

ガス分離用非対称ポリイミド膜の耐熱性

伊藤直次*, 原谷賢治*
白田利勝*, 吉留浩*

(受付昭和60年11月5日, 再受付昭和61年2月7日)

Thermal Resistance of Asymmetric Polyimide Membrane for Gas Separation

Naotsugu Ito*, Kenji Haraya*, Toshikatsu Hakuta*
and Hiroshi Yoshitome*

The gas permeation characteristic of asymmetric polyimide membrane under high temperature was examined using an apparatus made for measuring the permeation rate of gas through the membrane with a constant increase of temperature.

The deterioration, that is, decrease of the permeation rate, was observed at about 220°C and at about 290°C. The deterioration mechanism was discussed on the basis of informations obtained by means of TG and TMA.

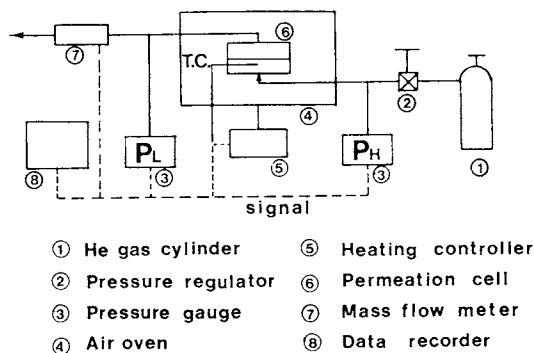
1. 緒言

通産省・工業技術院の C₁ 化学プロジェクト(昭和55~62年)において, 著者らは CO-H₂ 混合ガスの膜による分離・精製技術の開発研究を行って来ている。膜素材としては, 無機系(多孔質ガラス), 有機系(ポリイミド, ポリスルホン, テフロン)があり, ポリイミド膜については実用化・商品化の段階¹⁾となっている。有機系膜の場合, 目標値として最高使用温度100°Cを設定しており, 耐熱性に優れた素材の開発を目指している。したがって, こうした有機膜のガス分離膜としての耐熱性の評価, さらに高温下での性能変化を試験する必要が生ずることになる。

そこで本報では, ガス透過性能の温度特性を明らかにするために昇温型ガス透過試験装置を試作し, サンプルとして取り上げた非対称ポリイミド膜の性能評価を行った。さらに, 高温下で観察されたガス透過性能の劣化機構を, TG および TMA の熱分析手法を利用して明らかにすることを試みた。

2. 昇温型ガス透過試験装置

有機高分子のガス分離膜としての温度特性を調べるには, 熱分析の分野で通常行われる昇温操作による手法が便利であると考え, Fig. 1 に示したような装置を試作した。ガスは膜中を高圧側から低圧側へと透過するが, 高圧側でのガス供給はガスボンベ①より定圧制御弁②を経て常に一定圧力で行われる。一方, 低圧側は大気開放で, 透過ガス流量はマスフローメーター⑦で測定される。測定セル⑥は定速昇温可能な空気恒温槽④の中に置かれ, 膜自体はそのセル中に Fig. 2 のようにセットされる。こ



- ① He gas cylinder
- ② Pressure regulator
- ③ Pressure gauge
- ④ Air oven
- ⑤ Heating controller
- ⑥ Permeation cell
- ⑦ Mass flow meter
- ⑧ Data recorder

Fig. 1 Schematic diagram of an apparatus for measuring the permeation rate of gas

* 化学技術研究所: 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1
〒305

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

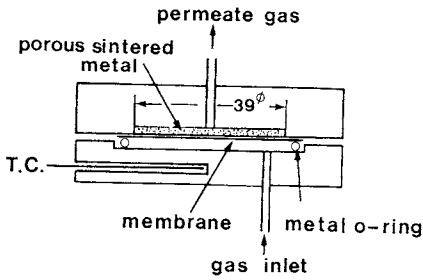


Fig. 2 Details of the permeation cell

ここで膜保持用に孔径 2μ の金属多孔板を用い、シールにはバルカメタル中空 O-リングを使用した。なお圧力、温度、透過流量の経時変化はデータ・ロガー (TEAC 製 DR-55)⑧にて採取記録した。

得られたデータは次式で定義した透過係数 \bar{P} [mol/m²·Pa·s] によって整理した。

$$\bar{P} = Q / \Delta P A \quad (1)$$

ここで、 Q [mol/s] はガス透過速度、 A [m²] は膜面積、 ΔP [Pa] は高圧側と低圧側との差圧である。

実験は、ガス透過流量を大きくするために非対称構造に成膜したポリイミド (宇部興産 (株) 製テストサンプル) を用い、室温から 350℃ 付近までの範囲で定速昇温下のガス透過速度を測定した。使用したガスは He, CO₂, O₂ である。

一方、ポリイミド膜の熱的性質を調べるために、島津製作所製 DT-30 にて TG を、また同社製 TMC-30 にて TMA を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 実験結果

実験結果を透過係数 \bar{P} の対数と絶対温度 T の逆数との関係で整理したのが Fig. 3 である。概略的には、 \bar{P} はアレニウス型の温度依存性を示すが、Fig. 3 からわかるように、220℃ 付近で変曲点を生じ、大きくはないものの第 1 の低下 (劣化) が見られる。さらに、290℃ 付近では第 2 の、しかも急激な低下 (劣化) が起こることがわかる。以上のことは、ガスの種類に関係ないことから、膜自体の構造が熱的に変化するためであると考えられる。ただ O₂ の場合、第 2 の劣化から再び \bar{P} が急上昇しているが、これは膜自体が酸素によって酸化分解し、穴があいてしまうことによるものである。いずれにしても、本サンプルは目標とする使用最高温度の 100℃ では、十分耐熱性を有することがわかった。また、本装置による透過係数測定は、比較的短時間にその温度依存性や耐熱性を試験できるという点で、この分野の研究には有用であると思われる。

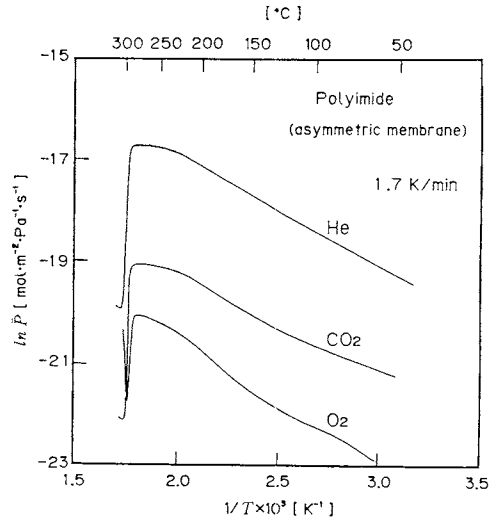


Fig. 3 Arrhenius plot of permeability

3.2 劣化機構

第 1 及び第 2 の劣化の原因を探るため、非対称ポリイミド膜の TG 及び TMA を行い、透過係数 \bar{P} の変化との比較対照を見たものが Fig. 4 である。中段の図が \bar{P} の変化を示したもので、図中に点線で表したように \bar{P} は低温域では指数関数的に増加するものの、220℃ 付近ではそれを下回るようになる (第 1 の劣化)。さらに、290℃ 付近では第 2 の劣化によって、 \bar{P} の急減が見られる。第 1 の劣化は、上段の TMA による一定引張り荷重下 (5g 荷重) での膨張・収縮試験の結果から収縮過程に対応しており、同時に下段の TG の重量減少部分にも対応していることがわかる。この第 1 の劣化の原因については、1) 製膜時に使用した溶剤が若干残っていた、2) 末端基の部分的分解が起こった、3) 残存する未反応アミド

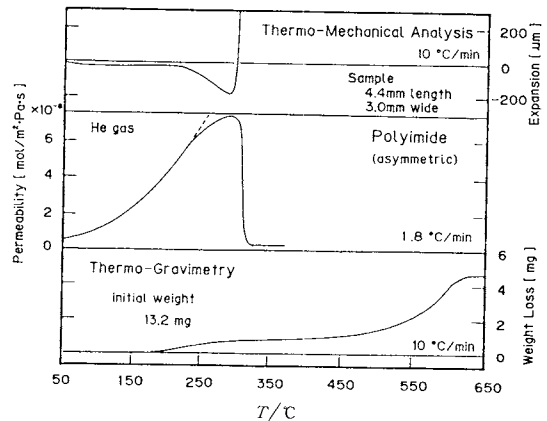
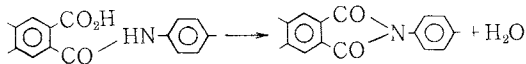


Fig. 4 Comparison of permeability change with the charts of TG and TMA

基が次のようにイミド化したことなどが考えられる。



これらのうち、どれが第1の劣化の主な原因かは明らかではないが、いずれにしても、こうした事に起因して膜の収縮が起り(高分子鎖間の隙間が小さくなる)、ガスの透過抵抗が増した結果によるものと推定される。

一方、第2の劣化の場合には重量減少を伴わないことがTGの結果からわかる。しかし、引張り荷重下のTMAからはこの時点で急激な伸びつまりは軟化が起っていることがわかる。軟化による透過係数の急激な低下の原因として考えられることは、それによって膜の非対称構造部分(多孔質部分)が融着し細孔がつぶれる結果、膜全体が孔のない均質膜のような構造になってガスの透過抵抗が増大するというのである。

非対称膜は一般的にはFig. 5の模式図のように緻密だが非常に薄い skin 層とスポンジのような多孔質構造をもつ sponge 層(空隙率約85%)とからなっている。つまり、ガス透過あるいは混合ガスの分離は skin 層で行われ sponge 層は単に skin 層の機械的強度を保つための支持体の役割を果たしているだけである。したがって、膜の大部分を占める sponge 層が融着し孔が消失すればガスの透過抵抗が急増することは明らかである。実際に、試験後のポリイミド膜は試験前の非対称構造を有する時の不透明な乳黄色から透明の黄色に変化していることが観察された。これは多孔質のものは光を乱反射して不透明であるが、融着によって均質化した膜は透明になるということに基づいていると考えて良いであろう。

最後に残された問題は、なぜ軟化するのかということである。この点についてはポリイミドの均質膜を用いたガス透過実験を示すFig. 6より明らかにすることができる。この図より透過係数が290℃付近でステップ状に変化することがわかる。これは高分子構造の熱的急変を意味し、しかも変化後の \bar{P} が増加していることからガラス転移点²⁾であることが推測される。ガラス転移点を境に

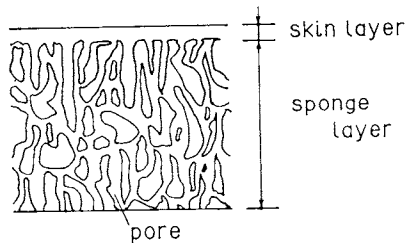


Fig. 5 Illustration for the cross-sectional view of asymmetric membrane

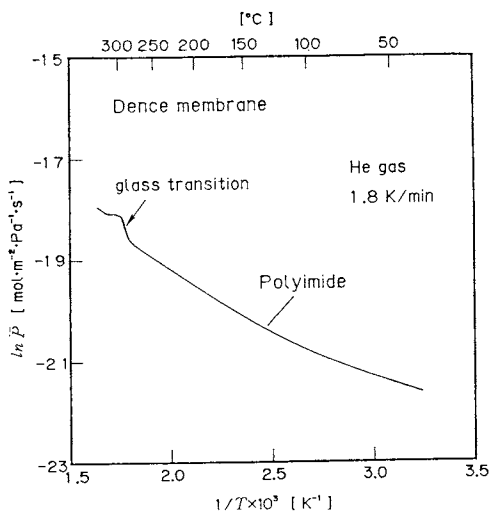


Fig. 6 Permeability change due to the glass transition

高分子はガラス状態からゴム状態に変化するといわれており、今回使用したポリイミドも流動性を増し、しかも加圧状態であるため融着したものと考えられる。

以上のようにして得られた知見、特に劣化機構に関しては、それが反応速度論的な取扱いができるとすれば、ガス分離膜としての寿命予測^{3,4)}も可能であり、現在、その詳細を検討している。

4. 結 論

非対称構造を有する有機ガス分離膜ポリイミドの耐熱性を評価するために、昇温型ガス透過試験装置を試作した。本装置は、ガス透過速度の温度依存性を比較的短時間に測定できることから、膜の性能評価には有用であることがわかった。

非対称ポリイミド膜の耐熱性は実用的に十分大きいことが明らかになったが、220℃付近で第1次劣化、290℃付近で第2次劣化が生ずることもわかった。TG、TMAを用いて、その劣化機構を検討したところ、第1次劣化は小さく、その原因は不明だが、若干の重量減少を伴う膜性状の変化によるものであることが推察された。一方、第2次劣化はガラス転移に起因する軟化が起って多孔質の sponge 層が融着・均質化して透過抵抗が増大したことによるものであることがわかった。

文 献

- 1) 堀田 実, 化学装置 **27**, 90 (1985)
- 2) V. Stannett, *J. Membrane Sci.* **3**, 97 (1978)
- 3) 赤平武雄, 須納瀬 司, 千葉工業大学研究報告(理工編) No. 10, 1 (1967)
- 4) 須納瀬 司, 金子 剛, 熱測定 **10**, 66 (1983)