

機関番号：14501
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760608
 研究課題名（和文） 水環境維持に用いる浄水用中空糸膜作製における膜強度発現プロセスの
 独自の検討
 研究課題名（英文） Analysis of the process of membrane solidification during hollow
 fiber membrane preparation for water purification
 研究代表者
 大向 吉景 (OHMUKAI YOSHIKAGE)
 神戸大学大学院工学研究科・特命助教
 研究者番号：20513542

研究成果の概要（和文）：

水処理用中空糸膜の製造において、膜の固化速度は製造コストに直結する重要な検討項目である。本研究では、代表的な製膜法である熱誘起相分離（TIPS）法と非溶媒誘起相分離（NIPS）法について、膜の固化速度に影響を及ぼす因子の探索とその制御を試みた。TIPS 法では、結晶化温度が固化速度と相関を持つことを明らかにした。同じ高分子/溶液系であっても、非溶媒を添加して相図を変化させることで固化速度の向上が可能であった。NIPS 法では、接触式強度測定装置を用いて膜強度の経時変化を実測し、溶液組成の影響を検討した。その結果、溶液粘度はあまり影響を示さず、溶液の親水性が非常に重要な因子であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Solidification rate of a polymer solution is one of the most important issues which affect preparation cost in the manufacturing of hollow fiber membranes for water treatment. In this study, we investigated solidification behaviors of polymer solutions during TIPS and NIPS process to control a factor which determines the solidification rate. It was revealed that the crystallization temperature was correlated with the solidification rate, and the rate was accelerated by adding nonsolvent to a polymer/diluents system in TIPS method. By contrast, the solidification rate was correlated with the hydrophilicity of polymer solutions rather than the viscosity of the polymer solution in NIPS method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離

1. 研究開始当初の背景

近年、水処理用途における高分子分離膜はその処理水質の高さや装置のコンパクトさから注目を集めている。海外のみならず日本においても、塩素耐性菌であるクリプトスポリジウムを完全に除去できる等の利点から従来の水処理技術に替わる存在として認識されつつある。これまで高分子膜に関する研究として、長期運転に伴う透水性能の低下（ファウリング）、溶質の除去性能、初期透水性能、膜素材の改質等の面で多くの報告がなされてきた。特にファウリング問題は水処理膜の使用に際して必ず直面する問題であり、重点的に研究がなされている。しかし、このような高品質の水を得るための研究がさかんに行われているのに対し、膜の製造コストに直結する製膜過程に焦点を当てた研究はこれまでほとんどなされていない。膜分離による水処理では現在処理コストが高いことが欠点であり、あらゆる面での低コスト化が望まれている。膜製造装置での紡糸速度を向上することができれば、製膜コストを低減することができるため、その知見を得ることは水処理膜の広い利用の観点からも非常に重要である。

2. 研究の目的

本研究では、代表的な製膜法である熱誘起相分離法（TIPS法）と非溶媒誘起相分離法（NIPS法）について、前者では結晶化速度、後者では接触測定による強度発現速度を解析することにより、膜の強度発現速度に影響を及ぼす因子を明らかにするとともにその制御を試みた。

3. 研究の方法

(1).TIPSプロセスの強度発現解析

高分子としてポリブッ化ビニリデン (PVDF, $M_w = 136,000$) を用い、溶媒としてグリセリントリアセテート (GTA) を用いた。TIPS法の非溶媒としてグリセリンを用いた。200°Cのオイルバス中で試料を攪拌することで均一な高分子溶液を得た。この溶液を水に浸漬させて急冷もしくはホットステージを用いて 10 K/min で冷却することで相分離を誘起させ、その過程を光散乱装置を用いて測定した。光散乱法の妥当性を確認するため、DSCを用いて同様に 10 K/min で冷却した際の結晶化度の変化を測定した。

(2).NIPSプロセスの強度発現解析

高分子に同様にPVDFを用い、溶媒にジメチルアセトアミド (DMAc)、親水性添加剤としてポリビニルピロリドン (PVP, $M_w = 40,000$) とポリエチレングリコール (PEG, $M_w = 6,000$) を用いた。膜の強度を測定する強度測定装置の模式図を図1に示す。まず図1左に示すように、可動ステージ上に試料をセット

する。任意の速度でステージを上昇させ、右図に示すように試料と針が接触すると、試料の強度に従って針とそれを固定している板バネが持ち上げられる。レーザー変位計でその変位量を測定するとことにより強度を求めた。相分離過程を測定する際はステージ移動前に相分離を誘起させ、任意の時間で針と膜を接触させることで、相分離過程における膜強度を測定した。

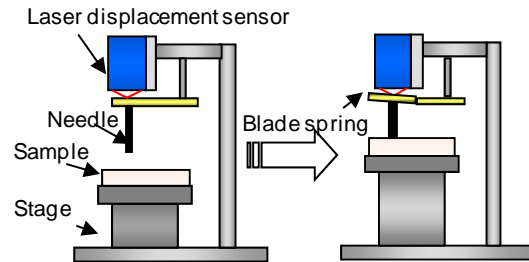


図1 強度測定装置の概略

4. 研究成果

(1).TIPSプロセスの強度発現解析

図2は光散乱測定による散乱強度とDSCによる結晶化度の結果を比較した図であり、両者が同じ挙動を示していることから光散乱法により結晶化挙動を測定できていることがわかった。

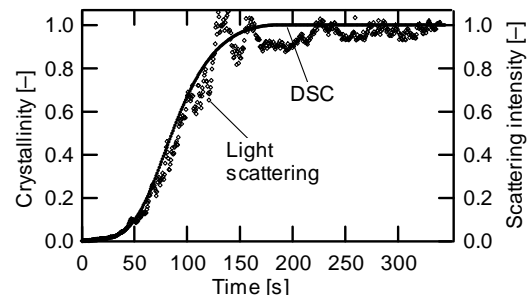


図2 DSCと光散乱装置で測定した結晶化挙動の比較

20-30 wt%のPVDF溶液を用いてNIPS法、TIPS法により作製した膜の固化時間の測定結果を図3に示す。これより、TIPS法での製膜ではNIPS法よりも固化速度が1桁以上速いことが定量的に確認された。また、いずれの場合にも高分子濃度が高いほど固化時間が短くなった。

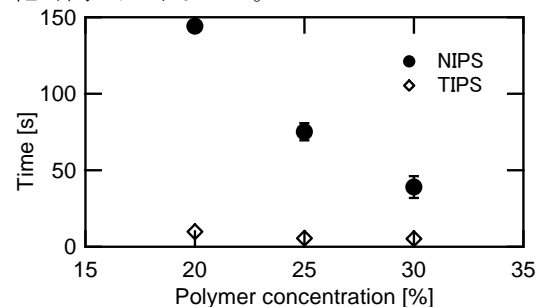


図3 TIPS法およびNIPS法による高分子溶液の固化時間の比較

高分子濃度,グリセリン添加量を変化させた際の TIPS 法での固化時間を測定し、各溶液の結晶化温度との関係を図 4 にプロットした。図より、結晶化温度が上昇するほど固化が速くなっていることがわかる。これは膜の結晶化による固化は結晶化温度と冷却槽の温度差が推進力となっているためと考えられる。また、液-液相分離と固-液相分離を比較すると、液-液相分離のほうが結晶化温度が高く、固化が速くなる傾向が見られた。これは、液-液相分離が起きることで高分子濃厚相と高分子希薄相が現れ、高分子濃厚相の結晶化温度がバルクの高分子濃度に相当する結晶化温度よりも高くなったためである。

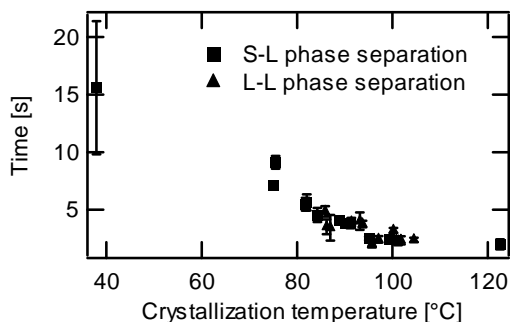


図4 固化時間に対する結晶化温度の影響

(2).NIPSプロセスの強度発現解析

図 5 に、膜強度測定装置で得られるステージ変位とばね変位の関係を示す。実験条件は、25%の PVDF 溶液を水 80%, DMAc20%の凝固浴に浸漬させ、相分離時間として 60 s 待ち時間をとったものである。225 μm 付近でばね変位が上昇しており、この位置で針と膜が接触したことがわかる。そして、このグラフの微分値が膜強度に相関があると考えられることから、図 5 の曲線を微分した。それにより、図 6 に示すように、膜と針が接した瞬間である 225 μm 地点で 0.404 という傾きを得た。この膜と針が接した瞬間の傾きをその時点での膜強度とし、相分離誘起後から測定開始までの時間を変化させることで、膜強度の経時変化を得た。

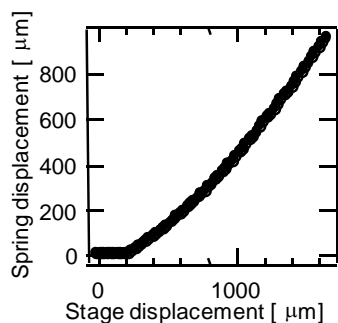


図5 膜強度測定中のばね変位の挙動

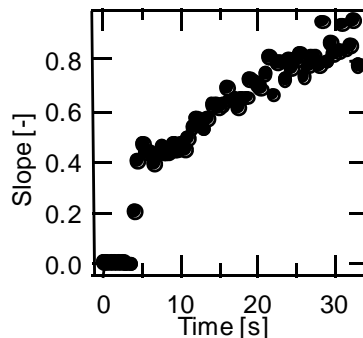


図6 図5で示すばね変位の微分値

5%の親水性の添加剤を高分子溶液に添加した際の膜強度発現挙動を図 7 に示す。いずれの系においても、相分離過程の強度発現は初期に強度が速やかに増大し、その後次第に飽和するという傾向が得られた。添加剤の影響としては、PVDF のみの系と添加剤を加えた系の比較から、明らかに添加剤を加えた系で強度発現が強く、速くなったことがわかる。これは親水性の添加剤により、高分子溶液内に水を取り込みやすくなったためと考えられる。これに関して、図 8 にそれぞれの組成で作製した膜の断面の SEM 画像を示す。これより、水と接していた界面 (図上部) からマクロポイドが発現しているが、添加剤を加えた系ではマクロポイドが長く伸びていることがわかる。光学顕微鏡による観察からマクロポイドの成長速度が増加したことを確認しており、速やかに水を取りこみ相分離の誘起が速くなる添加剤を加えた系では強度発現も速くなっていると考えられる。同様の系において中空糸膜を作製すると、PVP 添加系では固化が促進され、PVDF 系では成功しなかった紡糸速度での製膜に成功した。

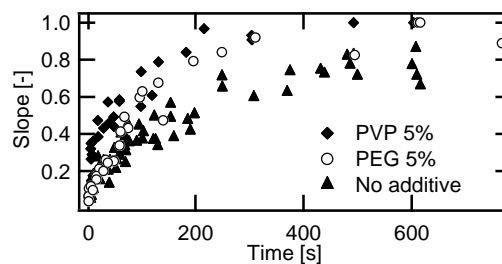


図7 固化挙動における添加剤の影響

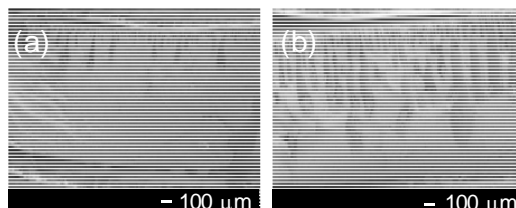


図8 膜断面のSEM画像
(a) 添加剤なし, (b) PEG 5%

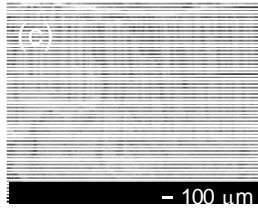


図8 膜断面のSEM画像(続き)
(c) PVP 5%

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

K. Nakatsuka, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Analysis of solidification rate of polymer solutions during PVDF membrane fabrication via TIPS method, *Desalin. Water Treat.*, **17**, 275-280 (2010).
(査読有)

〔学会発表〕(計5件)

1. 中塚啓介、大向吉景、丸山達生、松山秀人、相分離を用いた多孔膜作製過程における膜強度発現プロセスの検討、膜シンポジウム2009、204、2009.11.19、広島

2. 中塚啓介、大向吉景、丸山達生、松山秀人、非溶媒誘起相分離法による高分子溶液の強度発現プロセスの検討、成形加工シンポジウム'10、2010.11.12、神戸

3. 中塚啓介、大向吉景、丸山達生、曾谷知弘、松山秀人、高分子溶液の各相分離過程における膜構造の形成プロセス・固化速度の検討、化学工学会第41回秋季大会、AF3P02、2009.9.18、東広島

4. K. Nakatsuka, Y. Ohmukai, T. Maruyama, T. Sotani, H. Matsuyama, Analysis of solidification rate of membrane in phase separation of polymer solution, The 5th Conference of the Aseanian Membrane Society, P9-46, Kobe, Japan 2009.7.13、神戸

5. 中塚啓介、大向吉景、丸山達生、曾谷知弘、松山秀人、高分子溶液の相分離過程における膜構造の固化速度の検討、分離技術会年会2009、S8-P14、2009.6.13、川崎

〔図書〕(計0件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大向 吉景(OHMUKAI YOSHIKAGE)

神戸大学大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：20513542