお、この膜の強度は、他の系より弱い傾向が認められた。逆に、 γ -BL の場合、混合熱量が小さな発熱を示し、さらに溶出速度も遅いために、全体の膜厚は薄く、表面層が厚い構造を有していた。

次に、ゲル化液として 95 vol% のエタノールを用いた系では、Fig. 9 に示すように、全体的には、どの溶剤を用いた場合においても、99.5 vol% のエタノールを用いた Fig. 8 の結果と同様な構造を有していた。

次に、ゲル化液としてメタノールを用いた系では、Fig. 10 に示すように、NMP, DMA ではフィンガーライク構造を、DMF ではスポンジ構造を有しており、どの溶剤においても、全体的には水とエタノールのゲル化液から作った膜の中間の構造を有していた。

膜厚および膜強度は、水をゲル化液として作製した膜と同じ様な傾向を示した。この結果については、混合熱量は、どの溶剤でも水の系よりもメタノールの系の方が

小さい発熱量を示すことから考えると全体のゲル化速度は遅くなり、膜厚も薄くなると考えられるが、実際には、エタノールで作製した膜と比べて膜厚が厚いのは、膜の中へ流入するメタノールの速度がエタノールよりも早いことが推測される。これは、メタノールの粘度がエタノールと比べて約半分程度と低いことに起因すると思われる。

これまでは、物理化学的基準と膜の全体的な構造および膜強度との相関性について考察したが、膜の透過性能は、基本的に膜表層の分離活性層の構造が律速となるはずである。そこで、これらの膜の緻密層について倍率を上げて測定した結果を Fig. 11 に示す。エタノール99.5%の膜では、粒子径の小さくかつ、緻密できれいな表面層を形成していたが、メタノールを用いた場合、粒子径の大きい、緻密できれいな表面層を形成していた。この膜では、気体分離膜のような分子サイズの小さい径で利用するのではなく、パーバレーション膜に適していると思われる。また、水を用いた膜では、さらに粒子径の大きくなり、限外濾過膜としてしか使用することができないと思われる。

次に、作製した膜について CO_2 と CH_4 の膜透過量を測定し、その膜透過速度より分離係数 α を求めた。 CO_2 の膜透過量と分離係数 α の測定結果を Table 6 に示した。物理化学的基準から高性能な PES の非対称膜を作製するためには、主溶剤として NMP, DMA が、ゲル化液としてエタノールを用いる系が適していると考えられた。その条件で作製した膜は、PES の均質膜の素材特性 ($\alpha = \text{約 } 40$)²⁾ と同じ分離性能を示した。この膜の CO_2 の膜透過速度は、 $1.1 \times 10^{-6} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$ であった。

γ -BL を使った系では、どのゲル化液でもゲル化速度が遅く、表面層が厚いために膜透過速度は、とても小さく、分離係数も 30 程度であった。また、メタノールをゲル化液として作製した膜は、 γ -BL を使った系以外のどの溶剤でも CO_2 の膜透過量が大きくて測定ができなかった。これは、膜表面層が粗く、膜欠陥が生じ易くなっているためと考えられる。

この結果は、粘度の経時変化による溶剤の選定、溶剤

とゲル化液との混合熱量の測定、溶出速度およびゲル化ポイントによるゲル化液の選定から得られた溶剤として NMP, ゲル化液としてエタノールを使った系で素材特性と同じ性能を持つ非対称膜を作製できることがわかった。

4. 結 言

$\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ 分離膜を得ることを目的として、相転換法による製膜条件を物理化学的基準で選定し、市販のポリエーテルスルホン (PES) 樹脂を用いて、その非対称膜化を検討し、次のような結果を得た。

- ① 高分子希薄溶液の粘度変化、溶媒とゲル化剤との混合熱、ゲル化速度、ゲル化ポイント等の物理化学的測定値をおこなうことにより、キャスト使用の溶剤とゲル化剤の選定にきわめて有用であることがわかった。
- ② これらの方法を用いて選定した製膜条件を用いて、相転換法により製膜を行ったところ、作製したポリエーテルスルホンの非対称膜は、PES の均質膜の性能 (分離係数は約 40) と同一の性能を示した。なお、この膜の 25°C における分離係数は $\alpha (\text{CO}_2 / \text{CH}_4) = 40$ 、気体透過速度は、

$$R_{\text{CO}_2} = 1.1 \times 10^{-6} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$$

$$R_{\text{CH}_4} = 2.7 \times 10^{-8} [\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}]$$

であった。

文 献

- 1) 中村明日丸, 最近の化学工学 **41** (膜分離工学), 127 (1989)
- 2) D. Eling, et. al., J. Memb. Sci., **6**, 259 (1980)
- 3) 大矢晴彦他, 膜, **13**, 165 (1988)
- 4) I. Pinnau, et. al., Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 2028 (1990)
- 5) H. Strathmann, et. al., Desal., **16**, 179 (1975)

(受付 1991 年 10 月 31 日)